



HAL
open science

étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide: rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique

Tatiana Schmatko

► **To cite this version:**

Tatiana Schmatko. étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide: rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00004617

HAL Id: tel-00004617

<https://theses.hal.science/tel-00004617>

Submitted on 11 Feb 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat de présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris 6

Spécialité :
**Matière Condensée ;
Chimie et Organisation**

par

Tatiana SCHMATKO

Sujet :

**ÉTUDE EXPERIMENTALE DES MÉCANISMES
MOLÉCULAIRES DE LA FRICTION FLUIDES
SIMPLES/SOLIDE : RÔLE DES INTERACTIONS ET DE LA
RUGOSITE A L'ECHELLE NANOMETRIQUE**

Soutenue le 19 décembre 2003 devant le jury composé de :

Mmes	Liliane LÉGER	Directrice de Thèse
	Elisabeth CHARLAIX	Rapporteur
MM.	Pierre-Gilles DE GENNES	
	Alain DEFFIEUX	
	Jean-Pierre HULIN	Rapporteur
	Jean-François JOANNY	

A ma grand-mère, qui n'aura pas vu l'aboutissement de ce travail.

Au moment où s'achève l'écriture de ce manuscrit, j'aurais passé presque quatre années au laboratoire de physique de la matière condensée au Collège de France. Je remercie en premier lieu ses directeurs Pierre Gilles de Gennes et Claudine Williams de m'y avoir accueillie.

Je remercie vivement Liliane Léger qui a encadré ce travail, d'avoir cru jusqu'au bout qu'il allait bien finir par en sortir des résultats. Je remercie bien évidemment aussi Hubert Hervet (à qui je souhaite tout particulièrement une bonne retraite), plus défaitiste, mais sans qui, la plupart de ce travail n'aurait pas vu le jour non plus. L'ensemble de ces deux philosophies a fait que la mayonnaise a tenu de longues années dans l'équipe du 5^{ème} (du 3^{ème} - 4^{ème}, je ne sais plus depuis le déménagement).

Je remercie tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et en particulier les rapporteurs dont la tâche n'a pas été simple pour décortiquer mes phrases alambiquées. Un grand merci à Elisabeth Charlaix dont les compliments m'ont énormément touchée.

Pascal Aubert de l'université d'Evry, que je ne connaissais pas du tout, a eu la gentillesse de me laisser libre accès à son AFM à un moment critique de cette thèse, je lui en suis très reconnaissante. La collaboration avec Michel Schappacher et Alain Deffieux de l'ENSCP aura été très enrichissante, je les remercie d'avoir su si bien s'adapter aux doléances de l'expérience.

J'ai beaucoup appris, il va sans dire, dans cette ambiance familiale du collège. Je me rappellerais longtemps ces pots de Noël sans fin, où tout le monde apportait sa contribution.

L'environnement de travail n'aurait pas pu être plus agréable.

Merci à tous les membres ou ex-membres de l'équipe (Josselin qui avec moi aura souffert en parallèle sur la rédaction et avec qui j'ai élaboré sur le tableau des modèles simplistes d'hydro en présence de plots, Claire, Maude, Marie, Gauthier, Gwendal, Lionel, Hélène et Guillaume, mais j'en oublie sûrement) qui ont supporté mon caractère parfois tyrannique, surtout quand il s'agissait de nettoyer la salle de chimie. Merci à Alexis d'avoir accepté de lire une partie de mon manuscrit avec un œil neuf mais intéressé et pour nos discussions philosophiques sur l'origine du glissement. Merci à Gilou pour ses prouesses électroniques et sa passion partagée du café frais à toute heure du jour et de la nuit. Merci aussi à tous les membres du premier que j'ai mis plus de temps à connaître ; Booboo pour toute la verrerie que je lui ai piquée, mais surtout pour sa grande capacité d'écoute, sa bonne humeur et son réconfort ; même chose pour petit Damien, en plus de ses critiques cinématographiques ; Raymond, magicien des rayons X, à qui je peux rendre sa poubelle, finalement je n'ai pas mis dedans tant d'échantillons pourris que ça ; les Quérettes dont j'ai parfois envié les manips de coin de table, Pascale, Elise, Aurélie, Anne-Laure, Mathilde, Etienne, Frédéric Chevy et Frédéric Restagno dont la compréhension de la difficulté à faire des surfaces parfaites pour le glissement aura été très motivante. Merci aussi aux autres membres du premier, Ashod, Elie, Florent, (au fait à quand une fille dans l'équipe des théoriciens ?) Christophe, Marie-Pierre, Anne-marie, Georges, Julien et Sébastien, ainsi qu'à tout le personnel technique Lahcène, Josélita, Florence, Françoise, Martine et Marie- France.

Introduction	1
1.Introduction au glissement des liquides simples	7
1.1 Conditions aux limites, glissement et longueur de glissement.....	7
1.2 Les expériences de caractérisation de la condition aux limites.....	8
1.2.1 mesure du débit dans des microcapillaires.....	8
1.2.2 Mesure locale de la vitesse d'un liquide cisailé entre deux plans par recouvrement de fluorescence après photolyse.	9
1.2.3 Mesures utilisant des machines de forces	10
1.2.4 Mesure de la force hydrodynamique de drainage par Microscopie à force atomique (AFM).....	15
1.2.5 Détection du profil de vitesse par cross-corrélation en microscopie	18
1.3 Modèles théoriques et simulations	19
1.3.1 Quelques modèles de glissement de liquides simples.....	19
1.3.2 Ce que disent les simulations numériques.....	20
1.4 Conclusion sur l'avancée des connaissances et des techniques de mesures de la condition aux limites. Perspectives.	22
2. La vélocimétrie laser en champ proche (VLCP) appliquée aux liquides simples.....	26
2.1 Techniques expérimentales, simulation numérique et méthode d'analyse	26
2.1.1 Principe de la VLCP et simulation numérique.....	26
2.1.1.1 Principe.....	26
2.1.1.2 Simulation numérique	27
Equations du profil de concentration	27
Résolution numérique	29
Exploitation préliminaire de la simulation (R.Pit [1]).....	30
2.1.2 Montage expérimental.....	34
2.1.2.1 Le faisceau de lecture	35
2.1.2.2 Le faisceau d'écriture	36
2.1.2.3 La cellule de mesure.....	36
2.1.2.4 Détection de la fluorescence	37
2.1.3 Description d'une expérience.....	38
2.1.3.1 Superposition des tâches lumineuses	38
2.1.3.2 Acquisition	39
2.1.4 Analyse en terme de longueur de glissement.....	41
2.1.4.1 Normalisation de l'intensité	41
2.1.4.2 Normalisation de l'échelle des temps.....	41
Cas non glissant.....	41
Cas glissant.....	42
2.2 Matériel	43
2.2.1 Liquides utilisés.....	43
2.2.1.1 L'hexadécane	43
2.2.1.2 Le squalane.....	45
2.2.2 Choix d'une Sonde fluorescente	46
2.2.3 Surface d'étude.....	48
2.3 Conditions optimales d'éclairage de la VLCP déduites par simulation numérique dans le cas du squalane.	49
2.3.1 Modification de la forme de la remontée de fluorescence des courbes expérimentales	49
2.3.1.1 Effet de la puissance laser	50
2.3.1.2 Effet du temps de photolyse	54

2.3.1.3 Effet de la largeur des faisceaux.....	56
2.4 Autres améliorations techniques	58
2.4.1 Elargissement de la taille du faisceau laser avec la puissance. Application au cas particulier du squalane	58
2.4.2 Intensité de fluorescence finale	60
2.5 Raffinement de la méthode d'analyse	64
2.6 Conclusion.....	64
3. Physicochimie des surfaces	69
3.1 Techniques de caractérisation	69
3.1.1 La réflectivité de rayons X.....	69
3.1.2 Mesure des énergies de surfaces (mouillage).....	71
3.1.3 La microscopie à force atomique	74
3.1.4 L'ellipsométrie	76
3.2 Nettoyage des surfaces	77
3.2.1 Le traitement ultraviolet/ozone « UV/O3 ».....	77
3.2.2 Le mélange dit du piranha.....	78
3.2.3 L'acide fluorhydrique.....	78
3.3 Réalisation de surfaces lisses et en mouillage partiel pour les liquides étudiés.....	80
3.3.1 La silanisation en phase liquide	80
3.3.1.1 Octadécyltrichlorosilane (OTS) sur pastille de silicium	80
3.3.1.2 Transposition à l'alumine.....	83
3.4 Surfaces de rugosité contrôlée hydrophobes.....	83
3.4.1 Surfaces partiellement hydrogénées lisses (base de glissement)	83
3.4.1.1 Synthèse de l'oligomère 1-hydrogène, 7-chloro, octaméthyltetrasiloxane.....	83
3.4.1.2 Le greffage en phase vapeur.....	86
a. Optimisation du greffage sur pastille de silicium.....	86
b. Transposition au saphir	89
3.4.2 Greffage de nanoparticules : la réaction d'hydrosilation	90
3.4.2.1 les polymères hyperbranchés	90
3.4.2.2 Influence de la nature des catalyseurs	92
3.4.2.3 Greffage du polymère hyperbranché 800 Pbut	95
3.4.2.4 Greffage du polymère hyperbranché 214Pbut	96
3.4.2.5 Greffage du polymère hyperbranché 214 Piso.....	99
3.5 Surfaces rugueuses en mouillage total pour les liquides étudiés.	101
3.6 Inventaire et propriétés des surfaces réalisées sur le saphir et testées en glissement....	101
3.6.1 Surfaces lisses	101
3.6.1.1 Caractéristiques de la surface de saphir, en mouillage total pour les deux liquides étudiés.....	101
3.6.1.2 Caractéristiques de la surface de saphir rendu hydrophobe par silanisation d'octadécyltrichlorosilane, en mouillage partiel	102
3.6.1.3 Caractéristiques de la surface de saphir en mouillage partiel, greffée d'une couche de « SiH ».....	103
3.6.2 Surfaces à rugosité contrôlée.....	103
3.6.2.1 Surfaces greffées « SiH » recouvertes de nanoparticules de polymères 214Pbut	104
Surface 214pb1 : taux de couverture de 1.5% environ	104
Surface 214Pb2 : Taux de couverture 9% environ.....	106
Surface 214Pb3 : taux de couverture 5.5% environ	107
Surface 214Pb4 : taux de couverture de 22 % environ	108
Surface 214Pb5 : taux de couverture de 31 % environ	109

3.6.2.2 Surface greffée « SiH » et recouverte de nanoparticules 800Pbut.....	110
Surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ	110
3.6.2.3 Surface greffée « SiH » et recouvertes de nanoparticules de 214piso	111
Surface 214Pi1 : taux de couverture 9% environ.....	111
3.6.2.4 Surface de saphir et quelques particules de silice rugueuse.....	112
3.7 Conclusion.....	113
4. Résultats des mesures de vitesses locales à la paroi et discussion.....	117
4.1 comparaison squalane/hexadécane sur surface « lisses ».....	117
4.1.1 Surfaces hydrophiles (saphir nu) en mouillage total.....	117
4.1.1.1 Cas de l'hexadécane	117
4.1.1.2 Cas du squalane.....	120
4.1.2 Surfaces de saphir en mouillage partiel (silanisation par une monocouche dense d'OTS).....	123
4.1.2.1 Cas de l'hexadécane	123
4.1.2.2 Cas du squalane.....	125
4.1.3 Surface de saphir en mouillage partiel, recouverte d'une monocouche d'oligomères SiH dense.....	127
4.1.4 Récapitulatif des résultats sur surface lisse. Comparaison squalane/hexadécane.....	130
4.1.5 Discussion des résultats sur surfaces « lisses ».....	131
4.1.5.1 Mouillage total	131
4.1.5.2 Mouillage partiel	133
4.2 Effet de rugosité sur hexadécane.....	135
4.2.1 Influence de la densité de greffage de polymères hyperbranchés 214 Pbut sur le glissement.....	135
4.2.1.1 surface 214Pb1 : taux de couverture de la surface (~1.5 %).....	135
4.2.1.2 Surface 214Pb2 : Couverture moyenne (environ 9%) de nanoparticules isolées de 214 Pbut.....	138
4.2.1.3 Surface 214Pb3 : Couverture moyenne de 214 Pbut (environ 6%) formant une figure géométrique caractéristique de démouillage.	140
4.2.1.4 Surface 214pb4 : Couverture dense (environ 22%) de nanoparticules 214 pbut	142
4.2.1.5 Surface 214pb5 : couverture très dense (~30%) de nanoparticules	144
4.2.1.6 Récapitulatif des résultats sur l'effet de rugosité sur le glissement hexadécane/ SiH via la densité de greffage en nanoparticules 214 Pbut	146
4.2.2 Influence de la dimension des nanoparticules greffées sur le glissement de liquides simples.....	147
4.2.2.1 Greffage du polymère hyperbranché 800 Pbut : surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ	147
4.2.2.2 Greffage du polymère 214Piso : surface 214Piso1 avec un taux de couverture de la surface de 9% environ	150
4.2.2.3 Récapitulatif des résultats obtenus en variant les dimensions des nanoparticules greffées	152
4.2.3 Discussion sur les effets de rugosité	153
4.2.3.1 Diminution du glissement avec l'augmentation de la densité de greffage.....	153
4.2.3.2 Effet de hauteur	155
4.2.4 Effet de rugosité en mouillage total (silice rugueuse sur saphir nu)	155
4.3 Conclusion.....	157
Conclusion générale	161
Annexe A : Détermination du coefficient de diffusion du squalane par la technique de FRAP en volume	165

Introduction

La question de la condition aux limites pour la vitesse d'un liquide simple s'écoulant au voisinage d'une paroi solide, s'est posée de façon renouvelée tout récemment. En effet, à l'échelle macroscopique, l'hypothèse de l'hydrodynamique classique de non-glissement à la paroi apparaît justifiée expérimentalement. Si l'on prend l'exemple d'un tuyau d'arrosage, le calcul du débit de liquide écoulé peut se faire en prenant une vitesse nulle à la paroi. Si l'on réduit la dimension des canaux; avec comme exemple l'écoulement du sang dans des cathéters ou la montée de la sève dans les branches et les feuilles des arbres, cette hypothèse peut-être remise en question. C'est une question importante en pratique, par exemple en lubrification (roulements à billes...), dans le laminage à froid de l'aluminium ou de l'acier par exemple, ou dans les expériences de microfluidique dans des capillaires micrométriques, qui sont la conséquence de la miniaturisation des procédés industriels. Dans le laminage, on déforme une bande métallique que l'on veut aplatir et rendre aussi mince que possible, tout en contrôlant l'épaisseur finale. Cette opération est réalisée en mettant en contact cette bande solide avec un cylindre métallique tournant, qui entraîne la bande d'aluminium sous l'effet du frottement. On utilise alors un lubrifiant pour refroidir la zone de contact et diminuer la friction solide. Ce lubrifiant est généralement un liquide simple (hexadécane) auquel on ajoute des additifs. Les épaisseurs courantes de ces veines fluides fortement cisillées étant de l'ordre de quelques micromètres, la question de la condition aux limites de la vitesse est particulièrement importante, et en particulier, la compréhension du rôle des additifs sur cette condition aux limites est de toute première importance.

La question d'un éventuel glissement à la paroi présente aussi un intérêt fondamental. Quelle est son origine et qu'est ce qui permet ou non son apparition ? Brillouin^[1] envisage déjà l'hypothèse d'un glissement potentiel d'un liquide simple sur une paroi solide lors de ses leçons dispensées entre 1898 et 1900 en sa qualité de professeur au collège de France. Il classe les événements en deux catégories. Si l'adhérence est forte entre la surface solide et le liquide (c'est le cas des liquides mouillants), alors la vitesse du fluide est égale à celle de la paroi. Dans le cas contraire, il y a glissement du fluide à la paroi. Il définit alors très justement une force de friction ayant même direction que la vitesse d'écoulement, mais qui s'exerce en sens inverse.

Expérimentalement, dès 1980 ^[2], des expériences réalisées dans des microcapillaires traités pour être hydrophobes, ont permis de mettre en évidence un glissement notable de l'eau à la paroi. Le débit mesuré est plus important que celui prédit en faisant l'hypothèse classique de non-glissement à la paroi. Ces résultats peuvent alors être interprétés en termes de glissement. Ces expériences sont à l'époque, difficiles à contrôler, d'une part à cause des dimensions réduites des capillaires qu'il faut fabriquer, et d'autres part, les modifications de surfaces sont délicates à réaliser à l'intérieur de ces microcapillaires. Plus récemment, R.Pit et al^[3] ont développé une mesure locale de la vitesse d'un liquide en régime hydrodynamique, au voisinage d'une surface solide. Ils ont montré que l'hexadécane glissait à la paroi, en condition de mouillage total et en condition de mouillage partiel. D'autres expériences ont vu le jour depuis, bénéficiant des développements de techniques locales comme les machines à force de surface ^[4] ^[5] ou la microscopie à force atomique^[6], et il semble acquis que les liquides simples glissent sur des surfaces lisses en condition de mouillage partiel. Pour la condition de mouillage total, les résultats des différentes équipes ne sont pas unanimes (mais souvent difficilement comparables, du fait de la diversité des montages expérimentaux). La condition aux limites de non-glissement se mesure actuellement soit en milieu confiné dans une machine de force ou dans un AFM modifié, soit en régime de lubrification hydrodynamique, par détection de la vitesse de marqueurs fluorescents mélangés au liquide. Ces deux cas diffèrent dans les

dimensions des entrefers entre les surfaces solides et dans les pressions appliquées au fluide.

Il apparaît à travers tous ces résultats que le glissement des liquides simples est un fait établi au moins en condition de mouillage partiel. Les paramètres clés qui, au vu de ces résultats influent sur l'aptitude d'un système donné (surface/fluide) à développer des écoulements avec glissement à la paroi : la nature des interactions solide-liquide et la rugosité de la surface au contact du liquide. C'est à l'étude de l'incidence de ces deux paramètres sur l'apparition du glissement à la paroi que ce travail de thèse a été consacré. Nous avons choisi de caractériser la vitesse locale du fluide à la paroi par technique optique, en situation où le fluide est non confiné, afin de ne pas mélanger des effets spécifiques de confinement (structuration du fluide, transition de phase) aux effets dynamiques conduisant au glissement à la paroi. Nous nous sommes plus particulièrement attachés :

- à chercher à caractériser comment la forme des molécules du fluide pouvait affecter l'apparition de glissement à la paroi et ce, en situation de mouillage total et partiel ; deux alcanes dont les tensions de surfaces sont voisines ont été étudiés, l'un ramifié (le squalane) l'autre linéaire (l'hexadécane),

- à caractériser l'effet de rugosités contrôlées aux échelles nanométriques sur la friction fluide/solide.

Nous avons organisé la présentation de ce travail de la façon suivante : après un premier chapitre introductif qui fait l'état des lieux du sujet, aussi bien au plan des expériences, des modélisations numériques, que des approches théoriques, nous présentons au chapitre 2 la technique de vélocimétrie laser en champ proche que nous avons utilisée ainsi que les propriétés des fluides étudiés. Le chapitre 3 regroupe la présentation des techniques physico-chimiques utilisées pour modifier chimiquement les surfaces, créer des nanorugosités contrôlées et caractériser ces systèmes. Les résultats seront présentés et discutés au chapitre 4. Puis nous concluons ce travail en traçant des pistes d'interprétation qui appellent d'autres expériences.

-
- [1] M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Gauthier-Villars, Paris; **1907**
- [2] N. V. Churaev, V. D. Sobolev, A. N. Somov, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1984**, 97, p. 574
- [3] R. Pit, H. Herve, L. Léger, *Tribology Letters*, **1999**, 7, p. 147
- [4] Y. Zhu, S. Granick, *Physical Review Letters*, **2001**, 87, p. 096105
- [5] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, E. Charlaix, *Eur.Phys. J. E.*, **2002**, 9, p. 47
- [6] V. S. J. Craig, C. Neto, D. R. M. Williams, *Physical Review Letters*, **2001**, 87, p. 054504

***Chapitre 1 : Introduction au
glissement des liquides simples***

1.Introduction au glissement des liquides simples	7
1.1 Conditions aux limites, glissement et longueur de glissement.....	7
1.2 Les expériences de caractérisation de la condition aux limites.....	8
1.2.1 mesure du débit dans des microcapillaires.....	8
1.2.2 Mesure locale de la vitesse d'un liquide cisailé entre deux plans par recouvrement de fluorescence après photolyse.	9
1.2.3 Mesures utilisant des machines de forces	10
1.2.4 Mesure de la force hydrodynamique de drainage par Microscopie à force atomique (AFM).....	15
1.2.5 Détection du profil de vitesse par cross-corrélation en microscopie	18
1.3 Modèles théoriques et simulations	19
1.3.1 Quelques modèles de glissement de liquides simples.....	19
1.3.2 Ce que disent les simulations numériques.....	20
1.4 Conclusion sur l'avancée des connaissances et des techniques de mesures de la condition aux limites. Perspectives.	22

1.Introduction au glissement des liquides simples

1.1 Conditions aux limites, glissement et longueur de glissement

En hydrodynamique classique, on admet généralement que le profil de vitesse d'un fluide s'écoulant sur une paroi solide, s'annule à la surface. Cette hypothèse ne repose sur aucune justification théorique ferme[1], mais s'applique bien à la description des écoulements de fluides simples aux échelles macroscopiques, c'est à dire grandes devant la taille des molécules de fluide.

Cependant, grâce à des techniques donnant accès à des échelles plus nanométriques, certaines expériences ont mis en évidence du glissement à la paroi dans le cas particulier des polymères [2] [3] mais aussi pour les fluides simples[4] [5] [6] [7]. La vitesse du fluide ne s'annule plus à la paroi, mais à une distance b de celle ci, par prolongement du profil de vitesse. La Figure 1 montre le profil de vitesse couramment admis dans une configuration Couette plan dans le cas d'un fluide usuel sans glissement à la paroi (Figure 1a) et dans le cas d'un fluide avec glissement (Figure 1b).

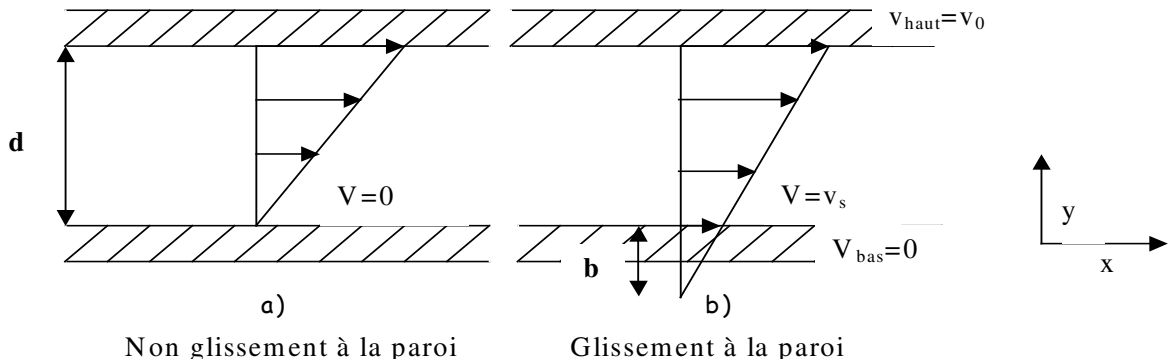


Figure 1 : profil de vitesse d'un liquide avec a) une condition aux limites de vitesse nulle à la paroi et b) glissement à la paroi.

Pour mettre en évidence l'existence d'un glissement interfaciale, dans le profil de vitesse, celui-ci devra être caractérisé sur une épaisseur de film liquide du même ordre de grandeur que la longueur de glissement.

Afin d'évaluer la relation entre longueur de glissement et friction à l'interface, examinons le cas de la Figure 1b. Le liquide exerce sur la paroi solide une force de friction $\vec{F} = k\vec{v}_s$. Si l'on divise la force de friction F par la surface S sur laquelle elle est appliquée, on obtient la contrainte transmise par le fluide au solide σ , qui est aussi la contrainte de cisaillement, soit pour un liquide Newtonien : $\vec{\sigma} = \frac{\vec{F}}{S} = -\eta \frac{\partial \vec{v}_x}{\partial y}$ avec η est la viscosité du liquide et k le coefficient de friction. Pour le profil linéaire de la Figure 1b il en découle la relation entre la longueur de glissement et le coefficient de friction : $b = \frac{\eta}{k}$. Mesurer b revient à mesurer le coefficient de friction k si la viscosité du fluide est connue et constante au voisinage de la paroi.

* Le fluide est confiné entre deux surfaces planes et parallèles dont l'une d'entre elles est mise en mouvement de translation uniforme à vitesse V_0 . Elle communique un cisaillement au fluide par transfert de quantité de mouvement via la viscosité du fluide.

1.2 Les expériences de caractérisation de la condition aux limites

Dans ce paragraphe, nous présenterons brièvement les différentes techniques de caractérisation de la condition aux limites pour la vitesse d'écoulement d'un liquide simple au voisinage de la paroi. Nous procéderons historiquement de façon à faire un inventaire des expériences existantes et des résultats obtenus selon les techniques, au moment où le sujet de cette thèse a été défini.

1.2.1 mesure du débit dans des microcapillaires

Ce sont les expériences de Tolstoï [8] qui sont les premières à avoir démontré la possibilité de l'existence d'une condition aux limites de non-glissement. Il mesure une augmentation du débit du mercure dans des capillaires en verre de 13.3 et 3.5 μm de diamètre. La longueur de glissement mesurée est relativement importante, 200 nm soit 100 fois plus grande qu'une couche atomique, mais le mercure est un liquide un peu particulier car c'est un métal. D'autres expériences ont suivi [9] [4] avec de l'eau, dans des capillaires rendus hydrophobes par silanisation (greffage chimique à la surface du verre de monocouches de chaînes carbonées). Toute la difficulté de l'expérience réside dans le contrôle de la qualité du traitement de surface dans des microcapillaires très fins. Le principe de la mesure de la vitesse est simple. On injecte le liquide dans des capillaires micrométriques et l'on mesure la relation entre le débit et la pression. On compare cette relation à celle prévue par l'hydrodynamique. L'écoulement est de type Poiseuille, c'est à dire que les lignes de flux forment une parabole à l'intérieur du capillaire.

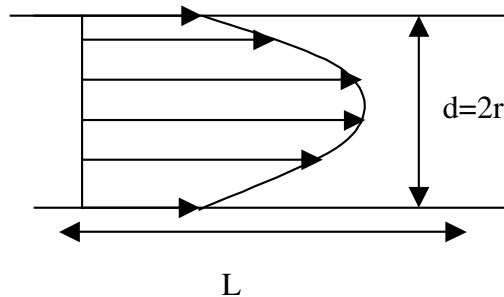


Figure 2 : écoulement de type Poiseuille avec glissement à la paroi.

Le débit Q s'écrit : $Q = \frac{\pi}{128\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} d^4$ et varie comme la puissance 4 du diamètre du tube.

En présence de glissement à la paroi, cette loi est modifiée : $Q' = Q_0 \left(1 + \frac{8b}{d} \right) + o(b^2)$

La vitesse maximale à l'intérieur du tube corrigée par un terme de glissement, s'écrit :

$$V_0 = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta_0 L} \left(1 + \frac{4b}{r} \right) = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta L}$$

η et η_0 sont respectivement la viscosité effectivement mesurée et la viscosité en volume du liquide. En présence de glissement à la paroi, la relation débit-perte de charge doit s'analyser en terme de viscosité effective, inférieure à la viscosité en volume du fluide.

Le glissement étant souvent relié à une interaction solide-liquide faible ; il est utile de caractériser l'ampleur de cette interaction par l'angle de contact θ que forme sur cette surface une goutte du liquide étudié. La plupart des liquides utilisés sont en condition de mouillage partiel (θ supérieur à 90° , il faut induire une certaine pression pour faire rentrer le

liquide dans le capillaire). Les longueurs de glissement sur de tels systèmes varient suivant les expériences de 30 à 200 nm pour l'eau comme pour le mercure. Cet intervalle de résultats assez large provient essentiellement de la difficulté à obtenir des surfaces reproductibles.

D'autres études plus récentes viennent corroborer l'hypothèse de glissement à la surface solide-liquide simple dans des microcapillaires hautement répulsifs. Watanabe et al [10] obtiennent du glissement sur des surfaces de résines acryliques alkylfluorées et renforcées par des particules de silices hydrophobes. Cette étude montre pour différentes solutions d'eau et de glycérine que la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de glissement. Les angles de contacts sur ces surfaces sont supérieurs à 120 ° mais les images en microscopies montrent des crevasses sur des échelles de quelques centaines de microns indiquant un état de surface extrêmement rugueux. Dans ces expériences, la structure des surfaces à plus petite échelle n'est pas caractérisée en détails, par microscopie à force atomique par exemple. Néanmoins les auteurs observent qu'il n'existe pas de glissement sur leurs surfaces de résines acryliques alkylfluorées (téflon) non renforcées par des particules de silices hydrophobes (les angles de contact obtenus avec de l'eau sont de l'ordre de 110°). Ils concluent que le glissement apparaît pour des angles de contact supérieurs à 120 ° et l'interprètent en disant qu'un film d'air peut alors s'insérer à l'interface solide-liquide.

Cheng et Giordano [11] mesurent le débit de différents liquides (hexane, décane, eau, huile silicone) dans des microcapillaires hydrophiles de différentes hauteurs. Ils n'observent pas de glissement pour l'eau, mais en revanche pour les alcanes, ils concluent à une variation de la longueur de glissement en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule (de 8 nm pour l'hexane à 25-30 nm pour l'hexadécane). Néanmoins leur système est difficilement comparable à ceux réalisés dans d'autres expériences car ils utilisent des microcapillaires construits à partir d'une résine « photoresist ». Une face du microcapillaire est en verre et l'autre en résine. Ils considèrent le débit comme s'il s'agissait de deux surfaces de verre et ne prennent pas en compte les éventuelles différences d'énergie et de rugosité de leurs surfaces.

1.2.2 Mesure locale de la vitesse d'un liquide cisailé entre deux plans par recouvrement de fluorescence après photolyse.

Dans sa thèse, R. Pit a étudié les conditions aux limites de l'hexadécane sur différentes surfaces [5]. Dans ce paragraphe, sont résumés les résultats principaux qui ont servi de base à notre travail. Nous ne détaillerons pas la technique expérimentale qu'il a développée [12] [13], qui sera présentée de façon détaillée au chapitre suivant.

R.Pit a caractérisé le glissement sur quatre types de surfaces : une surface de saphir nue totalement mouillante par l'hexadécane, une surface de saphir recouverte d'un tapis dense de groupements méthyles, obtenue par greffage d'une monocouche auto-assemblée d'octadécyltrichlorosilane (OTS) sur laquelle l'hexadécane était en mouillage partiel ($\theta=40^\circ$), une surface de saphir revêtue d'une monocouche fluorée (FDS), dont les caractéristiques en mouillage montraient qu'elle était rugueuse à l'échelle moléculaire ($\theta=65^\circ$), et diverses surfaces portant des molécules d'acide stéarique adsorbées en concentration variable.

Un résumé des longueurs de glissements obtenues sur ces différentes surfaces est présenté Figure 3.

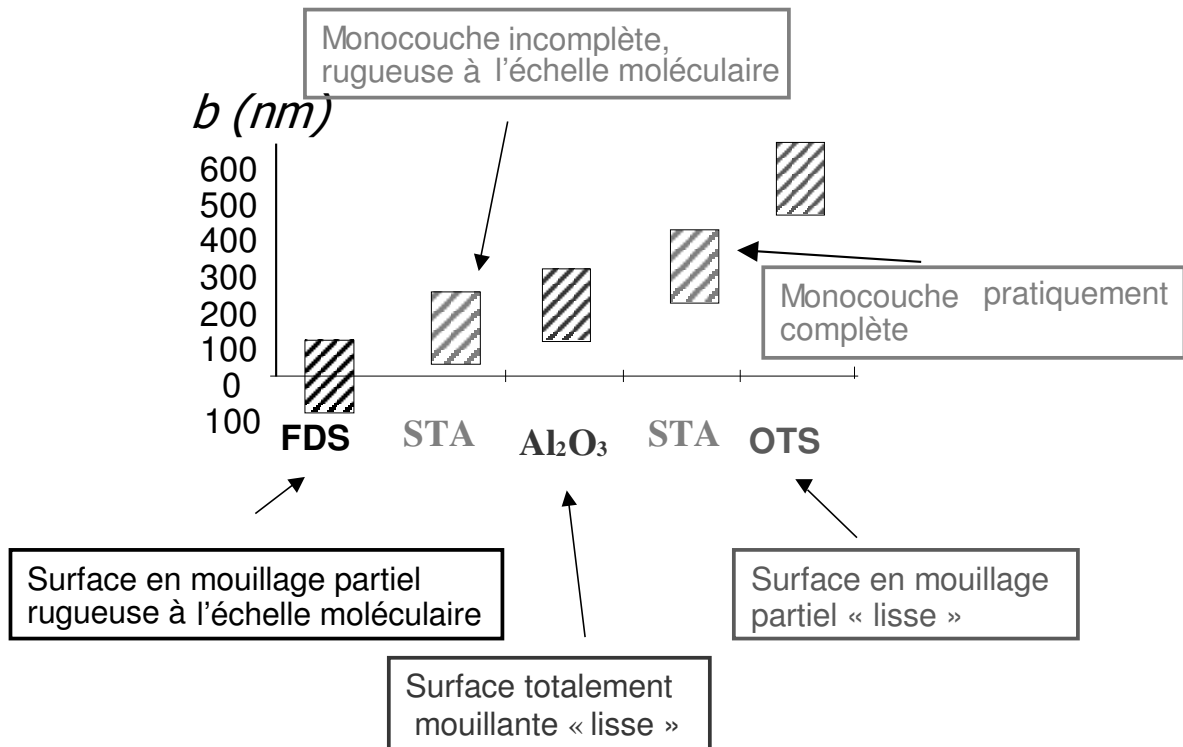


Figure 3 : résumé des résultats de longueurs de glissement obtenus par R.Pit sur des surfaces dont l'énergie de surface et la rugosité sont variables.

Pour la surface de saphir greffée par la monocouche dense d'OTS, en mouillage partiel pour l'hexadécane, le glissement est important, environ 450 nm. Pour la surface de saphir nue qui a une énergie de surface plus grande que celle de l'eau (72 mJ/m^2) et qui est donc totalement mouillée par l'eau et par tous les liquides dont l'énergie de surface est plus faible, le glissement est fortement diminué (175 nm) mais reste présent. R.Pit a également étudié le comportement de la condition aux limites lorsque l'on ajoute un additif de lubrification, l'acide stéarique. Au temps courts (<1h), le glissement est freiné comparé à celui sur saphir nu, correspondant à la formation d'une couche incomplète d'acide stéarique [14]. Puis le glissement augmente à nouveau jusqu'à une longueur de glissement de l'ordre de 250 nm (<96h), correspondant à l'augmentation du nombre de molécules d'acide stéarique adsorbées à la surface. Sur la surface de saphir fluorée donnant un angle de contact avec l'hexadécane supérieur à celui obtenu sur la couche d'OTS, mais rugueuse à l'échelle moléculaire, le glissement est nul.

R.Pit conclut que l'apparition du glissement est gouverné par deux paramètres clés que sont la force des interactions solide-liquide et la rugosité de la surface à l'échelle moléculaire. Premièrement, plus l'interaction solide-liquide est faible, plus il y a un glissement important. Deuxièmement, la rugosité de la surface s'oppose au glissement. Bien entendu ces deux paramètres peuvent jouer simultanément, et en sens contraire vis à vis du glissement.

1.2.3 Mesures utilisant des machines de forces

La machine à force de surface ou SFA (Surface Force Apparatus) inventée par Tabor [15] puis modifiée par Israeachvili [16] permet de mesurer les forces attractives ou répulsives s'exerçant entre les surfaces, en fonction de la distance les séparant. Il existe aujourd'hui deux types de machines de force, constituées soit de cylindres de mica croisés, soit d'une sphère et d'un plan avec des rayons de courbures de l'ordre du centimètre. Pour tous les types de SFA, la caractérisation de la condition aux limites de la vitesse d'écoulement, est obtenue par le biais de la force hydrodynamique exercée par le liquide confiné entre les deux

surfaces de la SFA. Celui-ci est mis en écoulement en déplaçant à vitesse constante une surface par rapport à l'autre.

Dans la machine originale, seule une des deux surfaces est reliée par un ressort (force normale). Des surfaces de mica atomiquement planes et réfléchissantes sur une face, sont collées sur les cylindres en verre. La mesure de l'épaisseur de l'entrefer et de la dimension de la zone de contact se fait par interférométrie de FECO (Frangé of Equal Chromatic Order) [16] avec une précision pouvant atteindre 1\AA .

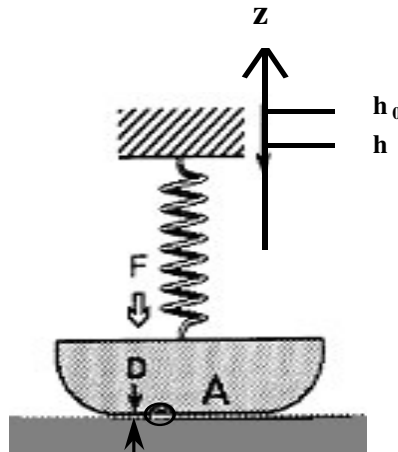


Figure 4 : schéma type d'une SFA.

Cette même technique a été utilisée par J.M Georges [17] dans une configuration non plus de cylindres croisés mais d'une sphère et d'un plan. L'allongement du ressort ainsi que l'épaisseur de l'entrefer sont toutes deux obtenues par des mesures capacitives. La machine a été modifiée par F.Restagno [18] [19] de façon à ce que les deux mesures allongement du ressort et épaisseur de l'entrefer soient découplées. La déflexion du ressort est mesurée par un interféromètre de Normaski tandis que la distance entre les plans est obtenue par une mesure capacitive. La Figure 5 représente un schéma de principe de l'appareil à force de surface modifié, actuellement utilisé par l'équipe d'E.Charlaix à Lyon. La mesure de la capacité du condensateur est directement reliée à la distance entre les deux plans. Un étalonnage préalable du cantilever est réalisé en lui imposant un déplacement connu à partir d'un aimant et d'une bobine.

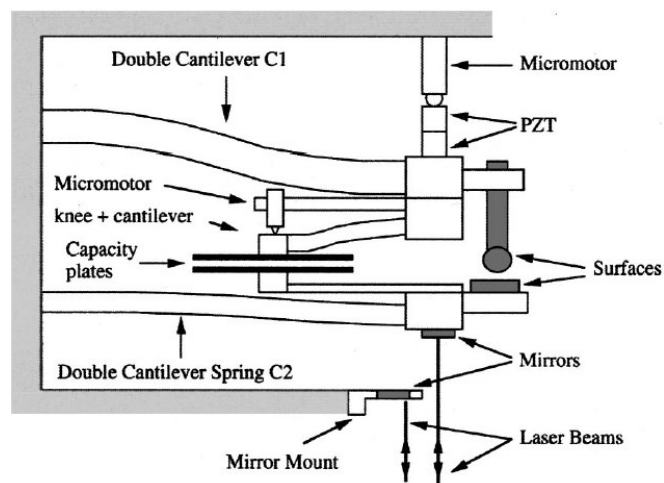


Figure 5 : montage expérimental d'une SFA avec mesure capacitive de la force hydrodynamique. [18]
Tous droits réservés.

Cet appareil présente l'avantage d'augmenter la résolution temporelle de l'appareil par rapport aux mesures interférométriques classiques de la distance entre les deux plans. Les surfaces de la sphère et du plan peuvent être fabriquées dans des matériaux non transparents et ayant une rugosité relativement importante.

Au départ, la machine à force de surface est utilisée de façon statique pour caractériser la structuration des liquides confinés, en mesurant la force en fonction de la distance séparant les deux parois. En égalisant la force s'exerçant sur une des deux interfaces pour un entrefer h avec la force du ressort F_k , il vient : $F_s(h) = F_k$ où k est la constante de raideur du ressort. La dérivée seconde de l'énergie totale doit être positive ce qui donne $\frac{dF_s}{dh} \leq k$. Lorsque cette condition de stabilité est violée, le système saute en distance, à la hauteur h stable la plus proche. Avant le saut en distance, la perte de stabilité mécanique peut être décrite par le drainage du film liquide en fonction du temps (Figure 6).

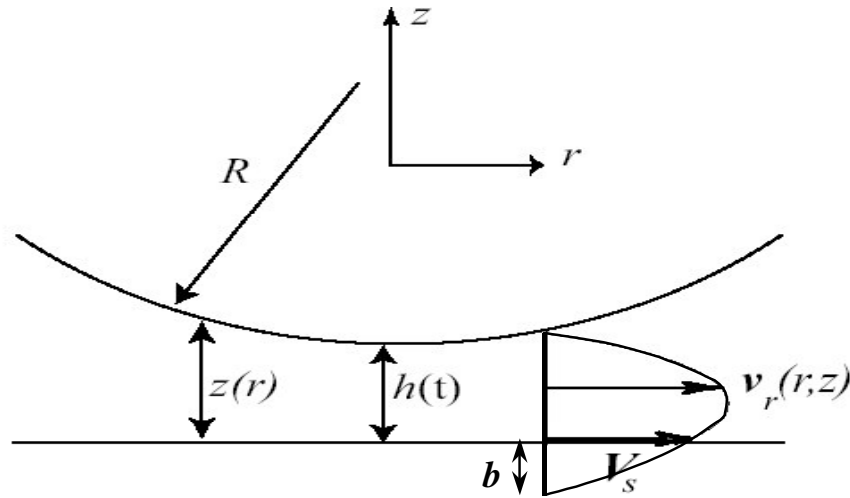


Figure 6 : profil de vitesse avec glissement à la paroi lors du drainage dans une SFA.

C'est par cette technique dynamique, que sont mesurées les conditions aux limites pour le profil de vitesse des liquides simples dans les SFA de type cylindres croisés ou sphère-plan. La surface rigide est approchée de la surface sur laquelle est attaché un ressort. Deux sollicitations sont imposées au fluide. La surface supérieure s'approche de l'autre surface avec une vitesse constante, à laquelle s'ajoute une oscillation sinusoïdale. La force hydrodynamique s'opposant au déplacement est donnée par la théorie de Reynolds. Si l'on néglige l'inertie, la force totale est la somme des forces hydrodynamiques et de surfaces et est égale à la force de rappel du ressort F_k . $F_s + F_h = F_k$. La force exercée par le ressort

est de la forme $F_k = k[(h - h_0) - \frac{dh}{dt}t]$.

En l'absence de glissement cette force hydrodynamique est $F_h = -\frac{6\pi\eta R^2}{h} \cdot \frac{dh}{dt}$.

En cas de glissement, O.Vinogradova [20] [21] [22] a calculé la correction à la force hydrodynamique qui s'exprime en multipliant l'équation obtenue dans le cas de non glissement par un terme f tel que :

$$f^* = 2 \frac{h}{6b} \left[\left(1 + \frac{h}{6b} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{6b}{h} \right) - 1 \right]$$

Les premières expériences de drainage, ont été réalisées par J.Israelachvili et ses collaborateurs dès 1986 [23,24]. A l'époque les auteurs ne veulent pas mettre en évidence une longueur de glissement mais cherchent à savoir si la viscosité en volume s'applique encore pour des très faibles épaisseurs du film liquide, en s'appuyant sur les travaux antérieurs de Horn [25], attendant une augmentation de la viscosité en volume aux très faibles épaisseurs. Les taux de cisaillement sont relativement faibles dans le premier article (~250 Hz) et peuvent atteindre 10^5 Hz dans le deuxième. Les liquides étudiés sont le tétradécane et une solution de chlorure de sodium à 0.15 M (de façon à s'affranchir des effets de double couche) sur des surfaces de mica. Les auteurs tracent l'inverse de la viscosité effective en fonction de la distance d'approche, pour des entrefers allant de 1 μm jusqu'à une fraction de nm.

$$\eta_{eff} = \frac{k\bar{D}}{12\pi^2 R^2 v} ((A_0 / A) - 1)^{1/2}$$

où k est la raideur du ressort, R le rayon hydrodynamique des surfaces courbées, \bar{D} est la distance moyenne d'approche et A et A_0 sont les amplitudes libres et de travail au cours d'un cycle.

Quelque soit le liquide, les données expérimentales se placent sur une droite passant par l'origine (Le meilleur ajustement coupe l'axe des abscisse en -0.5 ± 0.6 nm pour le tétradécane). J.Israelachvili conclut que la viscosité en volume s'applique au moins jusqu'à la première couche moléculaire de fluide adsorbée à la surface, couche qui ne participerait pas à l'écoulement. Les expériences ont été conduites avec deux fréquences d'approche et trois amplitudes différentes dans le tétradécane, et il ne semble pas y avoir d'effet de la vitesse d'approche sur les résultats observés. D'après leurs résultats, puisque la droite décrivant l'inverse de la force en fonction de la distance passe par l'origine, on peut en déduire que la longueur de glissement observée est nulle pour les deux liquides étudiés (à l'erreur expérimentale près). Cependant l'auteur révèle qu'à faible distance d'approche, l'erreur commise sur la détermination de l'amplitude est grande (supérieure à 10%) car celle-ci tend vers 0. Les données résultent d'un grand nombre d'expériences moyennées pour minimiser cette erreur. L'auteur s'interroge sur l'apparente contradiction entre ce résultat et les effets observés dans les expériences de mesure de la force de surface en fonction de la distance. Ces dernières mettent en évidence des oscillations dues aux forces de solvation induisant des modifications locales de la viscosité. A la vue de ces résultats, on pourrait penser que l'apparente constance dans la viscosité en volume dans les expériences de drainage cache un glissement à la paroi. En effet si le glissement à la paroi s'accompagne d'une diminution de la viscosité effective et que par ailleurs les effets de confinement entraînent une augmentation de la viscosité, ces deux effets pourraient se compenser. Ceci justifie la détermination de la condition aux limites par une technique de mesure locale de la vitesse du fluide.

Par la suite l'équipe de J.Israelachvili n'a pas continué dans cette voie et a préféré étudier le cisaillement de films liquides de très faibles épaisseurs (inférieures à 10 épaisseurs moléculaires) en mettant en mouvement tangentiel l'un des deux cylindres de mica (SSFA). Dans ces expériences la structure du liquide est modifiée par le confinement et les taux de cisaillement appliqués sont très importants (supérieurs à 10^5 Hz). De plus même lorsque les expériences sont réalisées pour des entrefers assez grands, elles ne permettent pas de donner une valeur absolue de la viscosité effective, mais simplement une borne supérieure. (cf. calcul p 37 dans la thèse de R.Pit sur les résultats obtenus par Klein et Kumachera [26]).

J.M Georges et al [27] ont étudié le drainage de divers fluides simples entre deux surfaces d'une SFA sphère-plan.

La distance entre la sphère et le plan à un instant t est donc la somme du déplacement quasistatique $h_{dc}(t)$ et de la partie réelle de l'amplitude complexe de l'oscillation.

$$h(t) = h_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{h}_{ac} e^{j\omega t}]$$

De la même manière la force d'interaction s'écrit :

$F(t) = F_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{F}_{ac} e^{j\omega t}]$ où $F_{dc}(t)$ est la force de surface quasistatique et \tilde{F}_{ac} est l'amplitude complexe de la composante de la force.

Ils définissent une fonction de transfert $\tilde{G}(\omega)$ comme étant le rapport :

$$\tilde{G}(\omega) \equiv \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac}} = G'(\omega) + jG''(\omega)$$

avec $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont respectivement la raideur et l'amortissement imposés au fluide. D'après l'expression de la force hydrodynamique, on a

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{j\omega 6\pi\eta R^2}{h} \cdot f^* \quad \text{et} \quad \frac{1}{G''(\omega)} = \frac{h+b}{\omega 6\pi\eta R^2}$$

où f^* est le terme correctif à la force hydrodynamique avec glissement calculé par O. Vinogradova.

Les surfaces étudiées sont du mica, de l'acier ou du cobalt. Ils trouvent dans chaque cas qu'une à plusieurs couches de molécules sont immobilisées à la surface. L'étude a été reprise par J.Baudry et E.Charlaix avec du glycérol sur du cobalt nu ou après greffage d'une couche auto assemblée de thiol [7]. Lorsque la surface de cobalt est nue, la droite tangente à $1/G''(\omega)$ pour des distances sphère-plan h suffisamment grandes passe par l'origine, ce qui conduit à dire que la condition aux limites de non-glissement est respectée. Par contre sur une monocouche de thiol cette droite intercepte l'axe des abscisses pour une distance D de -40 nm. La longueur de glissement sur cette surface est donc de 40 nm. Ils observent également une diminution de la viscosité du glycérol inversement proportionnelle à la distance entre la sphère et le plan, uniquement dans le cas de la couche de thiol. Cependant, les interactions à longues portées dans le glycérol dues à la présence de liaisons hydrogène compliquent l'interprétation des résultats au voisinage de la surface. Par la suite C. Cottin-Bizonne a entrepris d'étudier le comportement du glycérol ou de l'eau sur deux types de surfaces [28] ; du pyrex en condition de mouillage total et la même surface silanisée avec de l'OTS. En condition de mouillage total, que ce soit pour l'eau ou le glycérol, l'auteur n'observe pas de glissement à la paroi. Par contre celui ci apparaît lorsque la surface plane du SFA est silanisée. La valeur observée varie entre 50 et 200 nm suivant les échantillons, probablement en raison des irrégularités dans la fabrication des monocouches de silane (l'angle de contact en avancée, avec de l'eau est seulement de 100° et l'hystérèse de l'angle de contact est de l'ordre de 2°).

Dans toutes les expériences utilisant les SFA, la géométrie des écoulements n'est pas simple ; en effet la vitesse du fluide est nulle sur l'axe de symétrie verticale entre la sphère et le plan et dépend de la composante radiale r. Lorsque r augmente le taux de cisaillement augmente puis à partir d'un certain rayon il diminue car le volume sur lequel le

fluide est drainé se met à augmenter considérablement à cause de la forme de la sphère. Le taux de cisaillement est maximum pour $r = \left(\frac{2Rh}{3}\right)^{1/2}$ et $\dot{\gamma}_{\max} = \frac{\partial v_r}{\partial r}_{\max} = \frac{9(3R)^{1/2}}{4(2h)^{3/2}} \cdot \frac{dh}{dt}$ [25].

Dans leurs expériences que ce soit J.M Georges, J.Baudry ou C.Cottin-Bizonne n'observent pas de dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement.

Y.Zhu et S.Granick [6] dans une expérience similaire mais sur une machine de force à cylindres de mica croisés ont étudié le glissement de l'eau et du tétradécane sur du mica recouvert d'une monocouche d'octadécyltriéthoxysiloxane (OTE) ou d'un surfactant l'hexadécylamine. Ils observent des variations de la force hydrodynamique en fonction de la distance entre les deux surfaces qui ne correspondent pas avec celles obtenues lorsque la condition aux limites de non-glissement est respectée, que ce soit pour l'eau ou le tétradécane sur la monocouche d'OTE. Ils observent notamment une dépendance de f^* avec la vitesse d'approche. Leurs longueurs de glissement varient de 0 à 2.2 μm pour l'eau sur la surface méthyle terminée (angle de contact en avancée de 110°C), 0 à 1.4 μm pour le tétradécane sur OTE (angle de contact de 44 ° en avancée) et 0 à 0.7 μm pour le tétradécane sur la surface d'hexadécylamine (angle de contact de 12 ° en avancée).

Pour une géométrie de cylindres croisés Horn et Vinogradova [29] calculent le taux de cisaillement maximum qui vaut en l'absence de glissement :

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{9\sqrt{2}R_h}{h^{3/2}\sqrt{3R_{\min}}} \frac{dh}{dt} \quad \text{avec} \quad R_h = 2\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$$

où R_1 et R_2 sont les rayons des deux cylindres et R_{\min} est le rayon du plus petit cylindre.

Ce terme est corrigé en cas de glissement par un facteur correctif

$$\frac{\sqrt{g^* - 1 - 3b/h}}{(2 - 3b/h + g^*)(2 + 15b/h + g^*)} \quad \text{avec} \quad g^* = \sqrt{4 + 24b/4 + 9(b/h)^2}$$

Y.Zhu et S.Granick tracent la longueur de glissement en fonction de $\frac{dh}{dt}$

homogène à un taux de cisaillement et en déduisent qu'elle augmente fortement avec le taux de cisaillement. Ils observent également [30] que l'ajout d'hexadécylamine à 0.2% en masse de solvant pour le tétradécane, le dodécane et l'octane, permet de passer d'une condition de non-glissement à la paroi à glissement, d'une façon similaire aux observations de R.Pit avec de l'acide stéarique. Dans une autre étude [31] dont nous discuterons plus en détails au chapitre 4, ils mesurent la dépendance de la condition aux limites en fonction de la rugosité rms de surfaces volontairement rugueuses (0.2 à 10 nm) obtenues par diverses modifications chimiques. Ils observent notamment une diminution du glissement avec la rugosité rms des surfaces.

1.2.4 Mesure de la force hydrodynamique de drainage par Microscopie à force atomique (AFM)

Nous ne décrivons pas dans cette partie le fonctionnement de l'appareil, mais le lecteur pourra se référer au chapitre 3 pour une description des principes de base pour l'imagerie. Pour la mesure de la condition aux limites, l'appareil peut être utilisé comme une machine à force de surface à taille réduite. Le principe physique est le même. La pointe est approchée de la surface à vitesse constante et l'on mesure la force hydrodynamique via la déflexion du cantilever. Comme la pointe de l'AFM est trop fine pour conduire à une mesure fiable des forces de drainage, il est nécessaire de modifier le système en collant contre la pointe, des sphères dont le rayon est de l'ordre d'une dizaine de micron.

O.Vinogradova et ses collaborateurs, dans une série d'articles[32] [33], calculent les forces agissant sur le cantilever lorsque l'AFM est utilisé pour mesurer la force de drainage. La géométrie de l'AFM est compliquée, et le cantilever est souvent beaucoup plus grand que la particule colloïdale qui lui est accrochée. La déflexion du cantilever dans le liquide provient : des forces d'interactions, de la force de Reynolds due au drainage hydrodynamique du liquide entre la bille et le plan pour une hauteur h donnée, et de la force de Stokes due au drainage visqueux lorsque le cantilever est mis en mouvement à grande vitesse. La première agit uniquement sur le bout du cantilever alors que les deux suivantes sont réparties sur toute la surface du cantilever. La correction due à l'angle d'inclinaison du cantilever n'est que de 3 à 10 %.

V.S.J Craig et al [34] utilisent une sphère de silice de 10.4 μm de diamètre. La surface plane est un plan de mica atomiquement lisse. Les deux surfaces sont greffées par une monocouche mixte méthyle et hydroxyle terminée (Figure 7).

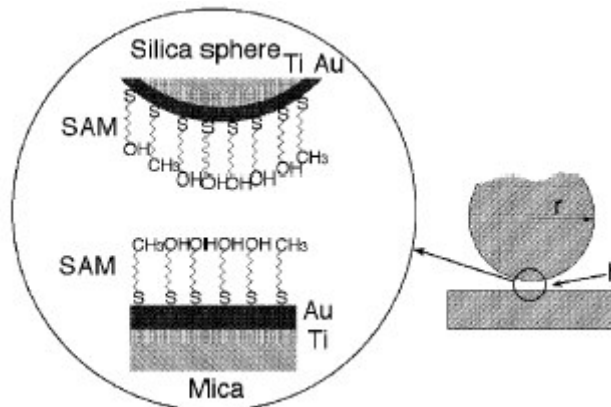


Figure 7 : géométrie sphère-plan avec des surfaces greffées par une monocouche mixte OH/CH3. [34]
Tous droits réservés.

La rugosité de ces surfaces est à la fois chimique et géométrique et conduit à des angles de contacts de 70° en avancée et 40° à la reculée. Ils étudient des solutions de sucrose dans de l'eau à diverses concentrations. Ils négligent la force de surface (elle peut être calculée par la théorie DLVO) et observent une déviation dans la force hydrodynamique aux petites distances entre la sphère et le plan, par rapport à la force obtenue en condition de non-glissement (décrite par la théorie de Reynolds dans l'approximation de Brenner). Cependant les auteurs ne prennent pas correctement en compte la force de friction visqueuse (Stokes). Ils interprètent la déviation observée comme du glissement à la paroi. Ils observent une évolution croissante des longueurs de glissement en fonction de la vitesse d'approche et une variation en fonction de la viscosité des solutions. Pour une même vitesse d'approche, la longueur de glissement diminue lorsque la viscosité de la solution augmente, c'est à dire lorsque la concentration en sucrose augmente.

Bonacurso et ses collaborateurs, dans un système expérimental similaire à celui de Craig et al reprennent l'étude de la force hydrodynamique de drainage [35], cette fois dans une solution d'eau et de Chlorure de sodium. Les vitesses d'approches sont assez grandes (4 à 40 $\mu\text{m/s}$) et le pH est maintenu à 5, de façon à ce que la force électrostatique de surface soit négligeable. Les surfaces (de mica pour le plan et de silice pour la sphère), sont en mouillage total. Leur sphère de silice a une rugosité rms de l'ordre de 1 nm, imagée par AFM. Le mica est supposé lisse. Même lorsque le système cantilever+sphère de silice est relativement éloigné de la surface, le cantilever est défléchi. Il subit une force de friction qui ne dépend pas de la distance sphère-plan. Cette force de friction F , donnée par la relation de Stokes augmente linéairement avec la vitesse d'approche v_0 . $F = 6\pi\eta R \cdot v_0$

Cette force de friction est systématiquement soustraite à la force hydrodynamique mesurée. L'équation du mouvement est calculée séparément pour l'approche et le retrait car il y a adhésion plus ou moins forte de la sphère lors du changement de sens. Cette adhésion semble dépendre de la vitesse de rétraction. Ils observent une déviation de la force hydrodynamique par rapport aux prédictions en cas de non-glissement. Cela conduit à une longueur de glissement de 8-9 nm, unique et qui ne dépend pas de la vitesse d'approche ni du taux de cisaillement. Ils interprètent ce résultat comme étant réellement du glissement à la surface et non comme un changement de viscosité, en se basant sur les expériences menées en SFA par Israelachvili en 1986 [23]. Ces expériences montraient que la viscosité du volume pouvait s'appliquer jusqu'à des distances de 20 nm de la surface or, la déviation par rapport à la courbe théorique sans glissement, que Bonaccorso et al observent intervient pour des distances bien supérieures.

Bonaccorso et Craig ont collaboré pour des expériences faisant intervenir la rugosité croissante de leurs surfaces [36]. Ils observent une augmentation de la longueur de glissement avec la rugosité. Nous discuterons plus en détails ce résultat au chapitre 4.

De façon à réduire la force visqueuse sur la particule sphérique, Vinogradova et ses collaborateurs [33] ont fabriqué une pointe en forme de « bonhomme de neige » constituée de 2 sphères collées sur le cantilever l'une au-dessus de l'autre (Figure 8) ; l'une relativement grosse et l'autre plus petite. La petite sphère qui mesure la force hydrodynamique, est ainsi assez éloignée pour subir le moins possible la force visqueuse agissant sur le cantilever. La correction de la force visqueuse sur la plus grosse sphère (de l'ordre de 10%) doit être toutefois prise en compte dans la force totale, mais est directement obtenue par la formule de Stokes. La force visqueuse agissant sur le cantilever est très difficile à obtenir analytiquement, étant donnée la géométrie particulière du cantilever, mais elle a néanmoins été calculée de manière approchée et numériquement [32], et pourrait être corrigée de la force totale mesurée.

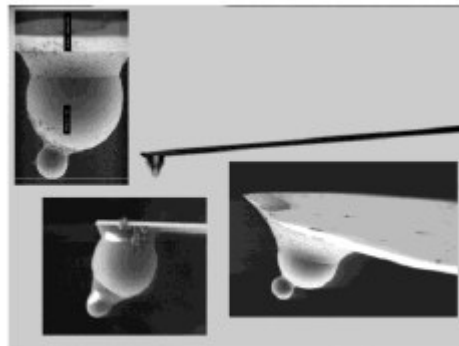


Figure 8 : photographie de la pointe modifiée construite par O.Vinogradova et ses collaborateurs pour minimiser la force visqueuse. [33] Tous droits réservés.

Les expériences ont été menées dans une solution d'eau salée pour deux types de surfaces. Le premier est hydrophile et est constitué d'une sphère en silice en face d'une pastille de silicium plane (wafer). Le second est hydrophobe et est constitué d'une sphère de latex dont l'écorce est en polystyrène en face d'un plan de polystyrène. Les surfaces de silice sont lisses sur $1\mu\text{m}^2$ (rugosité de 0.3 nm rms par AFM) et sont en mouillage total. La surface plane de polystyrène est lisse, mais la sphère est assez rugueuse (rugosité rms de 2.2 nm). Les angles d'avancée de l'eau pour le polystyrène sont de 92° et les angles de reculée sont de 86° sur le plan et 68° sur la sphère.

La force due aux interactions de doubles-couches est mesurée pour des vitesses inférieures à $1\mu\text{m/s}$ lorsque la force totale ne dépend plus de la vitesse d'approche, c'est à

* L'énergie de surface d'une couche dense de polystyrène est de 38mJ/m^2

dire lorsque la contribution hydrodynamique peut être négligée. Celle-ci décroît exponentiellement sur une distance qui correspond à la longueur de Debye. A grande distance où la force hydrodynamique est négligeable, les mesures réalisées pour différentes vitesses ont permis de valider l'expression de la force visqueuse. Il en ressort que sur silice en présence de sel, l'eau ne glisse pas sur surface lisse et ce résultat ne dépend pas de vitesse d'approche. Sur la surface de polystyrène, il y a un léger glissement. Celui-ci est difficile à estimer à cause de la différence de rugosité entre le plan et la sphère mais est de l'ordre de 10 nm.

1.2.5 Détection du profil de vitesse par cross-corrélation en microscopie

Nous traiterons ici d'expériences réalisées dans des microcapillaires mais où le changement par rapport au paragraphe 1.2.1 vient du mode de détection de la vitesse au voisinage de la paroi qui ne se fait plus par mesure du débit mais par détection de la fluorescence de traceurs mélangés au fluide étudié (sondes fluorescentes de 300 nm de diamètre). La détection se fait à travers un microscope dont la profondeur de champ est de 1.8 μm . En 2002, Tretheway et al [37] prennent des séries de deux clichés séparés de 150 μs à l'aide d'une caméra CCD refroidie. En mesurant la fonction d'autocorrélation de l'intensité de fluorescence pour diverses positions de la tache lumineuse selon l'axe normal à la paroi, on peut remonter au profil de vitesse des marqueurs en fonction de la hauteur dans la veine fluide sondée. L'étude réalisée est intéressante car il s'agit de mesures directes de la vitesse. Les auteurs observent les longueurs de glissement de l'eau dans des microcapillaires en verre hydrophiles ou rendus hydrophobes par silanisation à l'OTS. Ils déterminent que le glissement est nul sur surface hydrophile et de l'ordre de 1 μm sur surface hydrophobe. Le taux de cisaillement est de l'ordre de 1 Hz est très faible et ne permet pas de définir une éventuelle proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse. Leur technique de nettoyage des capillaires utilise une solution de soude (connue pour dissoudre une faible épaisseur de silice) pour rendre la surface intérieure du microcapillaire hydrophile et propice à une modification de surface. Les couches d'octadécyltrichlorosilane sont en de bonne qualité et la rugosité de leur surface est faible (2-3 \AA rms sur un échantillon test plan ayant subi le même traitement, probablement mesurée par microscopie à force atomique).

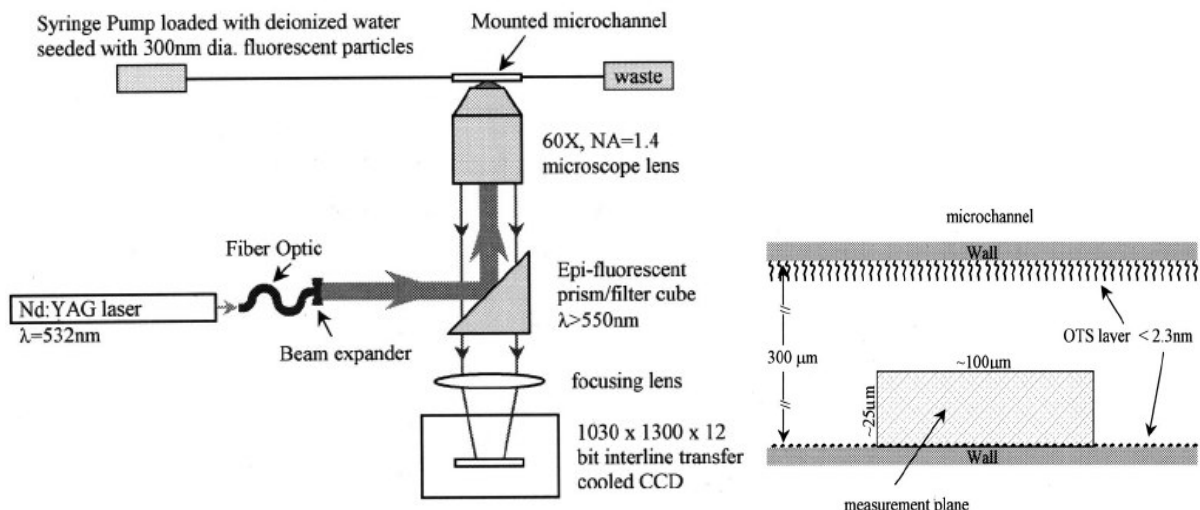


Figure 9 : montage expérimental et mesure de la fluorescence de sondes moléculaires par microscopie et cross-corrélation. [37] Tous droits réservés.

Lumma et al [38] ont étudié la vitesse de particules de latex ou de sondes moléculaires fluorescentes, dans une solution d'eau légèrement salée (0.01 à 1 mM), s'écoulant dans un microcapillaire. Le liquide s'écoule dans un microcapillaire creusé dans

un film de polymère de 170 μm de hauteur et disposé en sandwich entre deux lames de microscopes. L'une d'entre-elles est percée de 2 trous pour permettre l'entrée et la sortie du liquide. La détection de la vitesse des sondes fluorescentes (sphères de latex de 20 nm de rayon ou Alaxa 568 (Molecular Probes)) qui est supposée être aussi celle du fluide environnant, se fait au moyen de deux taches lasers espacées de 6 μm selon la direction de l'écoulement (x) et qui excitent la fluorescence des marqueurs. Ces taches de fluorescences sont focalisées selon l'axe vertical (z) par le biais d'un microscope confocal, ce qui permet d'avoir une résolution en z atteignant une fraction de micron. Leurs résultats sont assez étonnants : les longueurs de glissements obtenues sur diverses surfaces lisses (mica) ou rugueuses (lame de microscope), toutes en condition de mouillage total, sont relativement importantes, de 0.25 à 1 μm . Ces longueurs de glissements augmentent avec la rugosité de la surface étudiée et sont corrélées à la taille du marqueur fluorescent. Les longueurs de glissements mesurées reflètent l'interaction répulsive des marqueurs avec la surface, qui les confine à une certaine distance de la paroi où la vitesse d'écoulement est plus élevée.

1.3 Modèles théoriques et simulations

1.3.1 Quelques modèles de glissement de liquides simples

Dans le cas des polymères, la présence du glissement est assez bien expliquée, mais pour les liquides simples ce n'est toujours pas le cas. Plusieurs raisons ont été invoquées pour tenter d'expliquer le glissement de liquides simples. Ces modèles reposent soit sur l'introduction d'une couche d'air d'une à deux épaisseurs moléculaires entre la surface solide et le liquide, soit sur une diminution de la viscosité du fluide au voisinage de la surface solide.

Le premier modèle supposant la présence d'un film d'air entre le solide et le liquide autorise le profil de vitesse à être continu aux interfaces liquide-air puis air-solide. Une épaisseur de 1 à 2 couches moléculaires suffit à expliquer la présence de glissement à la paroi sur une longueur de 100 nm [39]. D'abord exposé par Ruckenstein en 1983 pour expliquer les résultats atypiques obtenus par Tolstoï [8] [40] puis en 1991 [41], il a été repris par De Gennes [42] puis par Lauga [43] pour expliquer la présence de glissement des molécules d'eau sur surfaces hydrophobes ($\theta > 90^\circ$).

Soit h la hauteur du film de gaz situé entre le solide et le liquide. Une molécule du fluide qui heurte la paroi solide transfère la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}_s$ avec v_s , la vitesse à la paroi et m la masse de la molécule.

Le nombre de coups qui tapent la surface S par seconde est $\frac{\rho}{m} \cdot v_z$ avec v_z la composante normale de la vitesse et ρ la masse volumique du liquide.

$$\text{La contrainte peut s'écrire } \vec{\sigma} = \frac{\vec{F}}{S} = \frac{d\vec{p}}{S \cdot dt} = m\vec{v}_s \cdot \frac{\rho}{m} v_z = \rho \cdot v_z \vec{v}_s$$

D'après la définition de la contrainte dans un fluide visqueux, $\rho \cdot v_z$ est le coefficient de friction visqueuse.

La longueur de glissement peut alors s'écrire $b = -h + \frac{\eta}{\rho \cdot v_z}$ ou encore $b = h \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right)$, avec η la viscosité de l'eau et η_0 la viscosité de l'air. En pratique h est négligeable devant le second terme de l'équation et conduit à des longueurs de glissements typiques pour l'eau de l'ordre de 7 μm .

La présence de nanobulles d'air a été mise en évidence expérimentalement par une technique optique par l'équipe de Bunkin et collaborateurs [44] et plus récemment par AFM

en mode oscillant par Tyrrell et al [45] [46] toujours dans le cas de l'eau. Cependant les bulles d'air observées par AFM en mode oscillant disparaissent sous l'effet du cisaillement de la pointe lorsque le mode contact est utilisé. Il n'est alors pas évident que ces nanobulles seraient stables dans les expériences de cisaillement. De plus dans le modèle de De Gennes notamment, l'angle de contact solide-liquide permettant l'apparition de glissement à la paroi doit être supérieur à 90° , ce qui ne permet pas d'expliquer le glissement observé dans des liquides comme le dodécane ou l'hexadécane sur des surfaces partiellement mouillantes à faibles angles de contact ($<90^\circ$) ou sur surfaces totalement mouillantes.

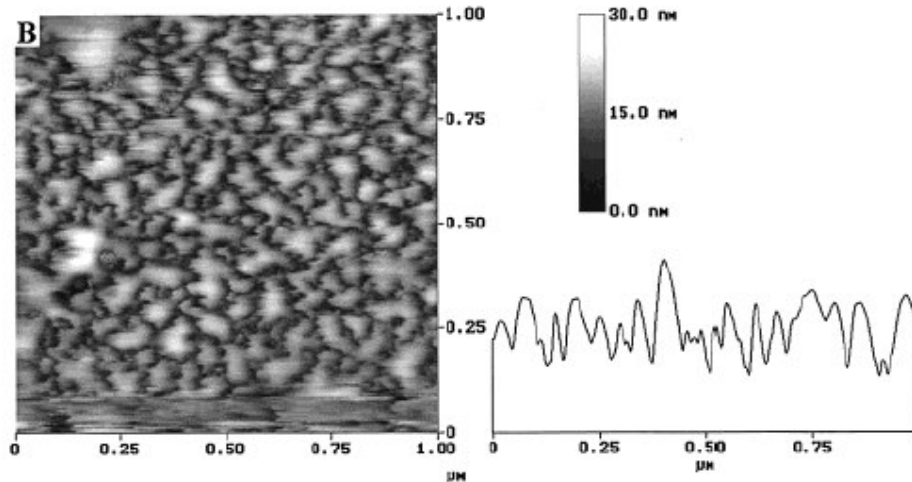


Figure 10 : image AFM de topographie de nanobulles d'air dans l'eau à pH =5.6 sur une surface greffée par une monocouche de silane rugueuse. [45] Tous droits réservés.

D'autres études [47] [20] reposent sur la possibilité d'une viscosité du liquide plus faible au voisinage de la surface que dans le volume. Ces modèles suggèrent que la viscosité diminue sans discontinuité du profil de vitesse sur une couche limite δ indiquant une modification structurale liée à la proximité de la surface. La longueur de glissement est alors la distance pour laquelle le profil de vitesse s'annulerait en l'absence de cette couche limite et peut-être interprétée comme un facteur correctif permettant le raccord entre la viscosité en volume et la viscosité de surface. $b = \delta \cdot (\frac{\eta}{\eta_s} - 1)$ avec η_s et η sont respectivement la viscosité de surface et du volume. C'est l'analogie du modèle décrit par De Gennes avec les gaz.

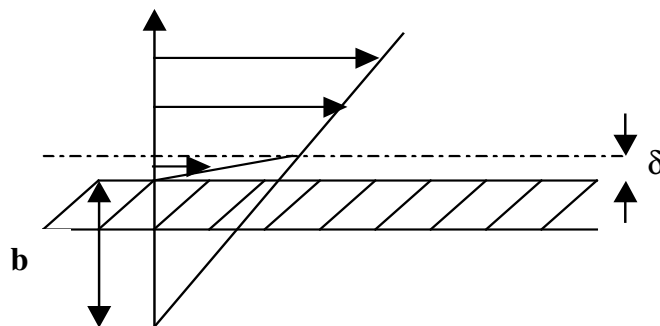


Figure 11 : diminution de la viscosité du fluide au voisinage de la surface solide sur une couche limite d'épaisseur δ sans discontinuité du profil de vitesse.

1.3.2 Ce que disent les simulations numériques

Les simulations de dynamiques moléculaires modélisent l'interaction solide-liquide par un potentiel de type Lennard-Jones $V_{ij}(r)$ dont ils font varier les coefficients c_{ij} et d_{ij} de

façon à décrire une surface répulsive ou attractive vis à vis des molécules de fluides. Celui-ci permet notamment de modéliser l'interaction entre les particules de fluides ou entre les particules de fluides et celles du mur.

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon \left[d_{ij} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - c_{ij} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

ϵ est l'unité d'énergie et σ qui représente le diamètre d'une molécule, est l'unité de longueur.

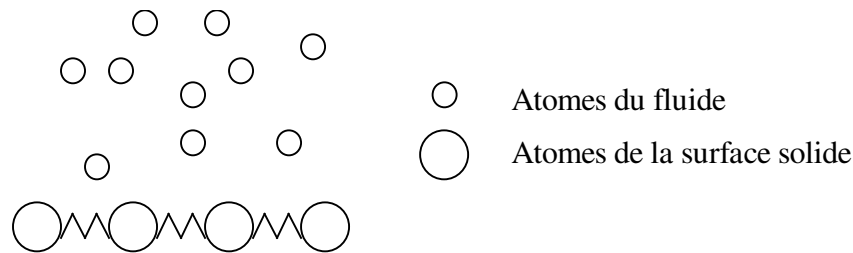


Figure 12 : modèle perle-ressort

Les atomes de la surface sont autorisés à bouger autours de leurs positions d'origine selon un modèle de type « perle-ressort » (Figure 12) par analogie avec l'élongation d'un ressort[48], ce qui nécessite d'utiliser des températures beaucoup plus basses que la température ambiante, de façon à ce que les atomes ne soient pas trop flexibles. Les simulations les plus récentes raffinent le modèle de façon à se placer à des températures plus proches de la réalité. Pour des raisons de temps de calcul, les dimensions de la cellule de fluide étudiée sont de l'ordre de la dizaine de molécules. On observe alors une forte structuration du fluide en couches due au confinement. Dans le but de rapprocher la simulation des expériences de type machine de force, le liquide est parfois mis en contact avec une zone de fluide non confinée[49].

Les simulations mettent en évidence du glissement à la paroi et décrivent assez bien le fait que le glissement dépend de la corrugation de la surface et de l'interaction solide-fluide[50] : plus l'interaction solide-liquide diminue et plus le glissement augmente[48] [51]. Il est également possible de voir apparaître du glissement entre les couches de fluide[52] [53].

Cependant lorsque la corrugation de la surface atteint la dimension des particules de fluides, le transfert de quantité de mouvement entre la surface et le fluide est maximum et le glissement disparaît[54]. Un effet analogue est celui de la raideur du ressort associé aux atomes de la surface. En diminuant la constante de raideur jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle les particules de fluides pénétreraient dans le mur, il est possible de freiner le glissement[55]. Ainsi pour une monocouche non dense, greffée à la surface solide, le fluide peut s'intercaler dans la couche augmentant ainsi le transfert de quantité de mouvement. Lorsque la surface solide est non-mouillante, il faut souvent introduire le liquide dans la cellule de mesure avec une pression supérieure à la pression capillaire. La longueur de glissement est alors fortement dépendante de la pression appliquée et décroît avec celle-ci [56]. A faible pression et pour des surfaces hautement hydrophobes ($\theta > 150^\circ$) elle a tendance à diverger.

Pour un liquide totalement mouillant, les simulations prévoient qu'une ou plusieurs couches de fluide s'adsorbent à la surface[53]. La condition aux limites de non-glissement est alors respectée[57].

Les simulations de Thomson et al [50] décrivent la dépendance de la longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement. Celle-ci est constante en dessous d'un taux de cisaillement critique puis augmente rapidement au-delà. Le taux de cisaillement critique

doit être comparé au temps de relaxation des molécules de fluides. Si l'on prend comme référence le temps de rotation d'une molécule (de l'ordre de 10^{-15} s) le taux de cisaillement critique est environ 10^{15} Hz. La longueur de glissement doit donc être constante sur la gamme de taux de cisaillement accessibles dans les expériences existantes.

1.4 Conclusion sur l'avancée des connaissances et des techniques de mesures de la condition aux limites. Perspectives.

Au cours des cinq dernières années, les techniques expérimentales de mesure de la condition aux limites ont beaucoup évoluées, passant d'une mesure indirecte de la vitesse du fluide (mesure du débit dans un microcapillaire, SFA) à des mesures directes (recouvrement de fluorescence après photolyse, détection de la fluorescence par cross-corrélation) tout en augmentant la résolution et la précision de la mesure au voisinage de la surface. Cependant, les résultats obtenus par les équipes en compétition, sont très variables. Le glissement sur surface en mouillage partiel, est pratiquement admis, mais les longueurs de glissement varient de quelques dizaines de nm à plusieurs μm et sont toujours bien supérieures à la dimension des molécules de fluides. Sur surfaces en mouillage total, la plupart des expériences décrivent une bonne adéquation de la condition aux limites de non-glissement avec les résultats expérimentaux. A notre connaissance, seules deux études [5] (hexadécane sur saphir nu), [35] (chlorure de sodium à faibles concentrations dans de l'eau sur mica) montrent l'existence d'un possible glissement du liquide à la surface, en condition de mouillage total. Quant à la dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement des résultats contradictoires existent. S.Granick et V.Craig décrivent une dépendance forte de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement alors que d'autres expériences conduites sur des montages expérimentaux équivalents (respectivement E.Charlaix et E.Bonaccorso) montrent que la longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement appliqué et est reliée uniquement aux interactions entre la surface solide et le liquide, (incluant la rugosité et les interactions solide-liquides). Cette diversité de résultats pourrait être attribuée aux états de surfaces variables et donc à des rugosités diverses dans les différentes expériences, mais aussi sans doute à la façon dont les données expérimentales sont exploitées. Les simulations de dynamique moléculaire montrent qu'une diminution de l'interaction solide/liquide favorise le glissement mais que celui-ci est souvent limité à cause de la rugosité importante des surfaces.

Dans ce travail nous nous sommes attachés à apporter des précisions sur l'influence des interactions solide-liquides et sur la rugosité des surfaces au contact du liquide. L'étude réalisée au cours de cette thèse est basée sur une technique expérimentale unique[13]. Les améliorations apportées à la technique par rapport aux travaux antérieurs de R.Pit, permettent d'avoir une plus grande confiance dans les résultats obtenus. Nous décrivons les conditions expérimentales qui nous ont permis de fabriquer des surfaces lisses à l'échelle moléculaire, ou avec une rugosité contrôlée à l'échelle nanométrique tout en maîtrisant les interactions solide-liquides. Nous présenterons puis discuterons ensuite, les résultats obtenus sur les surfaces ainsi modifiées.

- [1] J. C. Maxwell, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1879**, A 170, p. 213
- [2] E. Durliat, H. Hervet, L. Léger, *Europhysics Letters*, **1997**, 38, p. 383
- [3] L. Léger, H. Hervet, G. Massey, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J.-M. Piau, J.-F. Agassant Eds; Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1996**, p. 337
- [4] N. V. Churaev, V. D. Sobolev, A. N. Somov, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1984**, 97, p. 574
- [5] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Physical Review Letters*, **2000**, 85, p.
- [6] Y. Zhu, S. Granick, *Physical Review Letters*, **2001**, 87, p. 096105
- [7] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, D. Mazuyer, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 5232
- [8] D. M. Tolstoi, *Dokl. AN. SSSR*, **1952**, 85, p. 1329
- [9] E. Schnell, *Journal of Applied Physics*, **1966**, 27, p. 1149
- [10] K. Watanabe, H. Yanuar, H. Udagawa, *J.Fluid. Mech.*, **1999**, 381, p. 225
- [11] J.-T. Cheng, N. Giordano, *Physical Review E*, **2002**, 65, p. 031206
- [12] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Tribology Letters*, **1999**, 7, p. 147
- [13] R. Pit, Thèse de Doctorat, Université Paris IX, **1999**
- [14] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, **2001**, p. 169
- [15] D. Tabor, R. H. S. Winterton, *Proc. R. Soc. A*, **1969**, 312, p. 435
- [16] J. N. Israelachvili, G. E. Adams, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **1978**, 74, p. 975
- [17] A. Tonck, J. M. Georges, J. L. Loubet, *J.Colloid Interface Sci*, **1988**, 126, p.
- [18] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, M. Monchanin, *Meas.Sci.Technol.*, **2001**, 12, p. 16
- [19] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, M. Monchanin, *Rev. Sci. Instrum.*, **2002**, 75, p. 2292
- [20] O. I. Vinogradova, *Langmuir*, **1995**, 11, p. 2213
- [21] O. I. Vinogradova, *Langmuir*, **1998**, 14, p. 2827
- [22] O. I. Vinogradova, *Langmuir*, **1996**, 12, p. 5963
- [23] J. N. Israelachvili, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1986**, 110, p. 263
- [24] J. N. Israelachvili, S. J. Kott, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1989**, 129, p. 461
- [25] D. Y. C. Chan, R. G. Horn, *Journal of Chemical Physics*, **1985**, 83, p. 5311
- [26] J. Klein, E. Kumacheva, *Science*, **1995**, 269, p. 816
- [27] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, A. Tonck, *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98, p. 7345
- [28] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, E. Charlaix, *Eur.Phys. J. E.*, **2002**, 9, p. 47
- [29] R. G. Horn, O. I. Vinogradova, M. E. Mackay, N. Phan-Thien, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, 112, p. 6424

- [30] Y. Zhu, S. Granick, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 10058
- [31] X.-Y. Zhu, S. Granick, *Physical Review Letters*, **2002**, *88*, p. 106102
- [32] O. I. Vinogradova, H.-J. Butt, G. E. Yakubov, F. Feuillebois, *Review of scientific instruments*, **2001**, *72*, p. 2330
- [33] O. I. Vinogradova, G. E. Yakubov, *Langmuir*, **2003**, *19*, p. 1227
- [34] V. S. J. Craig, C. Neto, D. R. M. Williams, *Physical Review Letters*, **2001**, *87*, p. 054504
- [35] E. Bonaccorso, M. Kappl, H.-J. Butt, *Physical Review Letters*, **2002**, *88*, p.
- [36] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, V. S. J. Craig, *Physical Review Letters*, **2003**, *90*, p. 144505
- [37] D. C. Tretheway, C. D. Meinhart, *Physics of Fluids*, **2002**, *14*, p. L9
- [38] L. Lumma, A. Best, A. Gansen, F. Feuillebois, J. O. Rädler, O. I. Vinogradova, *Physical review E*, **2003**, *67*, p. 056313
- [39] O. I. Vinogradova, *International journal of mineral processing*, **1999**, *56*, p. 31
- [40] E. Ruckenstein, P. Rajora, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1983**, *96*, p. 488
- [41] E. Ruckenstein, N. V. Churaev, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1991**, *147*, p. 535
- [42] P. G. De Gennes, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 3413
- [43] E. Lauga, M. P. Brenner, *Europhysics Letters*, **2003**, *arXiv: cond-mat/0302276 v2*, p.
- [44] N. F. Bunkin, O. A. Kiseleva, A. V. Lobeyev, T. G. Movchan, B. W. Ninham, O. I. Vinogradova, *Langmuir*, **1997**, *13*, p. 3024
- [45] J. W. G. Tyrrell, P. Attard, *Physical Review Letters*, **2001**, *87*, p. 176104
- [46] J. W. G. Tyrrell, P. Attard, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 160
- [47] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, *Langmuir*, **1987**, *3*, p. 607
- [48] M. J. Stevens, M. Mondello, G. S. Grest, S. T. Cui, H. D. Cochran, P. T. Cummings, *Journal of Chemical Physics*, **1997**, *106*, p. 7303
- [49] L. Zhang, R. Balasundaram, S. Gehrke, S. Jiang, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, *114*, p. 6869
- [50] P. A. Thompson, S. M. Troian, *Nature*, **1997**, *389*, p. 360
- [51] J.-L. Barrat, L. Bocquet, <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9812218>, **1998**, p. 1
- [52] E. Manias, G. Hadziioannou, G. Ten Brinke, *Langmuir*, **1996**, *12*, p. 4587
- [53] P. A. Thompson, M. O. Robbins, *Physical Review A*, **1990**, *41*, p. 6830
- [54] L. Bocquet, J.-L. Barrat, *Physical Review E*, **1994**, *49*, p. 3079
- [55] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, R. I. Tanner, *Journal of Chemical Physics*, **1998**, *110*, p. 2612
- [56] J.-L. Barrat, L. Bocquet, *Physical Review Letters*, **1999**, *82*, p. 4671
- [57] M. Sun, C. Ebner, *Physical Review Letters*, **1992**, *69*, p. 3491

***Chapitre 2 : La vélocimétrie laser en
champ proche (VLCP) appliquée aux
liquides simples***

2. La vélocimétrie laser en champ proche (VLCP) appliquée aux liquides simples.....	27
2.1 Techniques expérimentales, simulation numérique et méthode d'analyse	27
2.1.1 Principe de la VLCP et simulation numérique.....	27
2.1.1.1 Principe.....	27
2.1.1.2 Simulation numérique	28
Equations du profil de concentration	28
Résolution numérique	29
Exploitation préliminaire de la simulation (R.Pit [1]).....	30
2.1.2 Montage expérimental.....	34
2.1.2.1 Le faisceau de lecture	35
2.1.2.2 Le faisceau d'écriture	36
2.1.2.3 La cellule de mesure.....	36
2.1.2.4 Détection de la fluorescence	37
2.1.3 Description d'une expérience.....	38
2.1.3.1 Superposition des tâches lumineuses	38
2.1.3.2 Acquisition	39
2.1.4 Analyse en terme de longueur de glissement.....	41
2.1.4.1 Normalisation de l'intensité	41
2.1.4.2 Normalisation de l'échelle des temps.....	41
Cas non glissant.....	41
Cas glissant.....	42
2.2 Matériel	43
2.2.1 Liquides utilisés.....	43
2.2.1.1 L'hexadécane	43
2.2.1.2 Le squalane.....	45
2.2.2 Choix d'une Sonde fluorescente	46
2.2.3 Surface d'étude.....	48
2.3 Conditions optimales d'éclairement de la VLCP déduites par simulation numérique dans le cas du squalane.....	49
2.3.1 Modification de la forme de la remontée de fluorescence des courbes expérimentales.....	49
2.3.1.1 Effet de la puissance laser	50
2.3.1.2 Effet du temps de photolyse	54
2.3.1.3 Effet de la largeur des faisceaux.	56
2.4 Autres améliorations techniques	58
2.4.1 Elargissement de la taille du faisceau laser avec la puissance. Application au cas particulier du squalane	58
2.4.2 Intensité de fluorescence finale	60
2.5 Raffinement de la méthode d'analyse	64
2.6 Conclusion.....	64

2. La vélocimétrie laser en champ proche (VLCP) appliquée aux liquides simples

2.1 Techniques expérimentales, simulation numérique et méthode d'analyse

2.1.1 Principe de la VLCP et simulation numérique

2.1.1.1 Principe

La technique de vélocimétrie laser en champ proche permet de suivre la fluorescence de sondes moléculaires fluorescentes, utilisées comme marqueur d'écoulement du liquide auquel elles sont mélangées. L'excitation de la fluorescence est confinée sur une cinquantaine de nanomètres de la paroi solide par l'intermédiaire d'une onde évanescente, ce qui permet une mesure locale de la vitesse. Pour repérer la vitesse des sondes au voisinage de la paroi solide, on imprime un motif à l'aide d'un faisceau laser intense à l'intérieur de la zone étudiée (Figure 1). C'est son évolution au cours du temps qui va nous permettre de déterminer s'il y a ou non glissement à la paroi. Les sondes sont photolysées un bref instant (une centaine de ms) et l'on suit en temps réel, la remontée du signal de fluorescence sur la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. En effet sous l'effet combiné de la diffusion et de la convection, des sondes non photolysées pénètrent dans le volume éclairé, ce qui permet au signal de fluorescence de remonter à sa valeur initiale avant photolyse.

Faisceau laser
intense : photolyse

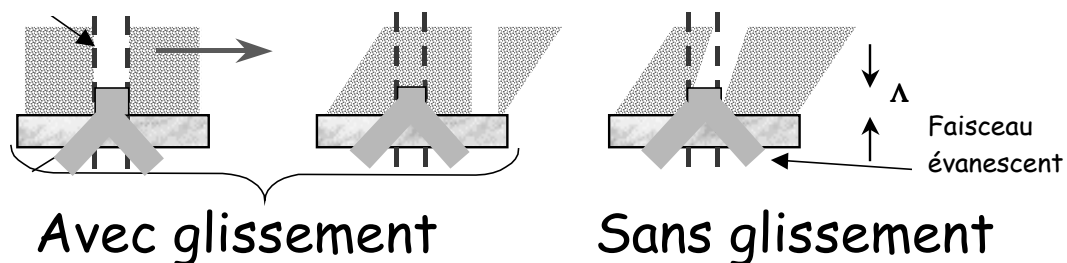


Figure 1 : schématisation de la mesure de la fluorescence dans la VLCP.

Pour les liquides simples, l'utilisation de la VLCP est compliquée par la diffusion importante des marqueurs fluorescents dans le liquide étudié. Puisque l'intensité de l'onde évanescente décroît exponentiellement depuis la paroi avec une profondeur de pénétration Λ de l'ordre de 50 nm, le profil d'intensité de fluorescence décroît de la même manière. Le temps nécessaire à une sonde fluorescente pour parcourir la distance Λ (longueur de pénétration de l'onde évanescente) uniquement par diffusion, est de l'ordre de 50 μ s. Avec des temps caractéristiques supérieurs à la milliseconde, le profil de concentration en sonde selon z apparaît alors homogène. Dans le cas des liquides simples, la diffusion a pour effet de mélanger rapidement les lignes de flux sur une distance Δz de l'ordre du μ m. On n'aura donc accès qu'à la vitesse moyenne des sondes sur Δz . On comprend aisément que la cinétique de remontée de fluorescence après photolyse est directement liée au cisaillement, au glissement et à la diffusion. Pour déterminer s'il existe un glissement à la paroi, il faut alors s'assurer que l'on prend correctement en compte tous les paramètres de l'expérience. La simulation numérique va nous permettre de mieux comprendre leur influence respective.

2.1.1.2 Simulation numérique

Afin de déterminer la faisabilité de l'étude, R.Pit et H.Hervet ont écrit un code pour simuler l'expérience. Le principe consiste à résoudre les équations de convection diffusion pour un profil initial de concentration en sondes.

Cette simulation a permis de comprendre comment traiter les données et déterminer les conditions optimales d'éclairement pour chacun des liquides étudiés.

Equations du profil de concentration

Nous supposons par la suite :

1. que la cinétique de photolyse est proportionnelle à l'intensité du faisceau laser,
2. que l'intensité de fluorescence est proportionnelle d'une part à la concentration en sondes contenues dans l'échantillon et à l'intensité d'excitation d'autre part.

Le cisaillement se fait suivant la direction y.

Le faisceau de lecture est gaussien et son intensité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I(x, y, z) = I_0 * e^{-z/\Lambda} * e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} * e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}}$$

Avec σ_x la largeur du faisceau laser selon x, σ_y la largeur du faisceau selon y et Λ la profondeur de pénétration de l'onde évanescente.

De la même façon, on peut écrire l'intensité du faisceau de photolyse :

$$I(x, y, z) = I_1 * e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} * e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}}$$

L'intensité de fluorescence s'écrit alors :

$$I(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dx * e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy * e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \int_0^{+\infty} dz * e^{-z/\Lambda} * c(x, y, z, t)$$

Pour calculer la concentration en sondes $c(x,y,z,t)$, il faut réaliser un bilan de matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + c \cdot \text{div}(\vec{v}) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c = R + D\Delta c$$

soit pour un liquide incompressible ($\text{div}(\vec{v})=0$) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c - D\Delta c = R$$

R le rendement de photolyse.

$$R = -k_{PH}^0 \cdot P(x,y,z,t) \cdot c(x,y,z,t) = -k_{PH}(x,y,z,t) \cdot c(x,y,z,t)$$

où k_{PH}^0 est la constante de photoblanchiment, et $P(x,y,z,t)$ la puissance du laser de photolyse.

La photolyse ayant lieu pendant un temps très court, il est nécessaire d'introduire la fonction porte $\Pi(0, t_{PH})$ pour limiter l'échelle temporelle. Cette fonction vaut 1 entre 0 et t_{PH} et est nulle ailleurs. Alors on écrit simplement pour un faisceau gaussien :

$$k_{PH}(y, t) = k_{PH}^0 \cdot P_0 \cdot e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}} \cdot \Pi(0, t_{PH})$$

Pour simplifier le problème, nous pouvons considérer que la diffusion est négligeable dans les directions x et y ce qui nous ramène à un problème à deux dimensions car le cisaillement est de type couette plan et la vitesse v_y ne dépend que de z. $v_y = (z + b) \cdot \dot{\gamma}$. Cette approximation se justifie si l'on compare les longueurs caractéristiques de l'expérience suivant les trois axes. Suivant x et y les longueurs caractéristiques sont σ_x et σ_y , de l'ordre de 30 μm , suivant z c'est $\Lambda \sim 50 \text{ nm}$.

Toutefois, comme nous le verrons par la suite le temps caractéristique de l'expérience est $\tau_c = \frac{2\sigma_y}{\bar{v}\Lambda}$, ce qui donne une longueur de diffusion latérale

$$\langle \Delta x \rangle \cong \langle \Delta y \rangle = \left(2D \frac{2\sigma_y}{\bar{v}\Lambda} \right)^{1/2} = \left(\frac{4D\sigma_y}{\bar{v}\Lambda} \right)^{1/2} \cong 10 \text{ } \mu\text{m} \text{ dans le cas le plus défavorable.}$$

$$\frac{\partial c(y, z, t)}{\partial t} + (z + b) \cdot \dot{\gamma} \cdot \frac{\partial c(y, z, t)}{\partial y} + k_{PH}^0 \cdot e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \cdot \Pi(0, t_{PH}) \cdot c(y, z, t) - D \cdot \frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial z^2} = 0$$

Pour pouvoir aisément comparer les courbes à différents taux de cisaillement, il est préférable de se placer en régime permanent ($c(x, y, z, t)$ indépendant de t).

On est ainsi amené à résoudre numériquement l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$(z + b) \cdot \dot{\gamma} \cdot \frac{\partial c(y, z, t)}{\partial y} = -k_{PH}^0 \cdot e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \cdot c(y, z, t) + D \cdot \frac{\partial^2 c(y, z, t)}{\partial x^2}$$

Résolution numérique

Nous avons utilisé une méthode de différences finies explicites en prenant un maillage de pas δy et δz dans le plan (O, y, z). La hauteur totale de la cellule de calcul est h_0 et sa largeur est L_0 .

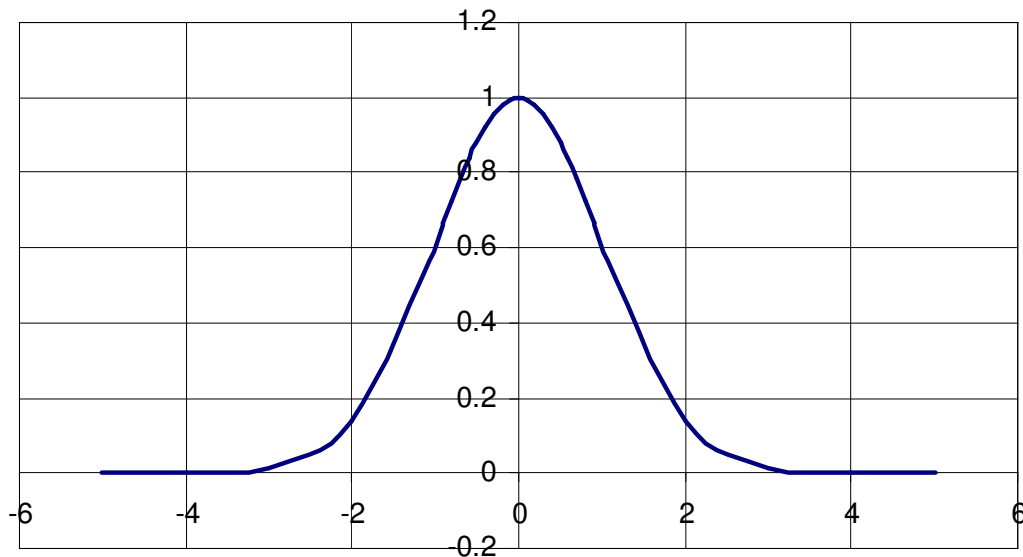


Figure 2 : modélisation du volume étudié et découpage de la cellule de calcul par éléments finis.

Quelques critères sont à prendre en considération pour valider pleinement la simulation.

Pendant le temps δt , la particule ne doit pas parcourir une distance plus grande que δy ou δz , que ce soit par convection ou par diffusion.

δx est choisi égal à $\sigma_y/2$. Pendant tout le temps de la simulation T_s , une particule ne doit pas sortir du volume de calcul. On a alors $h_0^2 = 2DT_s$. Pour δz le choix qui nous a semblé le plus judicieux est $\delta z = h_0/10$. En fait la dimension de δz définit le pas de temps puisque nous avons utilisé la méthode de résolution explicite qui implique

$$\Delta t \leq \frac{\delta z^2}{2D}$$

Pour la largeur du volume de calcul il faut que pour un point m , le point $m+1$ ait la même concentration. Après quelques essais, on a choisi $L_0 = 9.5 \sigma_y$, compromis entre le temps de calcul et la correction apportée à la dynamique.

y_0 est pris égal à $4 \sigma_y$.

Ces critères respectés, calculons les différents termes pour un nœud i,j du volume de calcul et un temps k .

$$\frac{\partial c(y, z, t)}{\partial t} \Big|_{i,j} = \frac{C_{ij}^{k+1} - C_{ij}^k}{\delta t} + o(dt) \text{ où } k, k+1 \text{ est le pas de temps.}$$

$$\frac{\partial c(y, z, k)}{\partial y} \Big|_{i,j} = \frac{C_{i+1,j}^k - C_{i-1,j}^k}{2dy}$$

En général on prendra la dérivée centrée, mais s'il y avait un problème dans le calcul des conditions aux limites (par exemple une discontinuité), on utilisera alors, la dérivée à gauche ou à droite.

Pour $\frac{\partial^2 c(y, z, k)}{\partial z^2}$ le calcul se fait à partir des dérivées à droite et à gauche.

$$\frac{\partial^2 c(y, z, k)}{\partial z^2} \Big|_{i,j} = \frac{\frac{C_{j+1,i}^k - C_{j,i}^k}{dz} - \frac{C_{j,i}^{k+1} - C_{j-1,i}^k}{dz}}{dz} = \frac{C_{j+1,i}^k - 2C_{j,i}^k + C_{j-1,i}^k}{dz^2}$$

L'équation en différences finies s'écrit finalement :

$$C_{i,j}^k = \left(1 - \frac{2Ddt}{dz^2} - K_{i,j,k} dt\right) * C_{i,j} - \frac{v}{2dy} * (C_{i+1,j}^k - C_{i-1,j}^k) + \frac{Ddt}{dz^2} * (C_{i,j+1}^k - C_{i,j-1}^k)$$

Pendant la phase de photolyse, on a pour le faisceau d'écriture :

$$K_{i,j,k} = K_0 \exp\left(-\frac{(idy - y_0)^2}{2\sigma_y^2}\right) * I_{i,j} \text{ entre } t=0 \text{ et } t_{\text{bleach}}$$

Exploitation préliminaire de la simulation (R.Pit [1])

L'information sur la dynamique (convection, diffusion et glissement) des sondes au voisinage de la surface solide se manifeste à la fois dans la décroissance de l'intensité de fluorescence au cours de la photolyse et dans la remontée de fluorescence après la photolyse. Malheureusement dans notre expérience, nous n'avons accès qu'à la remontée

de fluorescence car nous n'enregistrons pas le signal pendant la photolyse pour ne pas saturer le PM. Il convient alors de minimiser la part de la photolyse dans la dynamique, ce que l'on fait en imposant un état stationnaire pendant l'étape de photolyse.

Sur la Figure 3, les courbes de remontée de fluorescence simulées obtenues dans divers liquides peuvent être décrites par un temps caractéristique de remontée de fluorescence τ_c . Soit I_{max} l'intensité de référence et I_{min} la valeur de l'intensité au début de la remontée de fluorescence. Si l'on ajuste une droite tangente de pente B au démarrage de la remontée de fluorescence, τ_c s'écrit :

$$\tau_c = \frac{I_{max} - I_{min}}{B}$$

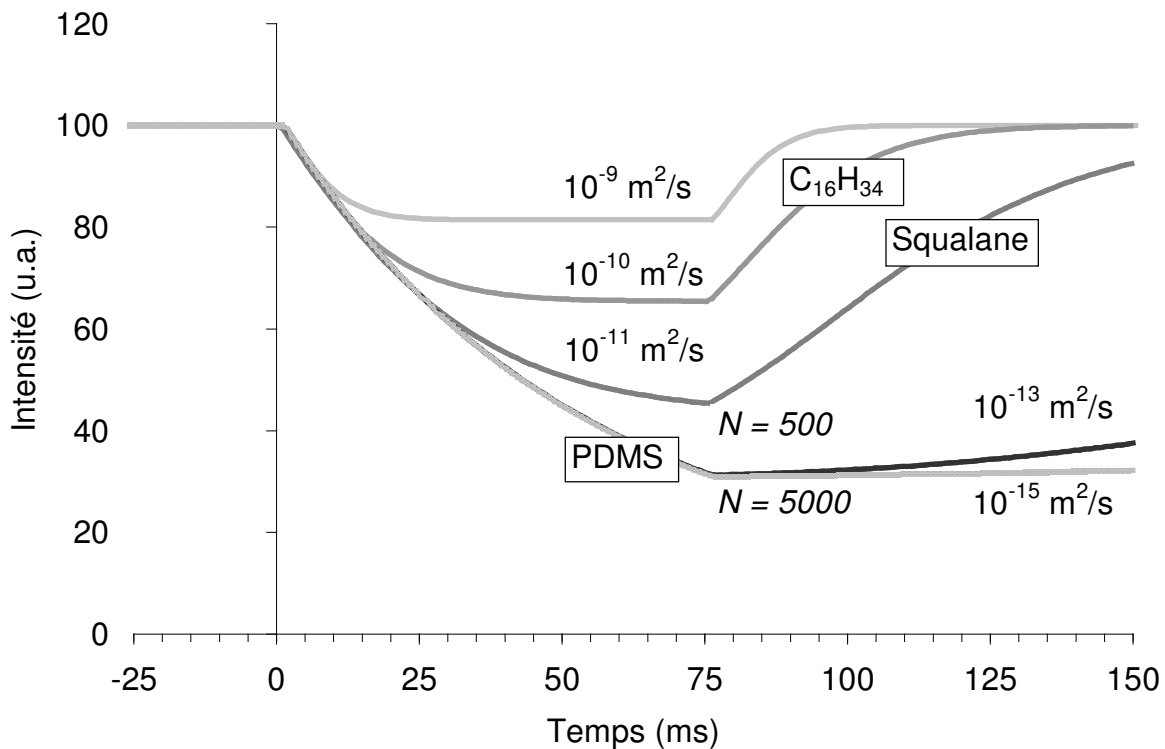


Figure 3 : évolution de la cinétique de remontée de fluorescence pour différents liquides avec un temps de photoblanchiment unique de 75 ms pour un cisaillement de 2000 s⁻¹.

Moins le liquide est visqueux, plus la remontée de fluorescence est rapide. Ainsi pour l'hexadécane, le temps de remontée de fluorescence ici à 2000 s⁻¹ est de l'ordre de quelques dizaines de ms.*

Regardons au niveau de la zone d'étude, la déformation sous cisaillement, du profil de concentration en sonde pour un liquide simple à diffusion rapide et pour un polymère à diffusion lente (Figure 4), dans l'hypothèse où il n'y a pas de glissement à la paroi*.

* Dans cet exemple la condition de l'état stationnaire n'est pas forcément réalisée pour tous les liquides, notamment ceux à faibles coefficients de diffusion.

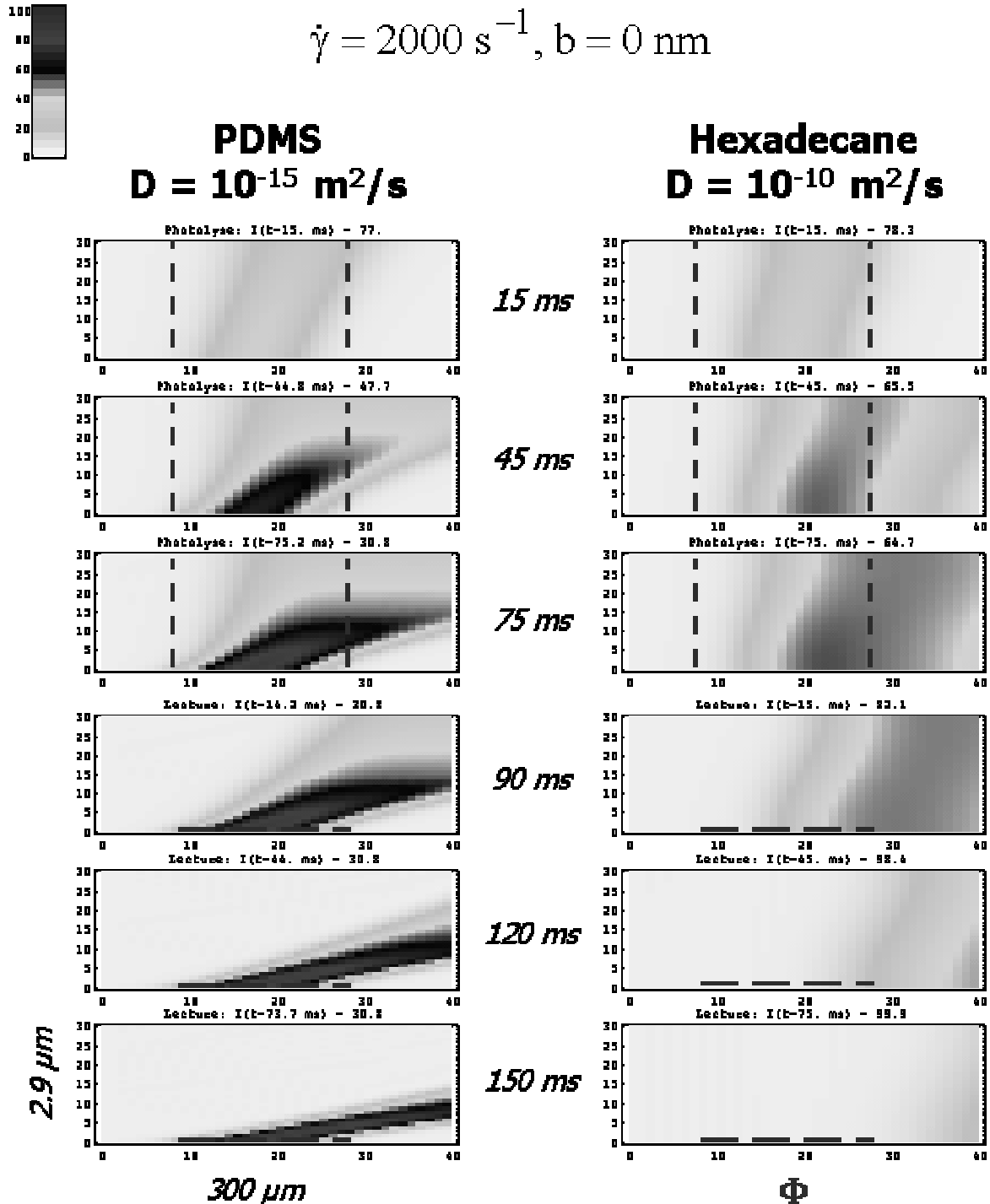


Figure 4 : Visualisation par simulation de la concentration en sondes ($\dot{\gamma} = 2000 \text{ s}^{-1}$, $k = 25 \text{ s}^{-1}$, $b = 0$). Les zones plus sombres correspondent à de fortes concentrations en sondes photoblanchies (afin de visualiser la zone d'écriture, l'échelle de gris sur la première image est en valeur relative). L'écoulement se fait de gauche à droite. La cellule d'étude a une longueur de $300 \mu\text{m}$ (40 cellules) et une hauteur de $2.9 \mu\text{m}$ (30 cellules). En lignes pointillés sont délimités la zone d'écriture (centrée sur $n_x = 18$) et la zone de lecture (limitée à $n_x = 1$). Les trois premiers clichés correspondent au photoblanchiment à $t = 0, 30$ et 75 ms , alors que les trois derniers correspondent à la lecture à $t = 15, 45$ et 75 ms . A gauche : fluide très visqueux ($D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) à diffusion très lente. Le profil de concentration en sondes photolysées se déforme sous l'effet du cisaillement essentiellement de manière linéaire. A droite : fluide peu visqueux ($D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La photolyse est beaucoup moins efficace. Le profil de concentration en sondes photolysées est déformée dans toutes les directions par la diffusion.

Les trois premières cellules de calculs représentent la photolyse des sondes moléculaires (75 ms) et les trois dernières l'enregistrement de la remontée de fluorescence. Pour le polymère (un PDMS ; $N=5000$, $D=10^{-15} \text{ s}^{-1}$), au cours de la photolyse, la concentration en sondes photolysées augmente rapidement au cours du temps. Après photolyse, sous l'effet du cisaillement, le profil de concentration en sondes photolysées est déformé essentiellement de manière linéaire. Au bout de 150 ms, une forte concentration en sondes photolysées est encore présente dans la zone éclairée localisée au voisinage de la paroi. Pour le liquide simple (hexadécane $D=10^{-10} \text{ s}^{-1}$), la photolyse est beaucoup moins efficace que pour le PDMS. La concentration en sondes photolysées augmente avec le temps mais on atteint rapidement un état stationnaire. La convection latérale des sondes est compliquée par une forte diffusion verticale. En effet, une sonde moléculaire se déplaçant à basse vitesse, sur une ligne de flux au voisinage de la paroi, est capable de sauter sur une ligne de flux à vitesse plus rapide et de revenir sur sa ligne de flux initiale, uniquement sous l'effet de la diffusion (et vice versa). La conséquence est une accélération de l'évacuation des sondes moléculaires de la zone éclairée. Au bout de 150 ms, il ne reste plus aucune sonde photolysée à l'intérieur de la zone étudiée.

Le projet consistant à détecter du glissement à la paroi, une des études préliminaires a été de vérifier si la résolution temporelle permettait de mettre en évidence des longueurs de glissement non nulles. (Figure 5)

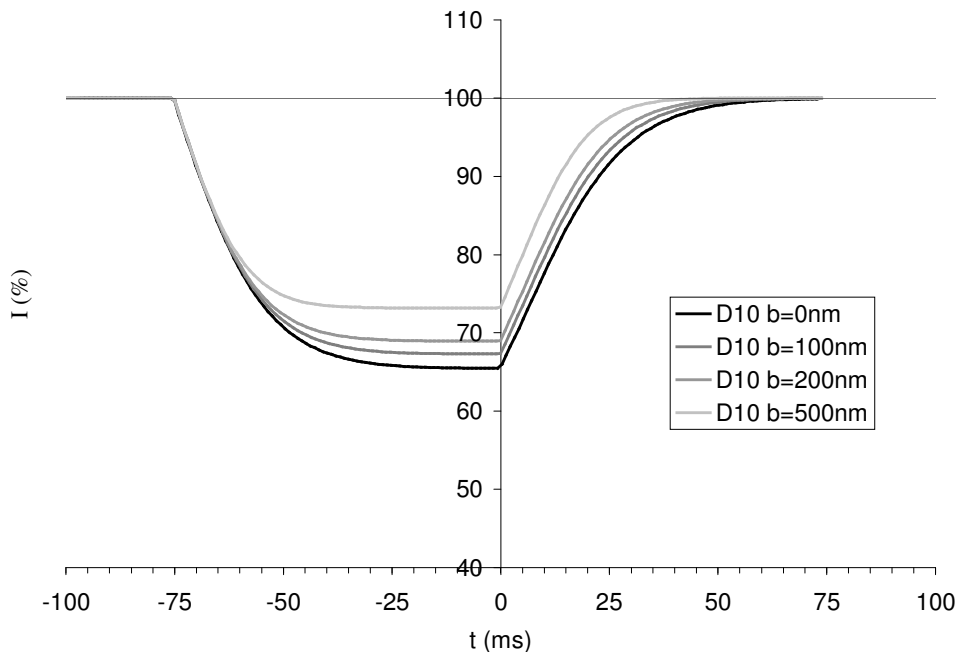


Figure 5 : simulation de l'influence du glissement pour un taux de cisaillement de 2000 s^{-1} avec $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Pour un taux de cisaillement de 2000 s^{-1} dans l'hexadécane en l'absence de glissement, $\tau_c = 24 \text{ ms}$. Une longueur de glissement de 400 nm réduit τ_c à 18 ms. Par contre une longueur de glissement de 100 nm réduira seulement τ_c à 22 ms. C'est encore détectable si l'on considère que la résolution temporelle de l'expérience est de 1 ms mais pour des taux de cisaillement plus élevés, il devient plus difficile de mettre en évidence des glissements faibles surtout si l'on rajoute aux courbes simulées une composante bruitée.

Sur la Figure 6, les remontées de fluorescence de deux liquides de coefficient de diffusion respectifs $D=10^{-10} \text{ s}^{-1}$ et $D = 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ sont comparées. On remarque que la résolution est meilleure lorsque la diffusion est plus lente. Ceci va nous conduire à rechercher les conditions expérimentales à utiliser dans le squalane, le second liquide de cette étude, moins visqueux que l'hexadécane.

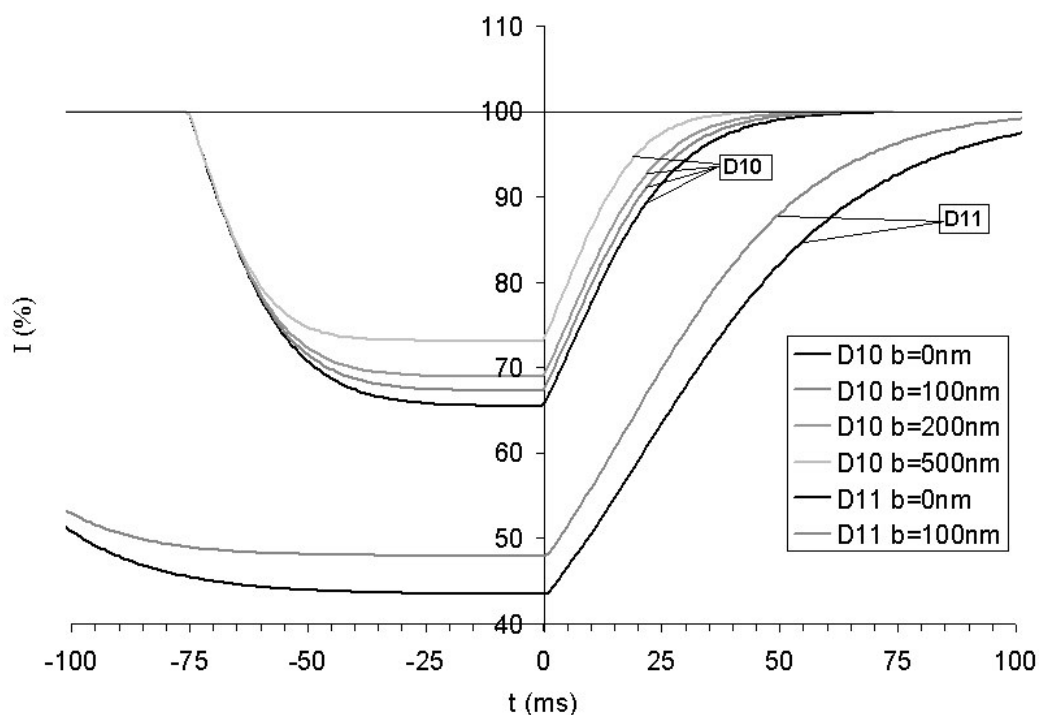


Figure 6 : Comparaison de l'influence du glissement à $\gamma=2000 \text{ s}^{-1}$ pour deux liquides simples avec D10($D=10^{-10} \text{ s}^{-1}$) et D11($D=10^{-11} \text{ s}^{-1}$).

2.1.2 Montage expérimental

Dans ce paragraphe, nous nous contenterons de décrire les principaux éléments du montage expérimental. Le lecteur pourra se référer à la thèse de R.Pit [1] pour de plus amples détails notamment en ce qui concerne les réglages de planéité et de parallaxe de la cellule de mesure. Le schéma général du montage expérimental est présenté Figure 7.

La fluorescence des marqueurs est excitée à l'aide de la raie $\lambda=457.5 \text{ nm}$ d'un laser argon. Le faisceau initial est séparé en deux à l'entrée du montage expérimental, par une lame séparatrice en silice formant un angle de 45° avec la direction du faisceau laser. Le faisceau transmis par la lame représente environ 90 à 99 % de l'intensité incidente. Il sert à photolyser les sondes fluorescentes et sera appelé à ce titre faisceau d'écriture. Le faisceau réfléchi par la lame (1 à 10% du faisceau initial) sert à détecter la fluorescence et sera dénommé faisceau de lecture. Une lame demi-onde située en amont permet de moduler l'intensité respective des deux faisceaux.

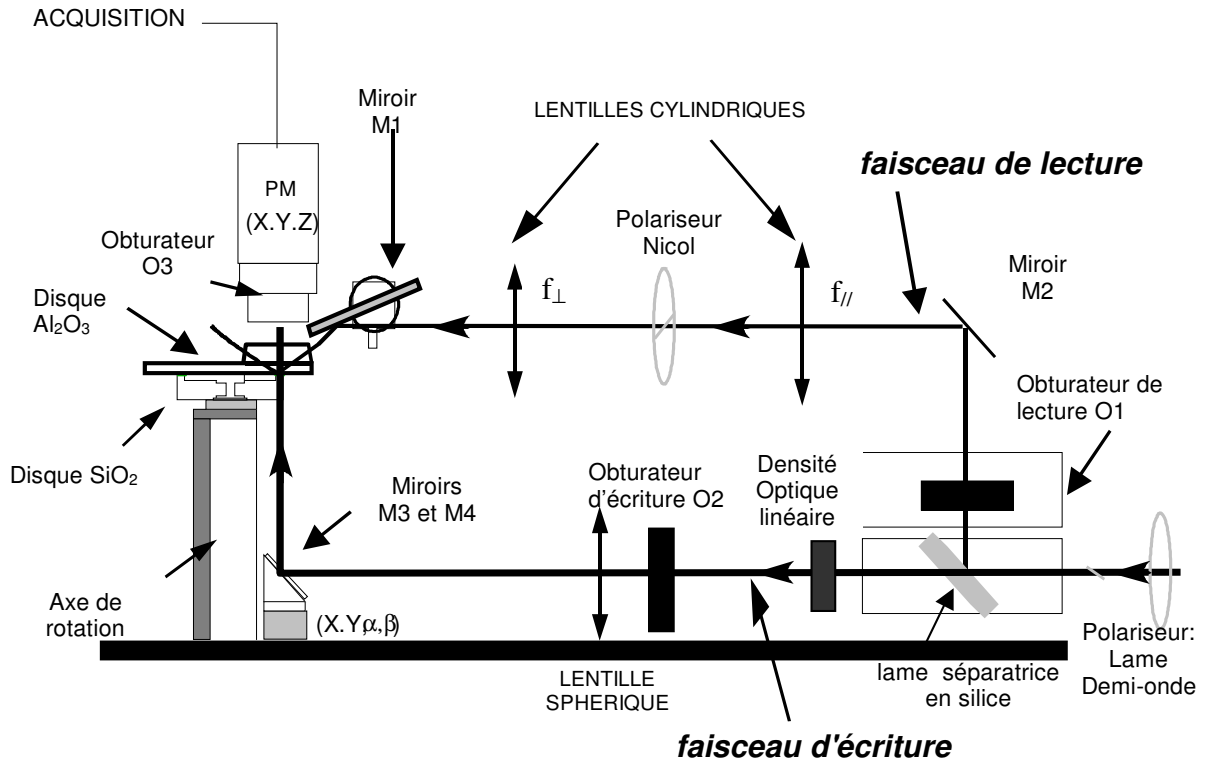


Figure 7 : schéma général du montage expérimental

2.1.2.1 Le faisceau de lecture

Il est focalisé par deux lentilles cylindriques. Dans la direction de l'écoulement (y) (Figure 8) la distance focale de la lentille est de 30 cm et dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (x) la distance focale de la lentille est plus courte ; 7 cm. Ce faisceau est d'abord réfléchi par un miroir de renvoi qui permet d'ajuster sa position en x et en y , puis réfracté sur la face d'un prisme posé sur un disque en saphir monocristallin auquel il est couplé optiquement par un film de diodométhane. C'est à la surface inférieure de ce disque en saphir que va s'effectuer la mesure de la vitesse du liquide étudié.

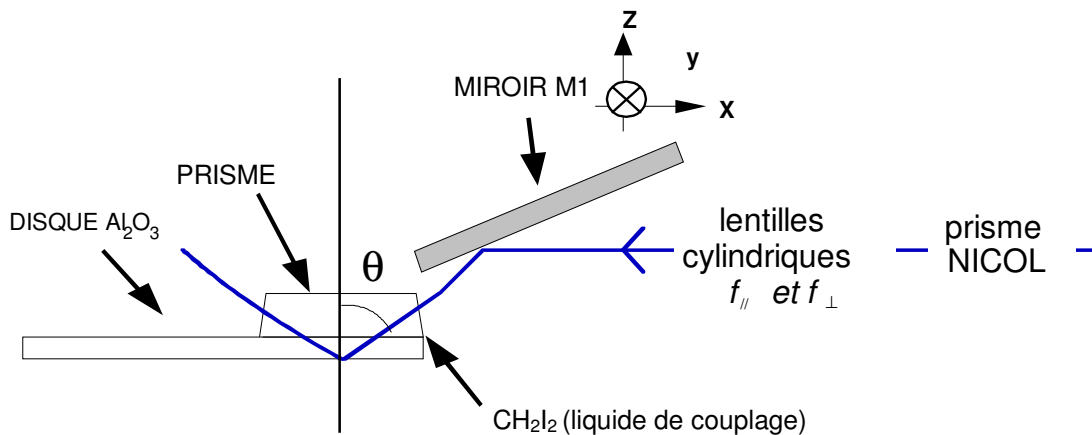


Figure 8 : Trajet optique du faisceau évanescent (lecture).

Le prisme (SF4) de très haut indice ($n=1.776$) permet le raccord optique du faisceau de lecture avec le disque de saphir, de façon à ce que l'angle d'incidence à l'interface saphir/liquide soit supérieur à l'angle critique de réflexion totale*. Ainsi, une onde évanescente pénètre sur une centaine de nm à l'intérieur du fluide. Dans le cas du saphir qui est biréfringent, la réfraction d'un faisceau non polarisé dans le solide projette deux taches évanescentes. Il est alors nécessaire, pour éteindre l'une d'entre elles, de rajouter un prisme Nicol qui polarise verticalement le faisceau de lecture. Le contact optique entre le prisme et le disque de saphir est assuré par du diodométhane (CH_2I_2) qui a un indice ($n=1.76$) voisin de celui du saphir ($n=1.7785$). La tache lumineuse à l'interface disque de saphir/liquide est une ellipse dont le grand axe mesure entre 60 et 80 μm dans la direction de l'écoulement et le petit axe environ 50 μm dans la direction perpendiculaire†.

2.1.2.2 Le faisceau d'écriture

Il est focalisé par une lentille sphérique de distance focale 30 cm, puis réfléchi par deux miroirs collés perpendiculairement par une arrête commune, et inclinés de façon à renvoyer le faisceau verticalement. (Figure 7) Ce faisceau de forte intensité traverse la cellule de mesure de bas en haut et éclaire la veine fluide sur toute sa hauteur. Il coupe la surface d'étude selon un cercle dont le diamètre final est choisi identique à celui du faisceau de lecture dans la direction de l'écoulement (y).

2.1.2.3 La cellule de mesure

Le liquide étudié est cisailé dans une cellule de type Couette plan constituée de deux disques coaxiaux (l'un fixe, l'autre mobile) et distants de $190 \pm 3\mu\text{m}$ (Figure 9). Le disque inférieur en silice, est mis en rotation autour d'un axe permettant d'atteindre des taux de cisaillement de 100 à 10000 Hz. La partie externe de ce disque est surélevée sur une largeur de 5 mm qu'on appelle la bande de cisaillement. Le liquide étudié est donc confiné par capillarité entre les deux disques uniquement sur cette bande de rayon moyen 31.5 mm, ce qui permet de s'affranchir mieux définir le taux de cisaillement dans le volume étudié. On peut ainsi considérer que les taux de cisaillement appliqués sont constants sur toute la largeur de la bande de cisaillement à 10% près. L'entrefer entre les deux disques est réglé par interférométrie optique. L'erreur sur l'épaisseur de l'entrefer est inférieure à $3\mu\text{m}$ ce qui conduit à une incertitude relative sur les taux de cisaillement de l'ordre de 6 %.

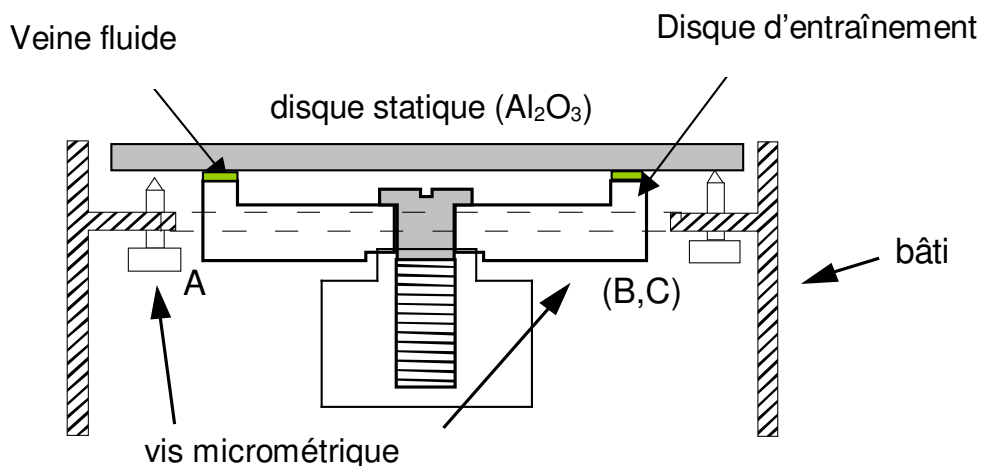


Figure 9 : la cellule de mesure

* L'encombrement géométrique ne permet pas de reculer ou de descendre le miroir de renvoi, il butterait contre la lentille sphérique f_{\perp} .

† Pour un angle d'incidence de 70° sur le disque de saphir, le petit axe de l'ellipse devrait mesurer 40 μm d'après le rapport entre les deux focales des lentilles f_{\perp} et $f_{//}$, nous ne connaissons pas la cause de cet élargissement.

Le disque supérieur, en saphir, est fixe et c'est à sa surface que l'on étudie le glissement de liquides. Le faisceau de lecture arrive à l'interface solide-liquide en réflexion totale. L'onde évanescente qui se propage à l'intérieur de la veine fluide est caractérisée par une profondeur de pénétration Λ .

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi \sqrt{n_s^2 \sin^2(\theta_i) - n_l^2}}$$

n_s étant l'indice du solide, n_l celui du liquide, λ est la longueur d'onde du faisceau laser et θ_i l'angle d'incidence du faisceau à l'interface solide-liquide. Ce disque a été choisi en saphir car son haut indice permet de minimiser la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. Pour les 2 liquides étudiés (le squalane et l'hexadécane), avec un angle d'incidence de 70° environ, la longueur de pénétration est d'environ une cinquantaine de nm.

2.1.2.4 Détection de la fluorescence

L'intensité de fluorescence est recueillie à l'aide d'un photomultiplicateur (PM) (Hamamatsu R1104) utilisé en mode courant. La tension de sortie du PM est amplifiée (Keithley 427) par un amplificateur courant tension et enregistrée grâce à une carte d'acquisition analogique (Labmaster). Des obturateurs électromécaniques situés devant le PM et sur le trajet des faisceaux de lecture et d'écriture sont pilotés électroniquement. Ils permettent de synchroniser les différentes étapes de l'acquisition. Deux moteurs pas à pas permettent de déplacer le PM en x et en y au-dessus des taches de lecture et d'écriture et servent au réglage des taches de lecture et d'écriture.

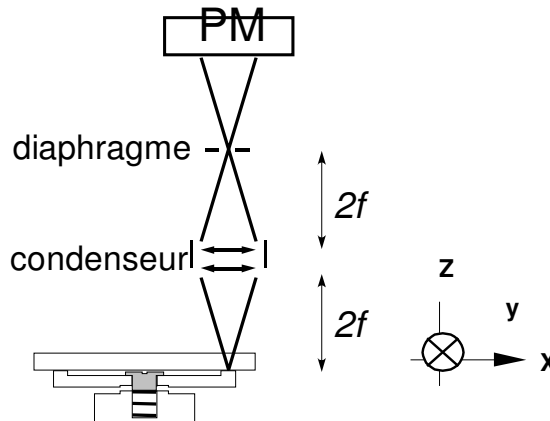


Figure 10 : focalisation de l'intensité de fluorescence.

En pratique, il est nécessaire de faire l'image de la tache fluorescente sur le PM, de façon à collecter de manière efficace et à filtrer spatialement l'intensité lumineuse (Figure 10). Pour cela on utilise un condenseur d'ouverture numérique égale à $\frac{1}{2}$ (diamètre 15 mm, focale 15 mm) et on place un diaphragme de $100 \mu\text{m}$ de rayon dans le plan focal image. Le grandissement des taches est de 1. Un filtre passe bande permet de bloquer la lumière bleue provenant du faisceau laser pour ne garder que la fluorescence des sondes moléculaires. Il faut noter cependant que ce filtre peut laisser passer une fraction très faible du faisceau bleu (Figure 11). Ce n'est pas gênant lorsque l'on regarde la fluorescence de la tâche de lecture car la lumière bleue provient essentiellement de réflexions parasites émises dans toutes les directions. Lorsque l'on regarde la fluorescence provenant de la tâche d'écriture, la lumière bleue traverse verticalement l'optique et n'est pas filtrée spatialement. Il est possible de mettre au-dessus du diaphragme des densités neutres (wratten Kodak) amovibles pour filtrer le faisceau. Nous avons préféré diminuer la tension d'entrée du photomultiplicateur de 1.3 kV à 0.4 kV. Cela permet de mesurer une intensité sans saturer la photocathode du PM. Cette méthode a l'avantage de ne déplacer ni les faisceaux ni le PM.

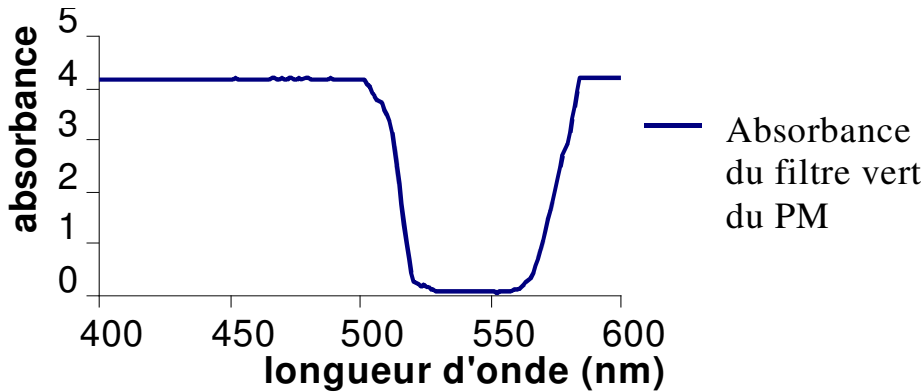


Figure 11 : absorbance du filtre interférentiel.

2.1.3 Description d'une expérience

2.1.3.1 Superposition des tâches lumineuses

La première étape est la définition de l'altitude z_0 avec laquelle on mesurera la fluorescence. Le Photomultiplicateur (PM) est amené au-dessus de la tache de lecture grâce aux moteurs pas à pas. Le signal recueilli étant une convolution de la forme gaussienne du faisceau et du plus petit diaphragme contenu dans le PM, il est possible de déterminer la hauteur optimale de focalisation du faisceau. En effectuant plusieurs balayages en x ou en y à différentes altitudes z, on mesure le diamètre de la gaussienne et on se place à l'altitude z_0 où ce diamètre est le plus petit.

La deuxième étape consiste à superposer précisément les taches de lecture et d'écriture. La tache d'écriture servira de référence. On enregistre l'intensité recueillie en x puis en y, pour se positionner en son maximum. On note cet emplacement (x_0, y_0) que l'on prend pour origine de position du photomultiplicateur. En modifiant l'inclinaison du miroir de renvoi situé sur le faisceau de lecture, on déplace la tache évanescence. On la positionne grossièrement pour obtenir le maximum d'intensité. Un balayage en x et en y permet de noter sa position (x_1, y_1) . Par une suite d'ajustements successifs et de balayages de contrôle, les taches de lecture, d'écriture et le photomultiplicateur sont superposés avec une incertitude d'environ $3\mu\text{m}$ soit au plus 10% du rayon des faisceaux dans le sens de l'écoulement (Figure 12). Cette opération est cruciale pour l'expérience car un décalage des deux taches ; écriture et lecture, provoque d'importants changements sur le temps de remontée de fluorescence.

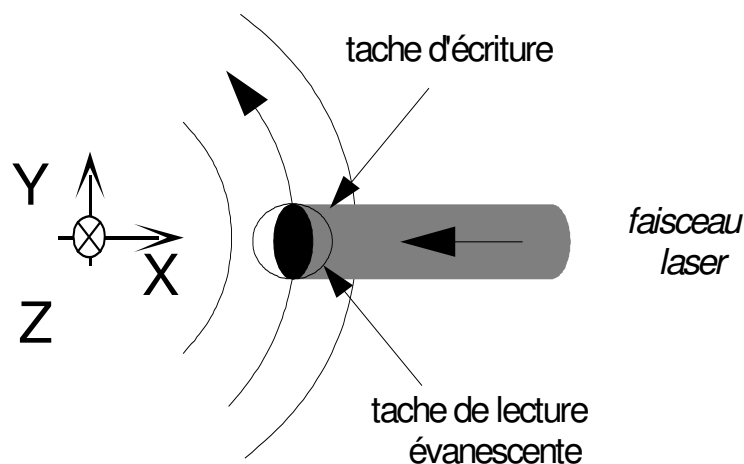


Figure 12 : Réglage des taches de lecture et d'écriture.

2.1.3.2 Acquisition

Le moteur de cisaillement est lancé et l'acquisition démarre après quelques secondes lorsque la vitesse atteint un régime stationnaire. Pour s'affranchir d'un éventuel bruit de fond parasite lié à la phosphorescence du prisme et du liquide de contact, on acquiert systématiquement l'intensité de fluorescence une deuxième fois, en fermant l'obturateur de lecture. La courbe d'intensité résultante est ensuite soustraite à la première. (Figure 13)

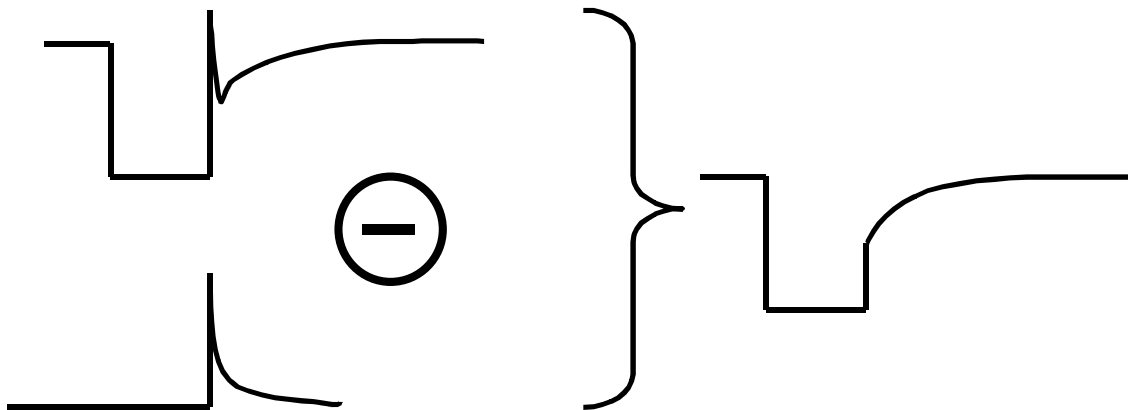


Figure 13 : Acquisition de l'intensité de fluorescence. Soustraction du bruit de fond résiduel.

L'expérience se décompose en trois étapes.

Au début de l'expérience, la rotation du disque est lancée.

- Etape 1 : les obturateurs du photomultiplicateur O3 et du faisceau évanescent O1 sont ouverts (Figure 7). L'intensité de fluorescence de référence est enregistrée pendant quelques millisecondes.
- Etape 2: l'obturateur O3 se ferme pendant que celui du faisceau d'écriture, O2 s'ouvre. Les sondes fluorescentes contenues dans la zone éclairée sont photolysées pendant un temps t_b . C'est la phase d'écriture.
- Etape 3 : l'obturateur de O3 s'ouvre simultanément avec la fermeture de O2. Au fur et à mesure que de nouvelles sondes non photolysées pénètrent dans l'échantillon, l'intensité de fluorescence remonte jusqu'à sa valeur de référence. C'est ce signal que l'on enregistre pendant un temps t_l . C'est la phase de relecture. (Figure 14)

A la fin de l'expérience tous les obturateurs sont fermés.

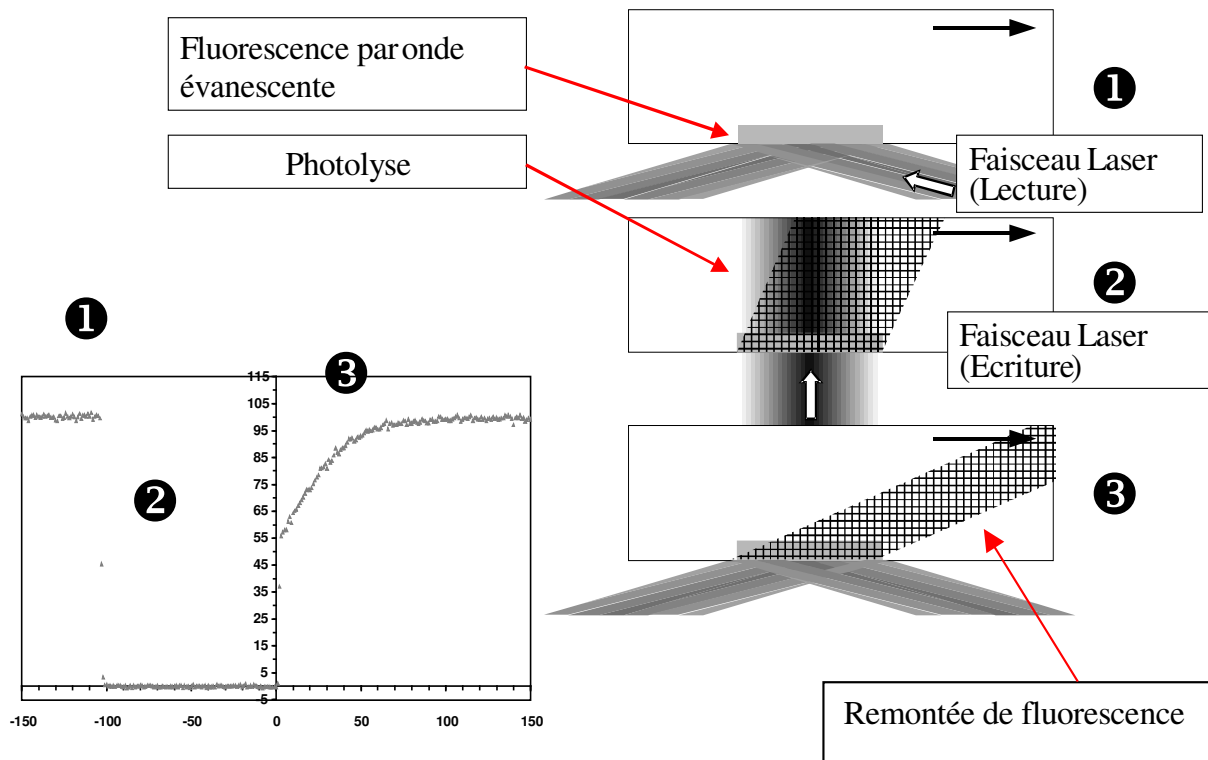


Figure 14 : Etapes du processus de recouvrement de fluorescence après photolyse et intensité totale de fluorescence correspondante.

Pour chaque taux de cisaillement appliqué, on enregistre la courbe de remontée de fluorescence. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, l'acquisition est renouvelée de 500 à 5000 fois suivant l'intensité du signal de départ et le temps sur lequel le processus a lieu. En effet, au fur et à mesure des acquisitions, l'intensité de fluorescence diminue car il y a moins de sondes non photolysées dans l'échantillon. De plus, plus les vitesses de cisaillement sont élevées, plus les temps d'acquisition sont petits et l'intensité de fluorescence pour chaque point est moyennée sur des temps plus courts. En effet la constante de temps pour l'intégration de l'ampli courant-tension est ajustée pour minimiser le bruit. Celle-ci est choisie de l'ordre de l'intervalle de temps entre deux points. Pour des constantes de temps petites, le bruit instantané est alors plus important. On commencera alors par les acquisitions des courbes à taux de cisaillement élevés quand l'intensité de fluorescence est forte et l'on terminera par les courbes à bas taux de cisaillement, où l'intensité totale de fluorescence est plus faible mais mesurée sur des intervalles de temps plus longs.

L'acquisition est réalisée une fois dans le sens + de la rotation, et une fois dans le sens -. Si l'expérience est bien réglée, les 2 courbes doivent être superposées. On peut ainsi vérifier que les taches de lecture et d'écriture ne sont pas décalées, au moins dans le sens de l'écoulement. L'addition des 2 acquisitions permet encore de lisser les courbes et de gagner en rapport signal sur bruit.

2.1.4 Analyse en terme de longueur de glissement

2.1.4.1 Normalisation de l'intensité

Pour comparer les courbes à différents taux de cisaillement d'une même série, on commence par normer l'intensité de référence à 100. Cette opération est nécessaire car au fur et à mesure des acquisitions, l'intensité du signal mesuré diminue. En effet une partie des sondes contenues dans l'échantillon est irrémédiablement photolysée et ne participe plus à la fluorescence. A chaque taux de cisaillement, le temps de photolyse a été adapté pour que la concentration en sondes fluorescentes soit stationnaire en fin de photolyse. On peut alors définir l'origine des intensités comme étant la valeur de l'intensité au moment où le photoblanchiment s'arrête.

$$I^*(t) = \frac{I(t) - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} * 100$$

Ce procédé a toutefois l'inconvénient de dilater la barre d'erreur sur les données. Plus le taux de photolyse est faible et plus la dilatation de l'échelle des intensités sera importante. Pour des intensités de départ comparables et pour une puissance laser donnée, la dilatation de l'échelle des intensités sera plus importante à haute vitesse qu'à basse vitesse. En effet à haute vitesse, la convection emmène les sondes hors de la zone éclairée plus rapidement ce qui a pour effet de diminuer le taux de photolyse.

2.1.4.2 Normalisation de l'échelle des temps

Cas non glissant

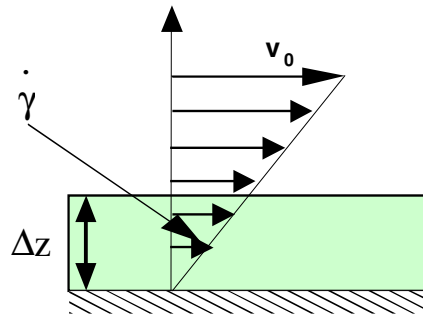


Figure 15 : profil de vitesse de type couette plan sans glissement.

Le temps caractéristique de remontée de fluorescence τ_c est en première approximation le temps mis par une sonde fluorescente pour parcourir la distance $2\sigma_y$ à la vitesse moyenne \bar{v} . Soit $\tau_c = 2\sigma_y / \bar{v}$. La vitesse moyenne des sondes est à prendre entre la surface immobile et une distance Δz , distance sur laquelle la vitesse des sondes est moyennée par la diffusion.

$$\text{Soit } \bar{v} = \frac{1}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} (z) \dot{\gamma} dz = \frac{\dot{\gamma}}{2} \Delta z$$

La loi de Stokes-Einstein relie τ_c à Δz . $\Delta z = \sqrt{2D\tau_c}$

Il vient alors la relation suivante : $\tau_c = 2 \left(\frac{\sigma_y^2}{D} \right)^{1/3} \cdot \dot{\gamma}^{-2/3}$

Une renormalisation des courbes en $t^*=t \cdot \dot{\gamma}^{2/3}$ permet donc de superposer les courbes obtenues à différents taux de cisaillement sur une courbe universelle (Figure 16).

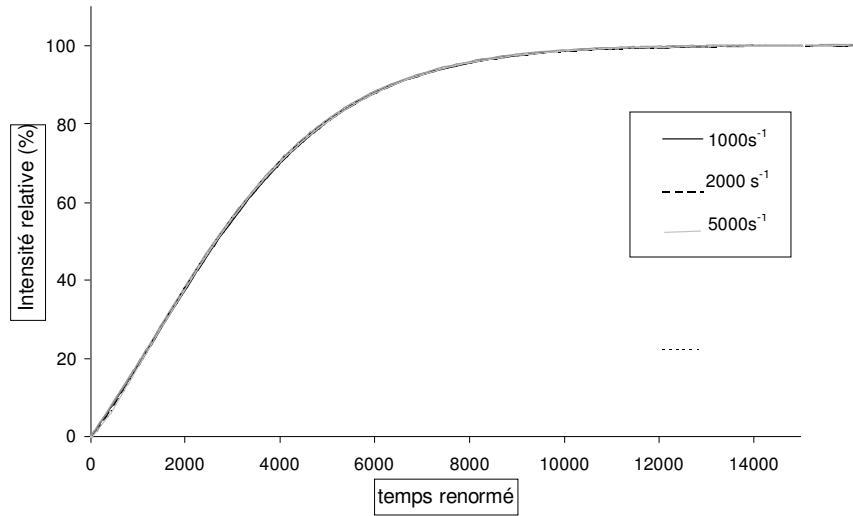


Figure 16 : simulation de la courbe universelle en coordonnées réduites avec $b=0$.

Cas glissant

Si l'on rajoute du glissement à la paroi sur une longueur b , alors tout se passe comme si le liquide était soumis à un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_b$ plus grand que le taux de cisaillement imposé réellement.

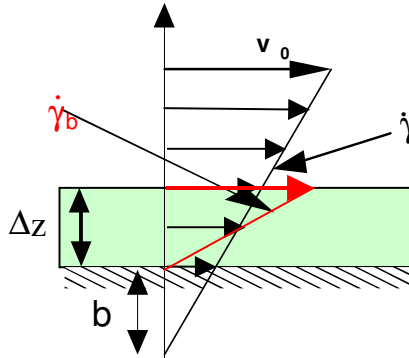


Figure 17 : profil de vitesse de type couette plan avec glissement à la paroi.

Une renormalisation en $t^*=t \cdot \dot{\gamma}^{2/3}$ ne suffit pas à superposer les courbes obtenues pour divers taux de cisaillement sur une courbe maîtresse. Il y a un léger décalage des différentes courbes et il faut alors imposer un taux de cisaillement effectif pour obtenir la courbe maîtresse.

$$\bar{v} = \frac{\dot{\gamma}}{2}(\Delta z + b) = \frac{\dot{\gamma}_b}{2} \Delta z \text{ et donc } \dot{\gamma}_b = \dot{\gamma} \left(1 + \frac{2b}{\Delta z}\right)$$

On a toujours $\Delta z = \sqrt{2D\tau_c}$ et cette fois-ci $\tau_c = 2 \left(\frac{\sigma_y}{D}\right)^{1/3} \cdot \dot{\gamma}_b^{-2/3}$

$$\text{Donc } b = \frac{\dot{\gamma}_b - \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} \cdot \frac{\Delta z}{2} \text{ avec } \Delta z = 2 \left(\frac{D \cdot \sigma_y}{\dot{\gamma}_b}\right)^{1/3}$$

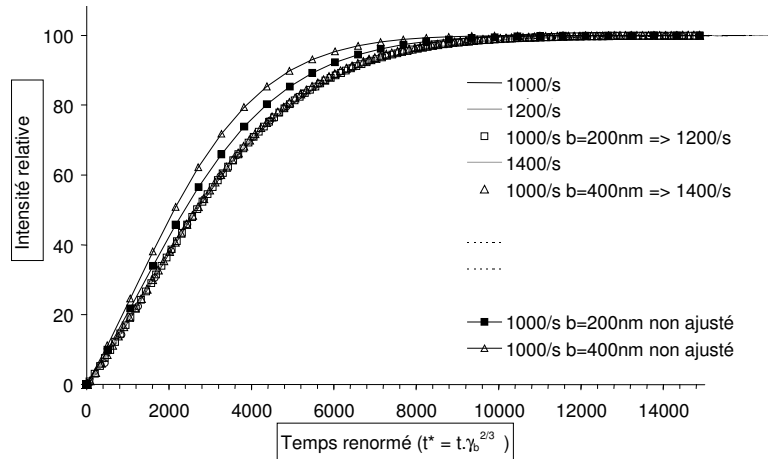


Figure 18 : Renormalisation de l'échelle des temps en t/τ_c . Il faut imposer un taux de cisaillement effectif pour remettre les courbes à glissement non nul sur une courbe maîtresse.

La renormalisation de l'échelle des temps en t^* du fait du moyennage de la vitesse des sondes sur Δz et non sur Δ , permet donc de faire une équivalence taux de cisaillement-glissement, d'évaluer rapidement le cisaillement équivalent et ensuite de remonter à la longueur d'extrapolation b .

2.2 Matériel

2.2.1 Liquides utilisés

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé deux alcanes modèles ; l'hexadécane (Aldrich 99%) et le squalane (Aldrich 99%) au préalable redistillé sous vide.

2.2.1.1 L'hexadécane

C'est un alcane linéaire dont le squelette possède 16 carbones. (Figure 19)

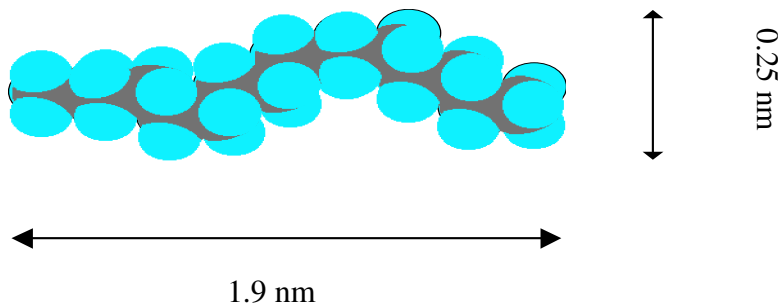


Figure 19 : la molécule d'hexadécane en configuration étirée.

Les principales propriétés physiques sous les conditions normales de température et de pression sont les suivantes :

Masse molaire (g/mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	densité	Viscosité (mPa.s)	Tension superficielle (mJ/m ²)	indice optique (589.3nm)
226.45	287.149	0.773	3.48	27.4	1.43

Tableau 1 : principales propriétés physiques de l'hexadécane.

2.2.1 Liquides utilisés

L'angle critique de réflexion totale à l'interface saphir/hexadécane est $\theta_c=53.71^\circ$ et la longueur de pénétration minimale est $\Lambda_{\min}=34.6$ nm. Pour un angle d'incidence de 70° correspondant à celui de notre montage, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'hexadécane est 45 nm.

Plusieurs données sont nécessaires pour caractériser le fluide :

1. Le coefficient de diffusion du marqueur fluorescent dans l'hexadécane n'a pas pu être mesuré expérimentalement. Une estimation par la loi de Stokes Einstein, en prenant comme rayon hydrodynamique 1nm, vaut $0.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Dans toutes les simulations numériques que nous avons effectuées, la valeur de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ semblait mieux convenir.

2. La mesure de la tension de surface de l'hexadécane a été réalisée au laboratoire à température ambiante par une technique dite « de l'anneau » [2] [3]. Les précautions suivantes ont été prises pour assurer de bons résultats : l'anneau a été nettoyé au tensioactif puis flammé pendant quelques secondes avant d'être trempé dans le liquide. Le réacteur de mesure est un petit cristalliseur qui a été soit nettoyé par la méthode dite du « piranha » (cf chapitre 3 paragraphe 3.2.2) ou silanisé au préalable. La valeur trouvée pour la tension de surface de l'hexadécane est de 27.2 mJ/m^2 , est en accord avec la littérature. La mesure est stable dans le temps, indiquant que le composé est pur.

3. Pour essayer de déterminer la structure de l'hexadécane au voisinage de la surface, nous avons cherché à obtenir le profil de densité électronique du liquide par réflectivité de rayons X sur une surface de silice greffée d'une monocouche d'OTS dense et à rugosité faible. Cette expérience nécessite un flux de rayons X importants car le liquide absorbe une partie de l'intensité du faisceau. Elle a été réalisée à l'ESRF de Grenoble par R.Ober, D.Baigl et F.Rieutord. Le lecteur peut se référer au chapitre suivant paragraphe 3.1.1 pour une explication de la technique. Le spectre de rayons X et le profil de densité électronique correspondant aux interfaces silice/OTS/hexadécane/air sont présentés Figure 20. La densité électronique du liquide est ajustée sur le spectre (intensité réfléchie en fonction de l'angle incident) en incrémentant de $2\text{-}3\text{\AA}$ à chaque pas. Nous n'avons pas pu mettre en évidence ni de déplétion du fluide à la surface ni d'oscillations même amorties dans le profile de densité électronique.

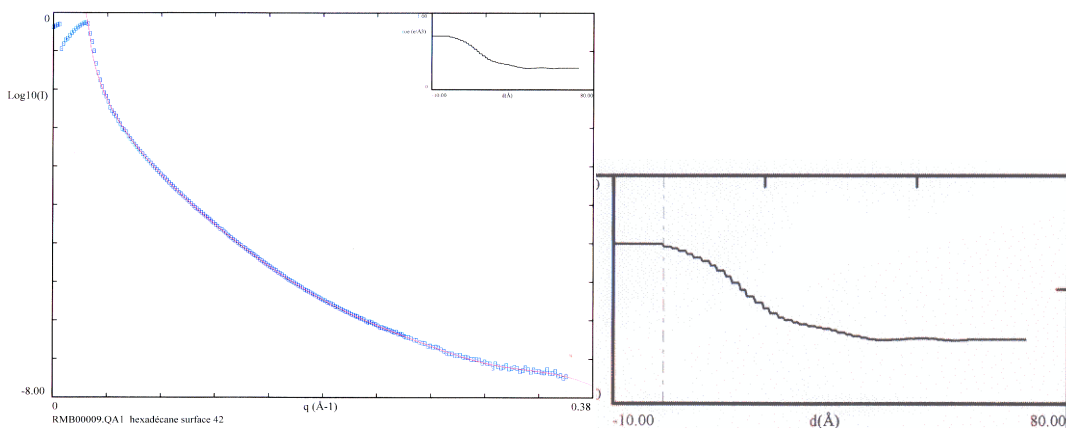


Figure 20 : spectre de réflectivité X et le profil de densité électronique correspondant de l'hexadécane sur une monocouche d'OTS dense. (substrat de silicium).

2.2.1.2 Le squalane

Le squalane (2.6.10.15.19.23, hexaméthyl tétracosane) est un alcane branché dont le squelette linéaire comporte 24 carbones sur lequel sont répartis 6 groupements méthyles. (Figure 21)

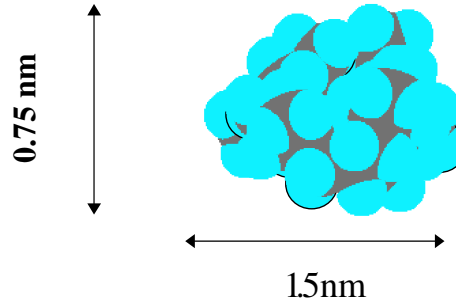


Figure 21 : la molécule de squalane.

Ses principales caractéristiques physiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Densité	Viscosité (mPa.s)	tension superficielle γ (mJ/m ²)	Indice optique (589.3nm)
422.7	350	0.810	43	27.6	1.335

Tableau 2 : principales propriétés physiques du squalane.

L'angle critique de réflexion totale à l'interface squalane / saphir est $\theta_c = 54.73^\circ$ et la longueur de pénétration minimale de l'onde évanescente est $\Lambda_{\min} = 35.5$ nm. Pour un angle d'incidence moyen de 70° la profondeur de pénétration atteint 45 nm.

Comme pour l'hexadécane nous avons déterminé certaines propriétés du liquide qui paraissent utiles pour l'analyse des données expérimentales :

1. Que ce soit pour être utilisé dans la simulation numérique ou pour l'étude des données expérimentales, la détermination du coefficient de diffusion du squalane paraissait importante. Nous avons utilisé le montage expérimental de FRAP en volume [4] [5]. Le coefficient de diffusion obtenu à 25°C est $D = 4.15 \pm 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Le lecteur trouvera en annexe A, une description du montage expérimental de FRAP utilisé et les données expérimentales concernant la détermination du coefficient de diffusion du squalane.

2. Nous avons également mesuré la tension de surface du squalane par la même technique que pour l'hexadécane, mais pour le squalane, des précautions supplémentaires ont été utilisées. Même dans un récipient inerte chimiquement (silanisé), les mesures réalisées sur plusieurs lots, ont montré que le squalane contenait des impuretés. Les mesures de tensions superficielles décroissent exponentiellement avec le temps, indiquant que des composés à tension interfaciale faible migrent vers la surface de l'anneau pour minimiser l'énergie totale. Après distillation sous vide, en ne prenant que la fraction de cœur, la tension interfaciale du squalane (27.8 mJ/m^2) est stable. Nous avons trouvé dans la littérature une valeur beaucoup plus élevée [6] à température ambiante, mais obtenue en calculant le profil d'une goutte tombante. Les deux techniques devraient cependant donner des valeurs semblables. Dans la technique de la goutte pendante, le profil de goutte est

2.2.2 Choix d'une Sonde fluorescente

imagé par une caméra, on pourrait expliquer cette différence de résultats par une erreur systématique reproduite sur les mesures. Un écart, sur la valeur du grandissement peut conduire à une incertitude sur la mesure et pourrait expliquer cette différence.

3. La réflectivité de rayons X de l'interface squalane/OTS n'a pu mettre en évidence comme c'était déjà le cas pour l'hexadécane, de structuration du liquide au voisinage de la surface, ni de déplétion. Les spectres de réflectivité X et le profil de densité électronique correspondant sont présentés sur la Figure 22.

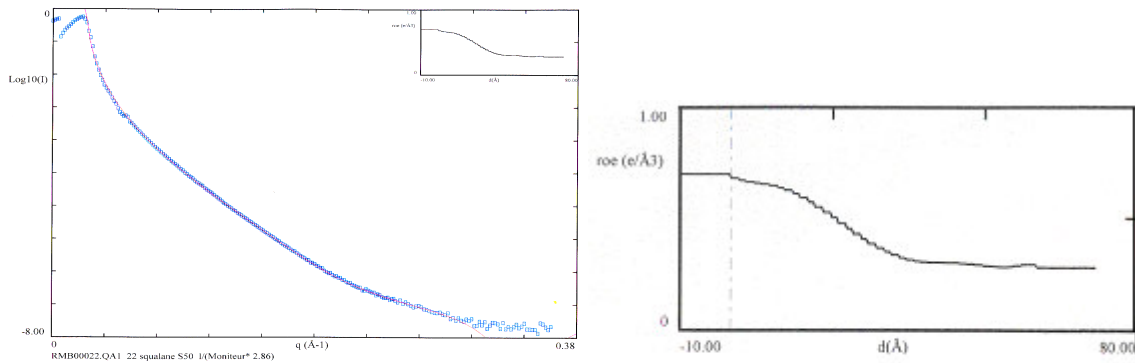


Figure 22 : spectre de réflectivité X et profil de densité électronique correspondant à l'interface squalane/OTS.

2.2.2 Choix d'une Sonde fluorescente

Le choix d'un marqueur fluorescent moléculaire permet de supposer que sa présence ne modifie pas l'écoulement du liquide étudié. Il doit en premier lieu ne pas avoir d'interactions spécifiques avec l'interface, ensuite il doit être facilement photolysable. Nous avons utilisé la molécule de NBD-dihexadécylamine (NBD-N-(C₁₆H₃₃)₂) (Figure 23) qui ressemble physiquement à la molécule d'hexadécane et qui a la propriété remarquable de ne pas s'adsorber à la surface.

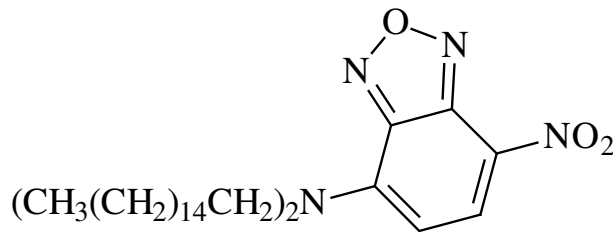


Figure 23: la molécule NBD2.

Les spectres d'émission et d'absorption du NBD2 dans l'héxadécane sont représentés Figure 24.

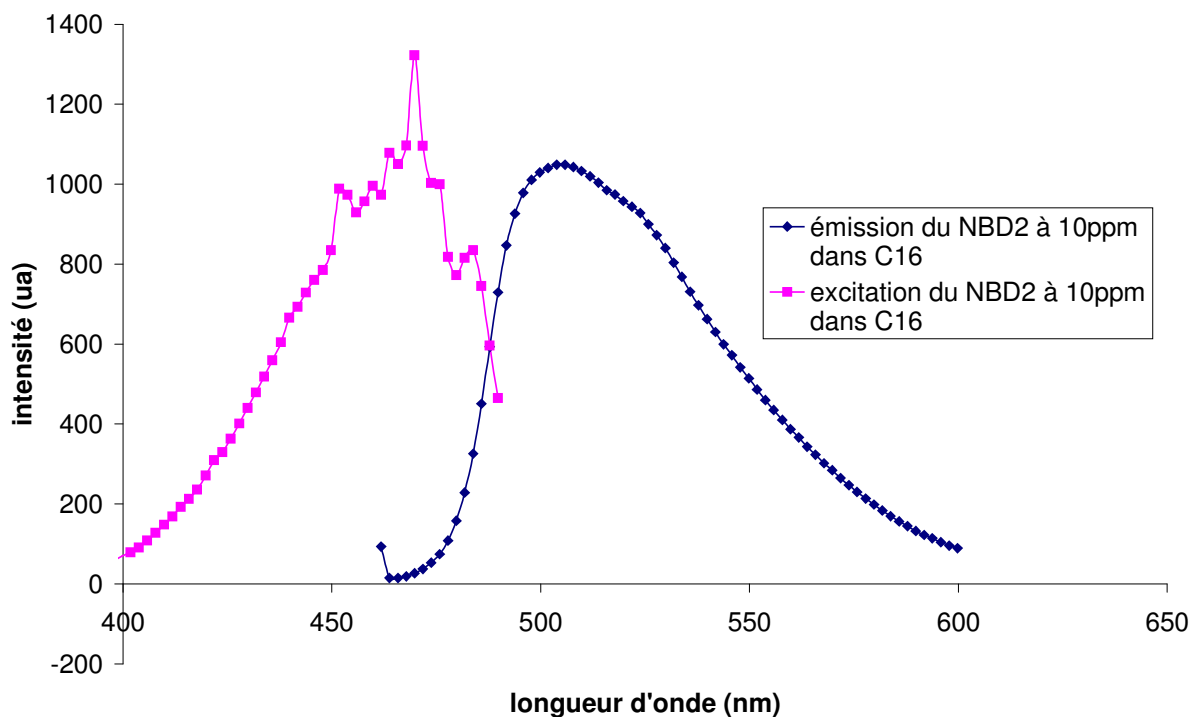


Figure 24 : spectre d'émission et d'absorption du NBD2 à 10 ppm dans l'héxadécane.

Dans le squalane la même sonde fluorescente a été utilisée. Son rendement quantique de fluorescence (Figure 25) est meilleur que dans l'héxadécane.

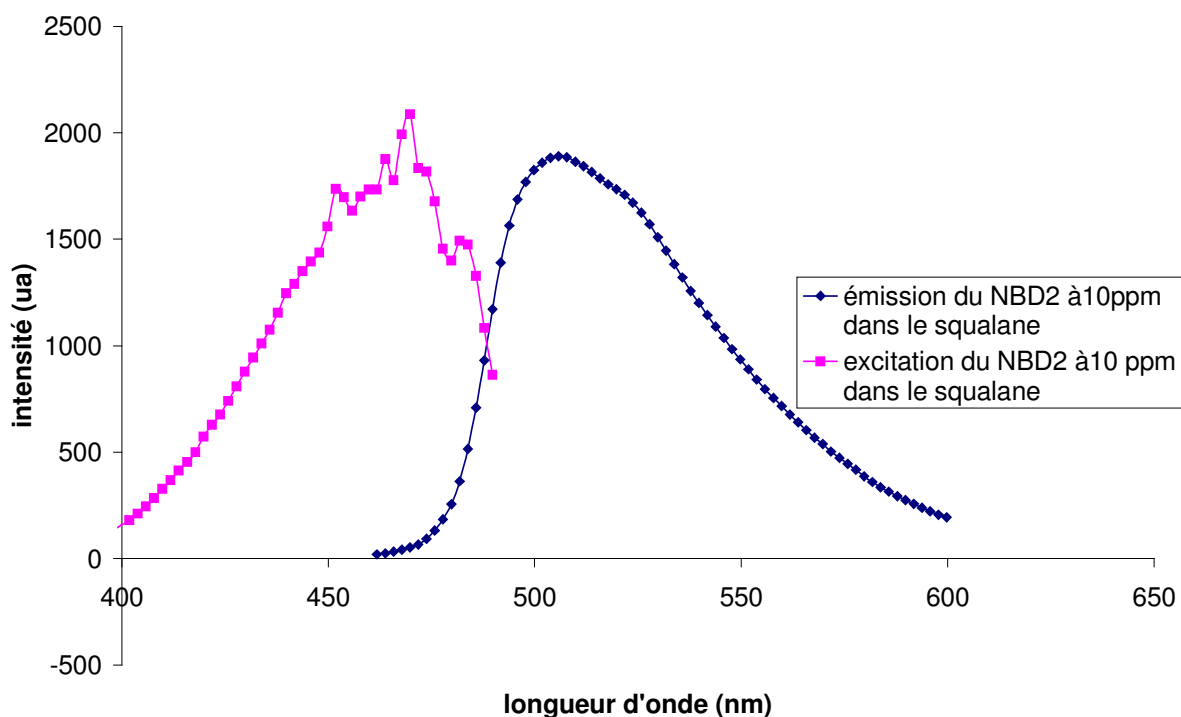


Figure 25 : absorption et émission du NBD2 à 10 ppm dans le squalane.

2.2.3 Surface d'étude

Toutes les expériences ont été réalisées sur la surface d'un monocristal d'alumine $\alpha\{0001\}$ de formule chimique Al_2O_3 (saphir corindon). Son indice optique à 457.9 nm est $n_s=1.778$. Le disque que nous utilisons a un diamètre de 100 mm pour une épaisseur de 5 mm. Le saphir étant biréfringent, il a été taillé de façon à ce que le plan du disque contienne les deux directions propres de l'ellipsoïde des indices. Sa planéité, garantie par le fabricant est de 4 franges sur 80 % de la surface. Sa rugosité mesurée par réflectivité de rayons X est de 0.4 nm rms ce qui est exceptionnel pour un tel matériau poli.

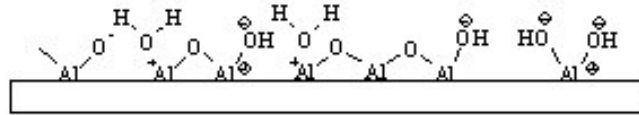


Figure 26: les différents sites de surface de l'alumine.

La surface d'alumine comporte différents types de sites acido-basiques. Les atomes Al^+ sont des sites acides au sens de Lewis. Les groupements Al-OH et les atomes Al^+ liés à une molécule d'eau sont des sites basiques. Cette différence d'acidité dans les différents sites de surfaces ne facilite pas les modifications chimiques et globalement le saphir est moins réactif que la silice qui nous sert de référence en ce domaine. Il est possible de faire varier l'acidité des sites en augmentant la température de plusieurs centaines de degrés Celsius, mais ce n'est pas compatible avec les traitements de surfaces pour lesquels la température optimale de traitement est en dessous de l'ambiante.

2.3 Conditions optimales d'éclairage de la VLCP déduites par simulation numérique dans le cas du squalane.

R.Pit a obtenu les résultats expérimentaux avec de l'hexadécane [7]. Comme exposé au chapitre 1, les courbes obtenues dans de l'hexadécane, à taux de cisaillement entre 500 et 5000 s^{-1} ont été renormées sur une courbe universelle en coordonnées réduites permettant une détermination expérimentale du glissement. Quelques premières expériences réalisées par R.Pit sur le squalane ont montré un comportement singulier. Ceci était surprenant car le squalane, avec un coefficient de diffusion 2.5 fois plus faible que celui de l'hexadécane doit correspondre à un comportement plus dominé par la convection. Il devrait être ainsi plus facile de mettre en évidence des longueurs de glissement faibles, et d'exploiter les données à faibles taux de cisaillement. Nous avons donc été amenés à chercher la cause de l'allure anormale des courbes de remontée de fluorescence, que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

2.3.1 Modification de la forme de la remontée de fluorescence des courbes expérimentales

Les premières mesures réalisées sur le squalane avec une puissance laser durant la photolyse de 345 mW et des temps d'éclairage comparables à ceux utilisés par R.Pit, conduisent à une intensité relative minimale après photolyse de 10% de l'intensité de départ. Cela signifie que 90% des sondes fluorescentes de la zone éclairée ont été photoblanchies. Comme on peut le voir sur la Figure 27, les courbes réalisées dans ces conditions montrent une remontée de fluorescence plus lente à basse vitesse, et présentent un point d'inflexion. Il n'est alors plus possible d'utiliser ces courbes pour mesurer du glissement par le type d'analyse mis au point par R.Pit.

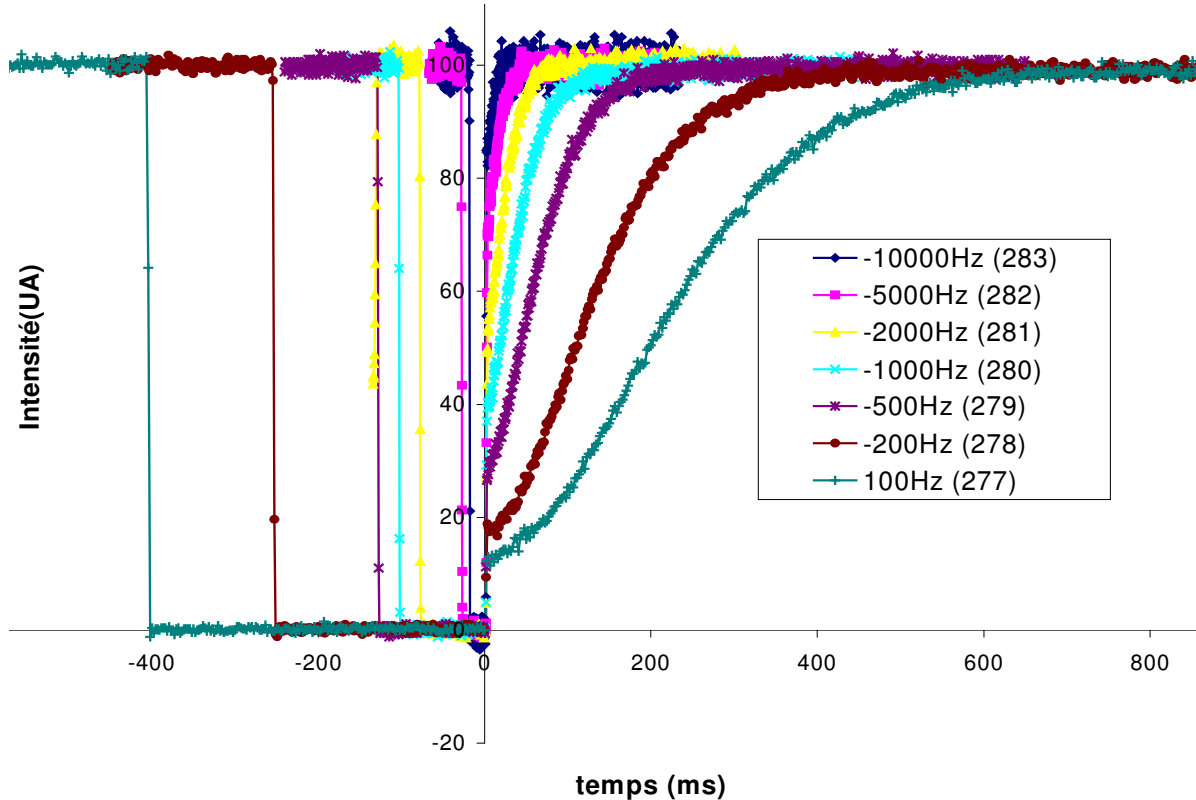


Figure 27 : courbes brutes obtenues avec du squalane sur une surface de saphir hydrophile.

Sur la Figure 28, nous avons représenté les mêmes courbes renormées en temps et en intensité. On remarque que la déformation des courbes est d'autant plus grande que le taux de cisaillement est faible. Pour les courbes à des taux intermédiaires entre 500 et 2000 s^{-1} , le point d'inflexion subsiste toujours, bien qu'il soit moins facilement détectable. La recherche d'un taux de cisaillement effectif en prenant les courbes les moins infléchies conduirait à la détermination d'une longueur de glissement de 600 nm dont on va voir qu'elle est surévaluée.

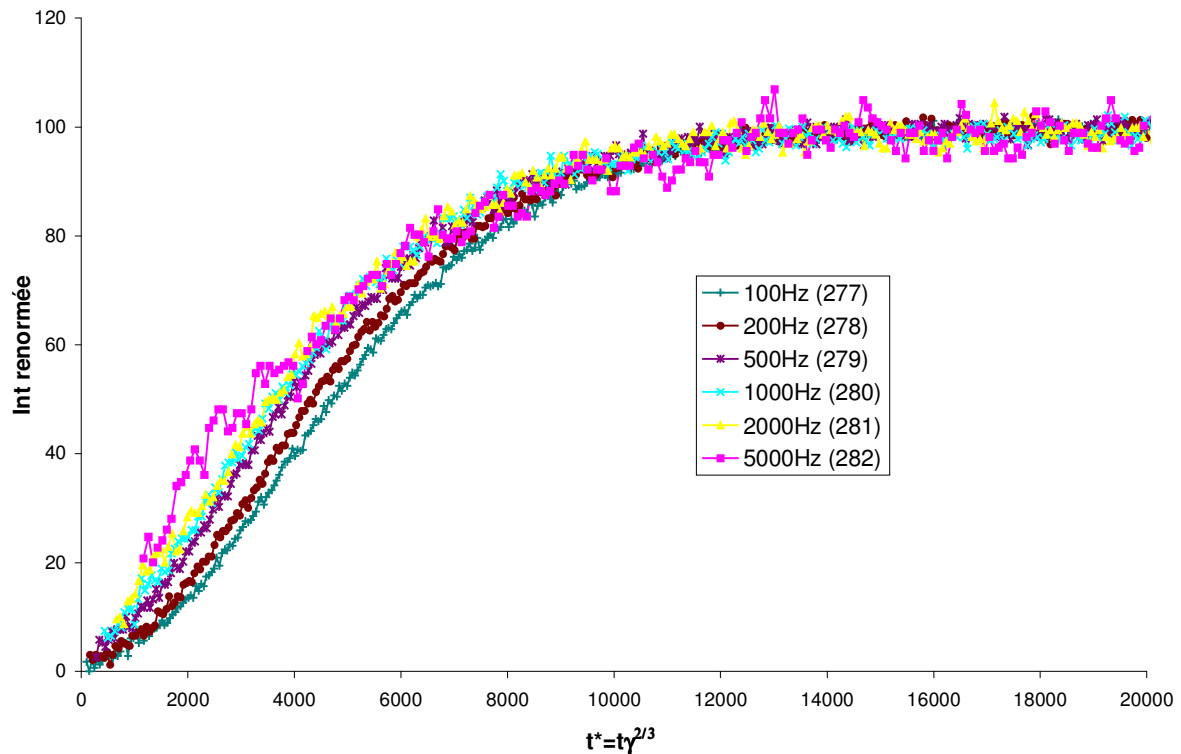


Figure 28 : courbes renormées squalane sur saphir hydrophile. On observe au démarrage de la remontée de fluorescence un net décalage entre les courbes à basses et hautes vitesses.

Ce comportement singulier révèle l'impossibilité d'utiliser telle quelle la méthode d'analyse développée par R.Pit. Afin de rechercher la cause du comportement décrit ci-dessus nous avons utilisé la simulation pour étudier l'influence de la puissance laser, du temps de photolyse et de la taille du faisceau laser pour comprendre l'origine de ces courbes « bizarres ».

2.3.1.1 Effet de la puissance laser

Nous supposons dans un premier temps que l'état stationnaire est atteint. Prenons un taux de cisaillement intermédiaire où la diffusion et la convection sont du même ordre de grandeur. Soit $\dot{\gamma} = 1000 s^{-1}$. Le temps de photolyse est gardé constant, 150 ms et la constante de photolyse k_b est prise égale à $110 s^{-1}$. Le rayon du faisceau laser est de $40 \mu m$. $D = 0.426 \cdot 10^{-10} m^2/s$. Les courbes simulées brutes sont présentées Figure 29 et les courbes normées Figure 30.

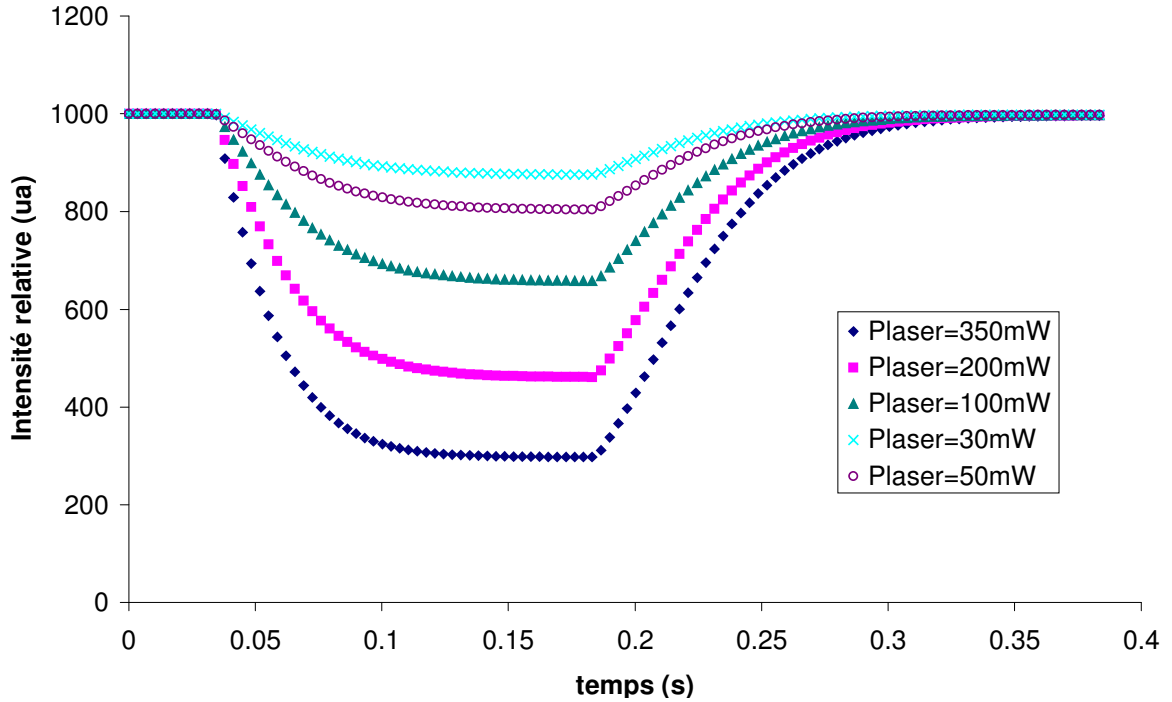


Figure 29 : simulation numérique de l'effet de la puissance laser sur la forme de la remontée de fluorescence du squalane pour un taux de cisaillement de $1000s^{-1}$. $t_{bleach}=150ms$ et $k_p=110 s^{-1}$.

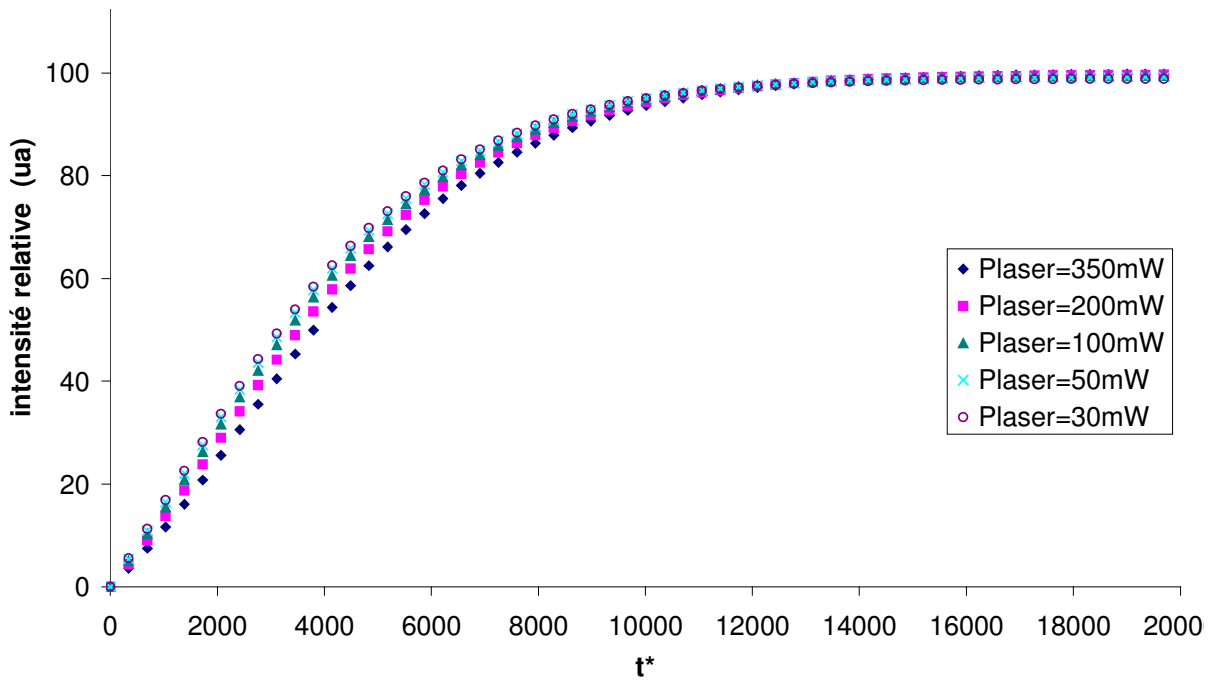


Figure 30 : Effet de la puissance laser. Courbes en coordonnées réduites. $\gamma = 1000s^{-1}$. $t_{bleach}=150ms$ et $k_p=110 s^{-1}$.

On définit le taux de photolyse comme le rapport de l'intensité de fluorescence, stationnaire après photolyse, divisée par l'intensité de fluorescence initiale. Plus la puissance laser est grande, plus le taux de photolyse est important et plus la remontée de fluorescence est déformée et infléchiée. Notons qu'avec un taux de photolyse compris entre 10 et 25% correspondant aux puissances laser 30 et 50 mW, les courbes normées se superposent parfaitement. L'analyse en temps caractéristique de remontée de fluorescence est valable à

condition que la photolyse ne perturbe pas trop le système. Il faut donc travailler avec des taux de photolyse de 30 % maximum. Cette opération a un inconvénient non négligeable car la renormalisation des courbes en intensité relative dilate l'échelle et augmente la part du bruit sur le signal. Plus le taux de photolyse est faible, plus la dilatation de l'échelle est importante. Il faut alors augmenter le rapport signal sur bruit. Mais baisser la puissance laser pour diminuer l'efficacité de la photolyse n'est pas une solution. Le faisceau laser incident est le même pour la partie écriture et la partie lecture du montage. Si l'on diminue le taux de photolyse par cette méthode, alors l'intensité de fluorescence mesurée par l'intermédiaire du faisceau de lecture serait très faible et le bruit toujours aussi grand. En effet le bruit (environ 200 mV incluant le bruit électronique et la lumière parasite) est à peu près constant sur la gamme accessible (10V). On a donc intérêt à travailler avec un signal de fluorescence de 8 ou 9 V au démarrage de façon à avoir le meilleur rapport signal sur bruit. D'autant plus qu'au fil des acquisitions, la valeur absolue du signal de fluorescence diminue.

Nous avons donc choisi de rajouter une densité optique (DO) linéaire sur le trajet du faisceau d'écriture, devant l'obturateur O2 (Figure 7 p35). Ainsi, on peut varier la puissance du faisceau de photolyse en fonction du taux de cisaillement appliqué, sans modifier l'intensité du faisceau évanescent. Cela impose cependant de refaire les réglages pour superposer les taches de lecture et d'écriture pour chaque vitesse de cisaillement car une légère déviation angulaire de la DO déplace le faisceau de quelques microns. Il faut également laisser la DO en contact avec le faisceau laser, un temps suffisamment grand pour qu'elle soit à l'équilibre thermique, sinon les effets thermiques feraient bouger le faisceau. Les taches d'écriture et de lecture seraient décalées, ce que l'on veut impérativement éviter.

Néanmoins la simulation numérique n'est pas en mesure d'ajuster les courbes simulées aux courbes expérimentales à très bas taux de cisaillement. Nous pensons qu'un autre phénomène entre en jeu. Le taux de photolyse étant très fort (90%), il est possible alors que des effets non linéaires qui n'aient pas été pris en compte dans la simulation apparaissent.

On pourrait se demander si les résultats obtenus précédemment par R.Pit avec de l'hexadécane soient valables. En fait la même simulation appliquée à l'hexadécane montre que la diffusion permet de mélanger les sondes sur les lignes de flux, quel que soit le taux de cisaillement appliqué. On n'observe pas de déformation importante des courbes de remontée de fluorescence sauf à très forte puissance laser (cf. Figure 31 et Figure 32).

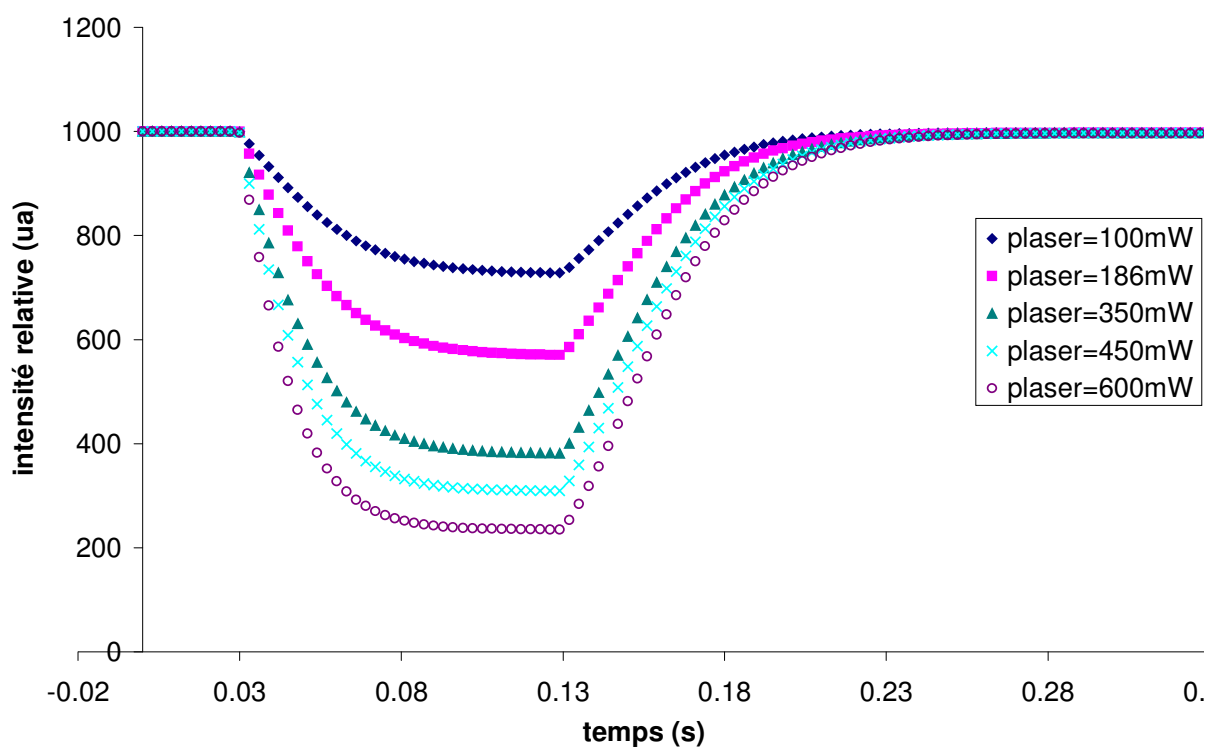


Figure 31 : Simulation de la remontée de fluorescence de l'hexadécane à $\gamma=1000$ Hz et $k_b=60$ s⁻¹ en fonction du taux de photolyse.

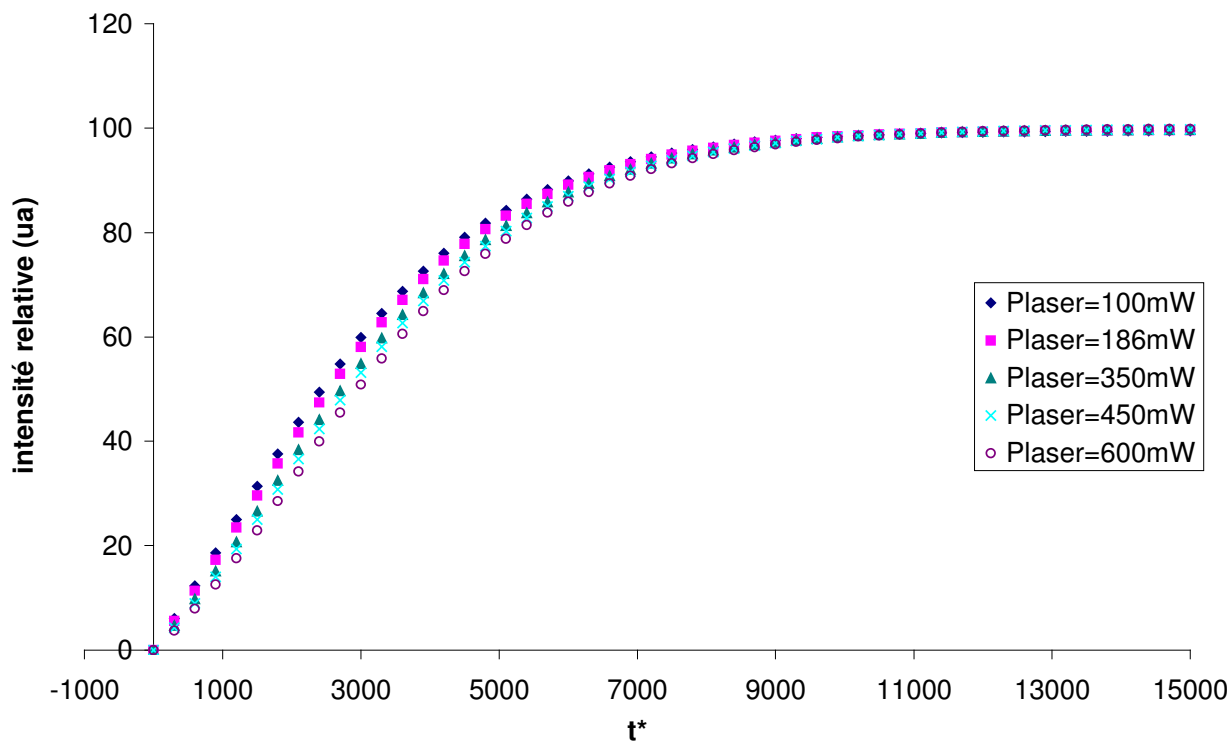


Figure 32 : Courbes en coordonnées réduites correspondantes dans l'hexadécane $\gamma=1000$ Hz et $k_b=60$ s⁻¹.

2.3.1.2 Effet du temps de photolyse

Sur la Figure 33, nous avons simulé l'effet de la durée de la photolyse dans le cas du squalane, pour un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} , une puissance laser de 50 mW et une constante de photoblanchiment de 110 s^{-1} . Les courbes normées sont présentées Figure 34. Le taux de photolyse est de l'ordre de 20%.

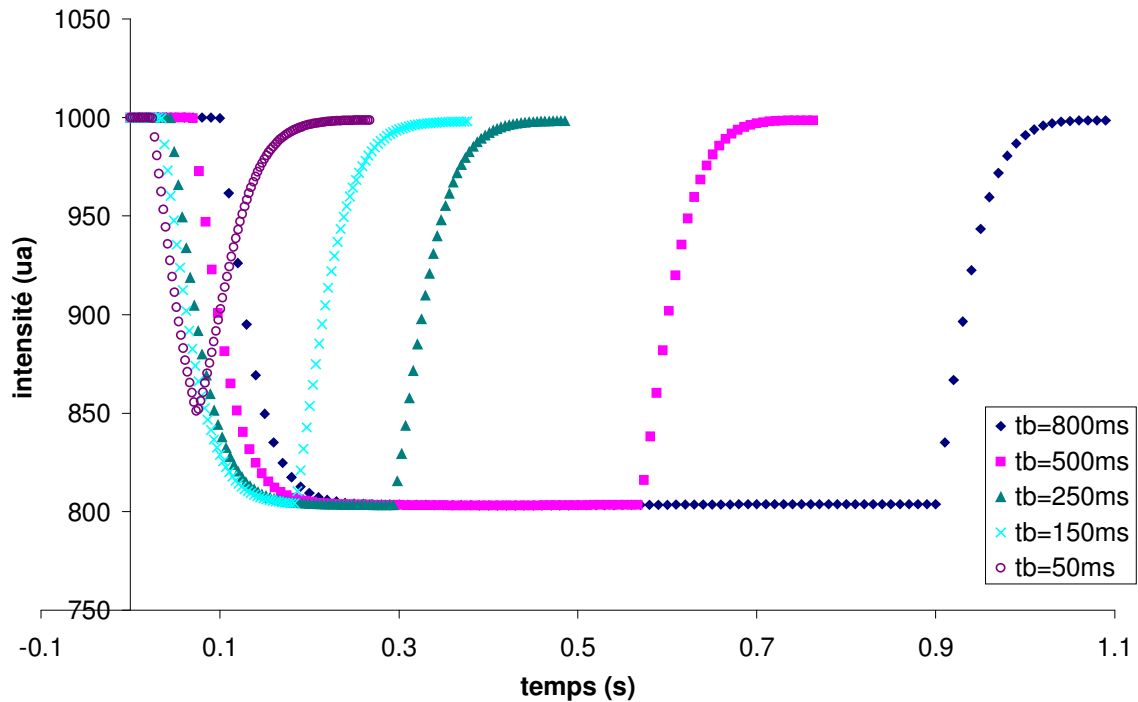


Figure 33 : simulation de l'influence du temps de photolyse à $\gamma=1000 \text{ s}^{-1}$ $P_{\text{laser}}=50 \text{ mW}$ et $k_b=110 \text{ s}^{-1}$

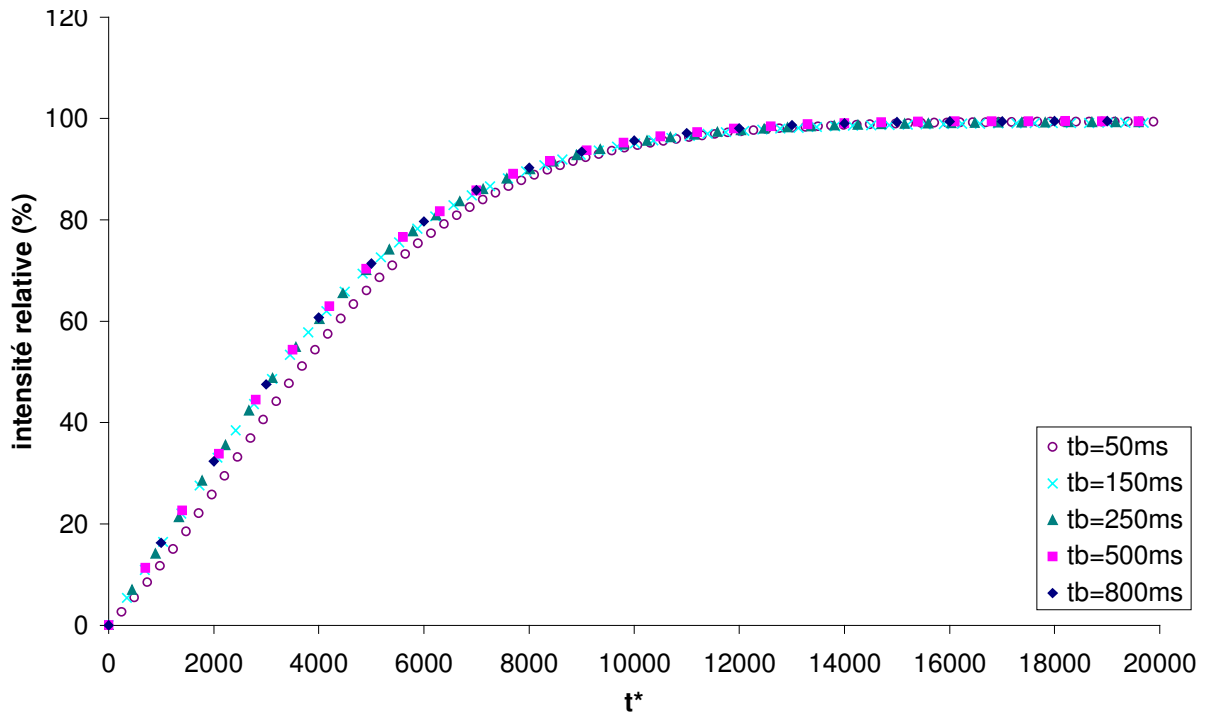


Figure 34 : courbes en coordonnées réduites correspondantes à celle de la figure précédente

Il apparaît clairement que pour des temps de photolyse trop courts, si l'on n'atteint pas l'état stationnaire, la dynamique de remontée de fluorescence est perturbée et la courbe présente un point d'inflexion très marqué.

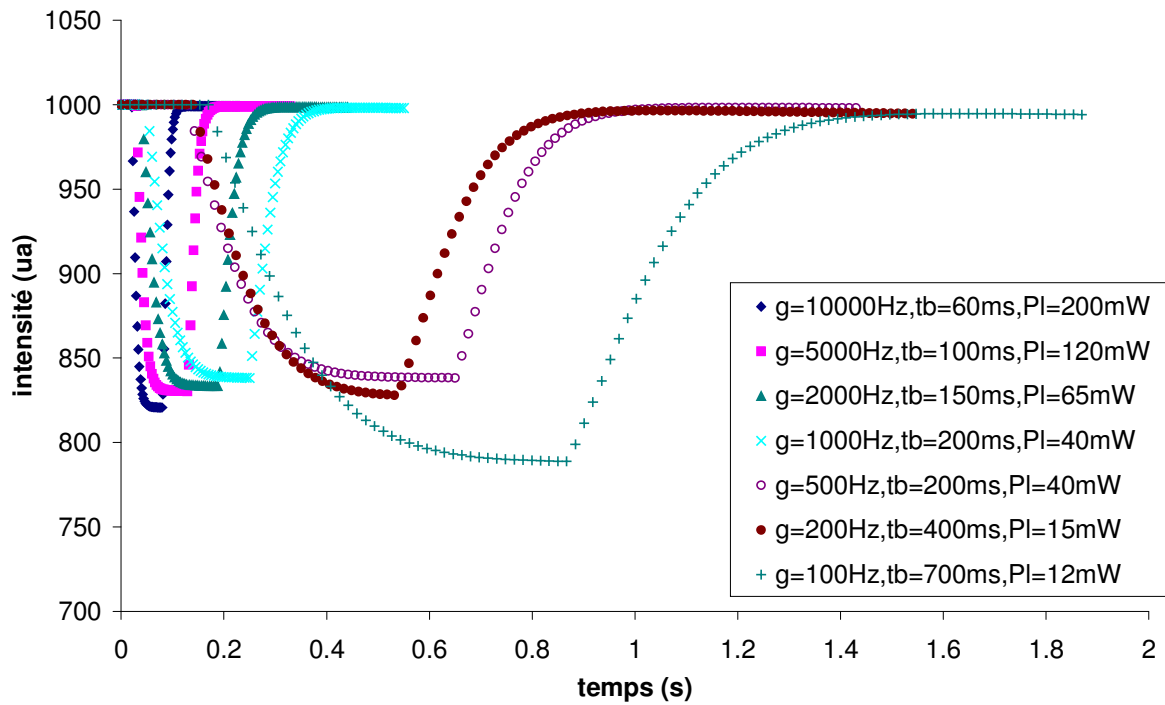


Figure 35 : Evaluation du temps de bleach et de la puissance laser permettant une superposition en coordonnées réduites, de toutes les courbes sur toute la gamme des γ .

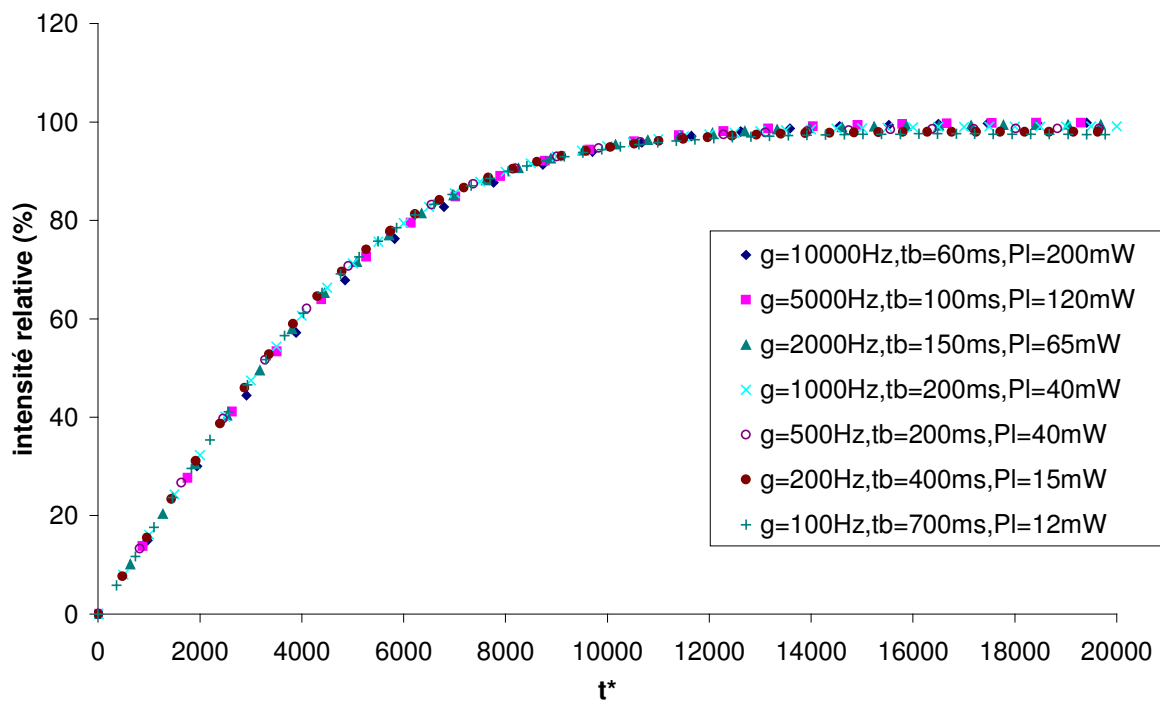


Figure 36: Toute la gamme des γ de 100 à 10000 Hz avec le critère $\gamma \cdot t_b = \text{cste}$ s'ajuste parfaitement en coordonnées réduites sur une courbe maîtresse.

Pour une analyse en loi d'échelle de toutes les courbes obtenues avec des taux de cisaillement variant de 100 à 10000 Hz, et pour comparer les courbes entre elles, il faut déterminer un critère permettant de caractériser la manière dont on photolyse les sondes et s'assurer que la photolyse a eu le même effet sur la décroissance de l'intensité de fluorescence. Si l'on prend un nombre tel que $P_{\text{laser}} * t_{\text{bleach}} \sim \text{cste}$ pour toutes les vitesses de cisaillement appliquées. Les conditions expérimentales ainsi définies montrent une bonne superposition des courbes renormées pour tous les taux de cisaillement. Les figures 36 et 37 révèlent la tendance d'un tel modèle qui semble bien adapté.

2.3.1.3 Effet de la largeur des faisceaux.

Une question qui nous est venue à l'esprit est la suivante : si le diamètre du faisceau est modifié au cours d'une série d'expériences, quel en est-il de la longueur de glissement ? Sur la Figure 37 et la Figure 38, deux simulations sont représentées. La première correspond à une remontée de fluorescence pour une longueur de glissement de 250 nm et une largeur de faisceau de 40 μm , la deuxième parfaitement superposée à la première simule une longueur de glissement nulle et une largeur de faisceau de 30 μm .

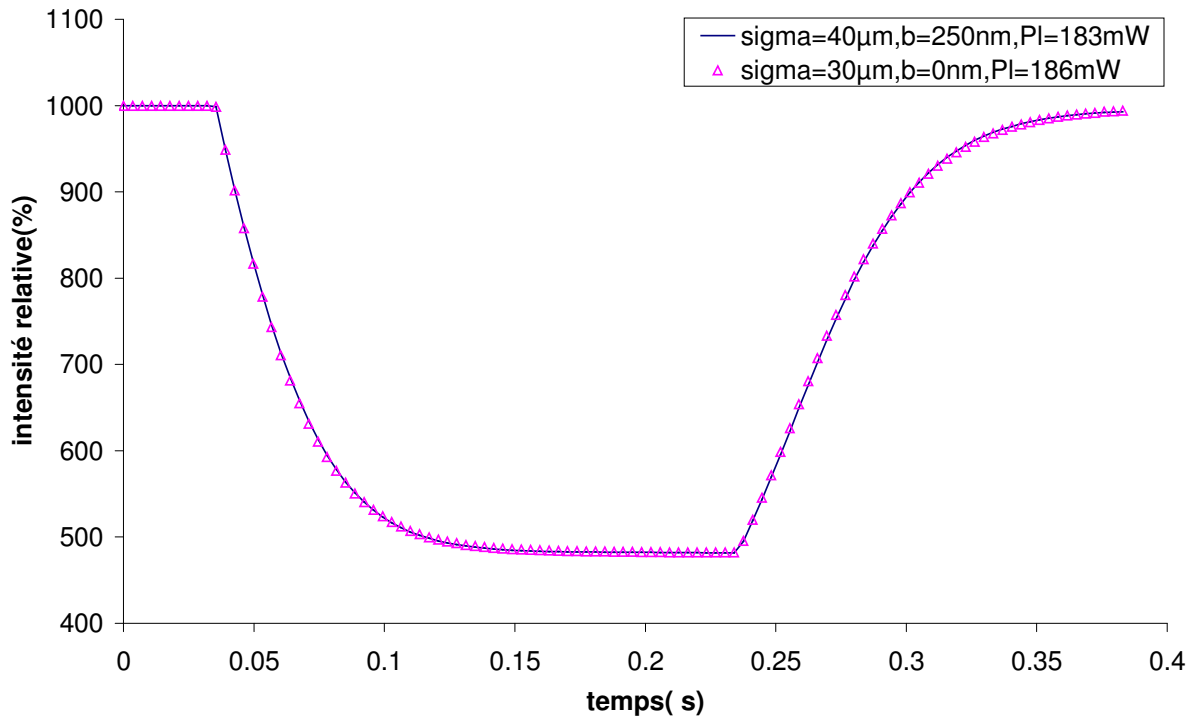


Figure 37 : Influence du rayon de la tâche d'écriture sur la remontée de fluorescence à $\dot{\gamma}=1000 \text{ s}^{-1}$ avec $\sigma_y=30$ et $40\mu\text{m}$.

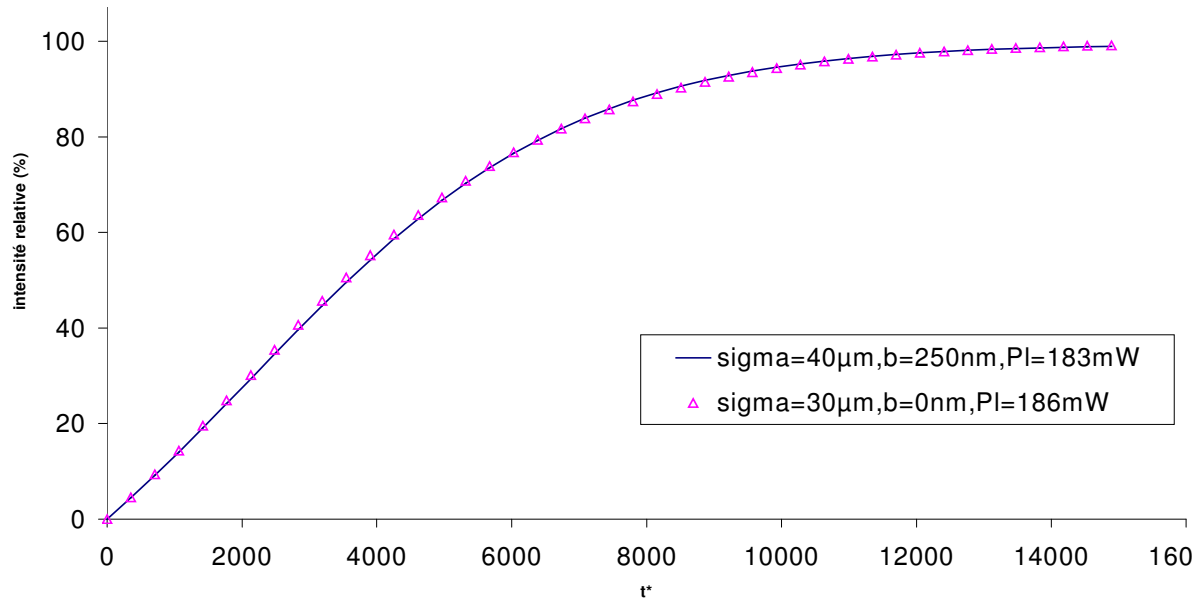


Figure 38 : Courbes en coordonnées réduites correspondantes à celles de la figure précédente à $\gamma=1000 \text{ s}^{-1}$ avec $\sigma_y=30$ et $40\mu\text{m}$

Ainsi une mauvaise évaluation de la largeur des faisceaux peut induire en erreur pour déterminer une longueur de glissement par ajustement de la simulation aux courbes expérimentales. Si on surévalue la largeur du faisceau, on peut conclure à du glissement là où il n'y en a pas, alors que si on la sous-évalue, on sous-estime le glissement. Il est donc crucial de connaître avec précision la largeur des faisceaux. Pour mesurer la taille des faisceaux de lecture et d'écriture, nous enregistrons l'intensité de fluorescence en balayant le photomultiplicateur dans les deux directions parallèle et orthogonale à l'écoulement. Le profil d'intensité recueilli est le résultat de la convolution de la gaussienne d'intensité du faisceau laser et du diaphragme placé devant la photocathode du PM. (Figure 39) Un ajustement numérique permet de déterminer la taille du faisceau laser (de lecture ou d'écriture suivant le cas) et le diamètre du diaphragme. Le meilleur accord donne en général un diaphragme de diamètre $178 \mu\text{m}$, et la valeur mesurée par microscopie optique en réflexion est plutôt de $190 \mu\text{m}$. (Figure 40)

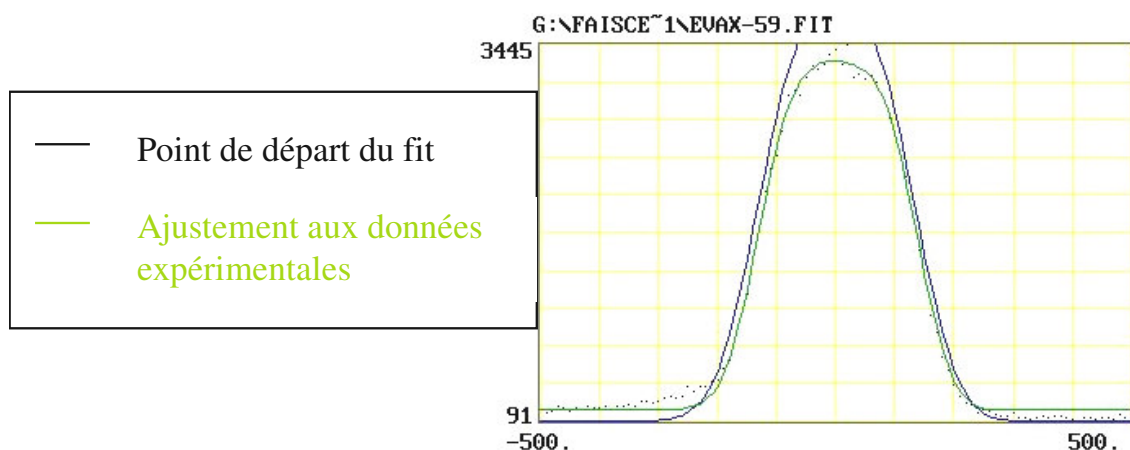


Figure 39 : Ajustement d'une convolution gaussienne trou sur le relevé d'intensité du faisceau évanescent dans la direction x. $\sigma_x=27.92 \mu\text{m}$ et $R_{\text{trou}}=88.94 \mu\text{m}$.

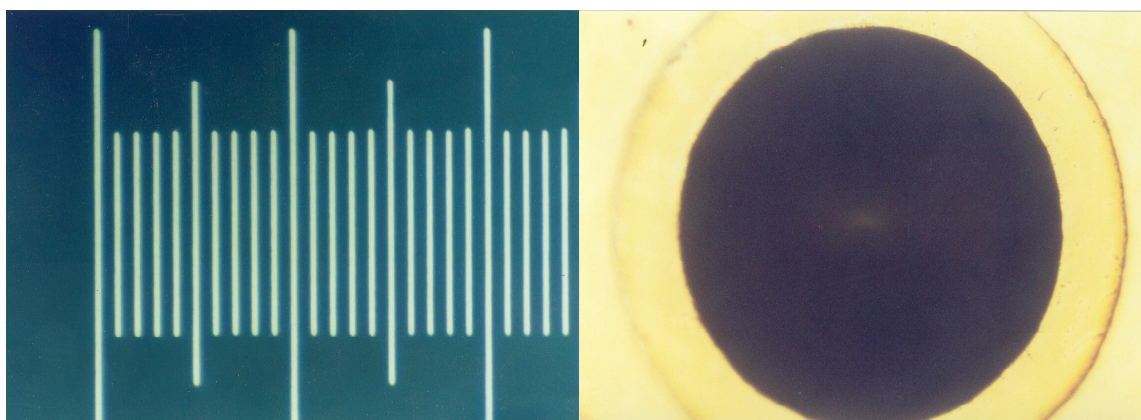


Figure 40 : diaphragme du photomultiplicateur et micromètre en microscopie optique en réflexion, grossissement 50. Sur l'image de gauche, une graduation représente 10 μm .

Cependant il faut noter que l'analyse des courbes expérimentales en calculant le taux de cisaillement effectif, n'utilise pas la valeur de σ_y , même si elle est cachée dans le temps caractéristique de remontée de fluorescence. L'analyse en loi d'échelle des courbes expérimentales présente donc sur ce point, un avantage par rapport à l'ajustement simulation/expérience, à condition toutefois que la taille du faisceau soit constante sur toute la gamme des taux de cisaillement. Nous verrons au paragraphe suivant que ce n'est pas forcément le cas, il faut alors redoubler de prudence et contrôler ce paramètre à chaque réglage.

La simulation numérique nous a permis de voir que des conditions de photolyse permettant d'obtenir de façon reproductible des courbes renormées qui se superposent parfaitement sur une courbe maîtresse existaient. Ce sont ces conditions que nous appliquerons par la suite dans nos expériences afin que les résultats obtenus soient les plus fiables possible.

2.4 Autres améliorations techniques

2.4.1 Elargissement de la taille du faisceau laser avec la puissance. Application au cas particulier du squalane

Comme nous l'avons vu précédemment, si l'on veut garder un taux de photolyse de 20% quel que soit le taux de cisaillement appliqué, il faut moduler la puissance du faisceau d'écriture. Cette opération est réalisée grâce à une densité optique linéaire que l'on avance devant le faisceau lorsque l'on diminue le taux de cisaillement. A 10000 Hz, le faisceau laser n'a pas besoin d'être atténué car le taux de photolyse n'est pas assez important. La Densité Optique linéaire est ajoutée pour les acquisitions suivantes à taux de cisaillement plus faibles. Nous avons fait varier la puissance laser et imagé l'intensité de la tache fluorescence des faisceaux de lecture et d'écriture dans le squalane et l'hexadécane (Figure 41).

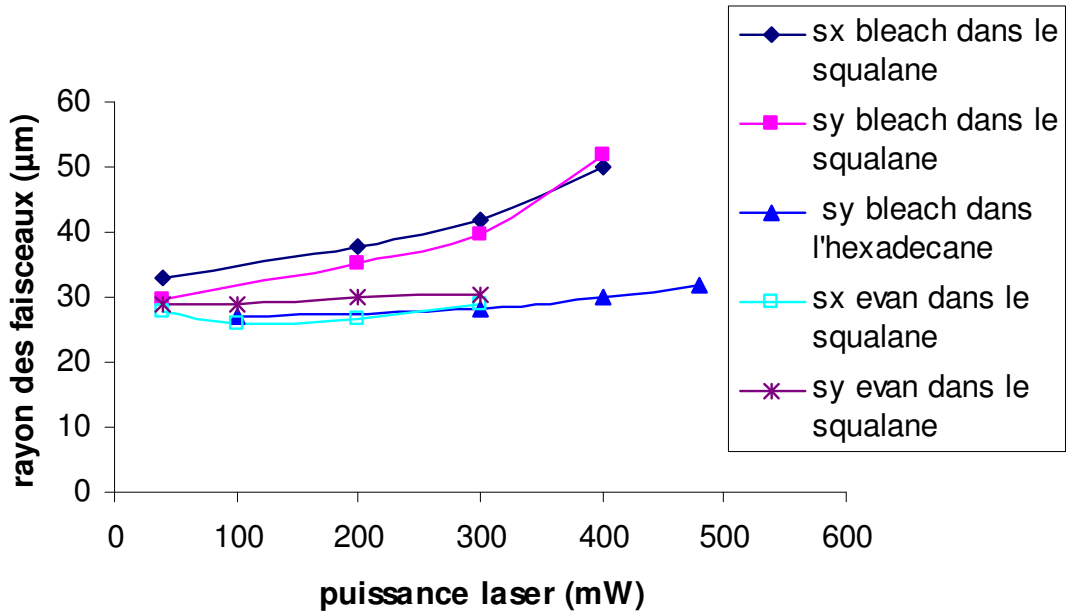


Figure 41 : évolution de la taille des faisceaux laser dans le squalane et l'hexadécane en fonction de la puissance laser.

Dans l'hexadécane le rayon du faisceau d'écriture semble presque constant. Dans le squalane, le rayon de la tache d'écriture augmente fortement avec la puissance laser. Le rayon du faisceau de lecture n'augmentant que très légèrement. Nous avons attribué ce phénomène à un effet de lentille thermique. L'absorption du squalane à la longueur d'onde 457 nm, est probablement plus importante que celle de l'hexadécane.

Pour étudier l'écoulement du squalane, nous avons choisi de travailler avec une puissance laser de 300 mW, qui permet d'avoir un signal évanescent d'intensité raisonnable et un bon rapport signal sur bruit pour un taux de cisaillement de 10000 Hz. Le faisceau d'écriture a un rayon de 40 μm à cette puissance. Nous avons donc défocalisé le faisceau de lecture pour le ramener à un rayon équivalent dans la direction de l'écoulement (Figure 42) (focalisé il mesure 30 μm).

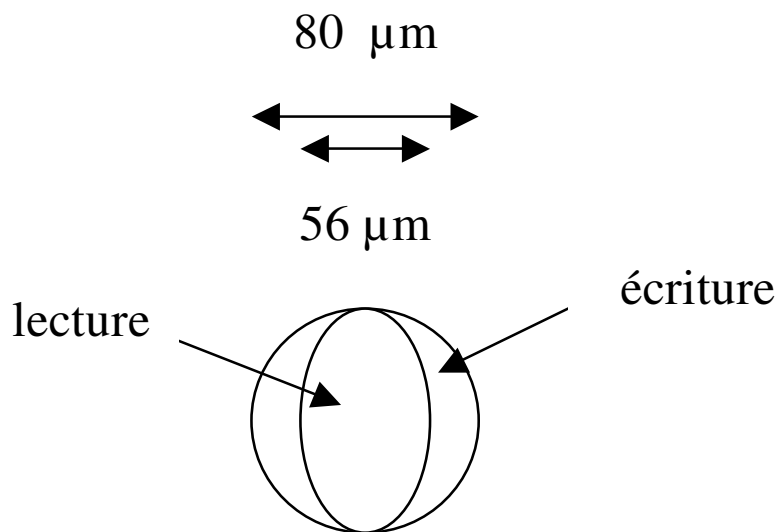


Figure 42 : dimensions des tâches de lecture et d'écriture pour l'étude du squalane.

* Rappelons que l'intensité du faisceau évanescent représente au maximum 10 % de l'intensité du faisceau en volume.

A plus faible taux de cisaillement, il faut diminuer la puissance du faisceau d'écriture, ce qui est réalisé en introduisant une DO (densité optique) linéaire. Plus on avance la DO devant le faisceau d'écriture, plus la puissance laser est atténuée, ce qui a pour effet simultané de diminuer la dimension de la tache d'écriture. Or celle-ci doit être constante sur toute la gamme de taux de cisaillement. Il faut alors défocaliser ce faisceau pour le ramener à un rayon de 40 μm à chaque fois que l'on change de vitesse de cisaillement. Les réglages doivent être refaits pour juxtaposer les taches d'écriture et de lecture (Figure 42).

Dans l'hexadécane, pour acquérir la courbe à 10000 Hz avec un taux de photolyse de l'ordre de 20%, il faut ramener le diamètre des faisceaux d'écriture et de lecture dans la direction de l'écoulement à 30 μm et augmenter la puissance laser à 460 mW. On procède ensuite comme dans le squalane en modulant la puissance du faisceau d'écriture avec la DO. Il faut également déplacer légèrement la lentille de ce faisceau pour garder un rayon constant, mais beaucoup moins que dans le squalane.

2.4.2 Intensité de fluorescence finale

Sur la Figure 43, les courbes de remontée de fluorescence pour toute la gamme de taux de cisaillement de 100 à 5000 Hz ont été tracées. Nous avons appliqué les conditions expérimentales décrites ci-dessus pour obtenir des taux de photolyse de l'ordre de 20 % à tous les taux de cisaillement.

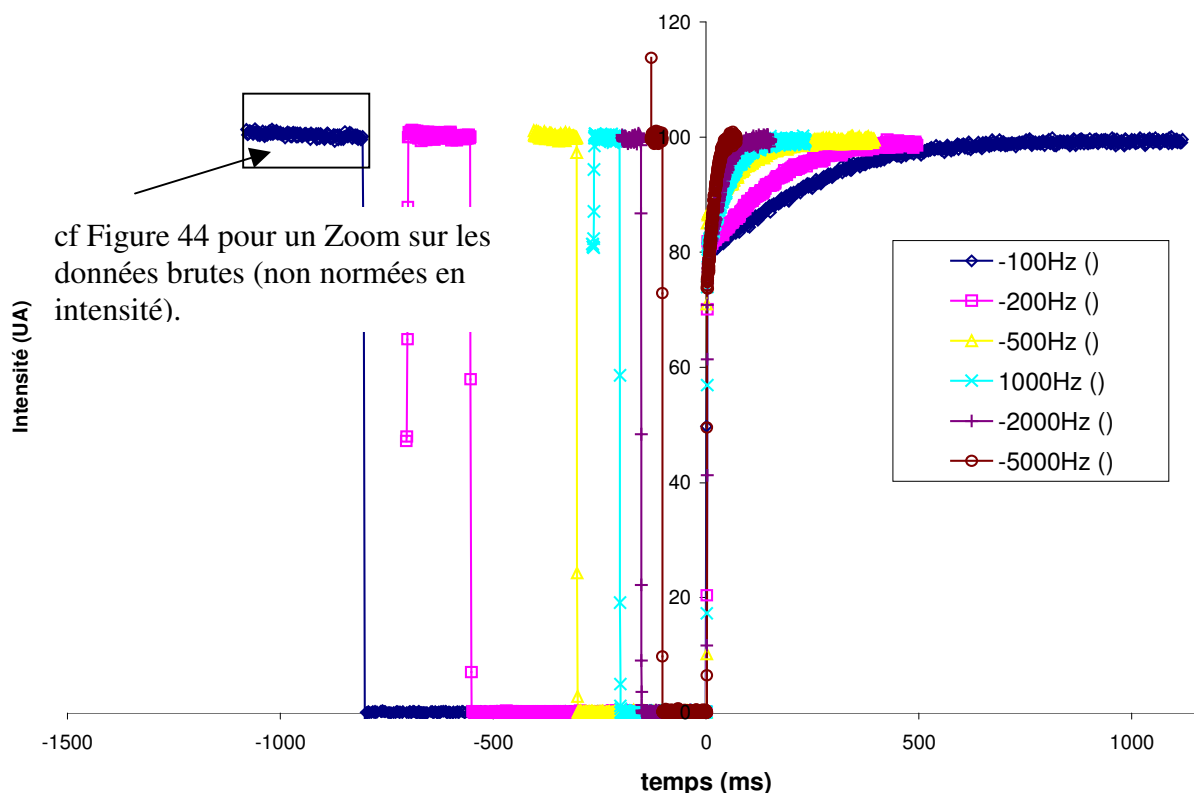


Figure 43 : courbes brutes de squalane sur saphir hydrophile (série 071202). Il n'y a plus de point d'inflexion dans la forme de la remontée de fluorescence quel que soit le taux de cisaillement appliqué.

Les courbes de remontée de fluorescence ne possèdent plus de point d'inflexion au démarrage et nous pensons ainsi pouvoir appliquer la technique de renormalisation du temps et utiliser l'analyse de R.Pit dans toute la gamme de taux de cisaillement étudiés. Cependant, on remarque que l'intensité des courbes à 100 et 200 Hz notamment, ne remonte pas à sa valeur initiale (Figure 44). L'intensité de référence de ces courbes à bas taux de cisaillement présente une légère décroissance linéaire avec le temps d'éclairage.

Cela signifie que la puissance du faisceau évanescent est trop forte et qu'elle photolyse les sondes.

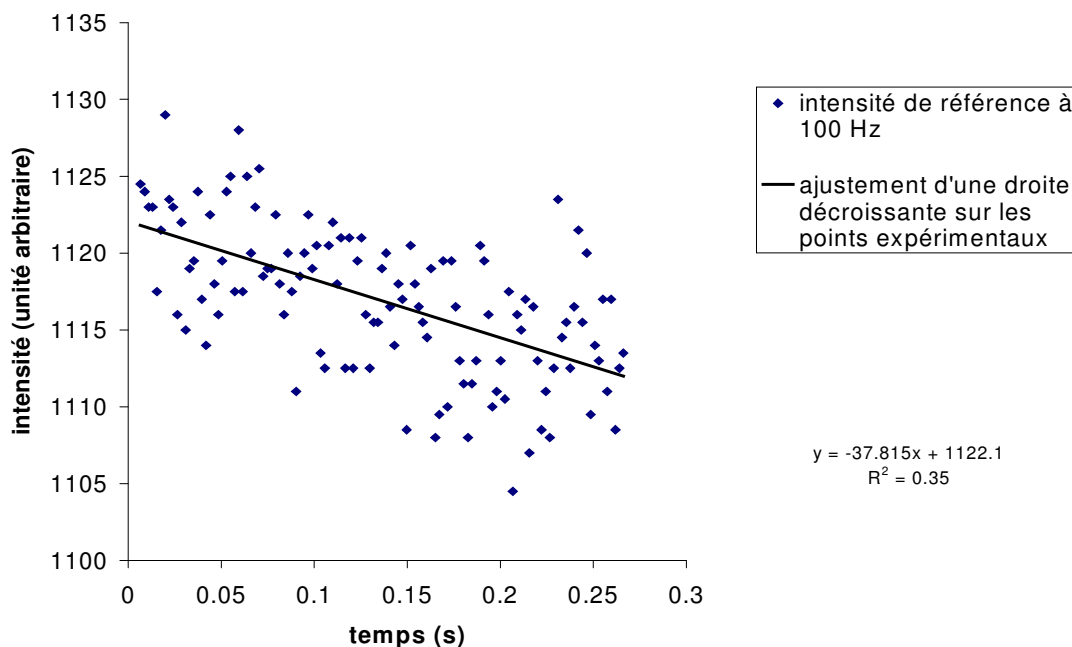


Figure 44 : décroissance de l'intensité de référence avec le temps d'éclairage, ici pour un taux de cisaillement de 100 Hz (série 071202 squalane sur saphir en mouillage total).

Plus la vitesse de rotation est faible, plus le phénomène est visible. A plus forte vitesse, la convection entraîne les sondes et elles n'ont pas le temps d'être photolysées. Nous n'avons pas observé cet événement dans l'hexadécane car la diffusion est plus rapide.

Pour diminuer la photolyse par le faisceau de lecture sans perdre en rapport signal sur bruit, nous avons cherché à augmenter la concentration en marqueurs fluorescents. Ainsi, il est possible d'obtenir la même intensité de fluorescence en baissant la part du faisceau de lecture par rapport à celle du faisceau d'écriture. Il suffit pour cela de tourner légèrement la lame demi-onde placée devant le montage. Par cette opération, on retarde la polarisation du faisceau laser incident sur la lame séparatrice. La norme des projections orthogonale et parallèle du vecteur polarisation est alors modifiée.

Avant d'augmenter la concentration en sondes fluorescentes, il est nécessaire de vérifier à partir de quelle concentration en sondes, l'intensité de fluorescence devient non linéaire en concentration. D'après la Figure 45, l'optimum d'intensité de fluorescence émise semble être atteint pour une concentration de 30 ppm de NBD2 dans le squalane. On remarque qu'il y a un décalage vers les grandes longueurs d'onde du maximum d'intensité émise quand la concentration en sondes augmente. Au delà les sondes s'influencent mutuellement et la longueur d'onde du maximum d'intensité émise diminue.

2.4.2 Intensité de fluorescence finale

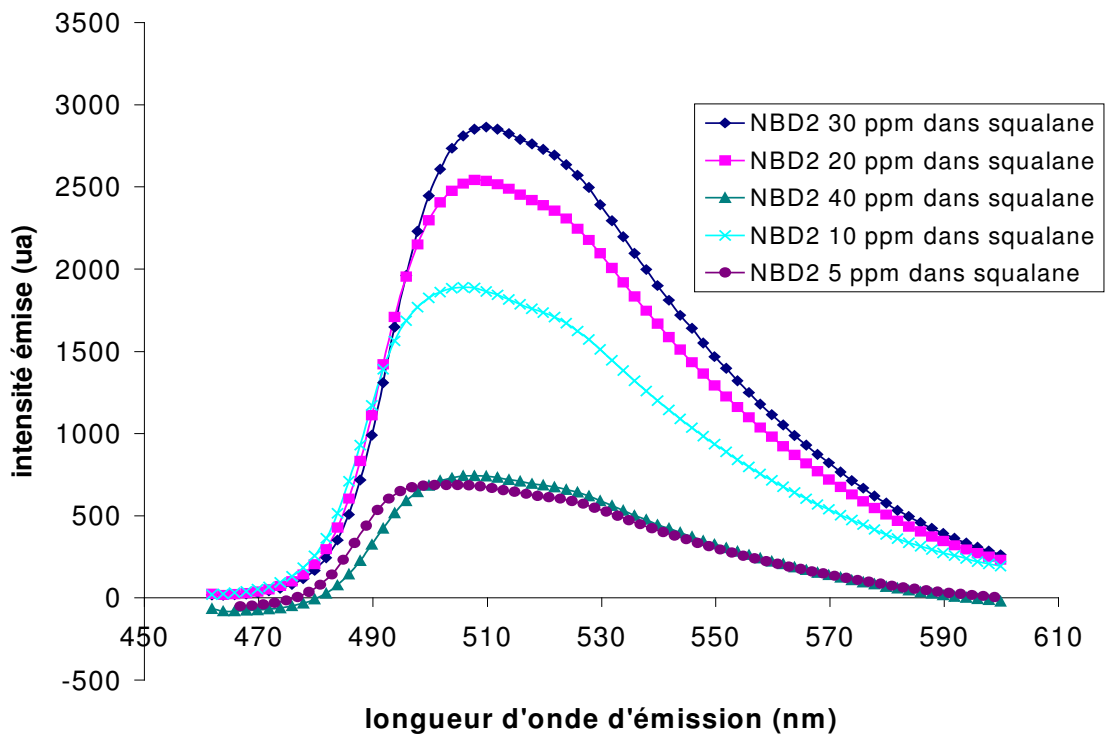
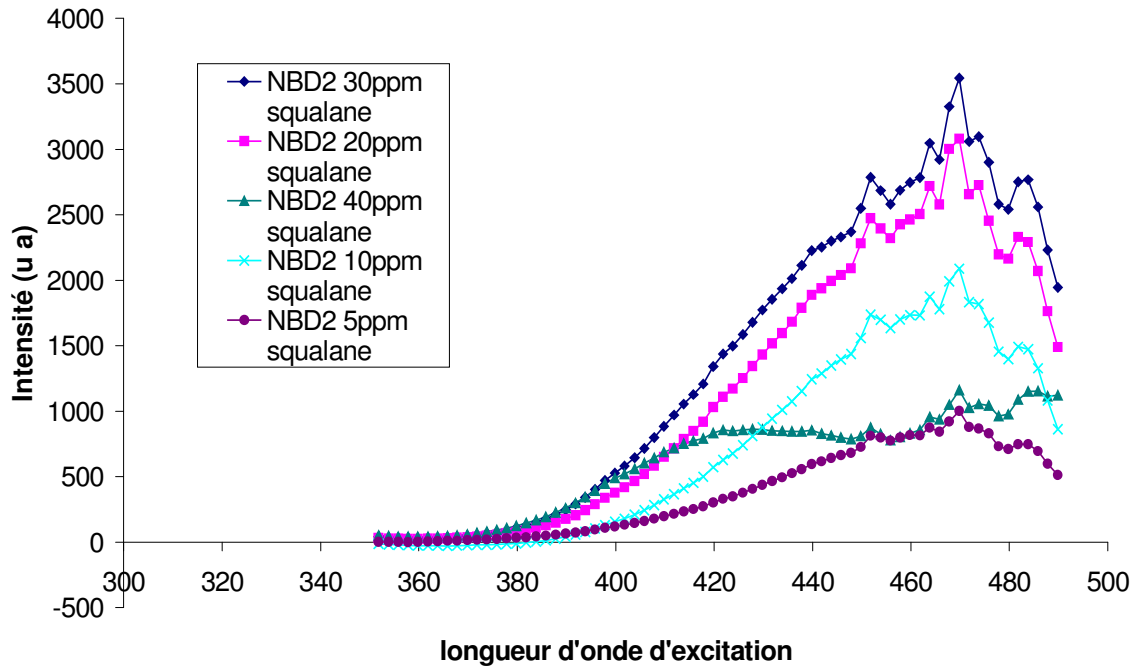


Figure 45 : à gauche : spectre d'excitation du NBD 2 dans le squalane pour des concentrations de 5 à 40 ppm. A droite : spectre d'émission.

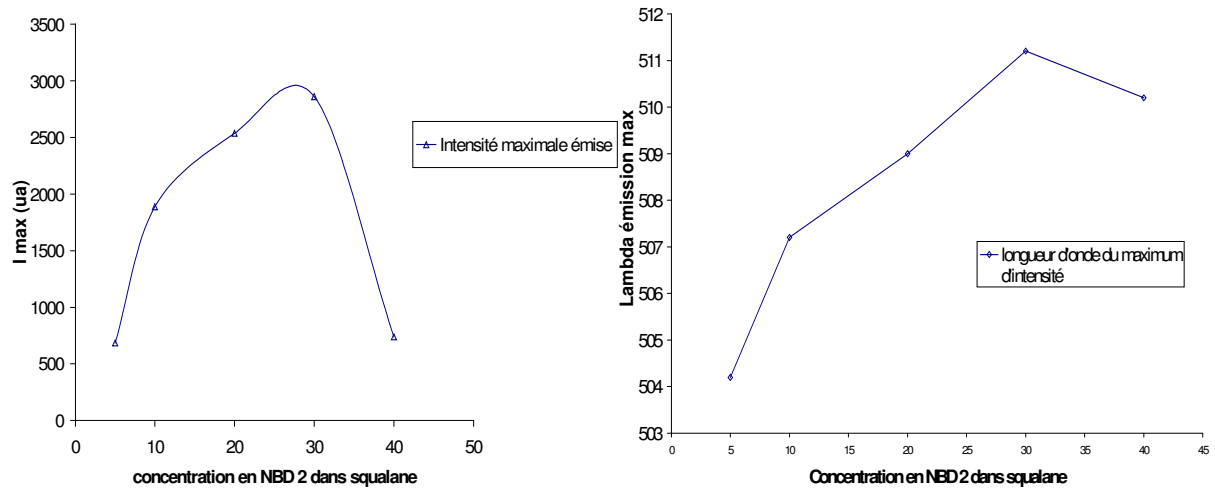


Figure 46 : Intensité maximale émise en fonction de la concentration en sondes fluorescentes (à gauche). Longueur d'onde du maximum d'intensité (à droite).

Pour l'hexadécane, l'optimum d'intensité n'est toujours pas atteint pour une concentration de 50 ppm (Figure 47). Nous travaillerons par la suite avec cette concentration en marqueur fluorescent.

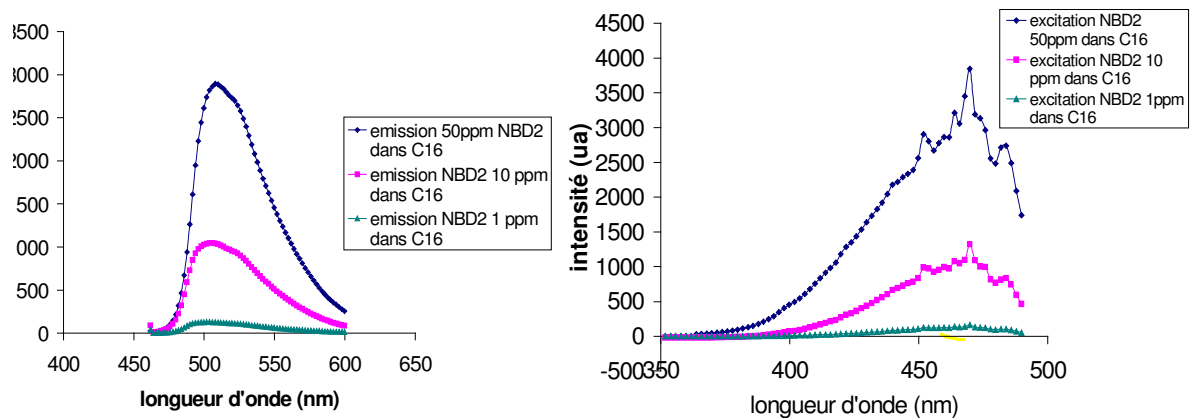


Figure 47 : spectre d'émission (à gauche) et d'excitation (à droite) du NBD2 dans l'hexadécane pour des concentrations de 1 à 50 ppm.

Pour pouvoir analyser les données, dans le cas où le faisceau de lecture photolyse les sondes fluorescentes, nous avons corrigé les valeurs d'intensité recueillies en supposant que la photolyse des sondes est exponentiellement décroissante sur la durée d'un cycle d'acquisition.

Sur la partie référence de l'intensité de lecture, on ajuste une droite décroissante. La pente p de cette droite permet de calculer le temps caractéristique de photolyse du faisceau de lecture. Soit $\Delta\epsilon$ la différence d'intensité entre la fin de la référence et les derniers points de la remontée de fluorescence. Le temps caractéristique de décroissance est alors $\tau = \Delta\epsilon / p$. La valeur de l'intensité corrigée est donc :

$$I^* = I + \Delta\epsilon(1 - \exp(-(t + tb) / \tau))$$

avec comme origine des temps la fin de la phase de photolyse en volume.

2.5 Raffinement de la méthode d'analyse

Nous avons choisi d'affiner l'analyse des données, en la rendant plus objective par l'utilisation d'un critère mathématique. Celui-ci a été employé de manière systématique pour caractériser la superposition des courbes à différents taux de cisaillement dans l'obtention de la courbe universelle. La comparaison des courbes s'effectue par un calcul d'aire. Pour chaque vitesse, on calcule par une méthode de rectangles l'aire contenue sous la courbe renormée en coordonnées réduites. Cette opération permet de lisser les courbes en s'affranchissant d'une partie du bruit expérimental. On calcule cette aire pour des taux de cisaillement effectifs correspondant à des longueurs de glissement de -200 à 1000 nm par tranche de 25 nm. On trace ensuite en fonction de b , la moyenne des écarts-type entre l'aire d'une courbe et la valeur moyenne des aires de toutes les courbes. On obtient alors une parabole (Figure 48) dont le minimum marque la valeur de la longueur de glissement, qui permet le mieux, de superposer toutes les courbes à différentes vitesses sur une courbe maîtresse. La précision ainsi obtenue est de l'ordre de 50 nm.

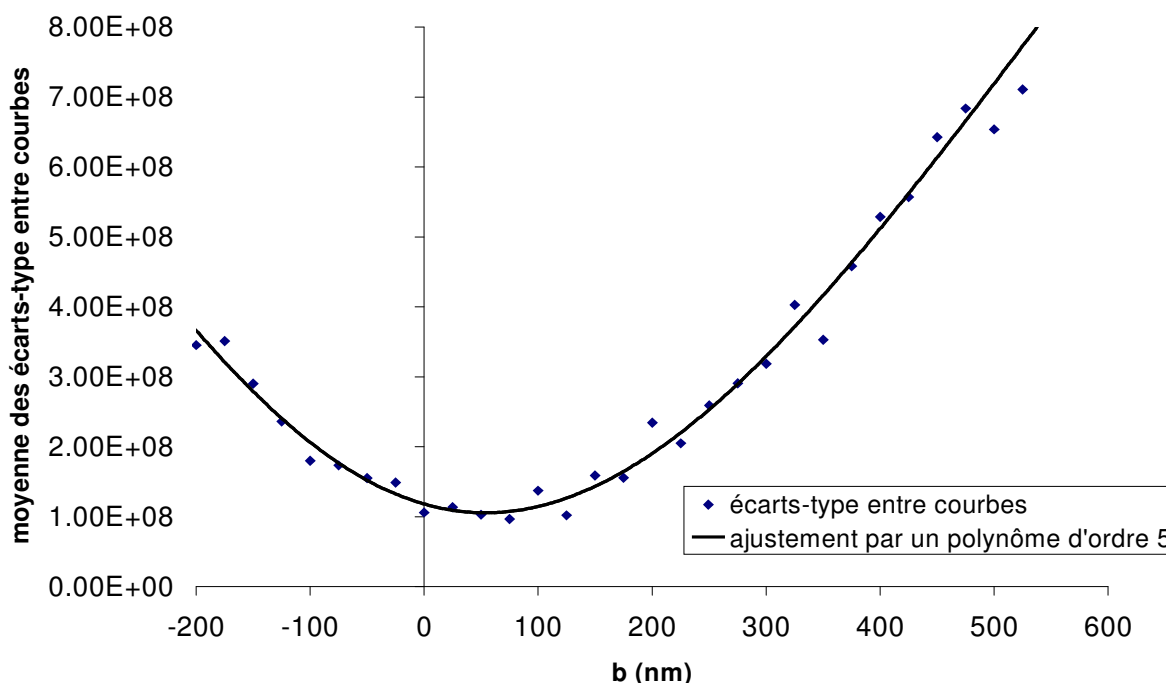


Figure 48 : Evaluation de la longueur de glissement du squalane sur surface en mouillage total. La meilleure superposition des courbes en coordonnées réduites est obtenue pour $b=50\pm 50$ nm.

2.6 Conclusion

Nous avons déterminé dans ce chapitre les conditions optimales d'éclairage permettant d'analyser les courbes obtenues avec des liquides ayant un coefficient de diffusion plus faible que celui de l'hexadécane. Cette étude généralise l'utilisation de la méthode de vélocimétrie laser en champ proche à divers liquides simples. En étant particulièrement pointilleux sur le contrôle des paramètres expérimentaux, tels que le taux et la durée de la photolyse, et la taille des taches de lecture et d'écriture, il est possible de déterminer précisément grâce à un critère mathématique simple, quelle longueur de glissement permet de renormaliser en une courbe maîtresse toutes les courbes obtenues à différents taux de cisaillement, de 100 à 10000 Hz. En maîtrisant les paramètres que l'on veut garder constants tout en appuyant nos résultats par une analyse mathématique rigoureuse, cette méthode de caractérisation du glissement de liquides simples va nous permettre d'étudier l'influence de la rugosité et des interactions solide-liquide sur la longueur de glissement.

- [1] R. Pit, Thèse de Doctorat, Université Paris IX, **1999**
- [2] W. D. Harkins, H. F. Jordan, *J. Am. Chem Soc.*, **1930**, 52, p. 1751
- [3] B. B. Freud, H. Z. Freud, *J. Am. Chem Soc.*, **1930**, 52, p. 1772
- [4] J. Davoust, F. Devaux, L. Léger, *The EMBO Journal*, **1982**, 1, p. 1233
- [5] L. Léger, H. Hervet, P. Auroy, E. Boucher, G. Massey, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J. M. Piau, J.-F. Agassant Eds; Elsevier, **1996**, p.
- [6] M. J. De Ruijter, P. Kölsch, M. Voué, J. De Coninck, J. P. Rabe, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, 144, p. 235
- [7] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Physical Review Letters*, **2000**, 85, p.

Chapitre 3 : Physicochimie des surfaces

3. Physicochimie des surfaces	69
3.1 Techniques de caractérisation	69
3.1.1 La réflectivité de rayons X	69
3.1.2 Mesure des énergies de surfaces (mouillage).....	71
3.1.3 La microscopie à force atomique	74
3.1.4 L'ellipsométrie	76
3.2 Nettoyage des surfaces	77
3.2.1 Le traitement ultraviolet/ozone « UV/O ₃ »	77
3.2.2 Le mélange dit du piranha.....	78
3.2.3 L'acide fluorhydrique.....	78
3.3 Réalisation de surfaces lisses et en mouillage partiel pour les liquides étudiés.....	80
3.3.1 La silanisation en phase liquide	80
3.3.1.1 Octadécyltrichlorosilane (OTS) sur pastille de silicium	80
3.3.1.2 Transposition à l'alumine.....	83
3.4 Surfaces de rugosité contrôlée hydrophobes.....	83
3.4.1 Surfaces partiellement hydrogénées lisses (base de glissement)	83
3.4.1.1 Synthèse de l'oligomère 1-hydrogéné, 7-chloro, octaméthyltetrasiloxane.....	83
3.4.1.2 Le greffage en phase vapeur.....	86
a. Optimisation du greffage sur pastille de silicium.....	86
b. Transposition au saphir	89
3.4.2 Greffage de nanoparticules : la réaction d'hydrosilation	90
3.4.2.1 les polymères hyperbranchés	90
3.4.2.2 Influence de la nature des catalyseurs	92
3.4.2.3 Greffage du polymère hyperbranché 800 Pbut	95
3.4.2.4 Greffage du polymère hyperbranché 214Pbut	96
3.4.2.5 Greffage du polymère hyperbranché 214 Piso.....	99
3.5 Surfaces rugueuses en mouillage total pour les liquides étudiés.	101
3.6 Inventaire et propriétés des surfaces réalisées sur le saphir et testées en glissement... 101	
3.6.1 Surfaces lisses	101
3.6.1.1 Caractéristiques de la surface de saphir, en mouillage total pour les deux liquides étudiés.....	101
3.6.1.2 Caractéristiques de la surface de saphir rendu hydrophobe par silanisation d'octadécyltrichlorosilane, en mouillage partiel	102
3.6.1.3 Caractéristiques de la surface de saphir en mouillage partiel, greffée d'une couche de « SiH ».....	103
3.6.2 Surfaces à rugosité contrôlée.....	103
3.6.2.1 Surfaces greffées « SiH » recouvertes de nanoparticules de polymères 214Pbut	104
Surface 214pb1 : taux de couverture de 1.5% environ	104
Surface 214Pb2 : Taux de couverture 9% environ.....	106
Surface 214Pb3 : taux de couverture 5.5% environ.....	107
Surface 214Pb4 : taux de couverture de 22 % environ	108
Surface 214Pb5 : taux de couverture de 31 % environ	109
3.6.2.2 Surface greffée « SiH » et recouverte de nanoparticules 800Pbut.....	110
Surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ	110
3.6.2.3 Surface greffée « SiH » et recouvertes de nanoparticules de 214piso	111
Surface 214Pi1 : taux de couverture 9% environ.....	111
3.6.2.4 Surface de saphir et quelques particules de silice rugueuse.....	112
3.7 Conclusion.....	113

3. Physicochimie des surfaces

Notre but étant d'étudier l'influence sur le glissement interfaciale des paramètres clés que sont la rugosité de la surface solide et la force des interactions fluide-solide qui peuvent être quantifiées par la tension interfaciale, il est essentiel de disposer de systèmes dans lesquels on peut faire varier ces paramètres de façon contrôlée. Nous décrivons ci-après toutes les étapes du protocole expérimental, du nettoyage à la modification chimique des surfaces, car des variations de rugosité ou d'énergie de surface dans l'une de ces étapes pourraient altérer la qualité finale des échantillons. Les techniques de caractérisations utilisées sont, la réflectivité de rayons X, les caractéristiques de mouillage par des fluides de référence, la microscopie à force atomique (AFM) et l'ellipsométrie. Ces techniques sont complémentaires. Nous les décrivons brièvement en première partie de ce chapitre, en pointant à quelles informations elles donnent accès.

Les surfaces que nous voulions obtenir étaient de différentes natures. Les premières devaient être hydrophobes (donc en mouillage partiel pour les liquides étudiés) et lisses à l'échelle atomiques, ce qui demande une extrême précision tant dans la préparation d'un substrat naturellement de faible rugosité, que dans le processus de greffage pour modifier la surface. Les secondes devaient être rugueuse à l'échelle nanométrique, de façon reproductible et contrôlée, mais construites sur un substrat lisse et hydrophobe. Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous rapporterons les différents traitements de surfaces sur saphir ou sur pastille de silicium que nous avons réalisés : pour obtenir des surfaces lisses en mouillage partiel et pour obtenir des surfaces à rugosité contrôlée.

3.1 Techniques de caractérisation

3.1.1 La réflectivité de rayons X

La réflectivité spéculaire des rayons X permet d'accéder aux épaisseurs et aux rugosités des différentes interfaces dans un système constitué d'un substrat recouvert de multicouches minces ayant des densités électroniques différentes^[1]. La mesure de l'intensité réfléchie des rayons X s'effectue autour d'un angle critique de réflexion totale θ_c du substrat. Pour les rayons X, cet angle est défini par rapport à la surface et non par rapport à sa normale. On définit l'indice du matériau pour les rayons X par $n = 1 - \beta - i\delta$ avec $\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot r_e \rho_e$ et $\delta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$ où r_e est le rayon de l'électron et ρ_e est la densité électronique du matériau et μ son coefficient d'absorption. On peut négliger dans l'équation le terme lié à l'absorption car il est beaucoup plus faible que le premier. Les vecteurs d'onde de transfert dans le plan xOy et orthogonalement au plan sont : Q_x et Q_z . En réflectivité spéculaire $\theta_{in} = \theta_{out}$.

$$Q_x = 0, \quad Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\vartheta_{out}) - \sin(\vartheta_{in})).$$

On travaille en faisant varier Q_z et on utilise l'approximation de Born. Cette approximation est valable loin de l'angle d'incidence critique. La réflectivité du système portant une ou plusieurs couches sur un substrat peut s'exprimer comme une perturbation de la réflectivité du substrat nu appelée réflectivité de Fresnel.

$R(Q) = R_F(Q) |f(Q)|^2$ avec $f(Q) = \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho_{el}(z)}{dz} \right\rangle \exp(-iQz) dz$ et $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ le vecteur d'onde de transfert.

A chaque couche est attribuée une densité électronique et une rugosité à chaque interface.

Pour une couche d'épaisseur e déposée sur un substrat, la densité électronique $\rho(z)$ se décompose en trois valeurs, celle du substrat ρ_s , celle de la couche ρ_c et celle de l'air ρ_a . On introduit pour chaque interface une rugosité gaussienne [2], c'est à dire que l'intensité est modélisée par une fonction gaussienne dont la largeur à mi hauteur est une caractérisation de la rugosité à travers le paramètre σ . La fonction $f(Q)$ s'écrit alors comme la somme des réflectivités sur chaque interface.

$$f(Q) = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_s - \rho_a} \cdot \exp\left(\frac{-iQe}{2} - \frac{\sigma_c^2 Q^2}{2}\right) + \frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_s - \rho_a} \cdot \exp\left(\frac{-iQe}{2} - \frac{\sigma_s^2 Q^2}{2}\right)$$

$$|f(Q)|^2 = A^2 + B^2 + 2AB \cos(Qe)$$

$$\text{avec } A = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_s - \rho_a} \cdot \exp\left(\frac{-\sigma_c^2 Q^2}{2}\right) \text{ et } B = \frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_s - \rho_a} \cdot \exp\left(\frac{-\sigma_s^2 Q^2}{2}\right)$$

On observe des interférences constructives et destructives entre les rayons réfléchis des différentes interfaces appelée franges de Kiessig (Figure 1) dont la période est $\Delta\vartheta = \frac{\lambda}{2e}$; et qui permettent de déterminer l'épaisseur de la couche.

Le montage du laboratoire construit par R.Ober, fonctionne avec un générateur de rayons X (Rigaku RU-200BEF) (40 KeV, 25 mA) à anode tournante et nous travaillons avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). L'intensité du faisceau direct est d'environ 10^6 coups/s et le bruit de fond électronique est de 0.08 coups/s. La méthode de calcul pour l'ajustement des courbes a été introduite par Parratt et al en 1954 [3]. Si le substrat et la couche sont de même rugosité, l'intensité des franges ne dépend pas de l'angle. Par contre si la rugosité de la couche est plus élevée que celle du film, l'intensité des franges sera fortement diminuée et ce d'autant plus que l'angle d'incidence est grand. Le contraste est maximal lorsque la densité électronique de la couche est égale à la moyenne de celles du substrat et de l'air. C'est le cas par exemple pour des couches organiques ($\rho_{ei} = 0.3 \text{ e-/\AA}^3$) sur pastille de silicium ($\rho_{ei} = 0.6 \text{ e-/\AA}^3$) (Figure 1), mais pour le saphir ($\rho_{ei} = 1.18 \text{ e-/\AA}^3$), l'intensité des maxima est atténuée car le contraste est plus faible.

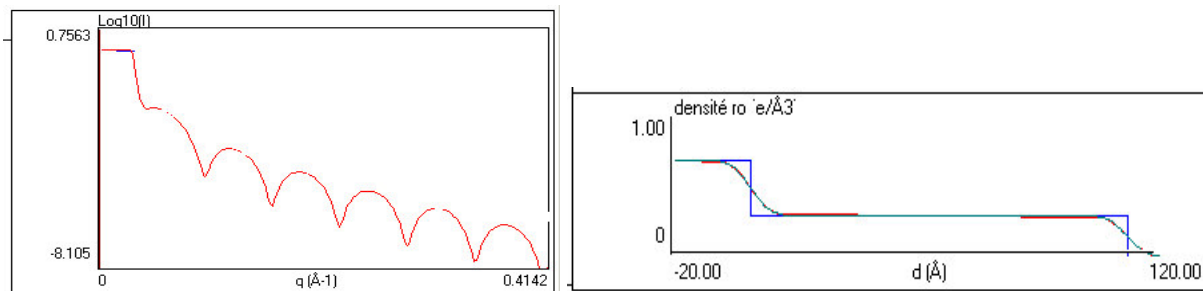


Figure 1 : Simulation du spectre de réflectivité spéculaire et du profil de densité électronique d'une couche organique de 100 Å sur un substrat de silicium. La rugosité du substrat et de la couche ont été choisies égales à 4 Å rms.

Cette technique est très utile lorsque les rugosités sont faibles mais est inopérante pour des rugosités supérieures à 15 Å rms. En effet le pic de réflectivité spéculaire est atténué car une partie du rayonnement incident est diffusée dans toutes les directions. L'information sur la rugosité du matériau peut également être tirée du spectre de réflexion diffuse. Pour cela on se place en condition de réflexion spéculaire, c'est à dire à l'angle

critique et on fait tourner l'échantillon autour de cette position (Rocking curve). Si l'échantillon est rugueux on voit apparaître autour du pic de réflectivité, des pics dits de Yoneda [4] résultants d'interférences constructives. Plus l'échantillon est rugueux et plus l'intensité de ces pics est grande et peut même masquer le pic de réflectivité spéculaire. Sur la Figure 2, sont reportés deux spectres de réflexion diffuse obtenus sur deux substrats de saphir, l'un rugueux et l'autre lisse, montrant bien la difficulté de travailler en réflectivité autour du pic spéculaire lorsque la rugosité est importante.

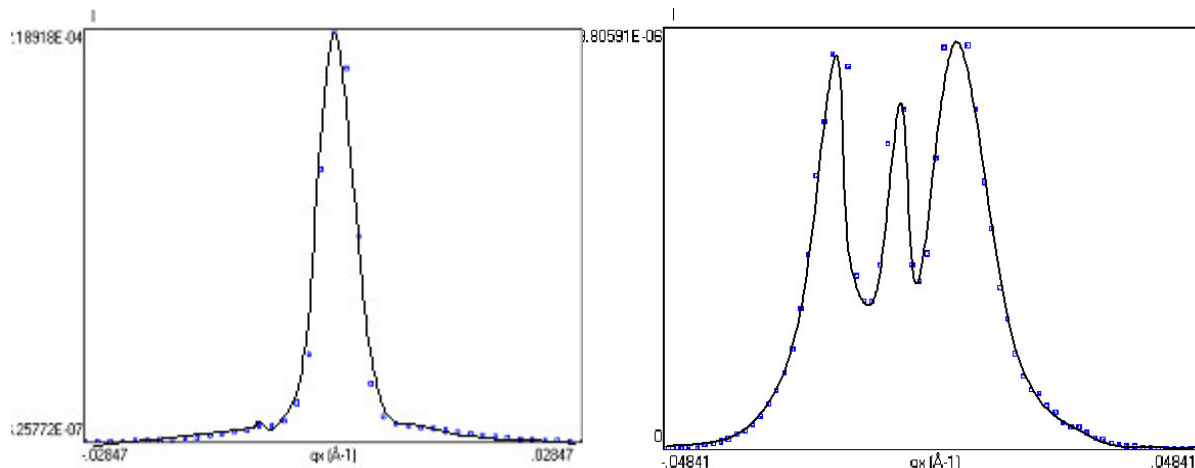


Figure 2 : spectre de réflexion diffuse de deux substrats de saphir, à gauche celui de notre disque de saphir et à droite celui d'un prisme en saphir très rugueux.

Sinha et al [5] modélisent la réflexion diffuse par une fonction de corrélation caractérisant une rugosité fractale. Bowen et al [6] ont comparé avec les valeurs obtenues en microscopie à force atomique et le modèle semble donner des résultats cohérents. Nous avons préféré utiliser la réflexion diffuse uniquement à titre qualitatif en comparant l'intensité respective des pics de réflectivité et de Yoneda comme vérification de l'état de surface de notre disque de saphir.

3.1.2 Mesure des énergies de surfaces (mouillage)

La mesure de l'angle de contact et surtout de son hystérèse (différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée) est une technique pertinente pour caractériser la rugosité chimique ou géométrique de couches auto assemblées. En effet les liquides sont très sensibles aux défauts de nature chimique ou géométrique, dans le revêtement de surface. Ils ressentent localement une modification des interactions liquide-solide, à des échelles microscopiques [7]. Il est alors possible de caractériser la qualité d'un traitement par une mesure de l'angle de contact que forme une goutte de liquide posée sur un substrat. La mesure de cet angle renseigne de façon qualitative à la fois sur la densité de greffage des chaînes greffées et sur la rugosité de la surface par la façon dont la goutte se meut sur la surface (sensible à l'hystérèse de l'angle de contact).

Soit F l'énergie libre d'une goutte posée sur un substrat, on définit la tension interfaciale γ par :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,P} \quad \text{où } A \text{ est l'aire de l'interface.}$$

La goutte est soumise d'une part à la pression capillaire et d'autre part au champ de gravité. Supposons que la goutte a la forme d'une calotte sphérique de rayon R . La différence de pression entre le haut et le bas de la goutte est $\Delta P = \Delta \rho g 2R$. Avec $\Delta \rho$ la différence de densité entre la goutte et le milieu extérieur (l'air).

La pression de Laplace est donnée par la formule $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$

La goutte prend effectivement la forme d'une calotte sphérique lorsque la pression de Laplace l'emporte sur la pression hydrostatique. Ceci se produit lorsque le rayon des gouttes est inférieur à la longueur capillaire $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$, autrement elle est aplatie. Dans

tout ce qui suit on supposera que l'on peut négliger la gravité devant la pression de Laplace mais même lorsque la gravité joue, l'angle de contact n'est pas pour autant modifié.

Le bilan des forces s'exerçant sur une goutte posée sur un substrat est le suivant (Figure 3) :

γ_{SL} et γ_{SV} sont respectivement les tensions interfaciales solide-vapeur et solide-liquide. Θ_E est l'angle statique formé par le bord de goutte avec le substrat.

En projetant le bilan des forces sur le plan de la surface, on obtient la relation d'Young [8] :

$$\gamma \cos(\Theta_E) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

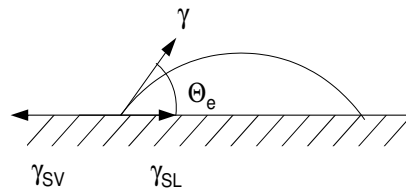


Figure 3 : goutte sur un substrat.

En pratique, cet angle de contact Θ_E n'est pas ce qui est mesuré expérimentalement. On définit un angle d'avancée θ_a , lorsque le liquide avance sur un substrat sec et un angle de reculée θ_r , lorsque la goutte recule sur le substrat. L'angle de reculée dépend de la rugosité géométrique et chimique de la surface étudiée. La différence entre ces deux angles appelée hystérésis peut aller de 0.5° si la surface est homogène chimiquement et peu rugueuse et atteindre 20° dans certains cas où la rugosité est importante. L'angle de reculée est plus faible que l'angle d'avancée, notamment pour les surfaces en mouillage partiel. Pour les surfaces hydrophobes, avec un angle de contact à l'eau supérieur à 90° , lorsque la rugosité augmente, l'angle de reculée diminue avec l'angle d'avancée [9] puis à partir d'une certaine rugosité, l'angle de reculée augmente, dépasse l'angle d'avancée et tend vers 180° . On obtient alors des surfaces superhydrophobes. [10]

Pour caractériser nos substrat, nous avons employé la méthode de Zisman [11]. Elle est basée sur la mouillabilité de la surface par une série de liquides tests homologues du point de vue des interactions (alcane par exemple). On mesure pour chaque liquide, l'angle de contact avec le solide d'une petite goutte de liquide. On trace $\cos(\Theta) = f(\gamma)$. On détermine une énergie interfaciale critique γ_C par l'intersection de la droite $\cos(\Theta)=1$ avec les points expérimentaux. γ_C est la tension superficielle d'un liquide hypothétique qui commencerait juste à mouiller totalement la surface, soit caractérisé par le paramètre d'étalement

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma = \gamma_C - \gamma = 0$$

Tout liquide de tension superficielle plus petite que γ_c mouille totalement la surface. Il existe plusieurs techniques expérimentales permettant de mesurer les angles de contact des gouttes de liquides sur le solide. Nous détaillerons ci-après la mesure par réflexion optique d'un faisceau laser sur le bord de goutte développée par Alain et al en 1985 [12] car nous l'avons utilisé préférentiellement, mais on peut également obtenir avec une bonne précision les angles de contact par microscopie à contraste interférentiel en réflexion [13] ou en mesurant les profils des gouttes grâce à une caméra CCD.

La méthode par réflexion utilise la propriété de la surface de la goutte à servir de dioptré (Figure 4). On envoie un faisceau laser parallèle sur une goutte de diamètre d de l'ordre de 3 à 5 mm. Celui-ci est réfléchi par la surface de la goutte et l'on obtient une image du bord de goutte de dimension D sur un écran placé à une hauteur H du substrat.

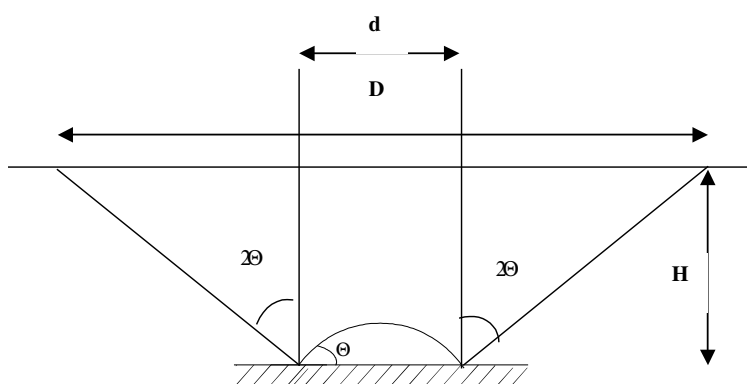


Figure 4 : mesure par réflexion optique de l'angle de contact sur le bord de goutte.

L'angle de contact est obtenu par la formule suivante :

$$\tan(2\theta) = \frac{D - d}{H}$$

La mesure s'effectue avec une seringue plongée dans la goutte, elle permet de pousser ou d'absorber un peu de liquide pour mesurer l'angle d'avancée, et l'angle de reculée. Cette méthode utilisée en réflexion, limite la gamme de liquide test car on ne peut mesurer que des angles compris entre 0 et 45 °, mais présente un avantage majeur car les incertitudes sur les angles de contact sont faibles ; de l'ordre de 0.5° pour un angle de 30 °. Expérimentalement il est très difficile de mesurer des angles de moins de 5 ° car l'on est rapidement gêné par le faisceau transmis.

Pour des angles plus grands on peut travailler en transmission si le substrat est transparent et mesurer la focale de la lentille que constitue la goutte. On peut remonter à la courbure du dioptré et donc à l'angle de contact si on connaît l'indice du liquide. Sur des substrats non transparents, nous avons mesuré les angles de contact supérieurs à 45° à l'aide d'un goniomètre, l'incertitude sur la mesure est moins bonne et est de l'ordre de 1 à 2°.

3.1.3 La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est basée sur l'existence de forces attractives ou répulsives entre deux surfaces solides. Ces forces sont déterminées par la mesure de la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur une poutre de taille micronique appelée « cantilever » dont l'extrémité est munie d'une pointe nanométrique. Cette pointe sert de capteur de force et est positionnée au contact (ou au voisinage en mode tapping) de la surface à étudier. La variation de la déflexion du faisceau laser lorsqu'on balaye la pointe sur la surface rend compte des évolutions locales des forces d'interactions entre la surface et la pointe. Trois balayages de déplacement piézoélectriques permettent de bouger l'échantillon en x, y ou z et de corrélérer les variations de forces à une position donnée (Figure 5). Il existe également des instruments dit inversés où le cantilever est monté sur les éléments piézoélectriques et se déplace sur la surface. Ces instruments inversés permettent d'étudier des échantillons de grandes dimensions mais ont l'inconvénient d'être moins performant en résolution latérale et sont plus sensibles au bruit environnant car moins isolés. Une photodiode à deux ou quatre cadrans permet de détecter les variations de position du faisceau laser suivant les axes Ox et Oy. Les variations verticales de la position du faisceau laser sur la photodiode sont liées à des modifications de force alors que les variations horizontales sont liées à la torsion du cantilever et rendent compte de la friction entre la pointe et la surface.

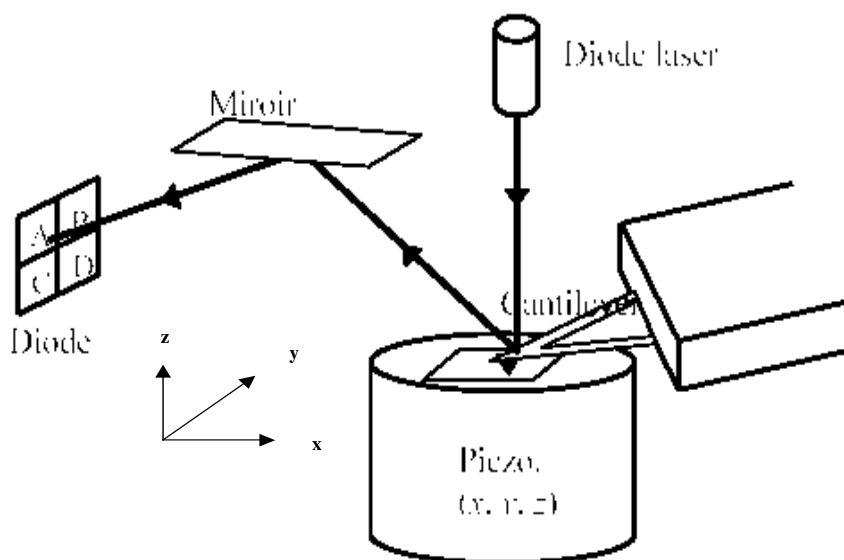


Figure 5 : Schéma d'ensemble du microscope à force atomique

En réalisant des cycles d'approche de la pointe jusqu'au contact avec la surface puis retrait jusqu'à décrochage, on peut tracer la déflexion du cantilever en fonction de la distance entre la pointe et la surface que l'on appelle généralement courbe de force (Figure 6). La différence entre les courbes d'approche et de retrait caractérise l'adhésion de la pointe avec la surface.

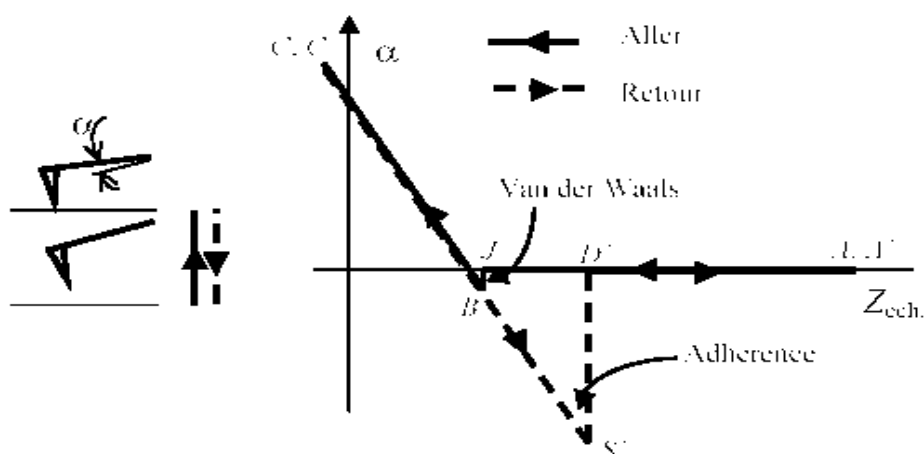


Figure 6 : schéma d'une courbe de force typique.

Il existe plusieurs modes de travail permettant d'enregistrer la topographie des surfaces, ceux que nous avons utilisés sont décrits brièvement ci-dessous.

Le mode contact positionne la pointe au contact permanent avec la surface, ce qui correspond sur la Figure 6 à une déflexion α nulle ou positive (répulsion sphère dure). Pour caractériser une topographie de surface, on travaille en asservissant l'appareil à déflexion constante. C'est le mode le plus simple à utiliser mais les pointes s'usent rapidement. Plus les pointes sont émoussées, plus l'on perd en résolution latérale car l'image rend compte de la topographie de la surface mais est fortement liée à la géométrie particulière de la pointe (Figure 7). Les défauts plus petits que le rayon de courbure de la pointe seront élargis et sur des surfaces très texturées, l'image sera un négatif de la forme de la pointe.

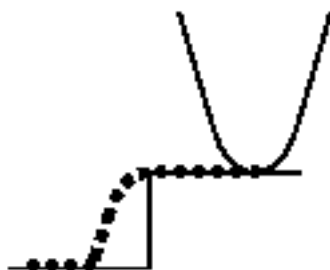


Figure 7 : trajectoire d'une pointe montant une marche. L'image résultante rendra les contours de la marche moins abruptes.

D'autres part, l'utilisation du mode contact n'est pas adaptée aux échantillons peu rigides tels que les polymères souples qui se déforment sous le balayage de la pointe et sont parfois indentés, voire déplacés.

Le mode résonnant linéaire ou contact intermittent fait osciller la pointe au voisinage de la surface à faible distance, avec une amplitude assez grande de façon à ce que la pointe touche la surface une fois par cycle. Le cantilever oscille de façon analogue à un ressort, à une fréquence de travail imposée proche de sa fréquence de résonance propre. Lorsqu'on approche le cantilever de la surface, l'amplitude et la fréquence des oscillations sont modifiées par les interactions. L'information sur l'amplitude des oscillations renseigne sur la topographie de la surface balayée et le déphasage par rapport à l'oscillation libre donne des informations sur le comportement mécanique des objets observés. Ce mode de travail est bien appliqué à l'étude de surfaces peu rigides. La résolution latérale des images est meilleure qu'en mode contact [14] car la pointe touche moins souvent les aspérités de la surface.

3.1.4 L'ellipsométrie

Les paramètres de travail qui influencent le plus la netteté des images et le contraste sont l'amplitude des oscillations libres A_0 et l'amplitude de travail A_{sp} . A_0 est l'amplitude des oscillations lorsque la pointe est éloignée de la surface et A_{sp} est l'amplitude imposée par la boucle d'asservissement de l'appareil. On définit le rapport d'atténuation de l'amplitude r_{sp} , par :

$$r_{sp} = \frac{A_{sp}}{A_0}$$

Pour une amplitude libre donnée, plus r_{sp} est petit plus on sollicite la surface et il y a risque d'abîmer la pointe mais à r_{sp} trop grand les images apparaissent floues. Il faut alors faire un compromis entre la qualité optique des images et la sollicitation mécanique de la surface. Comme en topographie, le contraste en phase dépend du rapport d'atténuation et peut être totalement inversé sur une gamme de r_{sp} de 0.1 à 0.8. Le contraste obtenu en topographie dépend de r_{sp} mais aussi de la valeur absolue de A_0 [15]. Comprendre ce contraste est subtil. En effet l'appareil attribue par défaut une hauteur positive à un endroit lorsque l'amplitude de l'oscillation augmente. Mais suivant que la surface étudiée est attractive ou répulsive, cette variation pourra être croissante ou décroissante. Le problème peut être très complexe si les surfaces étudiées sont mixtes chimiquement. Il convient alors de savoir quel type de surface on examine. Nous n'avons pas rencontrés de problèmes d'interprétation de hauteurs, certainement parce que les surfaces imagées étaient globalement soit attractives soit répulsives.

3.1.4 L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est basée sur la mesure du changement de polarisation d'une onde après réflexion sur une surface. En pratique, elle permet de mesurer l'indice optique et l'épaisseur d'une couche sur un substrat dont on connaît les indices et les coefficients d'absorption.

Soit \mathbf{E}_i le champ électrique incident. On peut le décomposer en deux parties parallèle $\mathbf{E}_{//}$ et perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} au plan d'incidence. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique modifié est caractérisé par deux coefficients de réflexion $r_{//}$ et r_{\perp} . Pour la composante parallèle de la polarisation, le coefficient de réflexion $r_{//}$ s'écrit :

$$r_{//} = \frac{E_{//r}}{E_{//i}} = |r_{//}| \cdot \exp(i\delta_{//})$$

Pour la composante perpendiculaire de la polarisation, le coefficient de réflexion r_{\perp} s'écrit :

$$r_{\perp} = \frac{E_{\perp r}}{E_{\perp i}} = |r_{\perp}| \cdot \exp(i\delta_{\perp})$$

$|r_{//}|$ et $|r_{\perp}|$ sont les modules des coefficients de réflexion complexes $r_{//}$ et r_{\perp} qui dépendent de l'angle d'incidence et des indices complexes des milieux situés de part et d'autre du dioptre. $\delta_{//}$ et δ_{\perp} sont les retards de phases introduits par la réflexion.

En pratique la quantité mesurée ρ est le rapport des coefficients $r_{//}$ et r_{\perp} .

$$\frac{r_{//}}{r_{\perp}} = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta) = \rho$$

Avec $\tan(\psi) = \left| \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} \right|$ rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la

réflexion. Lorsque la réflexion s'effectue sur un substrat recouvert d'une couche mince, des interférences à ondes multiples prennent naissance à cause des réflexions sur les deux dioptries voisins. Ceci modifie r_{\parallel} et r_{\perp} , donc Ψ et Δ . Cette modification dépend bien sûr de l'épaisseur et de l'indice de la couche.

La mesure de ρ donne accès aux deux quantités Ψ et Δ . Pour un angle d'incidence donné* à une longueur d'onde donnée, on ne peut déterminer que deux paramètres à la fois, l'indice n et le coefficient d'extinction k du substrat ou d'une couche dont on connaît l'épaisseur, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche dont on connaît le coefficient d'extinction. Dans la pratique lorsque les épaisseurs mesurées sont très faibles (1 à 2 nm), il n'est réellement possible de déterminer qu'un seul paramètre à la fois, car les courbes iso indices sont très proches les unes des autres. C'est souvent le cas pour nos expériences.

L'ellipsométrie a été utilisée pour la mesure des épaisseurs greffées uniquement sur pastilles de silicium car le saphir étant biréfringent, le traitement optique est beaucoup plus compliqué. On mesure l'épaisseur à chaque étape du processus de modification chimique. Les wafers de siliciums sont nettoyés à l'UV/O₃ puis l'on mesure l'épaisseur de la couche d'oxyde natif connaissant l'indice optique de la silice ($N_1=1.46$) et du substrat de silicium ($N_0=3.853-0.018i$). Ils sont ensuite repassés à l'UV/O₃ (5 min) avant d'être utilisés pour greffage. On mesure l'épaisseur de la couche greffée connaissant son indice optique avec un modèle à plusieurs couches, en imposant l'épaisseur de silice mesurée à l'étape précédente. Pour les oligomères SiH terminés nous avons pris l'indice optique du PDMS ($N_2=1.43$) et pour les polymères hyperbranchés réparties aléatoirement sur la surface nous avons pris l'indice du polystyrène ($N_3=1.5$) en supposant que l'ellipsométrie moyenne les épaisseurs sur la dimension du faisceau laser incident (millimétrique).

3.2 Nettoyage des surfaces

Avant chaque traitement de surface, il est nécessaire d'opérer une série de nettoyages pour éliminer toute pollution organique, de façon à obtenir une surface de haute énergie. Dans le cas de la surface de saphir que nous réutilisons, il faut au préalable remettre à nu la surface sans altérer sa rugosité. Nous décrivons dans le paragraphe suivant les différentes opérations de nettoyage que l'on a pu effectuer.

3.2.1 Le traitement ultraviolet/ozone « UV/O₃ »

Cette méthode consiste à exposer la surface à nettoyer dans un réacteur en légère surpression, sous un rayonnement Ultra Violet et en présence d'un flux d'oxygène. Les surfaces à nettoyer sont d'abord rincées au toluène, à l'éthanol et à l'acétone puis séchées sous courant d'azote avant d'être introduites dans le réacteur UV/O₃. Deux longueurs d'onde sont nécessaires au processus ($\lambda=184.9$ nm et $\lambda=253.7$ nm). La longueur d'onde 184 nm est absorbée par l'oxygène et le transforme en ozone. La longueur d'onde 253.7 nm transforme l'ozone en oxygène radicalaire. Ce dernier oxyde la majorité des composés organiques en cassant les liaisons chimiques. Les surfaces doivent être placées à moins de 3 cm des lampes de façon à ce que l'intensité du rayonnement ultra-violet soit la plus grande possible. [16], [17]. Suivant le type et l'épaisseur des composés à dégrader, les surfaces sont laissées en contact avec cet environnement très oxydant pendant 30 min (faible pollution environnementale) à 1 h (couches greffées à dégrader) et utilisées immédiatement après leur sortie. Nous avons employé cette technique pour le nettoyage des substrats avant

* On se place généralement à l'angle de Brewster du substrat étudié où $r_{\parallel}=0$ ce qui permet d'avoir une meilleure sensibilité et une erreur sur la mesure la plus faible.

greffage, ou pour rendre totalement mouillant pour les liquides étudiés le disque de saphir avant d'étudier son comportement en glissement.

3.2.2 Le mélange dit du piranha

Ce mélange constitué de 2/3 d'acide sulfurique à 98 % et 1/3 d'eau oxygénée à 50 % (prolabo) est très oxydant et hydratant. Les surfaces y sont laissées en contact environ 45 min. Lorsque le mélange ne bout plus et que sa température est redescendue, les surfaces sont rincées à l'eau ultra pure (tridistillée et passée sur un filtre millipore, résistivité 18 M Ω). Elles sont ensuite séchées sous un flux d'azote U et utilisées aussitôt. Dans la plupart des traitements de modification de surfaces, la concentration en eau est un paramètre important. Or, ce traitement piranha laisse un film d'eau dont on ne sait pas mesurer l'épaisseur (quelques épaisseurs moléculaires). De plus, nous avons mesuré par réflectivité de rayon X la rugosité rms de wafers de silicium épais polis récemment et il semble que ce paramètre augmente d'environ 1 Å à chaque nettoyage. Nous avons donc évité autant que possible d'utiliser cette méthode de nettoyage. Cependant elle présente l'avantage de pouvoir nettoyer des objets dont les surfaces internes ne sont pas accessibles au rayonnement des lampes UV. Nous l'avons utilisée principalement pour le nettoyage de la verrerie ne pyrex et lorsque la rugosité n'intervenait pas.

3.2.3 L'acide fluorhydrique

Nous avons remarqué qu'après un nettoyage UV/O₃ consécutif au greffage d'une couche auto-assemblée d'octadécyltrichlorosilane, molécule qui comporte un seul silicium, le spectre de réflectivité de rayons X est modifié (Figure 8). On remarque que le premier minimum des courbes est obtenu pour le même angle, mais le deuxième minimum se déporte au fur et à mesure des greffages vers les petits angles, c'est à dire vers les grandes distances. Ceci indique que l'épaisseur de la couche superficielle ainsi mise en évidence augmente avec le nombre de greffages et les variations de l'allure du spectre indiquent que la rugosité augmente elle aussi. Le traitement UV/O₃, n'est pas en mesure d'éliminer les résidus non organiques tels que la silice qui se forme lors de l'oxydation du silicium qui vient du silane greffé. Il reste alors en surface des amas qui ressemblent à de la silice puisque la surface reste hydrophile après traitement à l'UV/O₃. Pour détruire cette couche, il faut tremper la surface de saphir 15 min dans de l'acide fluorhydrique à 1% (SDS) puis la rincer soigneusement à l'eau tridistillée. On retrouve alors une surface de saphir nue* (Figure 9). Le saphir ne semble pas être altéré par ce traitement et sa rugosité reste inchangée au fur et à mesure des nettoyages.

* L'acide fluorhydrique est connue pour dissoudre la silice amorphe. Il est entre autre utilisé pour débarrasser les pastilles de silicium de leur couche d'oxyde de surface.

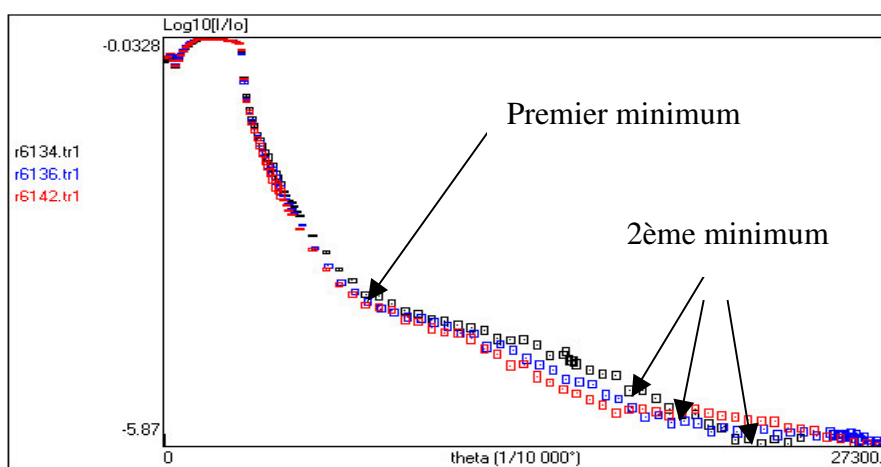


Figure 8 : spectres de réflectivité X de trois monocouches auto-assemblées d'octadécyltrichlorosilane, réalisées successivement, sur le même substrat, après un traitement à l'UV/O₃, dans les mêmes conditions de température et d'hygrométrie.

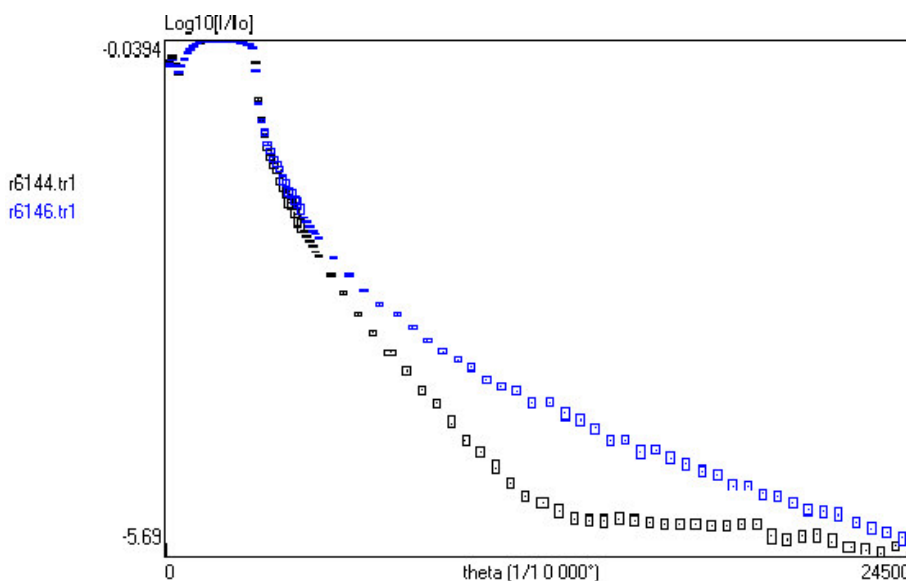


Figure 9 : spectre de réflectivité de rayons X de la surface de saphir nettoyée à l'UV/O₃ après les trois greffages précédents, puis après traitement à l'acide fluorhydrique.

De la même manière plusieurs greffages de précurseurs de PDMS (3 groupements siloxanes méthyles terminés) rendent la surface de saphir très rugueuse. Un exemple est donné Figure 10 dans le cas d'une épaisseur importante. Il est possible d'ajuster au profil de réflectivité une couche de 80 Å de rugosité très importante et dont la densité électronique est voisine de celle de la silice ($\rho=0.6 \text{ e}/\text{Å}^3$) mais légèrement plus faible ($\rho=0.59 \text{ e}/\text{Å}^3$). Ceci correspond bien à une couche non dense ou très rugueuse de silice.

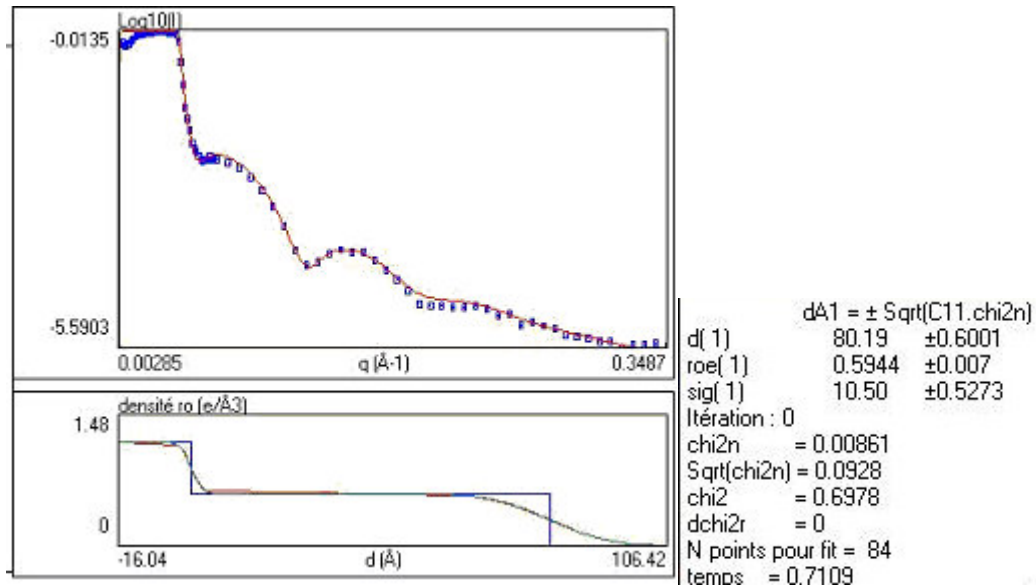


Figure 10 : Spectre de réflectivité et ajustement correspondant à une couche de silice rugueuse de 80 Å et de densité électronique 0.56e-/Å³ sur saphir.

Il apparaît donc primordial pour obtenir de façon reproductible, des surfaces modifiées chimiquement et de rugosité faible, d'éliminer tous les résidus non organiques par une remise à nu du substrat à l'acide fluorhydrique après tout greffage.

Nous procédons comme suit : les surfaces de saphir sont d'abord débarrassées grossièrement des groupements chimiques organiques puis trempées dans l'acide fluorhydrique à 1% pendant 15 min. Après rinçage copieux à l'eau tridistillée et séchage sous azote, elles pourront être de nouveau nettoyées à l'UV/O3 pour être utilisées immédiatement.

3.3 Réalisation de surfaces lisses et en mouillage partiel pour les liquides étudiés

3.3.1 La silanisation en phase liquide

3.3.1.1 Octadécyltrichlorosilane (OTS) sur pastille de silicium

La réaction de silanisation en phase liquide de pastille de silicium par de l'octadécyl trichlorosilane en concentration millimolaire a été largement étudiée dans la littérature et est couramment utilisée, mais l'obtention de couches lisses et denses de façon reproductible, demande une technicité très pointue. Les premières études furent menées par Sagiv [18] [19] [20] et reprises dans le monde entier. Deux paramètres importants se dégagent de cette variété de publications. La quantité d'eau du mélange réactionnel doit être contrôlée ainsi que la température.

Certaines études suggèrent que les molécules d'OTS constituant la monocouche auto-assemblée ne sont pas directement liées aux silanols de la surface de silice, mais sont adsorbées sur un tapis moléculaire d'eau [21] ce qui confère aux molécules de silane une grande mobilité et leur permet de se rassembler en formant des îlots [22] [23]. L'octadécyltrichlorosilane étant trifonctionnalisés, les molécules côte à côte peuvent ensuite se lier chimiquement et former un réseau dense qui croît au fur et à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent.

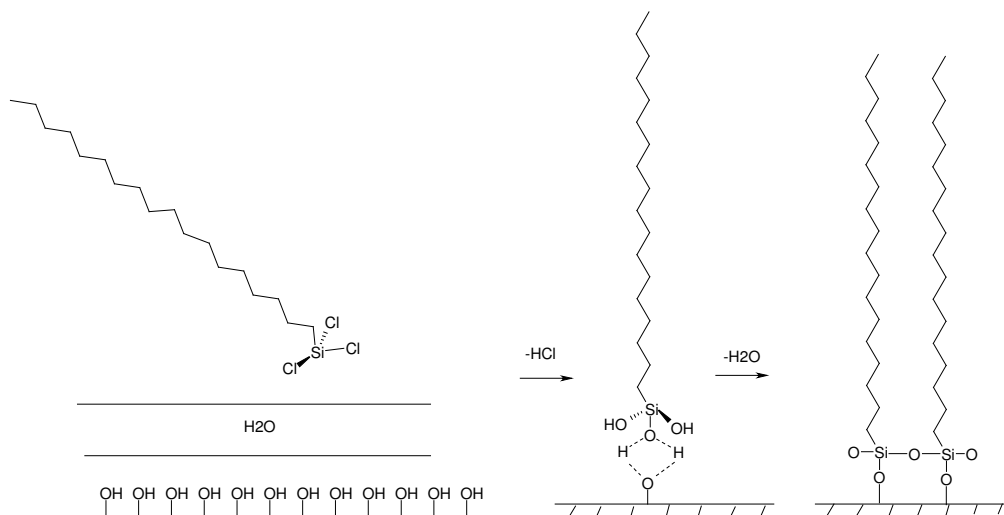


Figure 11 : Mécanisme du greffage en phase liquide de la molécule d'octadécyltrichlorosilane.

La réaction en phase liquide a été effectuée dans divers solvants, le plus couramment utilisé est un mélange (70/30) d'hexadécane et de tétrachlorure de carbone [21] [24]. [25], mais certaines équipes utilisent le toluène[26], le dodécane ou l'heptane[23]. Le choix du solvant permet surtout de contrôler l'apport en eau. En effet ces solvants solubilisent une faible quantité d'eau proche de celle nécessaire à l'hydroxylation des chlorosilanes.

Un paramètre clé est la température de réaction[21]. Brzoska et al comparent les monocouches auto-assemblées d'alkylsilanes à un film de Langmuir Blodgett (LB) [24] [25]. Ils définissent une température critique au dessous de laquelle les molécules forment en surface une phase organisée (LC). Au dessus de cette température, les molécules d'alkylsilanes s'étalent préférentiellement à la surface et forment une phase désordonnée appelée LE. Les monocouches obtenues en dessous de cette température sont denses et d'énergie de surface constante (20.5 mJ/m^2). Une étude comparable a été menée plus récemment par l'équipe de Imura et al [27], la température critique trouvée est de 10°C (au lieu de 28°C pour l'équipe Brzoska). Il semblerait compte tenu des différentes études réalisées que la valeur réelle est intermédiaire. [21] [28]

Les études IR [24] indiquent que les monocouches denses d'OTS forment un angle de 11° avec la normale à la surface. La molécule d'OTS mesurant 26.4 \AA , les monocouches denses ont une épaisseur de 24.5 \AA , ce qui correspond avec les épaisseurs mesurées par réflectivité de rayon X au laboratoire.

Nous avons utilisé la méthode de silanisation développée par P.Silberzan en 1991[21], à laquelle nous avons apporté quelques modifications au niveau du système expérimental. Le greffage s'effectue en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote sec. L'atmosphère de la boîte à gants est séchée par passage forcé sur du tamis moléculaire filtré (4 \AA). Un ventilateur permet de créer le flux d'azote. Les pastilles de silicium sont nettoyées à l'UV/O₃ et le réacteur de nettoyage est introduit dans la boîte à gants et ouvert au dernier moment. Les surfaces à greffer sont plongées dans le bain réactionnel maintenu à température constante (entre 15 et 20°C suivant les cas) par un module Peltier après introduction de tous les réactifs. (Figure 12)

3.3.1 La silanisation en phase liquide

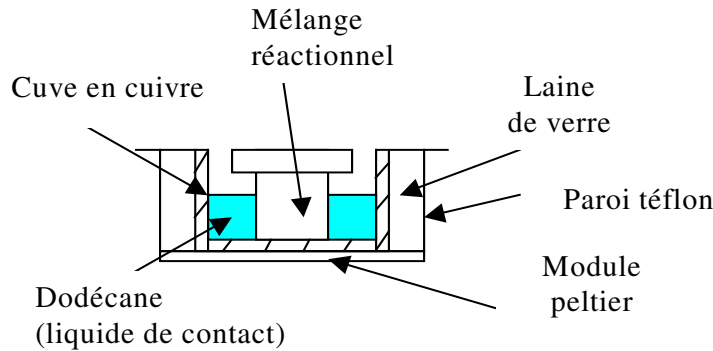


Figure 12 : montage expérimental

La solution de greffage est constituée de 70 mL d'hexadécane qualité anhydre, de 10 mL de tétrachlorure de carbone, de 200 μ L d'octadécyltrichlorosilane (OTS) et de 7 mL d'un mélange saturé en eau composé de 3/5 de CCl_4 et de 2/5 de chloroforme. Les solvants (anhydre SDS) ouverts sous atmosphère sèche dans la boîte à gants n'ont pas subi de séchage supplémentaire sur tamis moléculaire pour éviter d'incorporer des poussières dans le bain réactionnel. Le mélange $(\text{CCl}_4 / \text{CHCl}_3)_{\text{H}_2\text{O}}$ est préparé dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute de l'eau en surplus qui surnage. La quantité de mélange nécessaire à une réaction est prélevée au dernier moment et permet d'apporter une quantité contrôlée d'eau dans le bain réactionnel. L'OTS (aldrich 98 %) a été redistillé sous vide. La verrerie est préalablement « pirhanisée » et séchée à 300 °C à l'étuve puis refroidie dans un dessiccateur rempli d'azote avant d'être transférée dans la boîte à gants.

Nous avons reproduit les résultats obtenus 10 ans plus tôt par P.Silberzan [21] pour valider notre processus de silanisation. Nous obtenons des tendances similaires. A savoir :

Il existe une température optimale pour laquelle la réaction de silanisation est la plus rapide (Figure 13). Une variation de quelques degrés autour de cette température donne également des monocouches denses mais dont la qualité est plus difficile à contrôler : les temps de greffage sont plus longs, et les concentrations des divers constituants du mélange tels que l'eau et le CCl_4 sont très volatils.

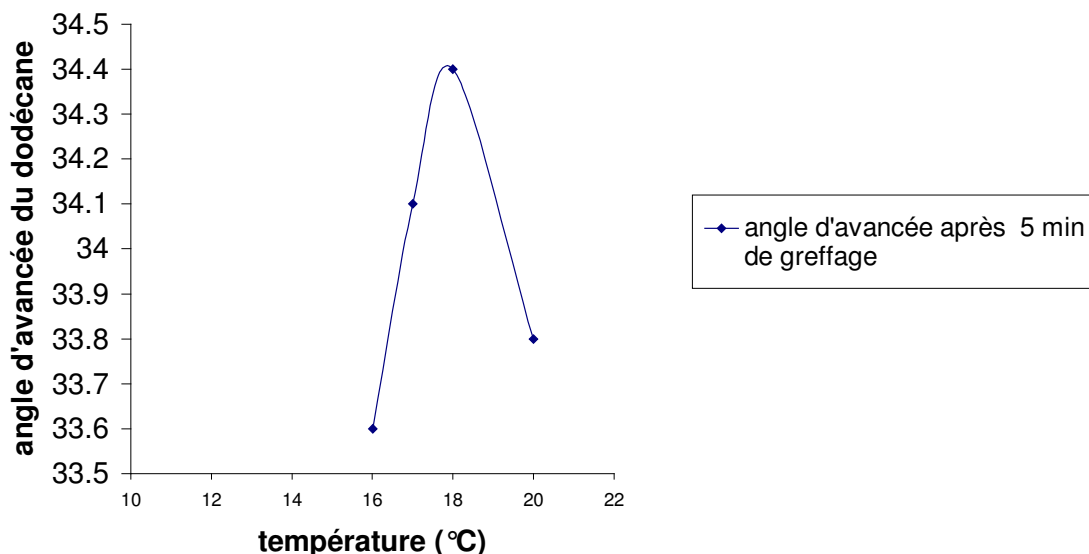


Figure 13 : température optimale pour laquelle la cinétique de silanisation est la plus rapide.

* L'eau en concentration faible dans le mélange réactionnel et dans un environnement sec (hygrométrie relative de l'ordre de 10%) s'évapore très facilement, même à basse température devant son point d'ébullition.

La concentration en eau du mélange doit être comprise entre 10^{-3} et $8 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 14).

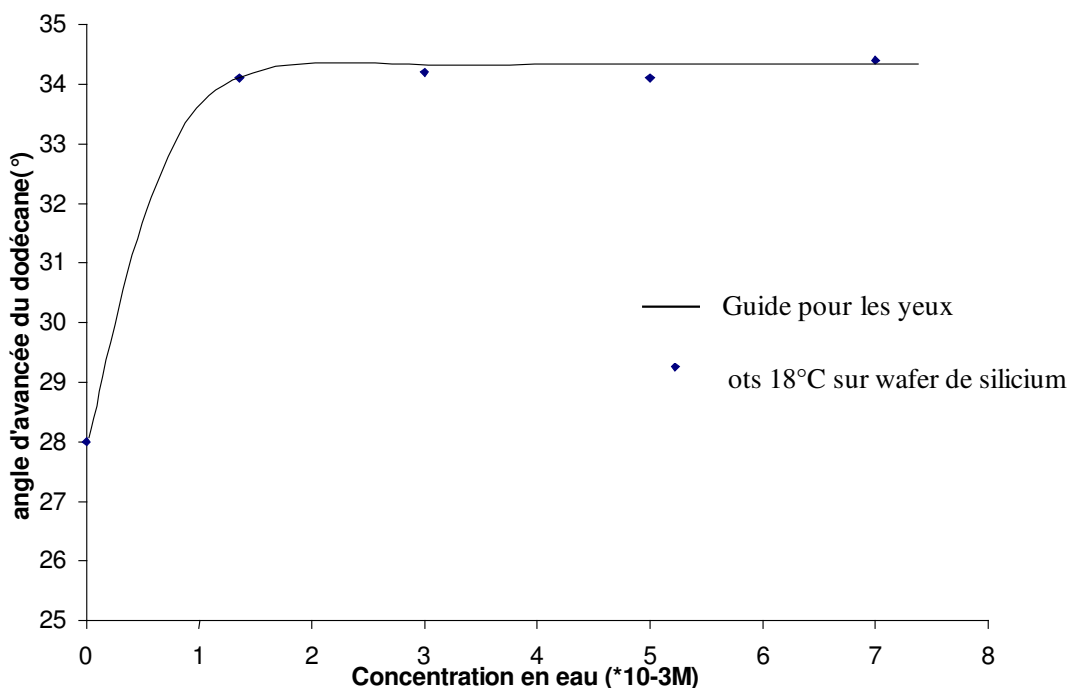


Figure 14 : variation de l'angle d'avancée du dodécane après 5 min de greffage à 18°C en fonction de la concentration en eau contenue dans le mélange réactionnel.

3.3.1.2 Transposition à l'alumine

Les essais sur saphir ont été réalisés sur une lame de saphir polie et recuite de manière à effacer les lignes dues aux polissages. Sa très faible rugosité rms inférieure à 4\AA , a permis de mesurer avec une bonne précision les angles d'avancée et de reculée avec du dodécane. Les expériences réalisées à 18° avec une concentration en eau de $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ont montrés que la couche d'OTS était dense dès 5 min de temps de greffage ($\theta_a=34,8^{\circ}$; $\theta_r=34,2^{\circ}$). Nous avons donc greffé le disque de saphir dans des conditions analogues pour étudier le glissement des liquides simples sur une monocouche dense d'OTS.

3.4 Surfaces de rugosité contrôlée hydrophobes

3.4.1 Surfaces partiellement hydrogénées lisses (base de glissement)

Les surfaces à rugosité contrôlée sont obtenus en greffant sur une monocouche dense d'oligomères SiH terminés, des nanoparticules de rayon de giration de l'ordre de 50 nm, par l'intermédiaires de groupements vinyloxy situés en bout de chaîne. Pour moduler le glissement en incrémentant la rugosité avec les nanoparticules, il est primordial de partir d'une surface la plus lisse et la plus dense possible favorisant le glissement.

3.4.1.1 Synthèse de l'oligomère 1-hydrogéné, 7-chloro, octaméthyltétrasiloxane

Pour obtenir des surfaces denses fonctionnalisées SiH et lisses nous avons greffés en phase vapeur la molécule de 1-hydrogéné,7-chloro,octaméthyltétrasiloxane, que nous dénommerons « SiH » de façon abrégée par la suite.

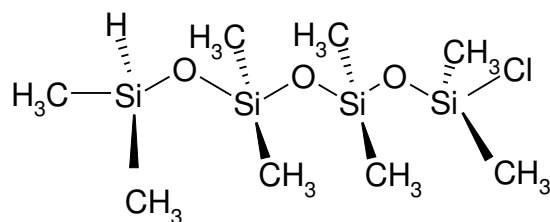


Figure 15 : la molécule de « SiH » en conformation étirée.

Cette molécule a été utilisée au laboratoire comme précurseur pour le greffage de polydiméthylsiloxane (PDMS) vinyles terminés[29] [30] [31]. N'étant pas disponible commercialement, nous avons dû la synthétiser selon une méthode développée au laboratoire par J.Folkers. Le produit étant très sensible à l'humidité, la réaction demande de prendre un certain nombre de précautions. Toute la verrerie est « pirhanisée » et séchée une nuit à l'étuve à 300°C. Les différentes pièces du montage sont assemblées sous courant d'azote sur une rampe permettant à la fois de mettre le montage sous vide ou sous gaz inerte.

Le mécanisme réactionnel est le suivant : un cycle de trisiloxane (D_3) est ouvert par du chlorodiméthylsilane dans le tétrahydrofurane (THF) en présence de diméthylformamide (DMF) qui sert de catalyseur pour la réaction. Les réactifs en excès sont ensuite éliminés et le produit distillé sous vide.

On peut résumer la synthèse en plusieurs étapes.

- Etape 1 : Distillation et séchage des réactifs de départ.

Le silane (5g) est distillé sous azote à pression atmosphérique ($T_{éb}=35^\circ\text{C}$) puis conservé précieusement au réfrigérateur.

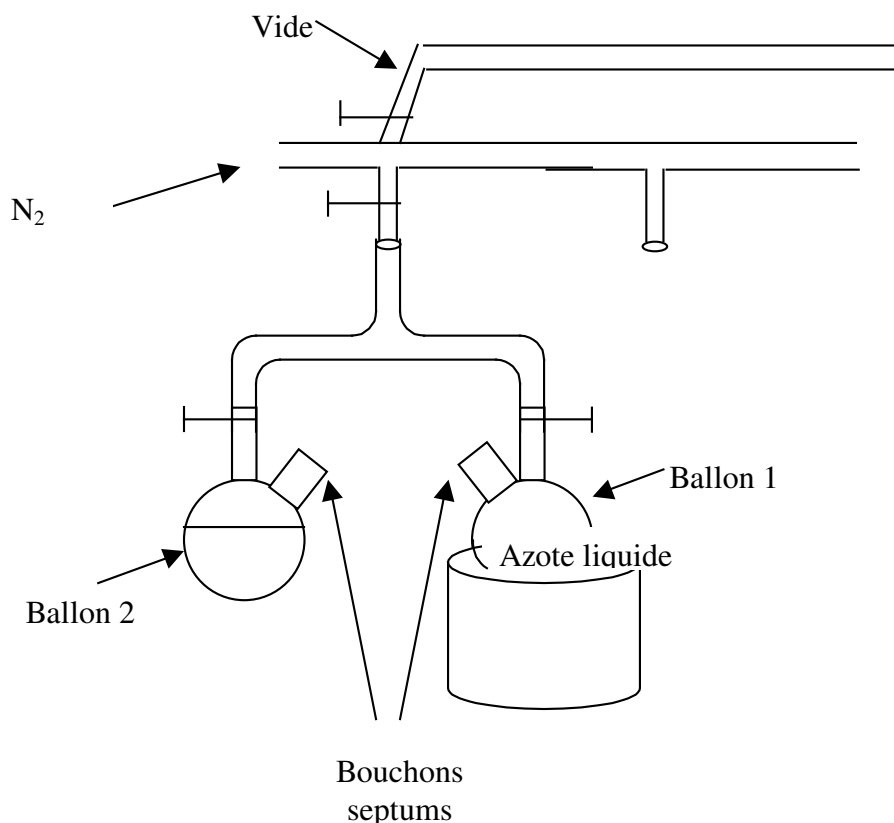


Figure 16 : transfert et purification du D3. Montage sur la rampe à vide.

Le D3 (7g), solide très hygroscopique à température ambiante est liquéfié par chauffage et séché par des lamelles de sodium coupé. L'opération est réalisée dans un ballon rempli d'azote (Figure 16). On agite le mélange tout en chauffant les parois du ballon avec un pistolet à air chaud. La température ne doit pas être trop élevée car le D3 risquerait de polymériser et ne serait plus utilisable. Une fois le D3 séché, le ballon fermé est passé rapidement sous le robinet d'eau froide en effectuant de légères rotations, de façon à refroidir le solide en le déposant sur les parois pour qu'il couvre une surface maximale. Il est ensuite replacé sur la rampe à vide et plongé pendant au moins une demi heure dans un bain d'azote liquide. Un deuxième ballon est relié par une pièce de verrerie en forme de T sur la même entrée de la rampe à vide. (Figure 16) Le vide est réalisé dans le deuxième ballon et dans la partie en T pendant que le D3 refroidit.

Le deuxième ballon est ensuite fermé et l'on fait le vide sur le ballon du D3 qui s'évapore très peu vers la pompe car piégé par l'azote liquide. Lorsque le vide atteint $P=5.10^{-2}$ mbar, on ouvre le deuxième ballon puis on isole la pièce en T et les deux ballons de la rampe à vide. Le transfert du D3 d'un ballon à l'autre s'effectue uniquement dans cette pièce en T sans déperdition vers la pompe. Le bain d'azote liquide est placé sous le deuxième ballon et l'on commence à chauffer le fond du premier ballon pour sublimer le D3. Il se condense alors dans le deuxième ballon plus froid en une poudre ultra fine. Les résidus de séchage (D3 polymérisé et sodium) restent coincés dans le premier ballon. A la fin de l'opération on isole le D3 pour qu'il ne prenne pas l'eau.

Le THF (50 mL) est séché sous agitation magnétique par du sodium coupé en fines lamelles avec une cuiller de benzophénone. La benzophénone donne une couleur jaune au mélange en présence d'eau et violet foncé lorsque le système est anhydre. Le THF est ensuite distillé sous azote à pression atmosphérique ($T_{éb}=66\text{ °C}$) et utilisé immédiatement.

- Etape 2 : les réactifs sont mélangés.

Le THF fraîchement distillé est canulé et ajouté au D3 encore sous vide[†] qu'il dissout facilement. De la même façon est ajouté le silane, puis 0.8 mL de DMF. Le ballon de réaction est mis sous argon et l'on profite de cette opération pour remplacer le septum percé par un bouchon en verre. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 24h.

- Etape 3 : Séparation du produit final des réactifs en excès.

Cette opération est difficile car les températures d'ébullition du D3 et du produit final sont très proches. Il est important que le vide soit suffisant pour les séparer. La pression minimale obtenue sur le montage propre et fermé est $P=2.10^{-2}$ mbar. On monte une colonne à distiller propre et sèche et trois ballons de recueil sur la rampe à vide en maintenant un flux d'azote pour les refroidir. Au dernier moment on relie la colonne au ballon contenant le mélange qui ferme le montage. Le solvant de la réaction est recueilli en premier sous pression atmosphérique en même temps que le silane en excès puis l'on remet un ballon propre pour remplacer celui du THF. Lorsque le ballon réactionnel a refroidi, on fait le vide dans le montage. Le D3 en excès passe alors immédiatement dans la colonne puis dans un ballon de recueil trempé dans l'azote liquide pour le piéger. Ce ballon est ensuite isolé du reste de la colonne à distiller par un robinet type Rotaflo. Le reste de produit est ensuite légèrement chauffé (la température de l'huile ne doit pas excéder 100 °C pour ne pas polymériser le produit) et la colonne à distiller est recouverte de laine de verre pour que le produit final monte facilement dans la colonne. Sa température de passage en tête de colonne est d'environ 20°C à $P=5.10^{-1}$ mbar. Une fois que le produit a fini de distiller la pression diminue à nouveau. La quantité de produit récolté est faible, environ 10 mL et doit être conservé dans des conditions anhydres. Le produit est mis sous argon et le ballon fermé est placé dans un dessiccateur sous vide.

* $P=3.10^{-2}$ mbar

† La différence de pression entre les deux containers transfère directement le THF dans le ballon du D3.

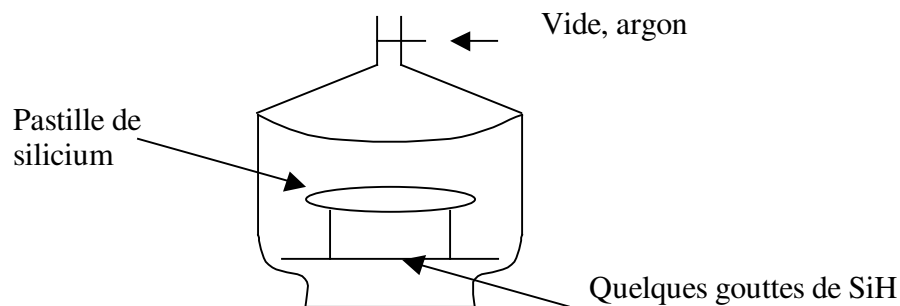


Figure 18 : Réalisation du greffage « SiH » des pastilles de silicium.

Le vide est réalisé dans l'enceinte à P environ 1mbar, puis on chauffe le fond du dessiccateur à l'aide d'un pistolet à air chaud réglé sur 250 °C, de façon à vaporiser le produit qui vient se condenser sur la surface plus froide du wafer de silicium. L'opération dure moins de 10 min. Le dessiccateur est laissé ensuite au repos pendant plusieurs heures. Nous avons cherché à optimiser le temps de greffage des oligomères de « SiH » pour obtenir des monocouches denses de 12.5 Å car des couches plus épaisses ne permettent plus de greffer certaines nanoparticules .

Dans le tableau ci dessous, nous avons rassemblé pour différents temps de greffages, les épaisseurs mesurées par ellipsométrie et réflectivité de rayons X ainsi que la différence de rugosité rms $d\sigma$ entre la couche greffée et le substrat.

Temps de greffage (h)	Epaisseur greffée (Å)(ellipsométrie)	Epaisseur greffée (Å) (RX)	$d\sigma$ (Å)
1	11.1	12.2	0.57
2	12.5	14.8	0.33
3	16.2	17.7	0.79
12	Non mesurée	19.98	-0.36

Tableau 1 : Récapitulatif des épaisseurs et des différences de rugosité entre le substrat et la couche de « SiH » en fonction du temps de greffage.

Aux faibles épaisseurs (1 h de temps de greffage), la couche greffée est toujours plus rugueuse que le substrat. A 2 h de greffage, la couche est dense, mais les molécules de siloxane ne sont pas assez flexibles pour pouvoir atténuer la rugosité naturelle du substrat de silice, comme c'est le cas pour des couches greffées plus épaisses. Au bout d'une heure de greffage, la couche est encore incomplète, au bout de 2 h de greffage la différence de rugosité entre le substrat et la couche diminue et atteint un minimum (Figure 19). L'épaisseur obtenue par ellipsométrie correspond exactement à la longueur de la molécule étirée. A 3 h de greffage, la différence de rugosité augmente à nouveau indiquant qu'une deuxième couche de molécule est en train de se greffer à la première, via le groupement H et le chlore de la deuxième molécule qui s'hydrolyse. Au bout de 12 h de greffage, la rugosité de la double couche est devenue plus faible que celle du substrat, on peut supposer que les chaînes sont suffisamment longues pour se courber et masquer les trous. Il est probable que les molécules se couchent à la surface de la première couche dense, bloquant ainsi la réaction de polymérisation car on n'obtient jamais de couches plus épaisses que 22 Å. On remarque que les épaisseurs mesurées par réflectivité de rayons X sont dans ce cas

3.4.1 Surfaces partiellement hydrogénées lisses (base de glissement)

particulier toujours légèrement plus importantes (1à 2Å) que celles mesurées par ellipsométrie.

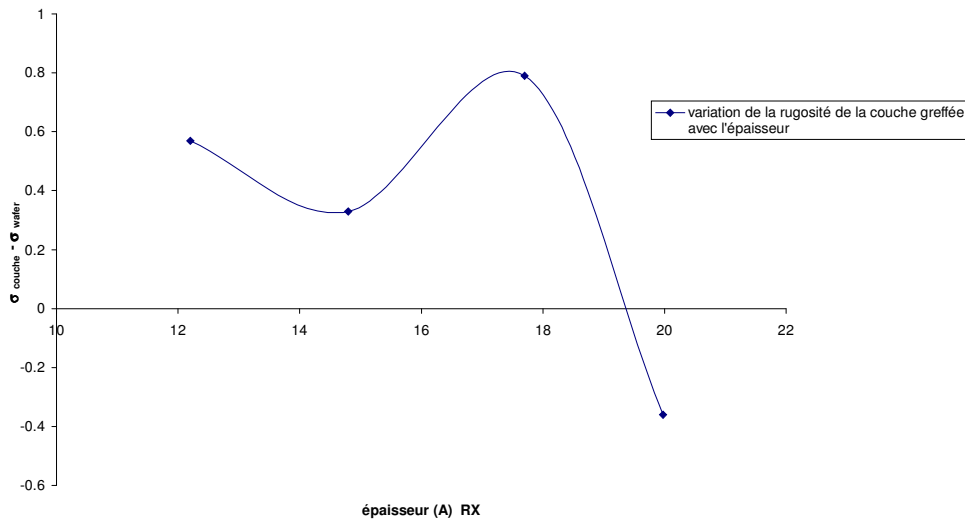


Figure 19 : différence de rugosité rms entre la couche greffée et le substrat de silice en fonction de l'épaisseur mesurée par réflectivité de rayons X.

Sur la Figure 20, le spectre caractéristique d'une couche dense de « SiH » est reporté avec l'ajustement correspondant.

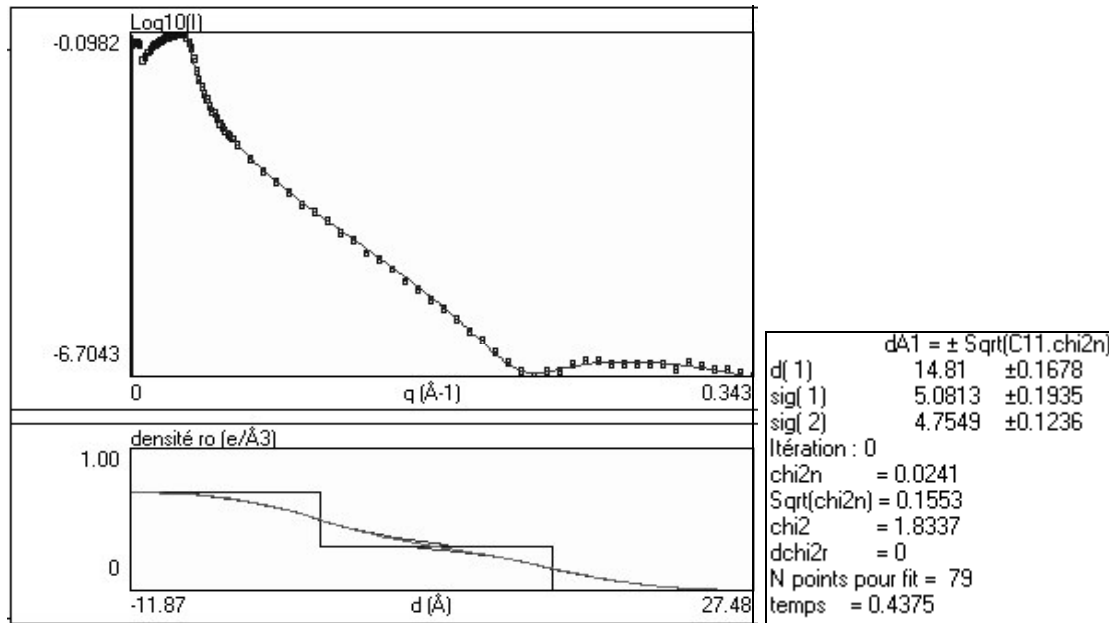


Figure 20 : spectre de réflectivité X d'une couche de « SiH » dense et le profil de densité électronique correspondant. La densité électronique de la silice et celle de la couche greffée ont été imposées et prises respectivement égales à $0.7 \text{ e}/\text{Å}^3$ et $0.31 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Cette opération d'optimisation sur pastille de silicium a été nécessaire car le silicium a servi d'étalonnage avant toute tentative de greffage sur saphir. Il est en effet facile de faire des tests en parallèles sur plusieurs pastilles de silicium alors qu'on ne dispose que d'un seul substrat de saphir de faible rugosité.

b. Transposition au saphir

Le même mode opératoire a été utilisé pour greffer la lame de saphir « recuit ». De petite taille, sa rugosité rms en réflectivité X est voisine de celle de notre grand disque (3.8 Å rms) et elle présente l'avantage de ne pas avoir de lignes de polissages en surface.

Le saphir étant moins réactif que la silice, on s'attend à ce que les temps de greffages soient plus longs que sur silice. Il faut quatre heures pour obtenir une couche dense de « SiH » sur saphir, et ce n'est qu'au bout de 48 h qu'on obtient une multicouche. L'épaisseur mesurée en réflectivité X (Figure 21) correspond mieux que sur silice à la valeur attendue pour une couche dense dans laquelle les chaînes sont étirées, peut-être parce que la densité électronique du saphir est plus importante que celle de la silice et l'intensité mesurée aux rayons X est plus grande.

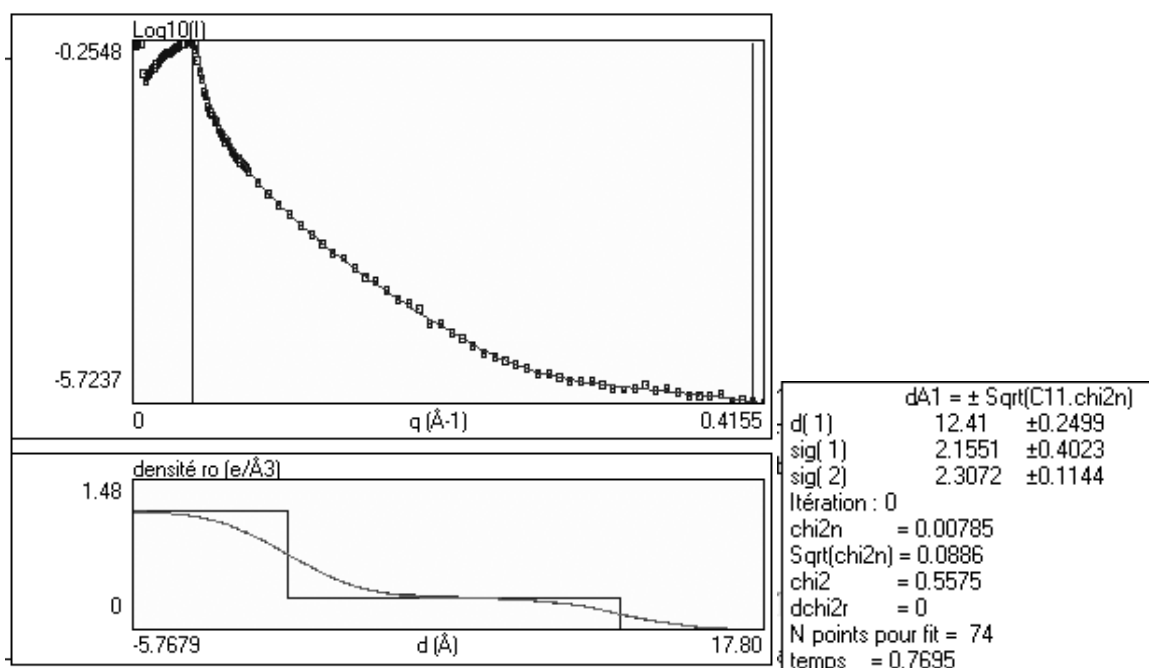


Figure 21 : spectre de réflectivité X et le profil de rugosité correspondant s'une couche de « SiH » greffée pendant 4 H sur un substrat de saphir recuit.

La formation d'une monocouche sur saphir est deux fois plus lente que sur silice, ce qui peut s'expliquer par une différence de réactivité (énergie de surface, acidité) entre les 2 matériaux silice et alumine, par contre la formation d'une multicouche est 10 fois plus lente que sur silice.

Pour éviter la formation d'une multicouche, il est préférable de rincer les silanes non adsorbés dans un solvant anhydre avant de réaliser un recuit à l'étuve sous azote ou sous vide léger.

Nous avons utilisé les couches de « SiH » soit telles quelles comme surfaces lisses pour étudier le glissement de liquides simples, soit comme support pour le greffage de polymères hyperbranchés vinyliques terminés. Cette opération décrites dans le paragraphe suivant est réalisée en solution diluée, à chaud. Elle facilite donc la condensation des molécules de silanes qui seraient seulement physisorbées à l'issue du traitement précédent et non greffées.

3.4.2 Greffage de nanoparticules : la réaction d'hydrosilation

3.4.2.1 les polymères hyperbranchés

Dans le but de réaliser des surfaces de rugosité nanométrique contrôlée, nous avons utilisé des polymères hyperbranchés synthétisés spécialement par M.Schappacher de l'équipe d'Alain Defieux au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) de l'École Nationale de Chimie Physique de Bordeaux (ENSCP). Ces polymères qui peuvent être représentés en première approximation comme des boules ou des petits grains de riz de dimensions nanométriques se greffent de manière aléatoire sur les surfaces, donnant des surfaces homogènes dont on peut contrôler la rugosité en variant les paramètres de la réaction comme la température, la concentration des solutions en nanoparticules ou le temps de greffage.

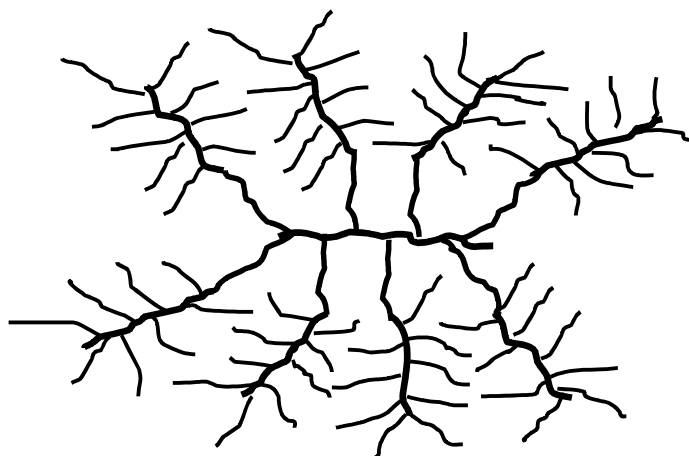
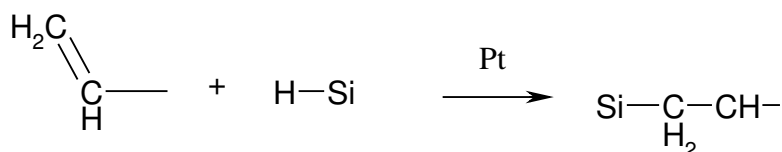


Figure 22 : schéma général de construction des nanoparticules hyperramifiées par greffages multiples.

Ces polymères hyperbranchés (Figure 22) sont construits à partir d'un squelette de base auquel s'ajoutent des bras de dimensions variables sur lesquels une nouvelle génération de branches peut être ajoutée. Pour permettre la réaction de greffage sur les couches de « SiH », des groupements vinyles sont portés par les extrémités.

La réaction d'hydrosilation est la suivante :



La réaction se fait en solution dans un bon solvant du polymère, en présence de catalyseur Karstedt. C'est principalement la concentration des solutions en nanoparticules qui pilote la cinétique de greffage.

Le mode opératoire utilisé pour greffer les nanoparticules, est le suivant : Les flacons de réaction sont pirhanisés, séchés à l'étuve à 300 °C pendant 4 h et mis à refroidir dans un dessiccateur sous azote. Les solutions de polymères sont préparées la veille avec du toluène anhydre filtré (SDS). Le catalyseur (20 à 30 ppm d'équivalents platine en masse de polymère) est ajouté à la solution 30 min avant le début de la réaction. Les surfaces d'oligomère « SiH » sont préparées le jour même et conservées sous argon dans un dessiccateur. Au dernier moment, les surfaces à greffer sont placées sous argon dans les flacons en verre puis on les recouvre de quelques millilitres de solution. Les flacons sont fermés toujours sous argon puis mis à l'étuve à 110 °C. Les échantillons sont retirés du four

un par un et mis à tremper dans un bain de toluène anhydre. Ils sont ensuite séchés et conservés dans un dessiccateur sous azote avant d'être analysés.

Nous disposons de plusieurs molécules de différentes tailles, dont deux sont terminées polybutadiène et la dernière est terminée polyisoprène.

Les formules chimiques des différents polymères sont décrites Figure 23, Figure 24, et Figure 25. Dans un souci de simplification nous les dénommerons par la suite, 214pbut, 214piso et 800pbut, du nom de leur terminaison vinyliques et de la taille de la chaîne de départ.

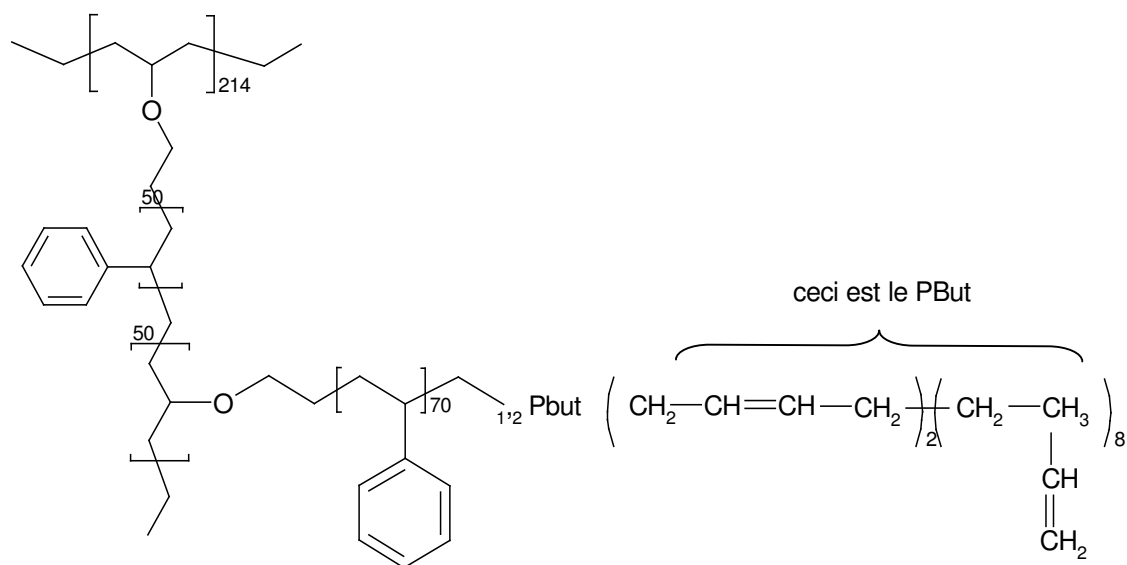


Figure 23 : polymère hyperbranché 214-50-50-70 polybutadiène renommé 214 Pbut.

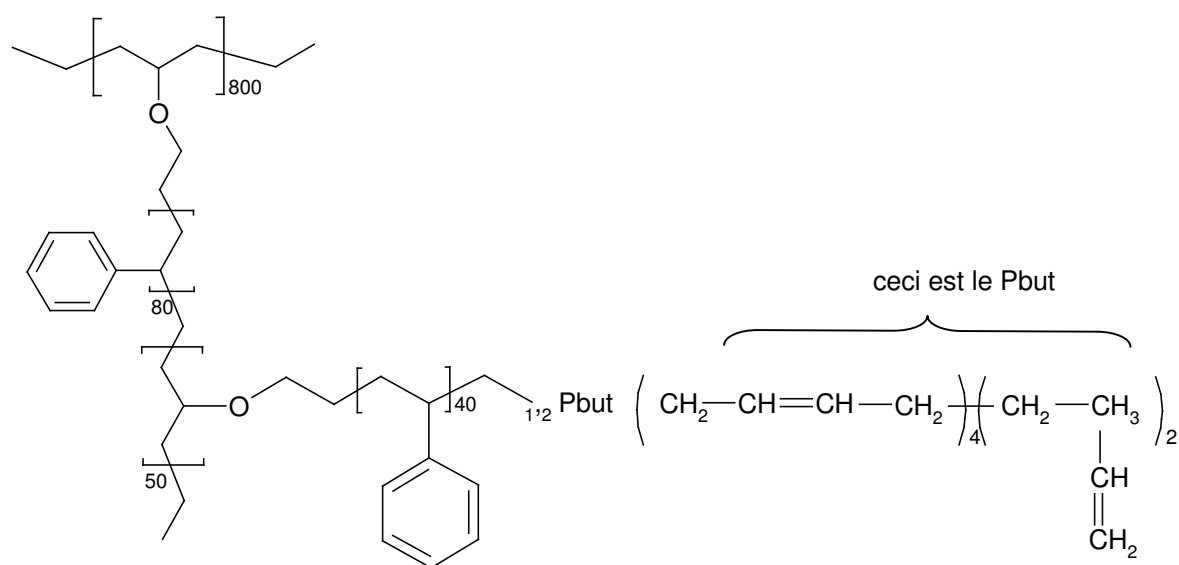


Figure 24 : polymère hyperbranché 800-80-50-40 polybutadiène renommé 800Pbut.

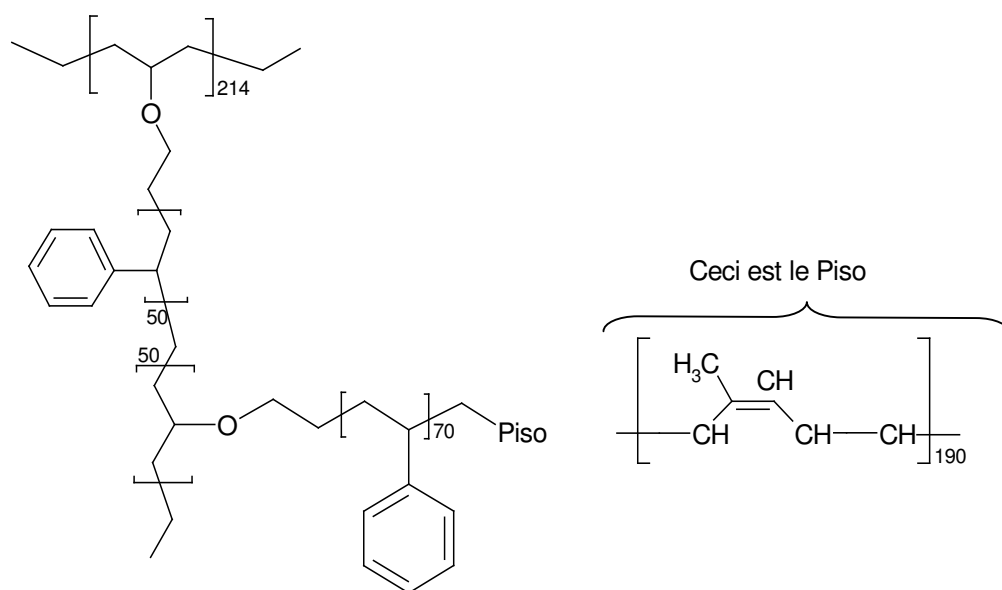


Figure 25 : polymère hyperbranché 214-50-50-70 polyisoprène renommé 214 Piso.

3.4.2.2 Influence de la nature des catalyseurs

Martial Deruelle^[31] avait remarqué que le catalyseur « Karstedt » à base de platine, utilisé en concentration importante, pouvait laisser de petits dépôts sur les substrats de PDMS ou de « SiH ». En effet ce catalyseur réagit avec la surface en formant un complexe qui va lui-même réagir avec les chaînes vinyliques. Disposant d'un autre catalyseur à base de platine, nous avons fait des essais comparatifs pour mesurer d'une part leur capacité à augmenter la cinétique de la réaction et d'autre part leur facilité à s'agréger ou non à la surface.

Les deux catalyseurs sont des complexes organiques du platine. Le « Karstedt » que l'on appellera par la suite cata K a pour formule chimique : $\text{Pt}_2\{((\text{CH}=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si})\text{O}\}_3$, sa masse molaire est de 948 g. mol^{-1} . Le nouveau catalyseur que l'on appellera cata N a pour formule chimique : $\text{Pt}(\phi\text{CN})_2\text{Cl}_2$ et sa masse molaire est de $500.23 \text{ g. mol}^{-1}$. Nous avons étudié l'adsorption de ces deux catalyseurs pour une concentration de 10 ppm en masse dans le toluène, soit 100 fois la concentration utile à la réaction de greffage. Des substrats types de « SiH » hydrophobe ont été testés, pour trois temps d'incubation, 30 min, 20h et 72 h à 110°C . Les surfaces ainsi incubées ont été analysées en microscopie à force atomique en mode « tapping » pour ne pas déplacer les agrégats adsorbés en surface. Les images sont présentées Figure 26.

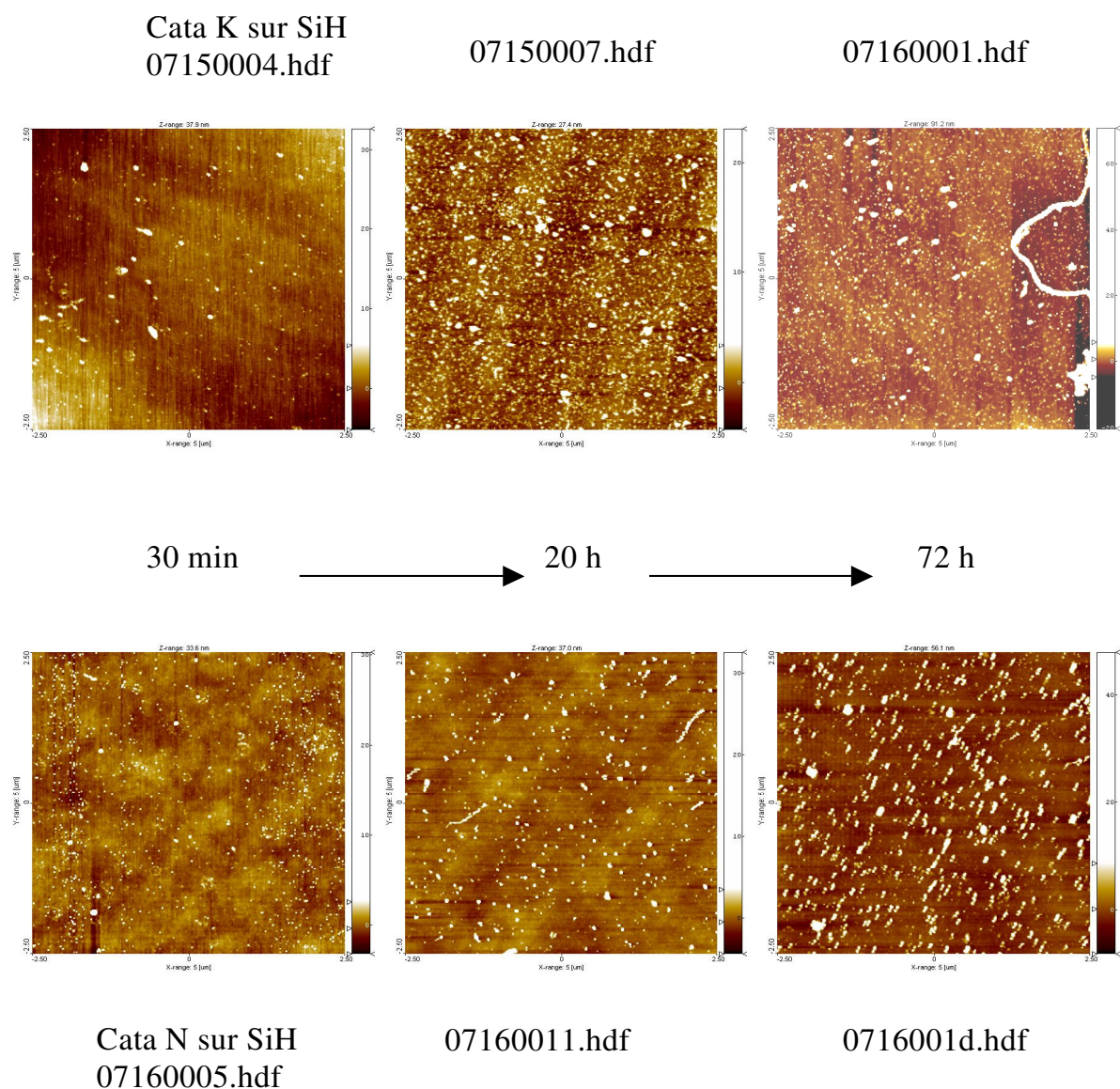


Figure 26 : adsorption à 110°C des catalyseurs, à 10 ppm dans le toluène sur surface hydrophobe de « SiH » .

Sur « SiH » (Figure 26), quelques amas de cata K de 2 nm de diamètre commencent à se déposer à la surface au bout de 30 min, au bout de 20h, ils sont très nombreux, mais de taille identique, au bout de 3 j, certains ont commencés à réticuler sur la surface. Pour l'adsorption du cata N, les amas se déposent graduellement au cours du temps. Ils sont petits (2.5 nm de diamètre) et peu nombreux à 30 min d'incubation, un peu plus gros (5 nm) et plus nombreux à 20 h et assez gros (10 nm) et encore plus nombreux après 3 jours. Sur « SiH », l'utilisation du cata N semble mieux adaptée compte tenu des temps de greffages relativement courts des polymères hyperbranchés, sauf si l'efficacité du cata N est moindre et demande d'allonger les temps de greffage.

3.4.2 Greffage de nanoparticules : la réaction d'hydrosilation

Incidemment nous avons aussi examiné l'adsorption des deux catalyseurs sur silice pure rendue hydrophile après un nettoyage à l'UV/O₃. Les images de topographie de ces surfaces sont présentées Figure 27.

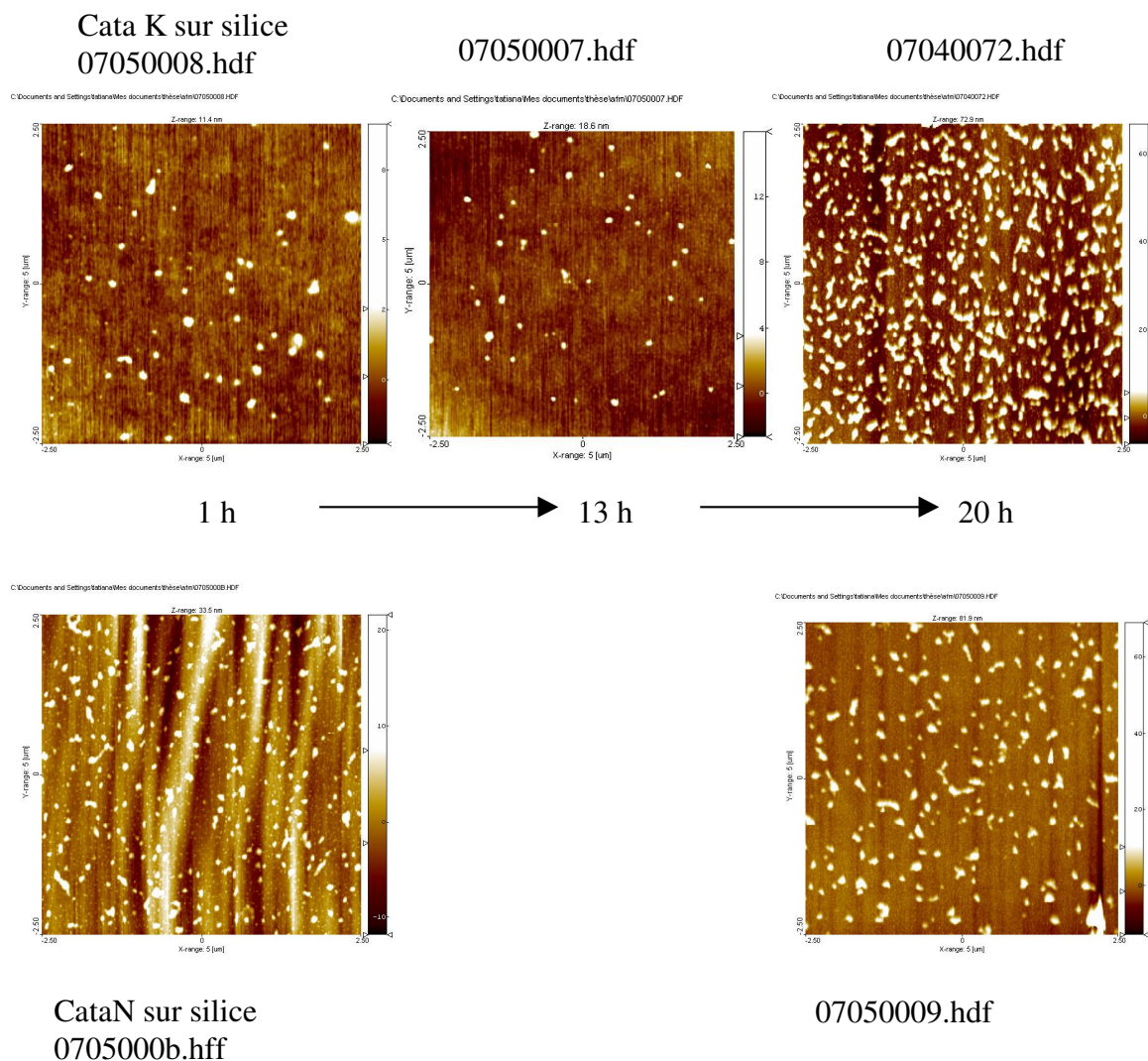


Figure 27 : adsorption à 110°C des catalyseurs à 10 ppm dans le toluène sur silice hydrophile.

Sur silice (Figure 27), le cata K forme de petits amas de 3 ou 4 nm de hauteur et de diamètre. Il n'y a pas de grosse variation entre 1 h et 13h d'incubation, par contre au bout de 20 h, les amas sont plus gros (6 nm de diamètre) et plus nombreux. Au bout d'une heure, les amas du cataN (11 nm de diamètre) se forment plus rapidement que ceux de cata K et sont plus nombreux. Au bout de 20 h, les amas ont collapsé (30 nm de diamètre), mais il ne semble pas y en avoir de nouveaux. On remarque que sur cette surface, aux faibles temps d'incubation, les amas de cata K sont plus petits et moins nombreux que ceux du cata N. Ce phénomène est exactement l'inverse de ce qui se passe sur la surface de « SiH » (hydrophobe). On peut donc noter que l'interaction avec la surface joue également un rôle important dans la formation des amas de catalyseur.

3.4.2.3 Greffage du polymère hyperbranché 800Pbut

Les cinétiques de greffage du polymère hyperbranché 800Pbut ont été antérieurement caractérisées au laboratoire à 100ppm avec du Cata K [32]. Nous étendons ici cette étude préliminaire. Il faut environ 30 ppm de cata K (en équivalent platine) en masse de polymère. La Figure 28 présente les courbes obtenues pour des concentrations en cata N variant de 30 à 300 ppm et la comparaison avec la cinétique de greffage obtenue avec du cata K à 30 ppm en masse de polymère. Aucune des courbes réalisées avec du cata N n'atteint la cinétique de greffage du cata K à 30 ppm. Nous avons donc utilisé le cata K comme catalyseur de la réaction d'hydrosilation car il est plus efficace.

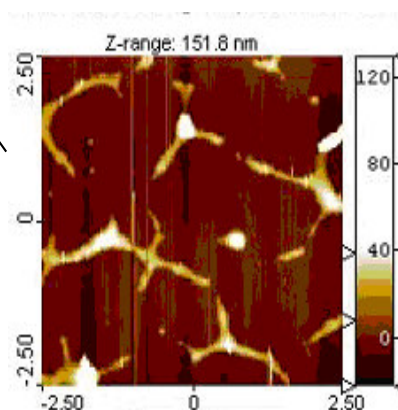
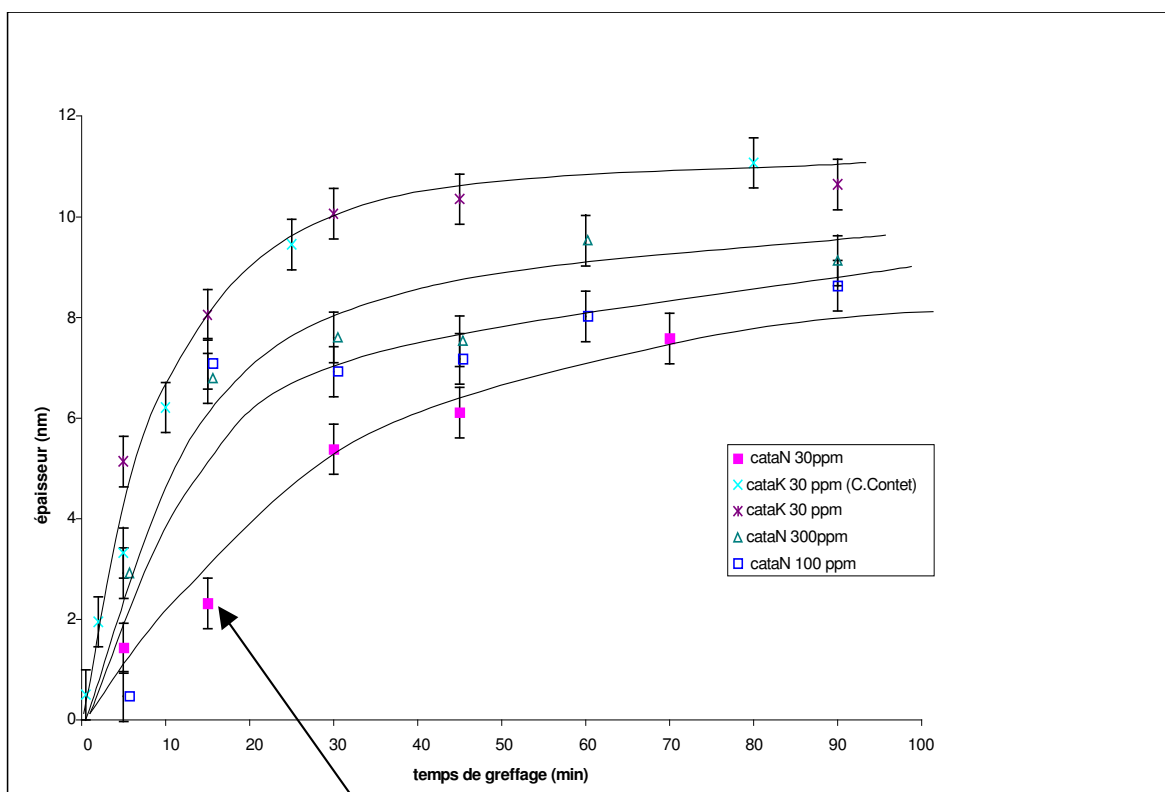


Figure 28 : Recherche de la concentration optimale pour le catalyseur cataN. Comparaison avec la cinétique de greffage du cataK sur le polymère 800Pbut.

Sur la Figure 28, est incluse l'image AFM réalisée pour une surface portant une épaisseur greffée modérée (2.5 nm) du polymère 800Pbut. Remarquons que le greffage de ce polymère dessine des figures homogènes à la surface, mais de tailles caractéristiques bien supérieures à la dimension des nanoparticules isolées. Il y a en effet deux réactions compétitives. La première est la réaction d'hydrosilation, la deuxième est une réaction d'aggrégation. Sous l'effet de la température, les doubles liaisons des polybutadiènes en bout de chaîne peuvent s'ouvrir et donner lieu à la condensation de deux molécules entre elles, voir à la réticulation du polymère. Pour des temps de greffages plus longs, les amas collapent et finissent par couvrir pratiquement toute la surface, laissant uniquement quelques trous. Il est très difficile de favoriser la réaction de greffage sur « SiH » par rapport à la réaction d'aggrégation. Dans cette optique, on peut diminuer la température d'incubation pour que la barrière d'énergie d'ouverture d'une deuxième double liaison soit plus difficile à passer. On peut également diluer les solutions de polymères de façon à ce que la probabilité de rencontre entre deux nanoparticules soit plus faible. Ces deux opérations conduisent à des temps de greffages beaucoup plus longs et il y a toujours un risque que les échantillons prennent l'eau et perdent leurs fonctions « SiH ».

3.4.2.4 Greffage du polymère hyperbranché 214Pbut

Ce polymère se greffe à des concentrations faibles et des temps de greffages rapides (Figure 29 et Figure 30). Une concentration de 10 ppm de polymère dans le toluène donne une cinétique de greffage qui présente un point d'inflexion à 80°C comme à 110 °C, avec une cinétique à 100 ppm un peu plus rapide à 110 °C qu'à 80 °C .

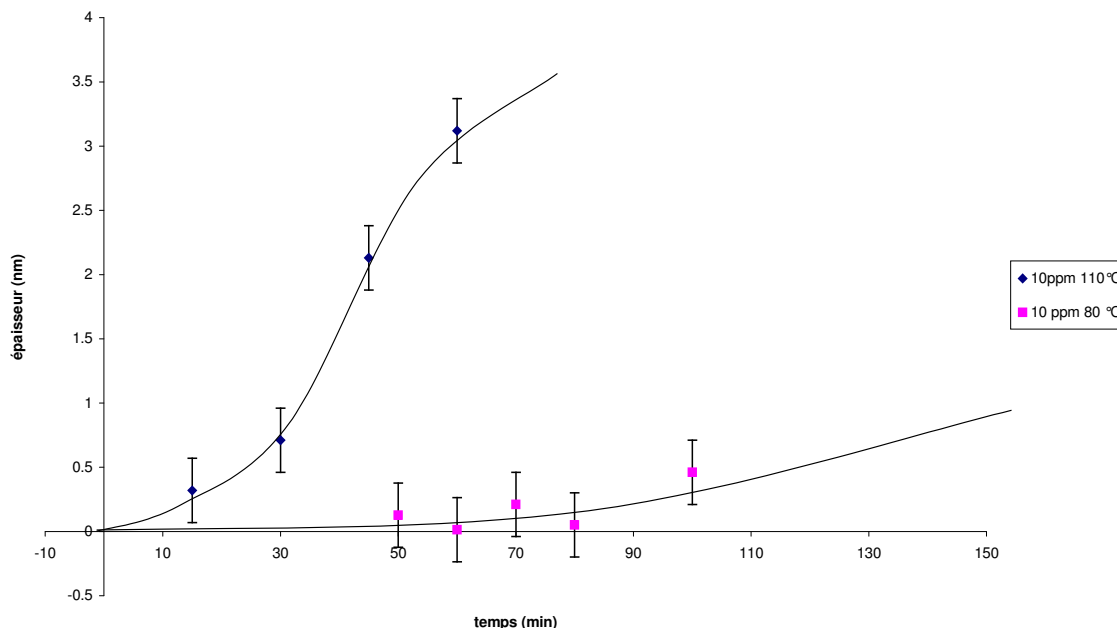


Figure 29 : greffage du 214pbut à 10 ppm dans le toluène (cataK 30 ppm en masse de polymère) à 80°C et à 110 °C.

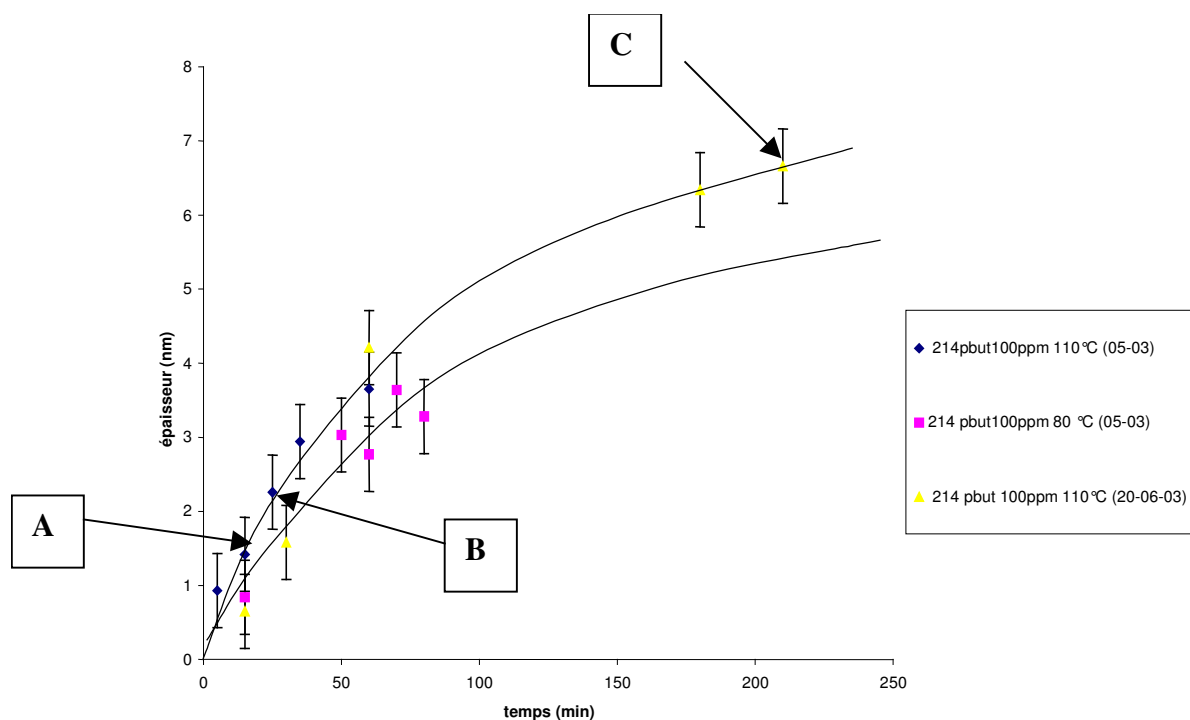


Figure 30 : greffage du 214 pbut à 100 ppm dans le toluène (cata K à 30 ppm en masse de polymère) à 80°C et 110°C.

Les images correspondants aux surfaces des points C, B et A sur la Figure 30 sont présentées respectivement Figure 31, Figure 32, et Figure 33. L'image de la Figure 31 est réalisée en mode contact avec un point de fonctionnement (setpoint) le plus faible possible (ici-0.74V). L'adhésion entre le polymère et la pointe est très forte comme on peut le voir sur la courbe de force correspondante. Il est donc préférable de travailler en mode oscillant, ce que nous feront par la suite.

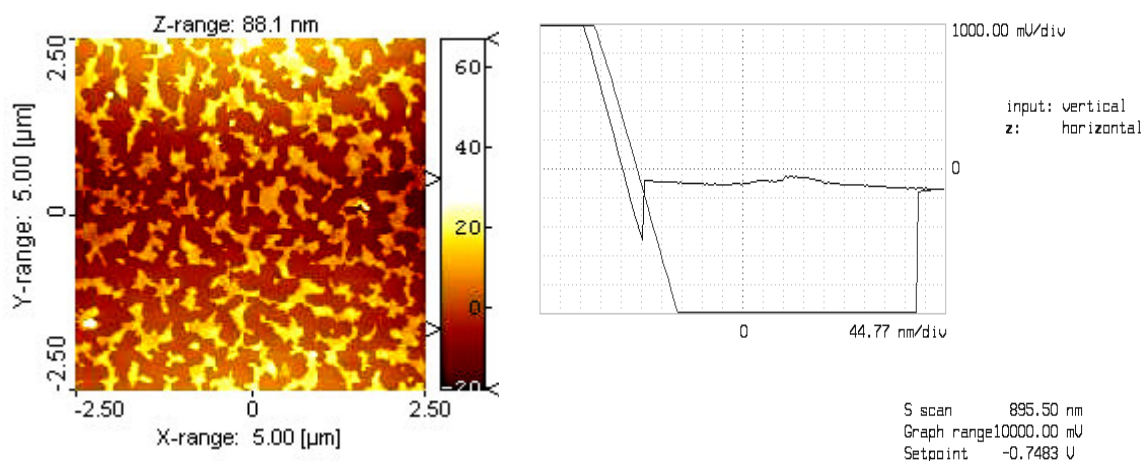


Figure 31 : image AFM de topographie réalisée en mode contact (Nanoscope 2 LPMC Collège de France/Paris) correspondant au point C sur la Figure 30.

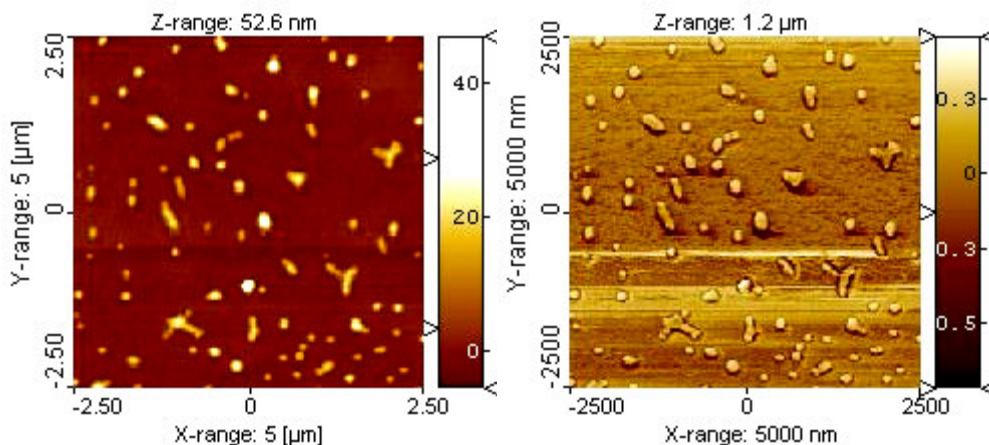


Figure 32 : images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) réalisées en mode oscillant (Molecular Imaging LPS/Orsay) correspondant au point A sur la Figure 30. Le rapport d'atténuation r_{sp} est de 0.85. Ao de l'ordre de 3V . (courbe d'étalonnage amplitude /distance non réalisée)

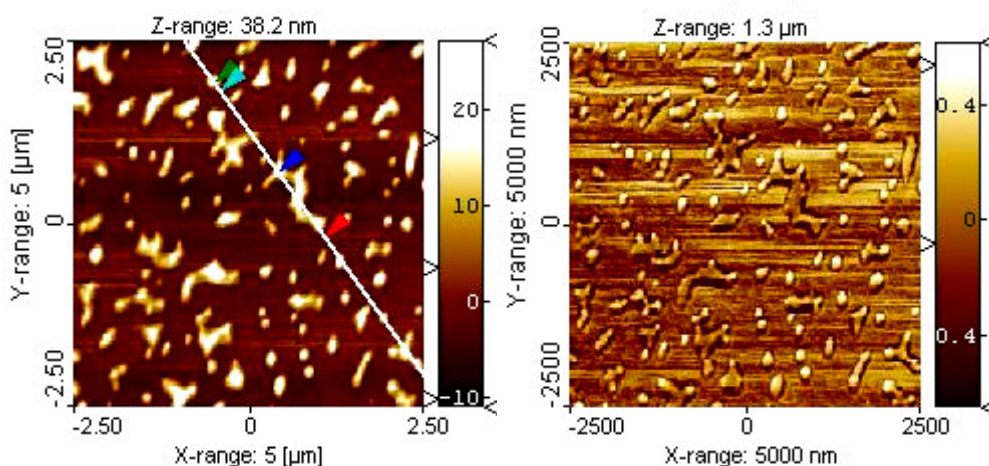


Figure 33 : images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) réalisées en mode oscillant correspondant au point B sur la Figure 30. (Molecular Imaging $r_{sp}=0.71$)

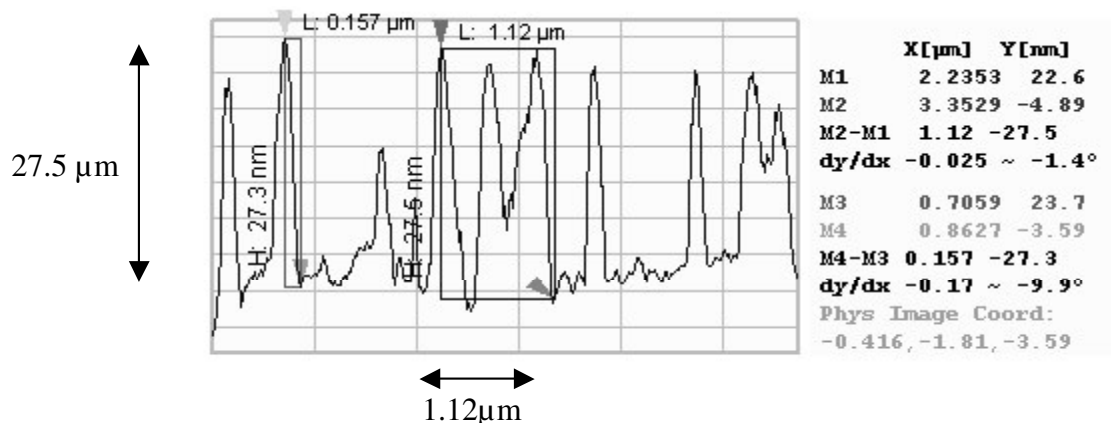


Figure 34 : profile correspondant à la ligne sur la Figure 33

Sur les Figure 32 et Figure 33, on remarque que le 214 Pbut a tendance à s'agréger en se greffant comme le polymère 800 Pbut. Sur le profil de la Figure 34, on peut noter que la taille caractéristique des amas de 214 Pbut, mesure 1.12 μm de longueur sur 27.5 nm de hauteur, est environ 2 fois plus petite que celle des amas de 800 Pbut, ce qui correspond bien au rapport entre les rayons de girations des 2 polymères.

La cinétique de greffage du 214 Pbut à 100 ppm semble plus lente que celle du 800 Pbut. Il est possible de distinguer une première phase de greffage de particules isolées, puis dans une deuxième phase, le polymère commence à s'agréger à la surface

3.4.2.5 Greffage du polymère hyperbranché 214 Piso

La cinétique de greffage du polymère 214 Piso, dilué à 100 ppm en masse dans le toluène avec du catalyseur de Karstedt (cata K) à 20 ppm en masse de polymère est donnée Figure 35. La température d'incubation est de 110 °C. Ce polymère se greffe très rapidement.

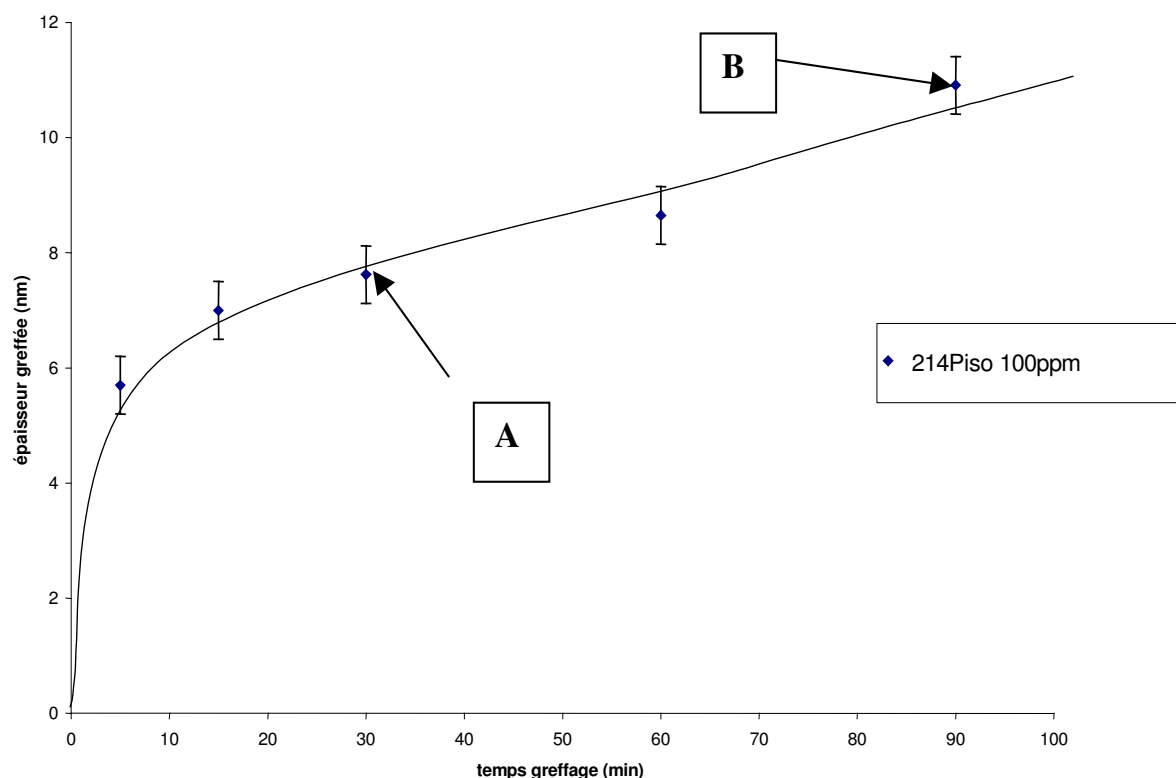


Figure 35 : greffage d'une solution de 100 ppm de polymère hyperbranché 214 Piso dans du toluène, avec une concentration de 20 ppm de cataK, à 110 °C.

Comme on peut le voir sur les Figure 36, Figure 37, et Figure 38, il forme de gros amas d'une hauteur de 40 nm et d'un diamètre moyen de 2.5 µm. Les amas formés avec le polymère 214Piso ont une dimension latérale beaucoup plus grande que ceux des polymères précédents 214Pbut et 800Pbut alors que son rayon de giration est intermédiaire.

3.4.2 Greffage de nanoparticules : la réaction d'hydrosilation

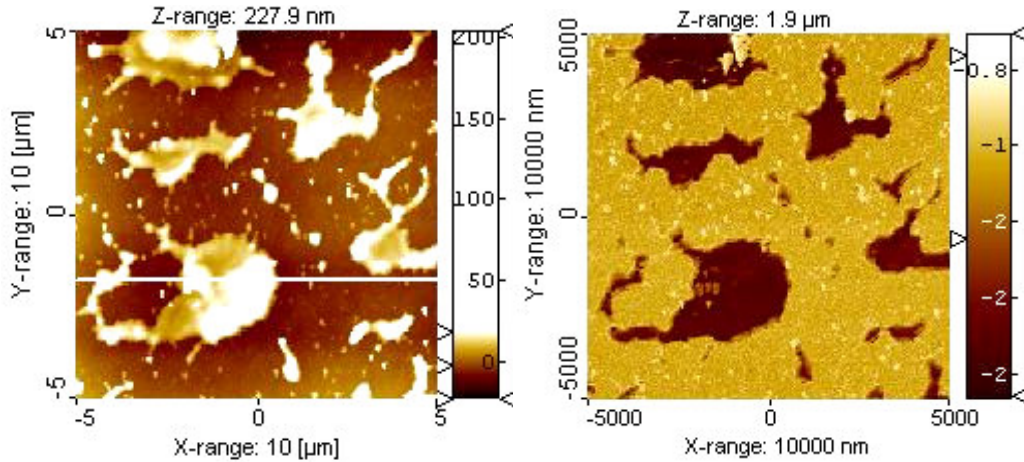


Figure 36 : images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) réalisées en mode oscillant, correspondant au point A sur la Figure 35. (Molecular Imaging LPS) $R_{sp}=0.76$ et A_0 de l'ordre de 3V.

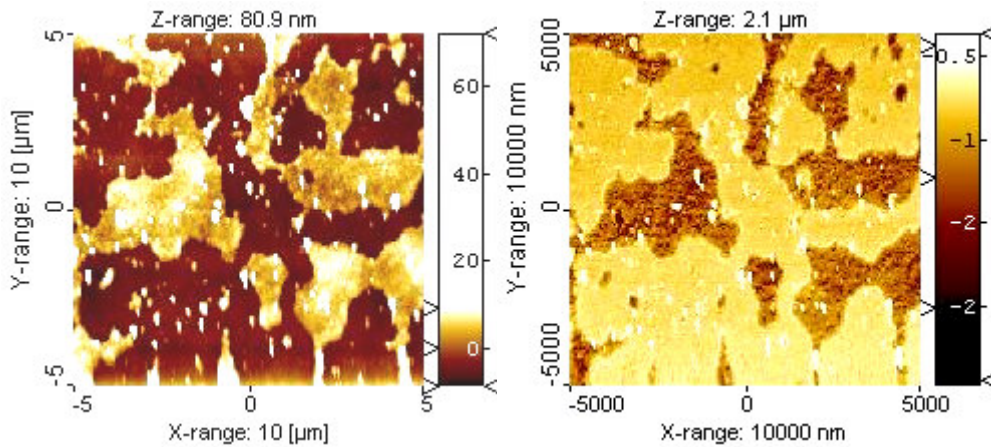


Figure 37 : images AFM de topographie (gauche) et de phase (droite) réalisées en mode oscillant, correspondant au point B sur la Figure 35. Molecular Imaging, $R_{sp}=0.76$

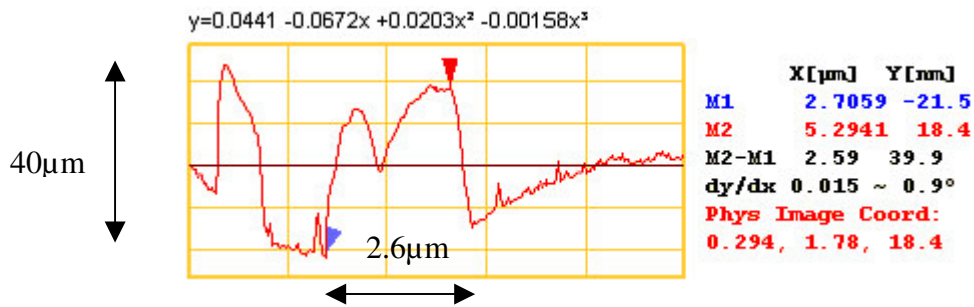


Figure 38 : profile correspondant à la ligne tracée sur l'image de topographie de la Figure 36.

Il est intéressant de remarquer que ce qui différencie ce polymère dont le rayon de giration est peu différent de celui du 214 Pbut, est l'orientation de sa double liaison. En effet, la liaison vinyle du 1,4 polybutadiène est pendante et beaucoup plus accessible alors que celle du polyisoprène est centrale.

3.5 Surfaces rugueuses en mouillage total pour les liquides étudiés.

Les surfaces de rugosité contrôlée réalisées à partir du greffage de polymères hyperbranchés de tailles nanométriques, sont hydrophobes. Il est également intéressant d'étudier l'influence de la rugosité sur surface hydrophile (en mouillage total pour les fluides d'étude). Pour cela, nous avons cherché à imager les surfaces de saphir lorsqu'il restait un dépôt de silice rugueuse après nettoyage à l'UV/O₃ postérieur à un greffage d'une monocouche d'oligomères « SiH ». Nous présentons Figure 39 les images réalisées en mode contact.

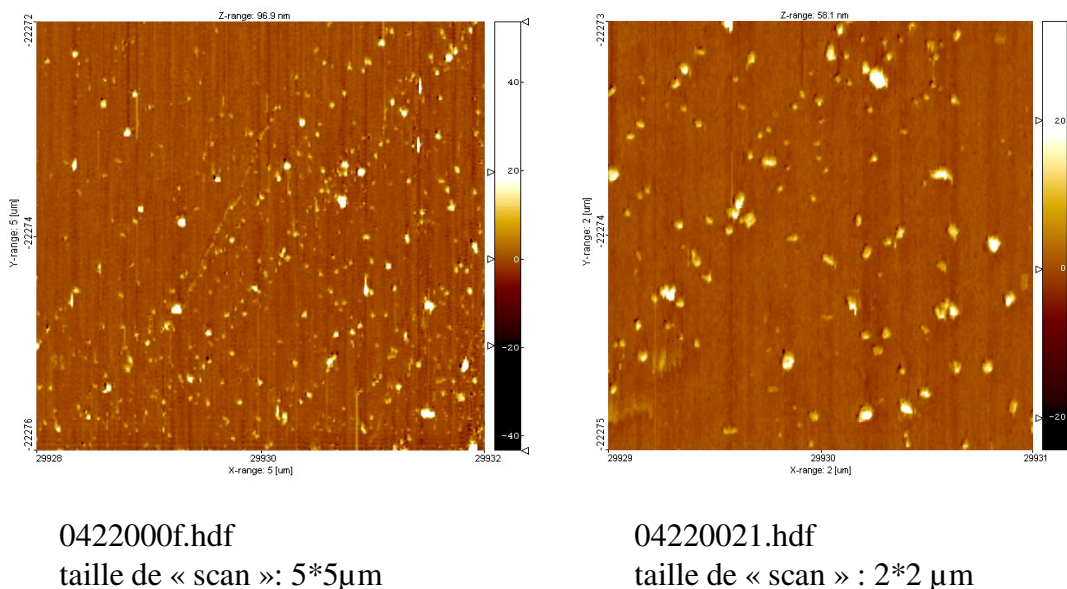


Figure 39 : Images de topographie réalisées en mode contact (Autoprobe CP collège de France) sur une lame de saphir recuite nettoyée à l'UV/O₃ et ayant subi un greffage d'une monocouche d'oligomères de « SiH ».

Les particules de silice forment de petits amas isolés à la surface, d'une hauteur moyenne de 20 nm. La rugosité rms est de l'ordre de 2.5 nm. En multipliant les greffages d'oligomères de « SiH » sur le même substrat sans réaliser de nettoyage à l'acide fluorhydrique, on peut augmenter la taille moyenne des amas à la surface et par ce biais contrôler la rugosité des surfaces. Le nettoyage à l'UV/O₃ rend ces surfaces hydrophiles et l'on obtient alors des surfaces modèles hydrophiles à rugosité contrôlée. Nous n'avons que très peu exploité ces surfaces vis à vis du glissement, mais il y a là une voie facile de contrôle des nanorugosités en situation de mouillage total.

3.6 Inventaire et propriétés des surfaces réalisées sur le saphir et testées en glissement

3.6.1 Surfaces lisses

3.6.1.1 Caractéristiques de la surface de saphir, en mouillage total pour les deux liquides étudiés

La surface d'étude est ici le saphir rendu hydrophile par un nettoyage à l'UV/O₃, précédé d'un traitement à l'acide fluorhydrique. Sur la Figure 40, nous avons ajusté le spectre de réflectivité X de la surface de saphir ainsi traitée. Un modèle de rugosité gaussienne ne permet pas d'ajuster un profil de substrat nu à notre surface. Nous avons

3.6.1 Surfaces lisses

ajusté le profil de réflectivité par un modèle substrat + couche. La rugosité du substrat est choisie égale à zéro et sa densité électronique $1.18 \text{ e}/\text{\AA}^3$ est celle du saphir en volume. La couche est ajustée avec une densité électronique plus faible ($1.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$) et a pour épaisseur environ 20 \AA . Elle caractérise la rugosité du substrat, 3.6 \AA rms. Ce modèle prend en compte le fait que la rugosité du saphir, issue du polissage, n'est pas gaussienne.

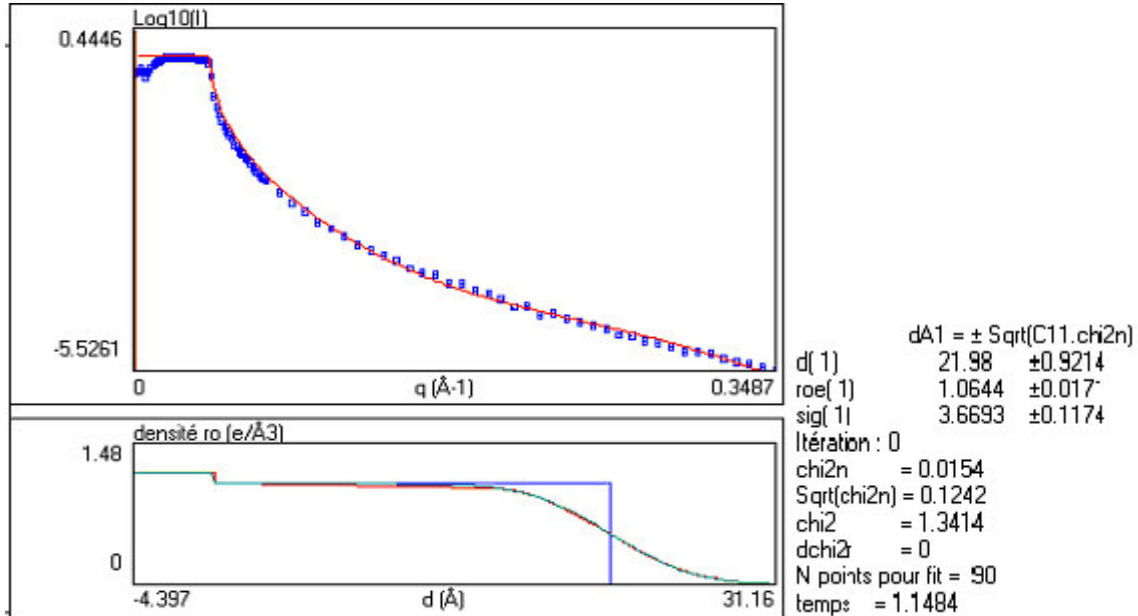


Figure 40 : spectre de réflectivité et profil de densité électronique correspondant du disque de saphir . Le meilleur ajustement est obtenu pour un substrat de densité électronique $1.18 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et de rugosité nulle avec une couche de 22 \AA , de densité électronique plus faible $1.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$ qui tient compte de la rugosité du substrat soit 3.6 \AA rms .

3.6.1.2 Caractéristiques de la surface de saphir rendu hydrophobe par silanisation d'octadécyltrichlorosilane, en mouillage partiel

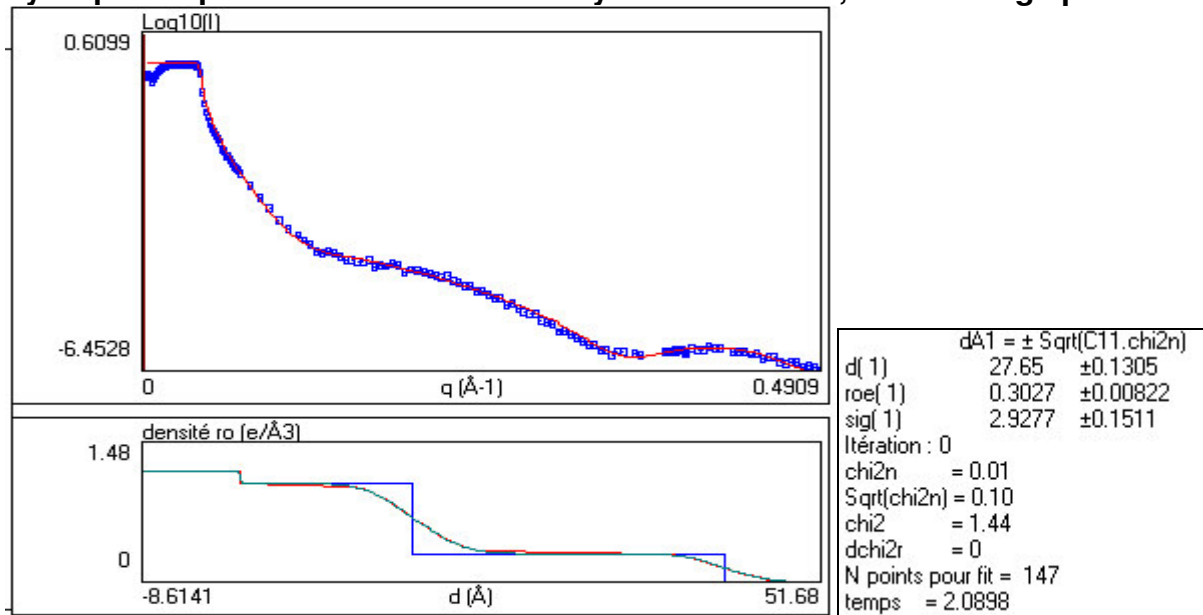


Figure 41 : spectre de réflectivité X et profil de densité électronique correspondant à une couche dense d'OTS sur saphir. Le meilleur ajustement est obtenu avec une couche de densité électronique de $0.30 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et une rugosité rms de 2.93 \AA soit une diminution de 0.5 \AA par rapport à celle du substrat.

La Figure 41 présente la courbe de réflectivité du disque de saphir silanisé selon le mode opératoire décrit au paragraphe 3.3.1.2. L'ajustement donne une densité électronique de la couche qui correspond à celle attendue pour un alkylsilane et une rugosité plus faible que celle du substrat. On a donc bien une couche dense. Les angles d'avancée et de reculés mesurés avec du dodécane sont cependant légèrement plus faibles que ceux obtenus sur la lame de saphir recuite dans les mêmes conditions de greffage. Ceci peut être expliqué par les rayures de polissage du disque de saphir. L'hystérésis atteint 1° avec un angle d'avancée un peu plus faible 33.2° (au lieu de 34.5°).

3.6.1.3 Caractéristiques de la surface de saphir en mouillage partiel, greffée d'une couche de « SiH »

La Figure 42 présente le spectre de réflectivité de rayons X et l'ajustement correspondant pour le disque de saphir greffé d'une monocouche dense d'oligomères « SiH » terminés (selon le mode opératoire décrit au paragraphe 3.4.1.2 Le greffage en phase vapeur). L'ajustement donne pour la couche greffée une densité électronique de $0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$, une épaisseur de 12 \AA et une rugosité de 2.3 \AA rms plus faible que celle du substrat. Ces paramètres correspondent bien avec ceux d'une couche dense.

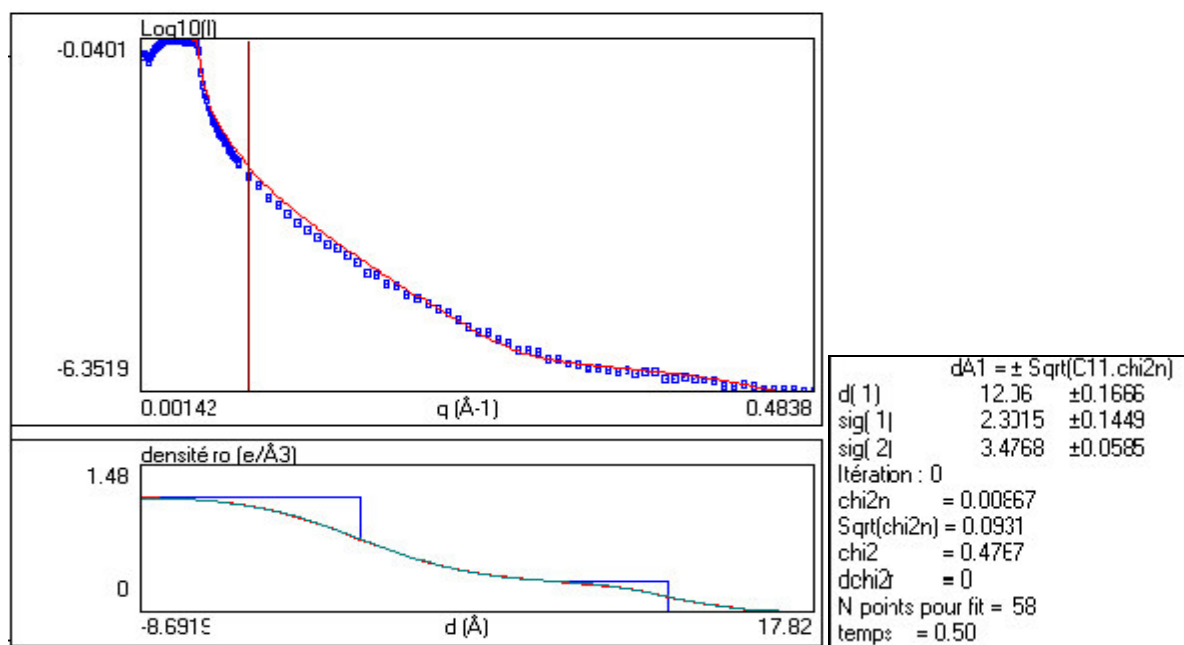


Figure 42 : spectre de réflectivité X et profil de densité électronique correspondant à une couche dense d'oligomères « SiH » terminés sur saphir. Le meilleur ajustement correspond à une épaisseur de 12.06 \AA , de densité électronique $0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$ et de rugosité 2.3 \AA rms.

L'angle de contact au dodécane sur cette surface de saphir polie est de $15^\circ \pm 2^\circ$. Il est inférieur à celui que l'on obtient sur silice ou sur la lame de saphir « recuit » avec une épaisseur de « SiH » de 12.5 \AA (20° au dodécane). L'énergie de cette surface de « SiH » est donc intermédiaire entre celle de la surface de saphir nu et celle du saphir silanisé à l'OTS.

3.6.2 Surfaces à rugosité contrôlée

Les images AFM sur le disque de saphir ont été réalisées avec un AFM inversé acceptant un échantillon de cette taille (100 mm de diamètre) (dimension 3100 Veeco) au Laboratoire des Multicouches Nanométriques à l'université d'Evry Val d'Essonne avec l'aimable collaboration de P. Aubert. Pour toutes les images AFM réalisées sur ce disque de saphir, le même type de pointe a été utilisé. Les rapports d'atténuation de l'amplitude de travail par rapport à l'amplitude libre du cantilever varient entre 0.45 et 0.85 suivant les

3.6.2 Surfaces à rugosité contrôlée

images. En pratique l'amplitude libre de résonance du cantilever A_0 , est déterminée en notant pour quelle amplitude de travail la pointe décroche. Cette valeur n'est qu'une valeur relative dans une unité qui diffère selon les appareils. Pour permettre une comparaison avec d'autres surfaces imagées dans des conditions différentes, il est important de connaître la valeur absolue de cette amplitude libre (A_0). Celle-ci se lit sur l'abscisse de la courbe de force amplitude/ distance de la Figure 43 et vaut 25 nm.

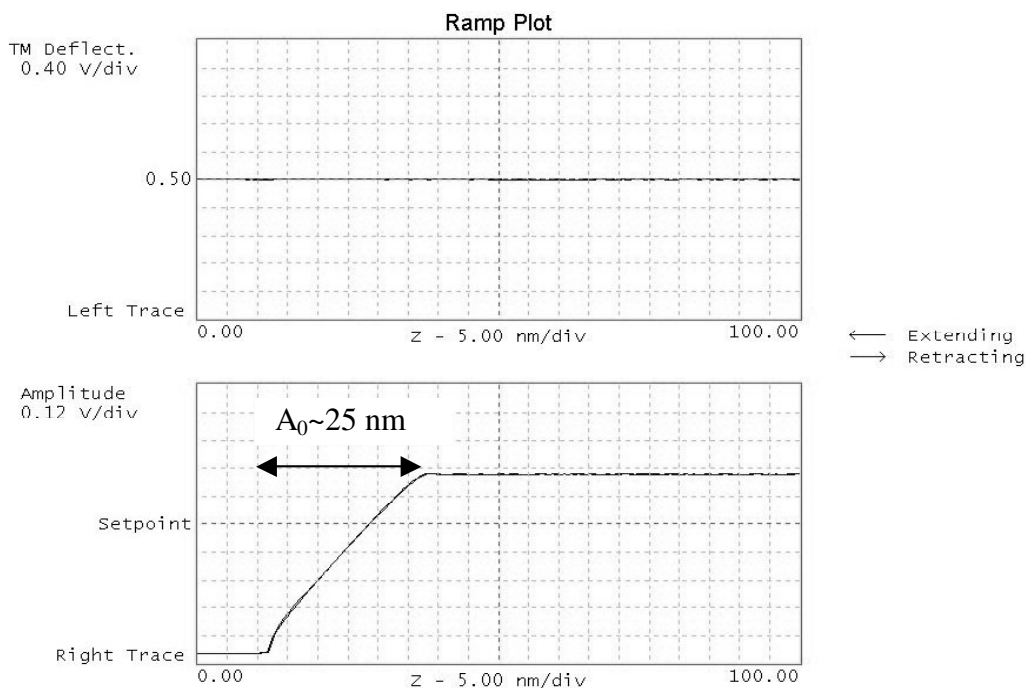


Figure 43 : courbe de force amplitude/distance sur saphir permettant de mesurer l'amplitude libre des oscillations en mode tapping. Ici $A_0 \sim 20-25$ nm.

3.6.2.1 Surfaces greffées « SiH » recouvertes de nanoparticules de polymères 214Pbut

Surface 214pb1 : taux de couverture de 1.5% environ

Comme on peut le voir sur la Figure 44, où la dimension de l'image ($20\mu\text{m}$) est du même ordre de grandeur que la taille du faisceau laser, on aperçoit quelques nanoparticules isolées de 214 Pbut qui commencent à se greffer de manière aléatoire sur la surface du disque de saphir. On voit également les lignes de polissage. Elles sont constituées de trous juxtaposés creusés par la poudre de diamant servant au polissage ; Sur le profil tracé, on remarque que les plus profondes « crevasses » mesurent 10 nm de hauteur, alors que les nanoparticules mesurent 30 nm. A titre indicatif, la rugosité rms de l'échantillon est de 2.5 nm.

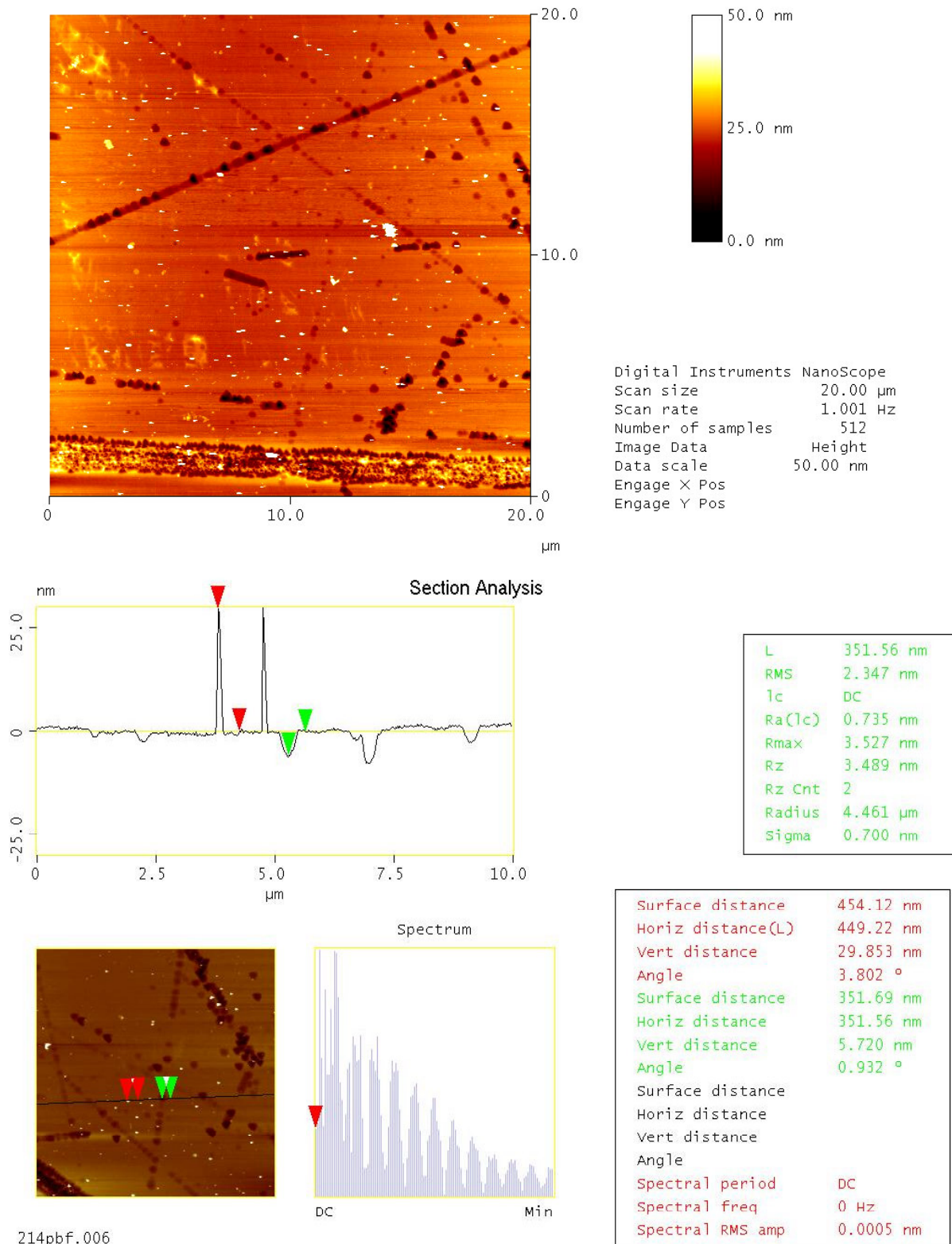


Figure 44 : quelques nanoparticules isolées (80 nm de diamètre 30 nm de hauteur) se répartissent aléatoirement sur la surface.

Surface 214Pb2 : Taux de couverture 9% environ

Les nanoparticules de la surface 214Pb2 (Figure 45) sont encore isolées mais certaines se sont regroupées par deux. Leur hauteur est toujours de 30 nm environ, mais leur dimension latérale varie entre 80 et 200 nm. La rugosité rms de l'échantillon correspond à 11 nm pour une image de 20 μm et 7.5 nm pour une image de 5 μm . L'espacement moyen entre 2 nanoparticules est de 500 nm.

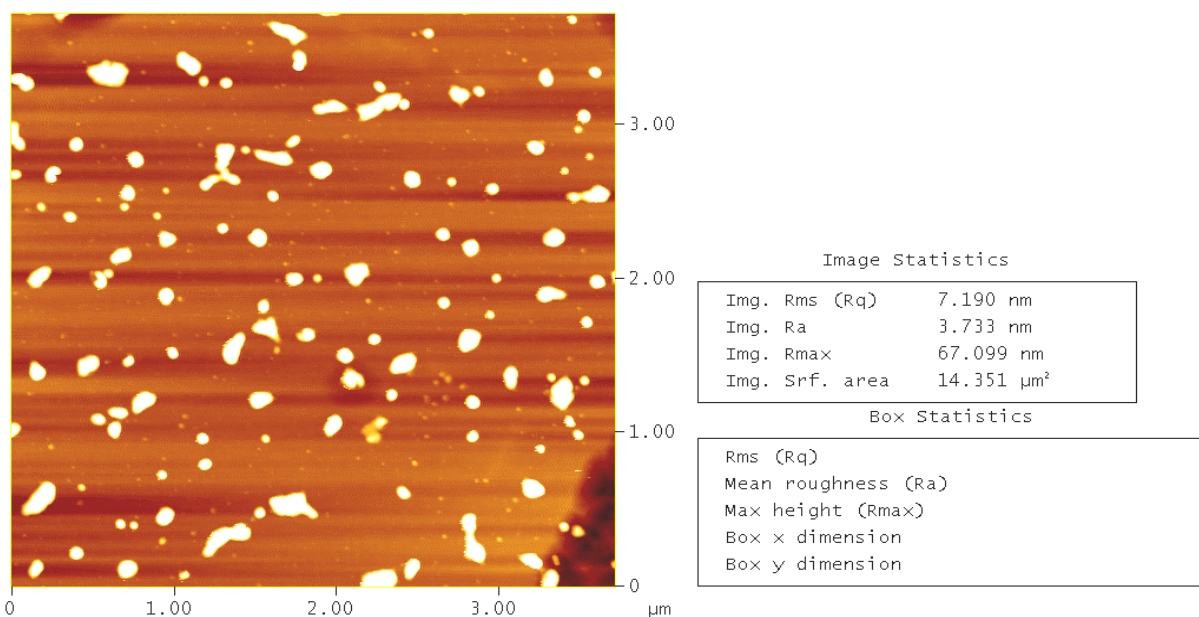
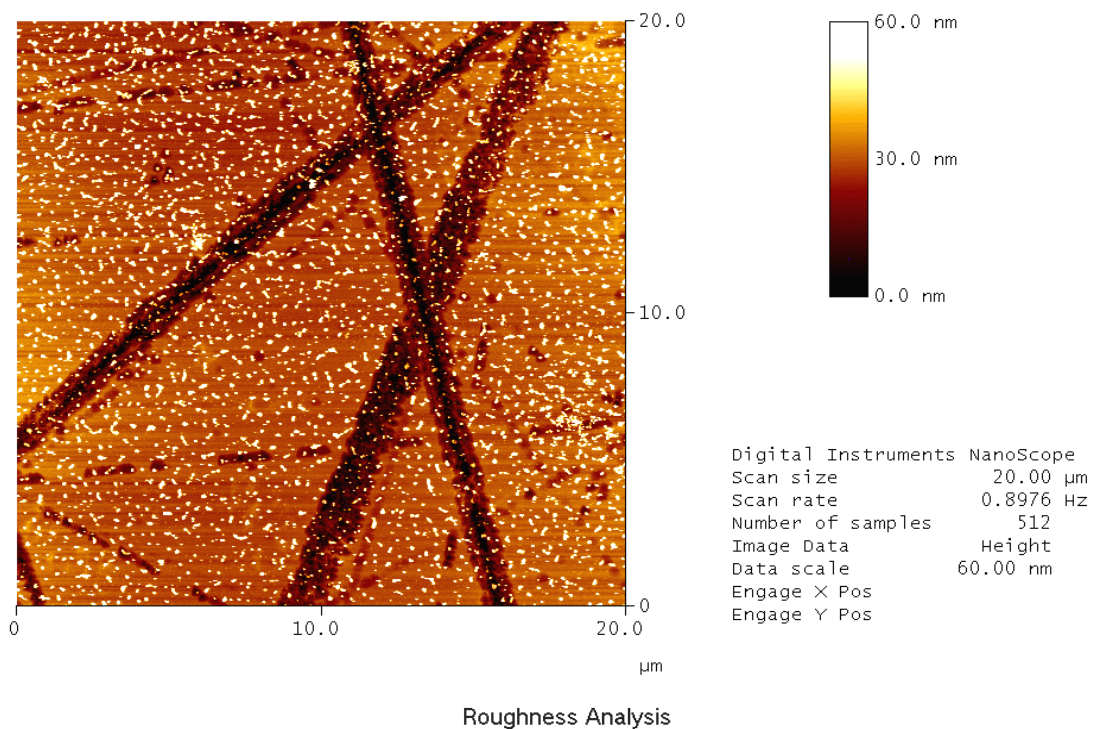


Figure 45 : 214 Pbut à faible taux de greffage, avec majoritairement des particules isolées et quelques agrégats formés de 2 ou 3 nanoparticules. $R_{sp}=0.85$ $A_0=20$ nm

Surface 214Pb3 : taux de couverture 5.5% environ

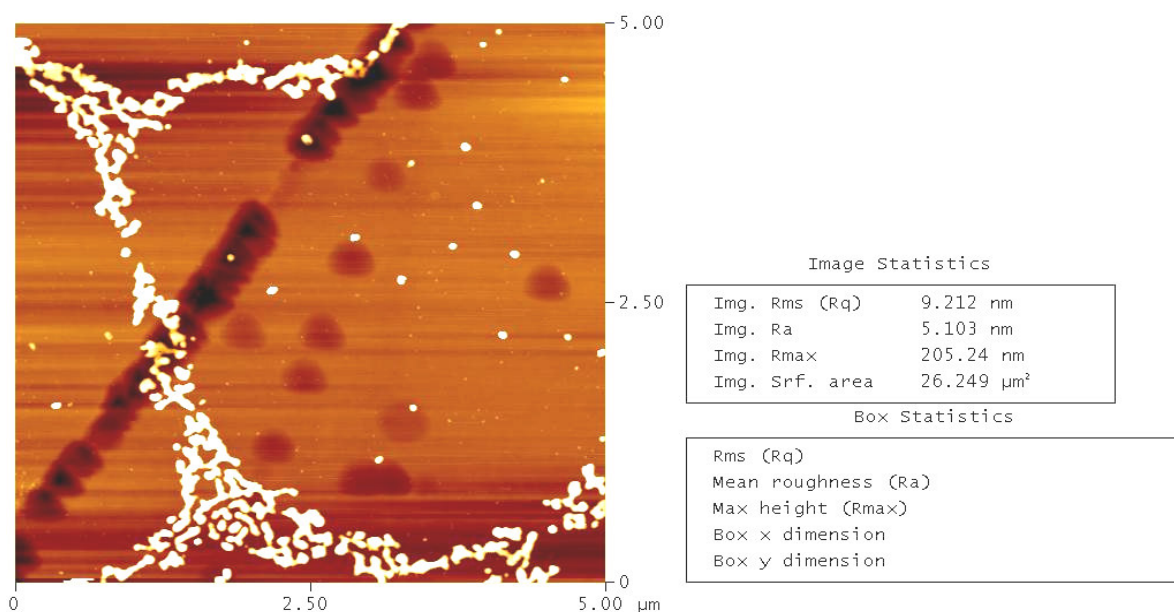
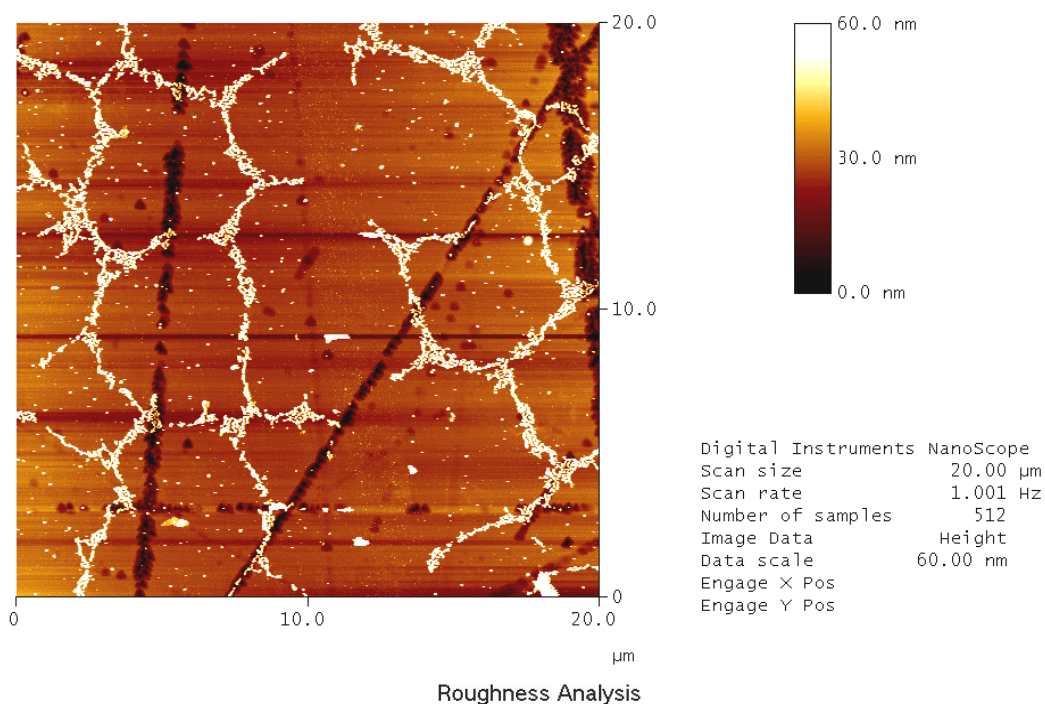


Figure 46 : figure géométrique de démoillage formée de petits amas de 2 ou 3 unités de 214 Pbut. $R_{sp}=0.65$ et $A_0=20$ nm

La Figure 46 montre les images de cette surface 214Pb3. Les nanoparticules forment un maillage à la surface. L'apparition de cette structure peut être expliquée en supposant que les nanoparticules se sont greffées pendant que le solvant démoillait en s'évaporant. Les mailles du filet ont environ $1\mu\text{m}$ de largeur. Les nanoparticules sont regroupées en amas de 2 ou 3 unités, leur dimension est ainsi plus faible que lorsque les amas sont formés par greffage aléatoire à la surface (environ $1\mu\text{m}$ de longueur).

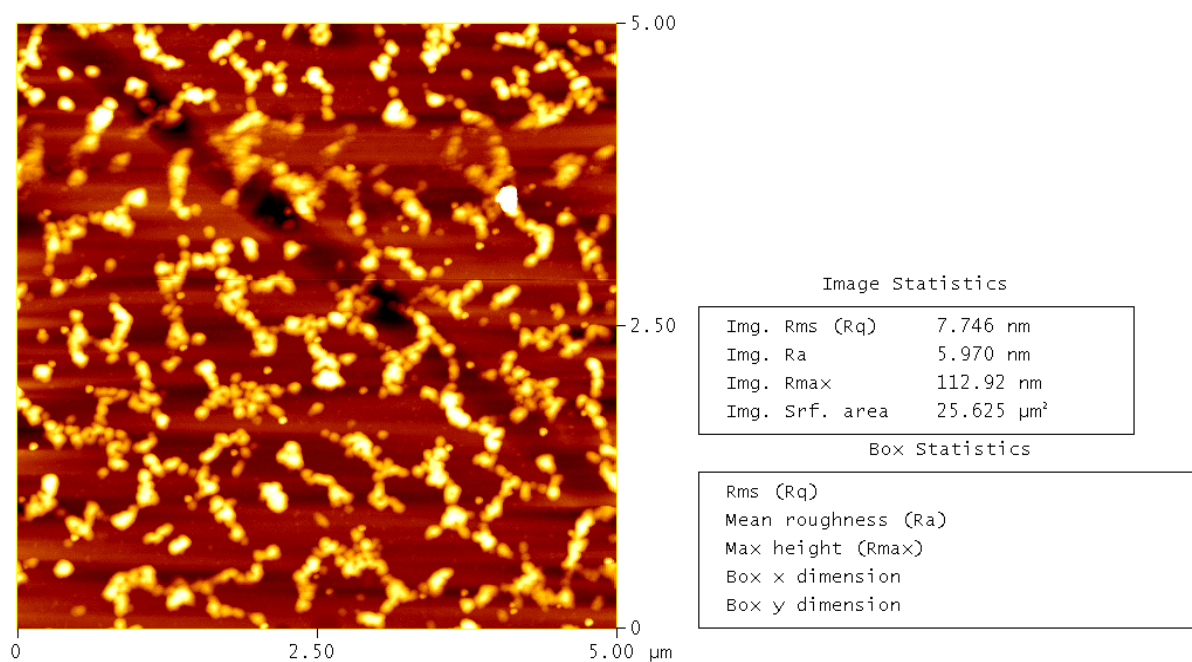
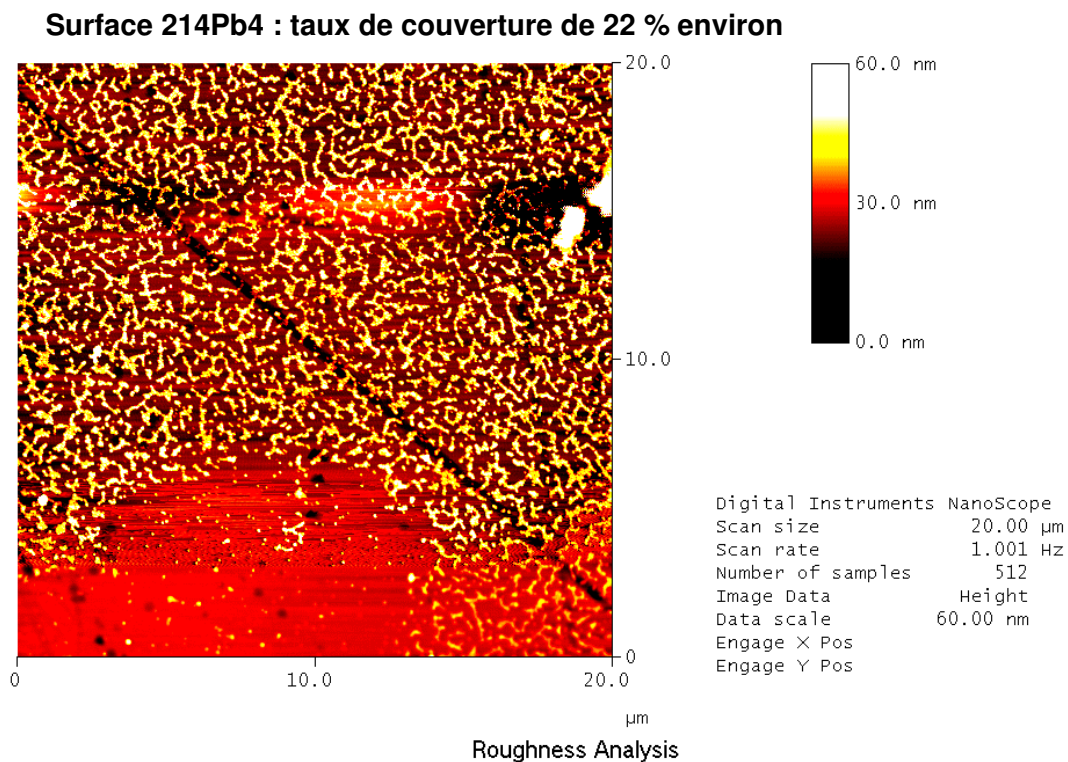


Figure 47 : couverture plus dense de la surface par les nanoparticules de 214 Pbut. $R_{sp}=0.45$ et $A_0=20$ nm.

Sur la Figure 47 on remarque que les particules de 214 Pbut greffées de façon plus denses à la surface commencent à former des amas. La rugosité rms de l'échantillon est d'environ 7.8 nm rms sur une image de 5μm.

Surface 214Pb5 : taux de couverture de 31 % environ

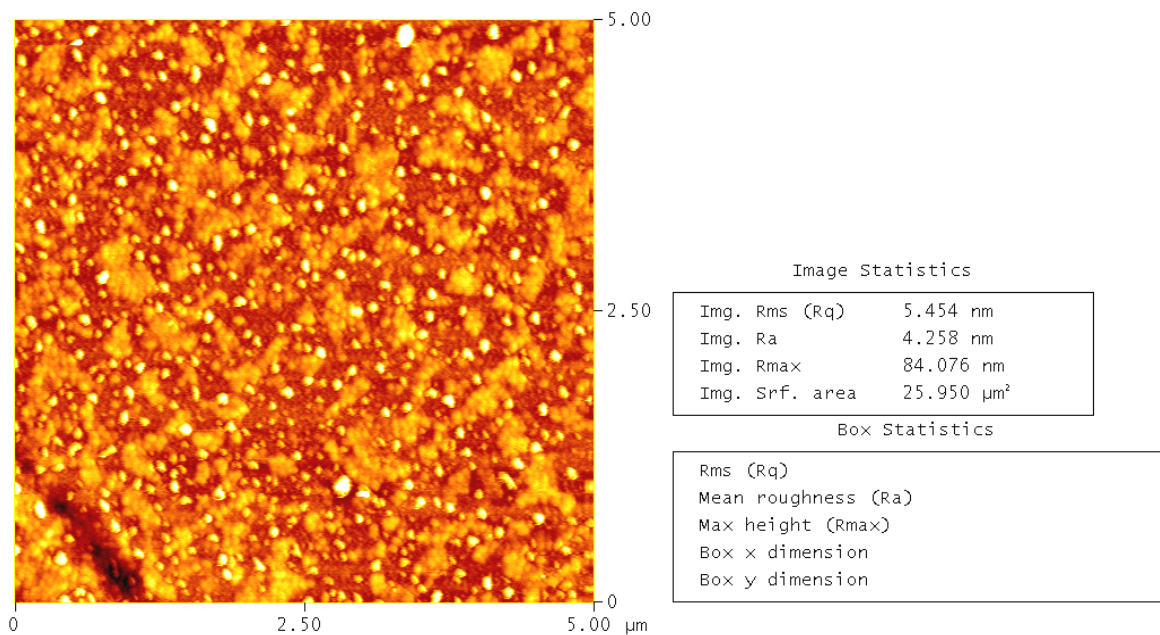
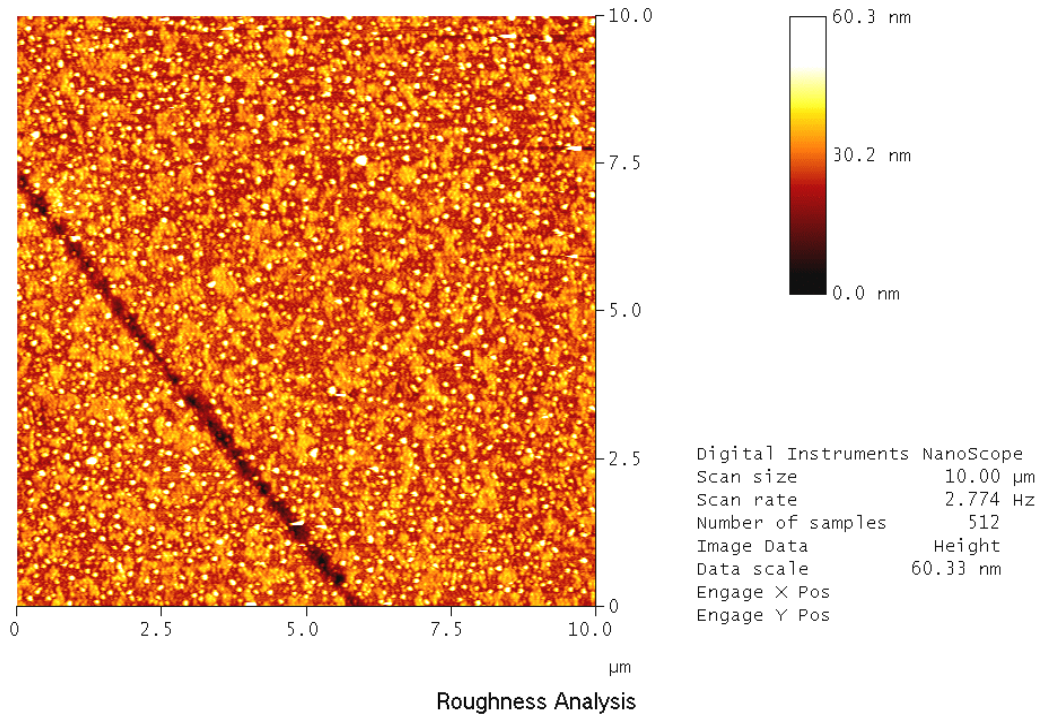


Figure 48 : Surface « SiH » terminée recouverte d'une densité de greffage assez importante de nanoparticules de 214 Pbut. $R_{sp}=0.7$ et $A_0=20$ nm

Sur la Figure 48, on remarque que les amas de nanoparticules commencent à s'effriter pour former un réseau dense sur la surface, il devient difficile d'entrevoir le substrat. Une deuxième couche de nanoparticules isolées commence cependant à se former en se dispersant aléatoirement sur la première couche. ces nanoparticules plus blanches sur les images sont isolées les unes des autres.

3.6.2.2 Surface greffée « SiH » et recouverte de nanoparticules

800Pbut

Surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ

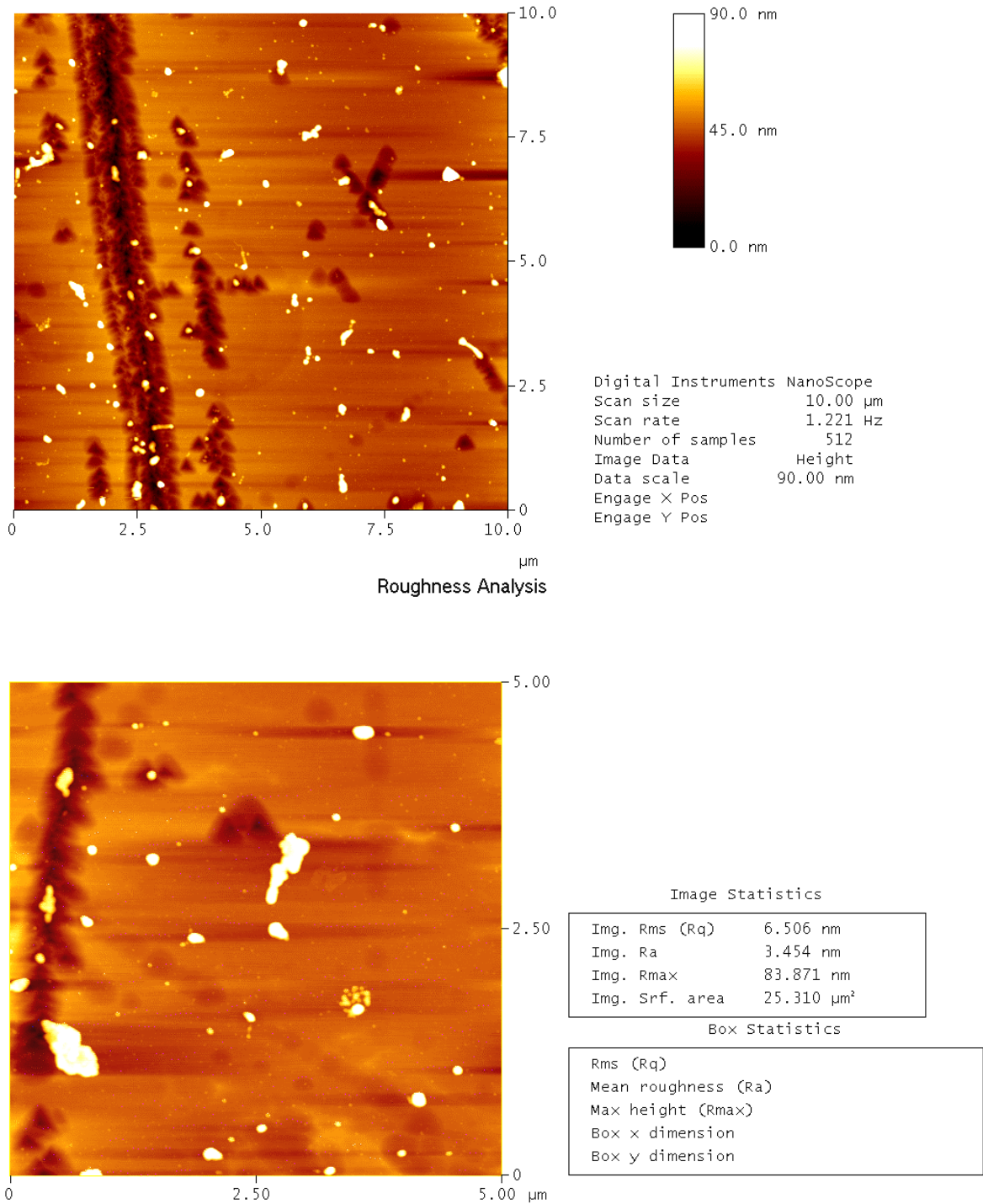
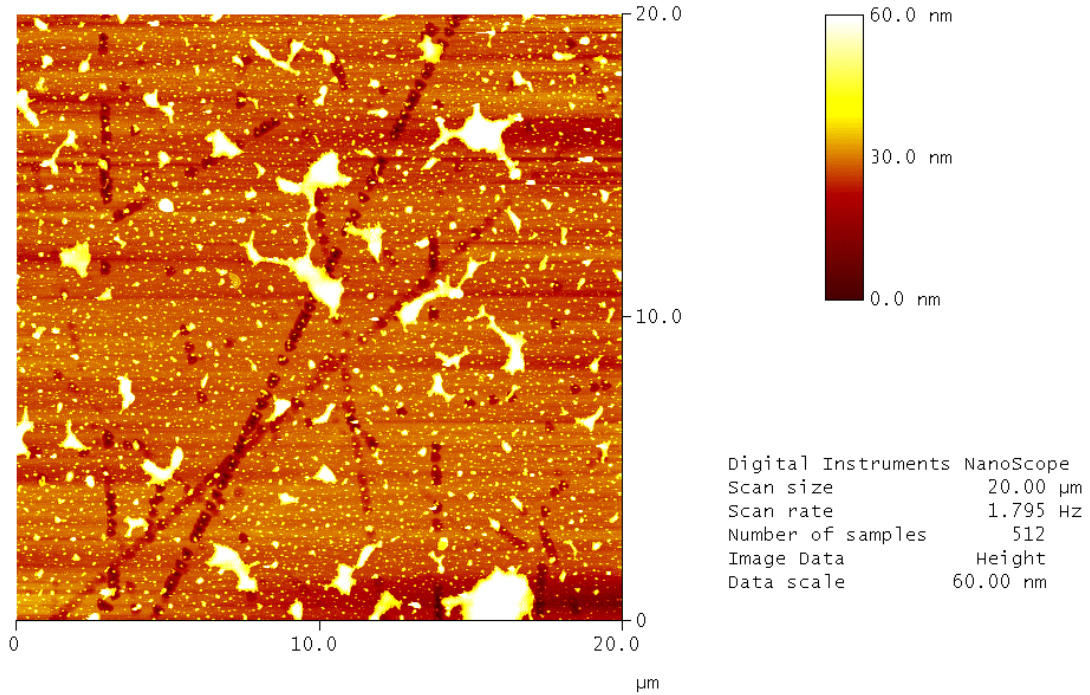


Figure 49 : Les nanoparticules de 800 Pbut sont réparties aléatoirement sur la surface. Certaines commencent à former de petits amas. $R_{sp}=0.47$ et $A_0=20$ nm

Sur la Figure 49, les nanoparticules de 800 Pbut ont été greffées en très faible quantité sur la surface de saphir recouverte de la monocouche de « SiH ». Quelques unes ont cependant collapsées.

214piso 3.6.2.3 Surface greffée « SiH » et recouvertes de nanoparticules de

Surface 214Pi1 : taux de couverture 9% environ



Roughness Analysis

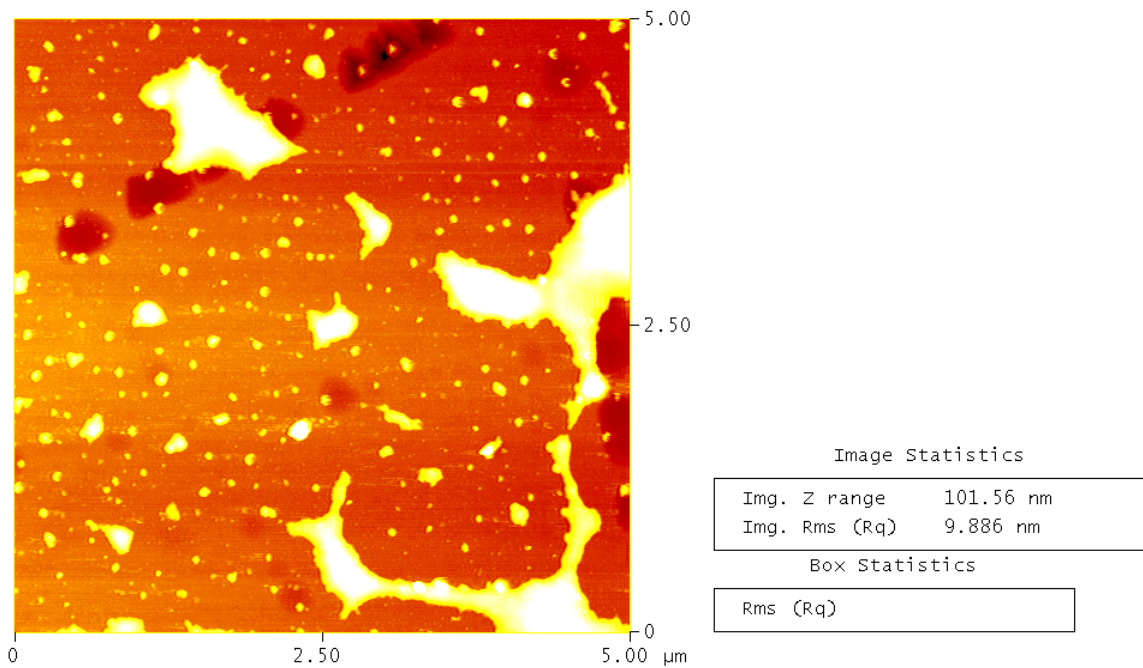


Figure 50 : les nanoparticules de 214 Piso forment des amas de 1 à 2 μm de diamètre. Des nanoparticules isolées sont réparties aléatoirement entre les amas. $R_{sp}=0.68$ et $A_0=20$ nm

3.6.2 Surfaces à rugosité contrôlée

Sur la Figure 50, les nanoparticules de 214 Piso forment des amas de différentes tailles. Les plus gros mesurent de 1 à 2 μm de diamètres pour 30 nm de hauteur. Au milieu de ces amas on aperçoit des nanoparticules isolées se répartissant aléatoirement. Celles-ci mesurent environ 30 nm de haut pour 100 nm de large.

3.6.2.4 Surface de saphir et quelques particules de silice rugueuse

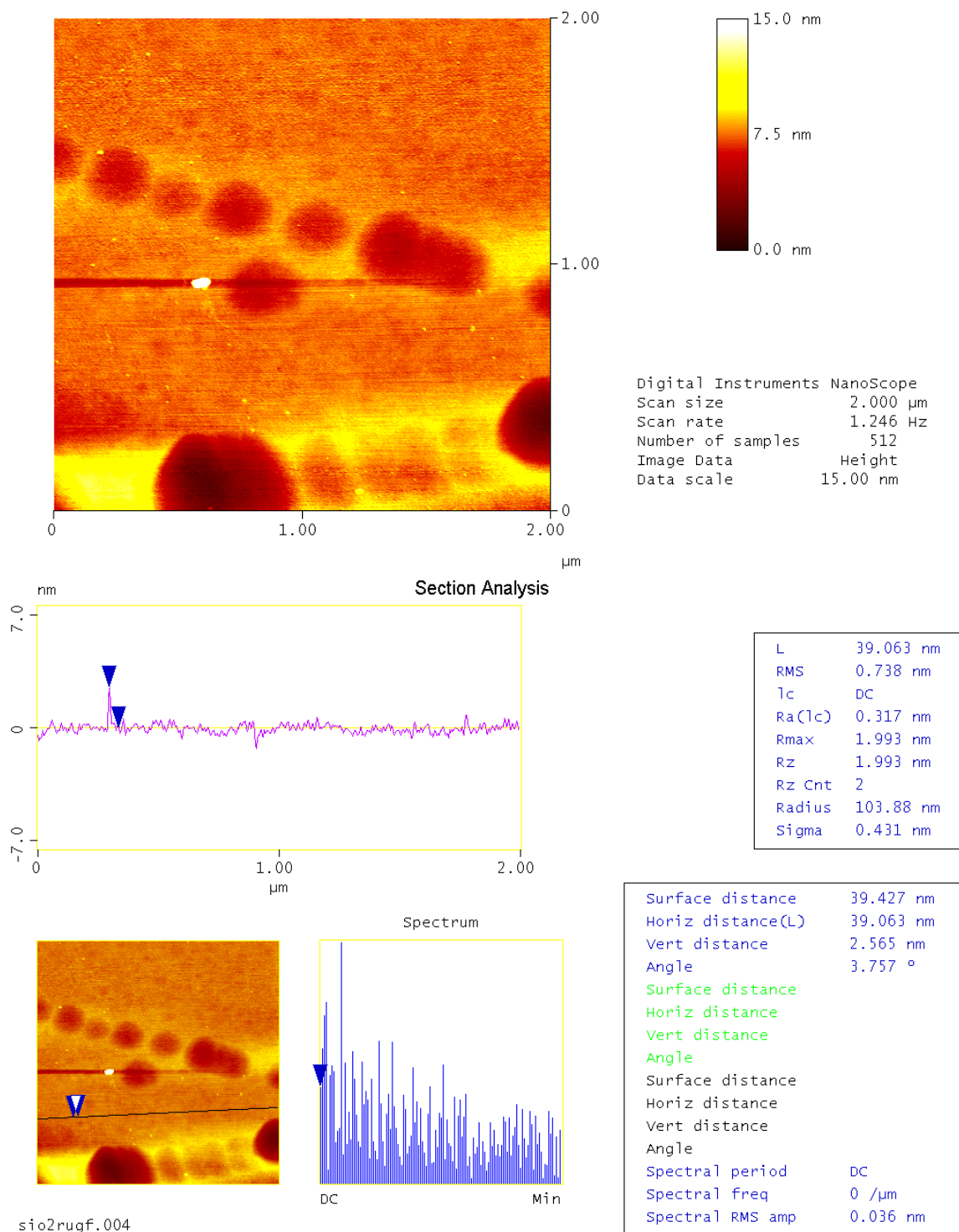


Figure 51 : images de topographie de la surface de saphir nue nettoyée à l'UV/O₃ après un greffage d'oligomères SiH terminés. Seules quelques particules de silice d'environ 3 nm pour les plus petites sont dispersées aléatoirement sur la surface.

Cette surface (Figure 51) a été réalisée après un nettoyage du saphir à l'UV/O₃ successif à un greffage d'une couche dense d'oligomères SiH terminés. La densité de couverture, ainsi que la taille des amas de silice est beaucoup plus faible que ce que l'on pouvait attendre au vu des essais préliminaires. Hormis les poussières, les plus petits mesurent entre 2 et 3 nm de haut. Compte tenu de la résolution accessible pour la dimension du « scanner » utilisé, il devient difficile d'avoir une bonne résolution si l'on diminue la taille de balayage des images en dessous de 2 µm. De plus le rayon de courbure de la pointe (de l'ordre de 20 nm) est plus grand que la dimension des particules de silice sur cette surface. Il nous est donc possible de déterminer relativement bien leur hauteur (2-3nm), mais nous ne pouvons que supposer qu'elles ont à peu près la même dimension latérale.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit une série de modes opératoires permettant le contrôle et la caractérisation des surfaces obtenues par modification chimique. A savoir des surfaces lisses à l'échelle nanométrique et présentant différentes caractéristiques de mouillabilité vis à vis des liquides étudiés en glissement (mouillage partiel ou mouillage total). Nous avons également montré les résultats du greffage de polymères hyperbranchés de différentes tailles, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de nm. En variant la densité de greffage, nous obtenons des surfaces à rugosité variable. Ces études d'abord réalisées sur pastille de silicium, ont été transposées au saphir pour permettre une analyse en friction. Nous pouvons ainsi déterminer de manière semi-quantitative et non plus simplement qualitative, l'influence des paramètres clés qui régissent le glissement de liquides simples : la rugosité du substrat et son énergie de surface.

- [1] J. Daillant, K. Quinn, C. Gourier, F. Rieutord, *Journal of the Chemical Society*, **1996**, 92, p. p505
- [2] L. Nevot, P. Croce, *Revue Phys. Appl*, **1980**, 15, p. 761
- [3] I. Parratt, *physical Review letters*, **1954**, 95, p. 359
- [4] Y. Yoneda, *Physical Review E*, **1963**, 131, p. 2010
- [5] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev.B*, **1988**, 38, p. 2297
- [6] D. K. Bowen, M. Wormington, *CIRP annals*, **1994**, 43, p. 497
- [7] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, p. 827
- [8] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1805**, 95, p. 65
- [9] R. R. Netz, D. Andelman, *Physical Review E*, **1997**, 55, p. 687
- [10] R. E. Johnson, R. H. Dettre, *Adv.Chem.Ser.*, **1964**, 43, p. 112 and 136
- [11] W. A. Zisman, *Adv.Chem.Ser.*, **1964**, 43, p. 1
- [12] C. Allain, D. Ausserré, F. Rondelez, *Journal of Colloids and Interface Science*, **1985**, 107, p. 5
- [13] P. Silberzan, L. Léger, *Macromolecules*, **1992**, 25, p. 1267
- [14] G. J. Simpson, D. L. Sedin, K. L. Rowlen, *Langmuir*, **1999**, 15, p. 1429
- [15] G. Bar, S. Rubin, A. N. Parikh, B. I. Swanson, J. Zawodzinski, M.-H. Whangho, *Langmuir*, **1997**, 13, p. 373
- [16] J. R. Vig, in *Treatise on Clean Surfaces Technology*, K. L. Mittal Ed; Plenum Press, New York, **1987**, p. 1
- [17] J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1985**, 3, p. 1027
- [18] J. Sagiv, *Israel Journal of Chemistry*, **1979**, 18, p. 339
- [19] J. Sagiv, *Israel Journal of Chemistry*, **1979**, 18, p. 346
- [20] J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, p. 92
- [21] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, J. J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, 7, p. 1647
- [22] J. V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surface Science*, **1996**, 352-354, p. 369
- [23] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir*, **2003**, 19, p. p1182
- [24] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *Langmuir*, **1994**, 10, p. 4367
- [25] J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature*, **1992**, 360, p. 719
- [26] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, 10, p. 3607
- [27] K.-i. Imura, Y. Nakajima, T. Kato, *Thin Solid Films*, **2000**, 379, p. 230
- [28] N. Kumar, C. Maldarelli, C. Steiner, A. Couzis, *Langmuir*, **2001**, 17, p. 7789
- [29] E. Durliat, H. Herve, L. Léger, *Europhysics Letters*, **1997**, 38, p. 383
- [30] J. P. Folkers, M. Deruelle, E. Durliat, H. Herve, L. Léger, *Résultats non publiés*, **2000**, p.
- [31] M. Deruelle, Thèse de Doctorat, Paris 6, **1995**
- [32] C. Contet, rapport de stage de l'ENS, Collège de France, Paris, **1998**

Chapitre 4 : Résultats des mesures de vitesse locale à la paroi et discussion

4. Résultats des mesures de vitesses locales à la paroi et discussion	117
4.1 comparaison squalane/hexadécane sur surface « lisses ».....	117
4.1.1 Surfaces hydrophiles (saphir nu) en mouillage total.....	117
4.1.1.1 Cas de l'hexadécane	117
4.1.1.2 Cas du squalane	120
4.1.2 Surfaces de saphir en mouillage partiel (silanisation par une monocouche dense d'OTS).....	123
4.1.2.1 Cas de l'hexadécane	123
4.1.2.2 Cas du squalane	125
4.1.3 Surface de saphir en mouillage partiel, recouverte d'une monocouche d'oligomères SiH dense.....	127
4.1.4 Récapitulatif des résultats sur surface lisse. Comparaison squalane/hexadécane.	130
4.1.5 Discussion des résultats sur surfaces « lisses »	131
4.1.5.1 Mouillage total	131
4.1.5.2 Mouillage partiel	133
4.2 Effet de rugosité sur hexadécane.....	135
4.2.1 Influence de la densité de greffage de polymères hyperbranchés 214 Pbut sur le glissement.....	135
4.2.1.1 surface 214Pb1 : taux de couverture de la surface (~1.5 %).....	135
4.2.1.2 Surface 214Pb2 : Couverture moyenne (environ 9%) de nanoparticules isolées de 214 Pbut.....	138
4.2.1.3 Surface 214Pb3 : Couverture moyenne de 214 Pbut (environ 6%) formant une figure géométrique caractéristique de démouillage.	140
4.2.1.4 Surface 214pb4 : Couverture dense (environ 22%) de nanoparticules 214 pbut	142
4.2.1.5 Surface 214pb5 : couverture très dense (~30%) de nanoparticules	144
4.2.1.6 Récapitulatif des résultats sur l'effet de rugosité sur le glissement hexadécane/ SiH via la densité de greffage en nanoparticules 214 Pbut	146
4.2.2 Influence de la dimension des nanoparticules greffées sur le glissement de liquides simples.....	147
4.2.2.1 Greffage du polymère hyperbranché 800 Pbut : surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ	147
4.2.2.2 Greffage du polymère 214Piso : surface 214Piso1 avec un taux de couverture de la surface de 9% environ	150
4.2.2.3 Récapitulatif des résultats obtenus en variant les dimensions des nanoparticules greffées	152
4.2.3 Discussion sur les effets de rugosité	153
4.2.3.1 Diminution du glissement avec l'augmentation de la densité de greffage.....	153
4.2.3.2 Effet de hauteur	155
4.2.4 Effet de rugosité en mouillage total (silice rugueuse sur saphir nu)	155
4.3 Conclusion.....	157

4. Résultats des mesures de vitesses locales à la paroi et discussion

Notre étude s'est focalisée sur deux axes, le premier est la généralisation du comportement de l'hexadécane à d'autres liquides simples et en particulier au squalane, dont la structure branchée diffère de celle de l'hexadécane qui est linéaire. Le deuxième axe vise à caractériser l'influence de la rugosité du substrat sur le glissement de liquides simples en comparant le comportement d'un même liquide, l'hexadécane, sur plusieurs surfaces greffées de nanoparticules dont on fait varier la dimension et la densité de greffage.

4.1 comparaison squalane/hexadécane sur surface « lisses »

Le squalane, liquide simple plus visqueux que l'hexadécane, présente un intérêt car sa structure moléculaire est différente de celle de l'hexadécane, alors que sa tension superficielle très proche de l'hexadécane, implique des interactions fluide-solide comparables. De plus, du point de vue expérimental, le coefficient de diffusion du squalane étant plus faible que celui de l'hexadécane, à faibles taux de cisaillement les mesures devraient être plus précises. Dans ce paragraphe, nous présentons en parallèle les résultats obtenus avec de l'hexadécane et du squalane, sur plusieurs surfaces de saphir lisses. La première est en condition de mouillage total pour les deux liquides, la seconde est en condition de mouillage partiel et la dernière toujours en mouillage partiel, mais avec un angle de contact plus faible. La caractérisation de ces surfaces, soit par réflectivité de rayons X soit par mesure d'angles de contact, a été présentée au chapitre 3 paragraphe 3.6.

4.1.1 Surfaces hydrophiles (saphir nu) en mouillage total

4.1.1.1 Cas de l'hexadécane

Nous avons respecté le critère de photolyse défini au chapitre 2, à savoir un taux de photolyse de l'ordre de 15 à 25%, de façon à ce que les conditions d'éclairement soient similaires pour chaque taux de cisaillement. Les temps de photolyse ont été adaptés pour qu'un état stationnaire soit atteint pendant la photolyse, en accord avec les résultats de la simulation.

Les courbes de remontée de fluorescence obtenues sur saphir hydrophile avec de l'hexadécane sont présentées Figure 1. L'échelle des intensités a été renormée de 0 à 100 mais l'échelle des temps n'a pas été modifiée. Pour chaque taux de cisaillement, la remontée de fluorescence a été enregistrée dans le sens + et dans le sens- ; la courbe finale est la moyenne des deux sens de rotation. Sur la légende entre parenthèse se trouve les numéros des expériences correspondantes et le p signifie que les deux courbes ont été ajoutées. Les temps de remontée de fluorescence moyens correspondants à deux séries (Al_2O_3 nu 06-04-03 et Al_2O_3 nu 14-04-03) sont indiqués dans le Tableau 1. Ils correspondent à un temps calculé en traçant la droite tangente à l'origine au début de la remontée de fluorescence. Ce temps caractéristique de remontée de fluorescence τ_c est au premier ordre, le temps nécessaire à une sonde fluorescente pour parcourir à la vitesse moyenne du fluide, une distance égale au diamètre de la tache évanescence .

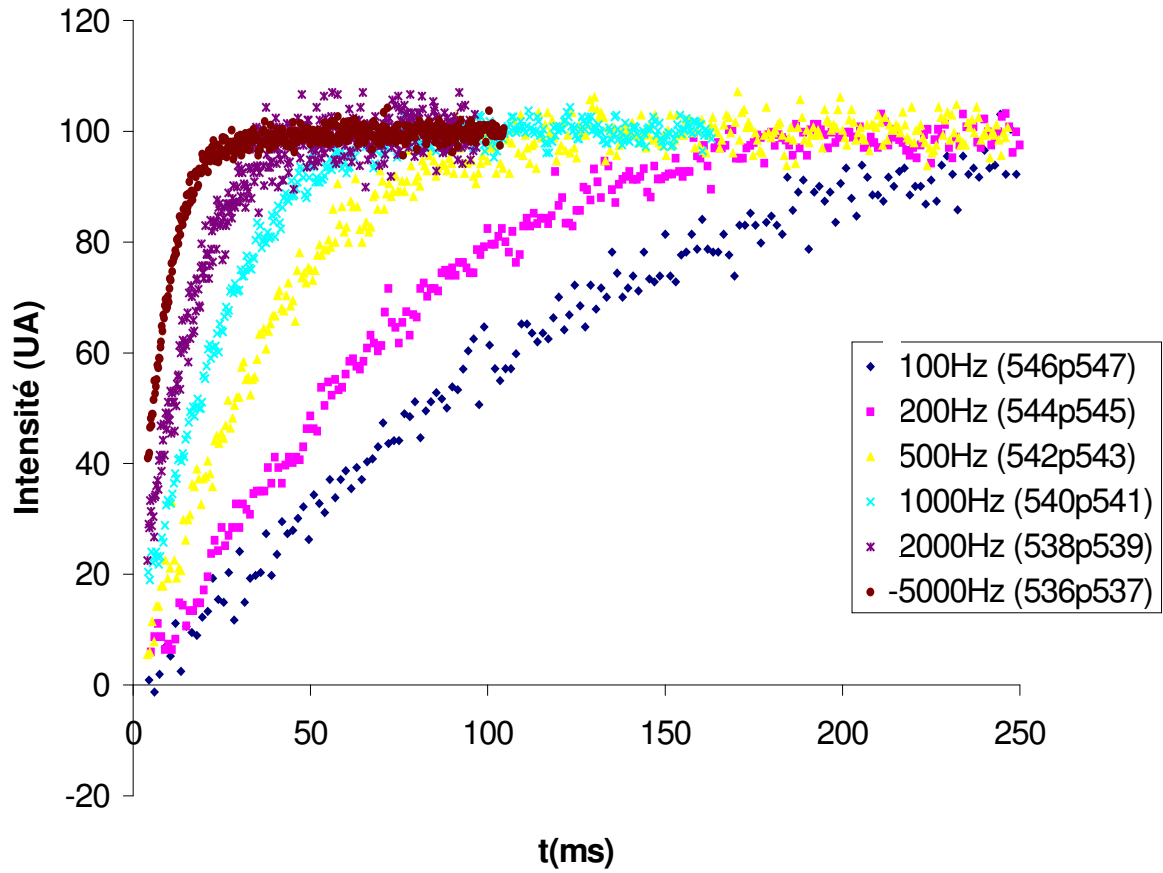


Figure 1 : courbes de remontée de fluorescence l'hexadécane sur saphir nu (hydrophile, en mouillage total). Les courbes brutes ont été normées en intensité mais l'échelle des temps n'a pas été modifiée.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	169
200	107
500	53.0
1000	35.4
2000	23.9
5000	12.9

Tableau 1 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de saphir en mouillage total.

Par la méthode d'analyse décrite au chapitre 2, on peut calculer la longueur de glissement qui permet au mieux de superposer les courbes en coordonnées réduites. Pour cela après avoir renormalisé les courbes en intensité, on cherche quelle valeur de taux de cisaillement effectif donne la meilleur superposition des courbes. ($\gamma_{\text{eff}} = \gamma(1 + 2b/\Delta z)$). Pour chaque taux de cisaillement, nous calculons la distance Δz qui est proportionnelle à la racine carrée du temps de passage des sondes fluorescentes τ_c , sur la dimension de la tache évanescente. Comme expliqué au chapitre 2 paragraphe 2.5, on calcule l'aire contenu sous chaque courbe, en faisant varier la longueur de glissement et donc le taux de cisaillement effectif. Pour une longueur de glissement b donnée, on compare l'aire obtenue pour une courbe avec la moyenne des aires de toutes les courbes. On trace la moyenne des écarts-type en fonction de b (Figure 2). On obtient ainsi une courbe assimilée à une parabole dont le minimum donne le meilleur ajustement de la longueur de glissement. Pour la surface de saphir nu, nous obtenons une valeur de 115 nm. L'intervalle d'erreur est mesuré en traçant une tangente sur le minimum de la parabole formée par les points. Pour cette série d'expériences, on l'estime à 50 nm environ. Le résultat sur les courbes en coordonnées réduites, c'est à dire normalisation des temps en $t^* = t \cdot \gamma^{2/3}$ et de l'intensité (de 0 à 100%) est présenté Figure 3.

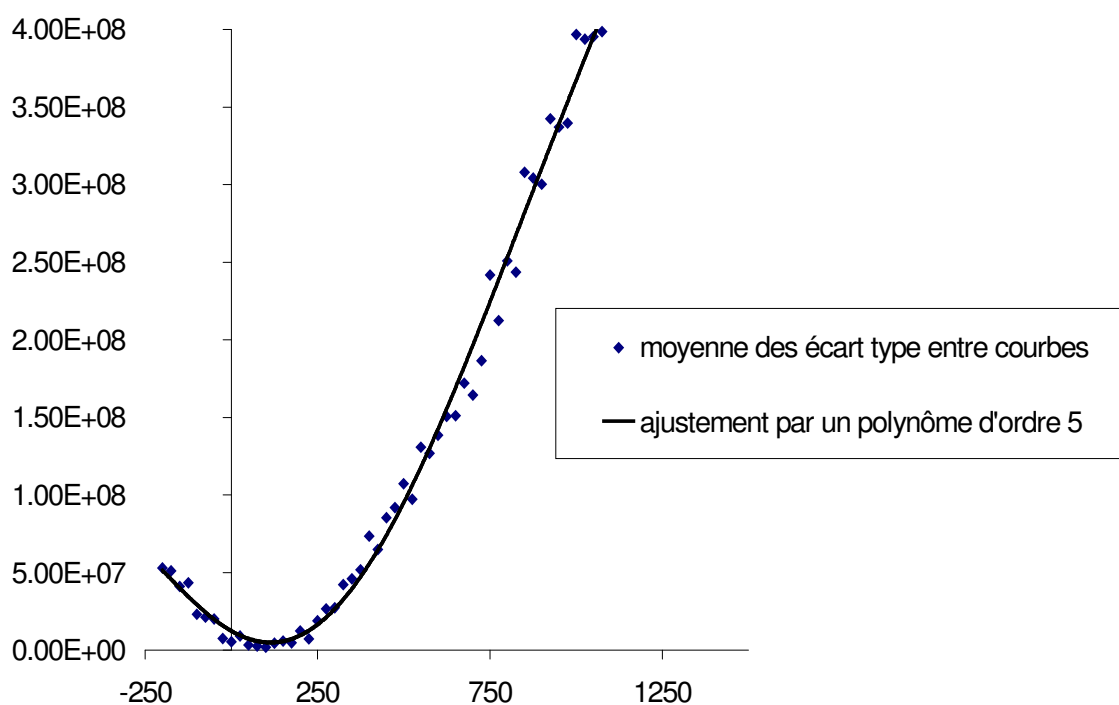


Figure 2 : moyenne des écarts-type entre courbes pour l'hexadécane sur saphir nu. Le minimum est obtenu pour $b=115 \pm 50$ nm.

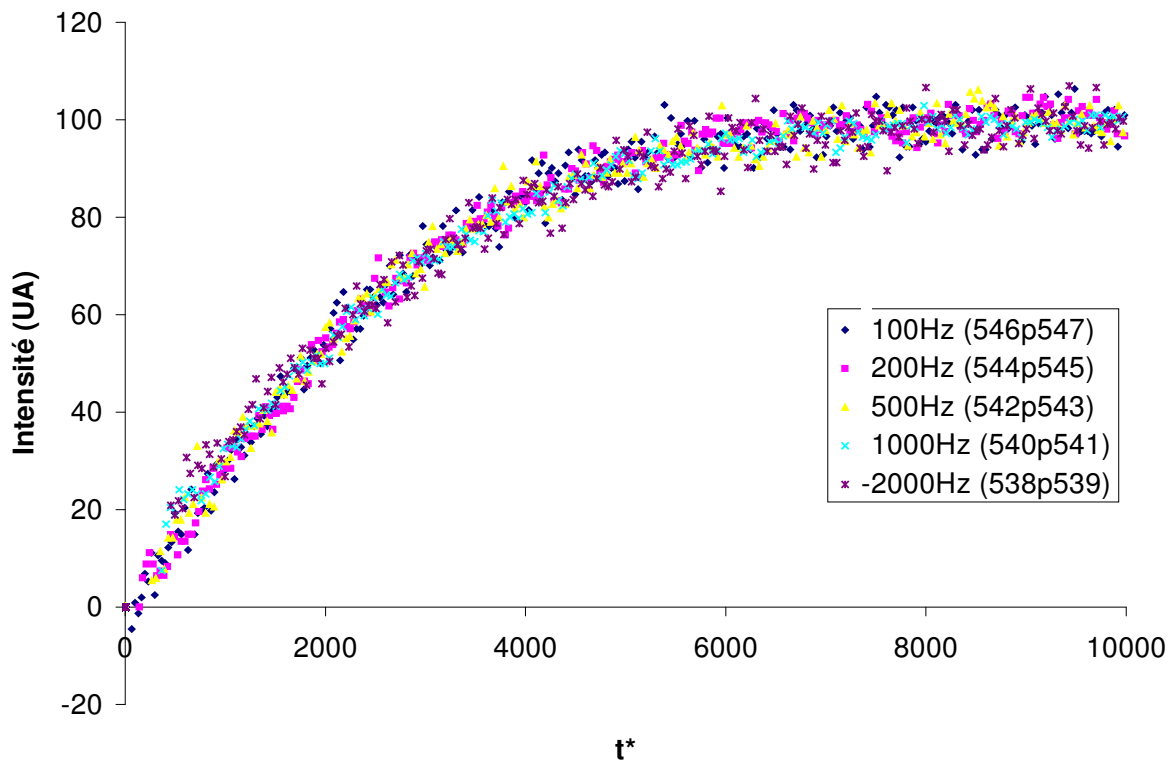


Figure 3 : courbes en coordonnées réduites en utilisant les taux de cisaillement effectifs correspondants à une longueur de glissement de 115 nm obtenues avec de l'hexadécane sur saphir hydrophile.

On peut donc conclure que sur la surface de saphir nu, l'hexadécane glisse, et que ce glissement est caractérisé par la longueur de glissement $b=115\pm 50$ nm, quel que soit le taux de cisaillement dans la gamme 100 Hz- 5000 Hz.

4.1.1.2 Cas du squalane

Pour le squalane, il est clair que du fait que le coefficient de diffusion est plus faible que celui de l'hexadécane, la remontée de fluorescence est ralentie. Les courbes normalisées en intensité sont présentées Figure 4. Les temps caractéristiques de remontée de fluorescence pour les différents taux de cisaillement appliqués, sont reportés dans le Tableau 2.

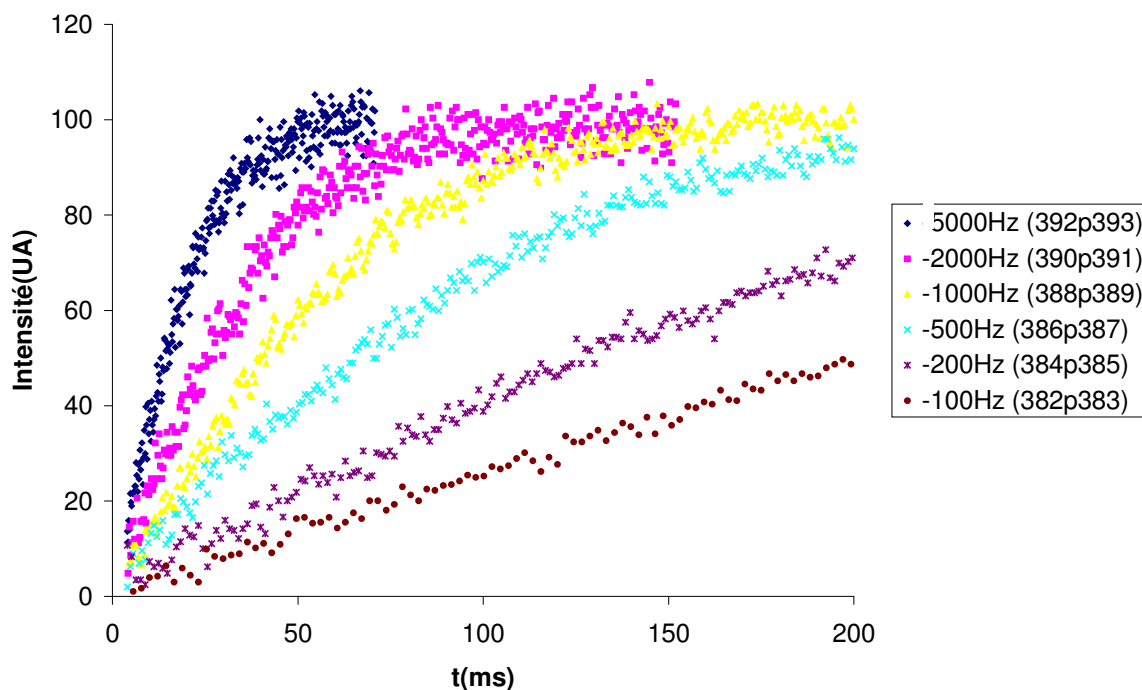


Figure 4 : Courbes de remontée de fluorescence du squalane sur saphir hydrophile.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	376.6
200	250
500	125.2
1000	76.5
2000	48
5000	27

Tableau 2 : temps de remontée de fluorescence du squalane sur saphir nu.

Le meilleur ajustement pour superposer sur une courbe unique les courbes normées en temps et en intensité, est obtenu pour $b=50$ nm (Figure 5) avec une incertitude estimée à 50 nm. Nous n'avons pas ajusté les points expérimentaux ici, par une parabole ou un polynôme d'ordre supérieur, car la courbe de la Figure 5 est asymétrique et l'ajustement polynomial ne donnait pas de bons résultats. Nous nous sommes contentés de lire la longueur de glissement sur le minimum de la courbe. Le résultat en terme de courbe universelle est présenté Figure 6.

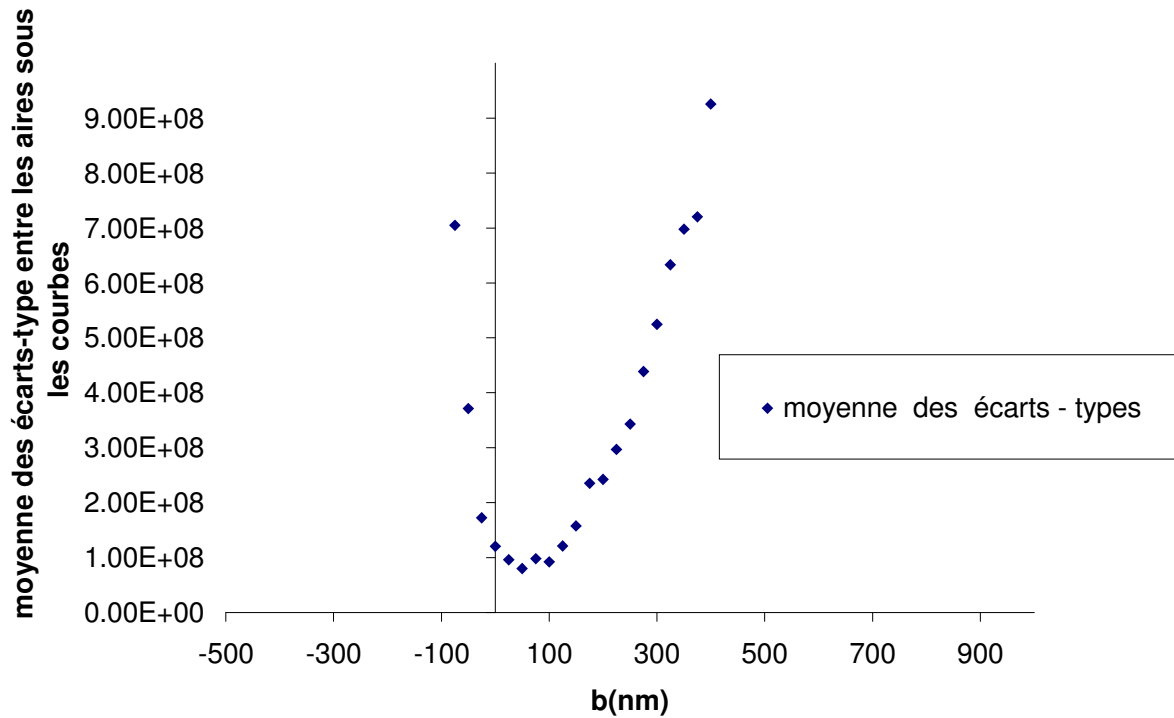


Figure 5 : moyenne des écarts-type entre courbes. Le meilleur ajustement pour renormer les courbes en temps et intensité donne une valeur de b de 50 nm avec une incertitude de 50 nm.

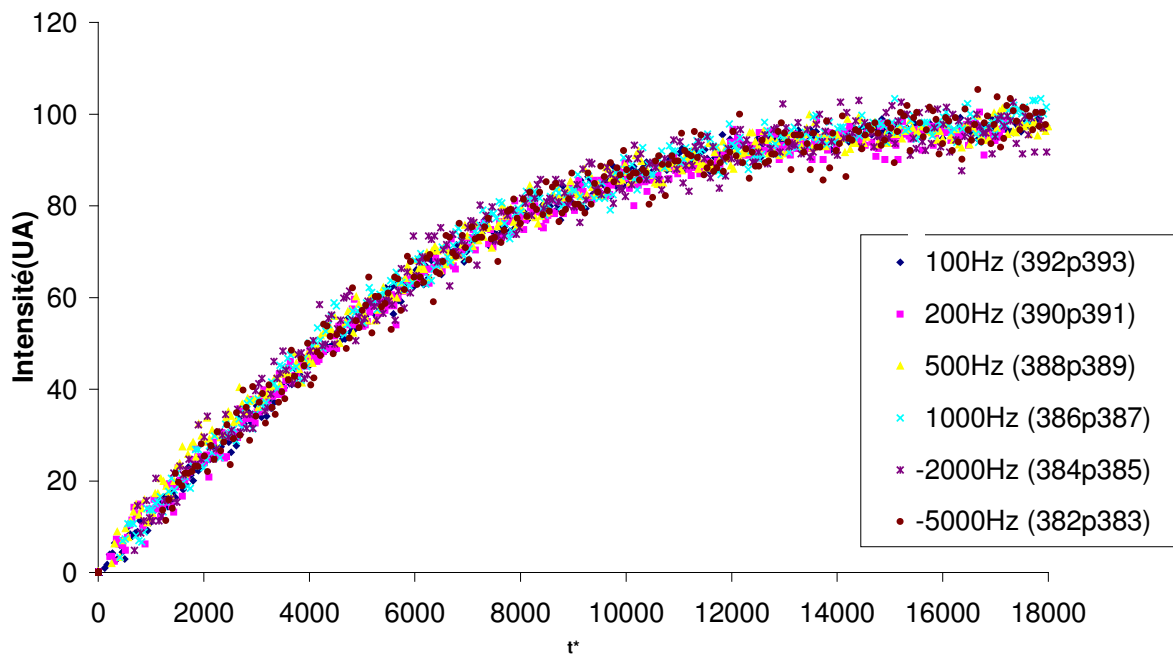


Figure 6 : courbes renormées en temps et intensité en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondants à une longueur de glissement b égale à 50 nm.

Il apparaît clairement avec une longueur de glissement de $b=50\pm 50$ nm, que le squalane glisse moins que l'hexadécane sur saphir nu, en condition de mouillage total.

4.1.2 Surfaces de saphir en mouillage partiel (silanisation par une monocouche dense d'OTS)

4.1.2.1 Cas de l'hexadécane

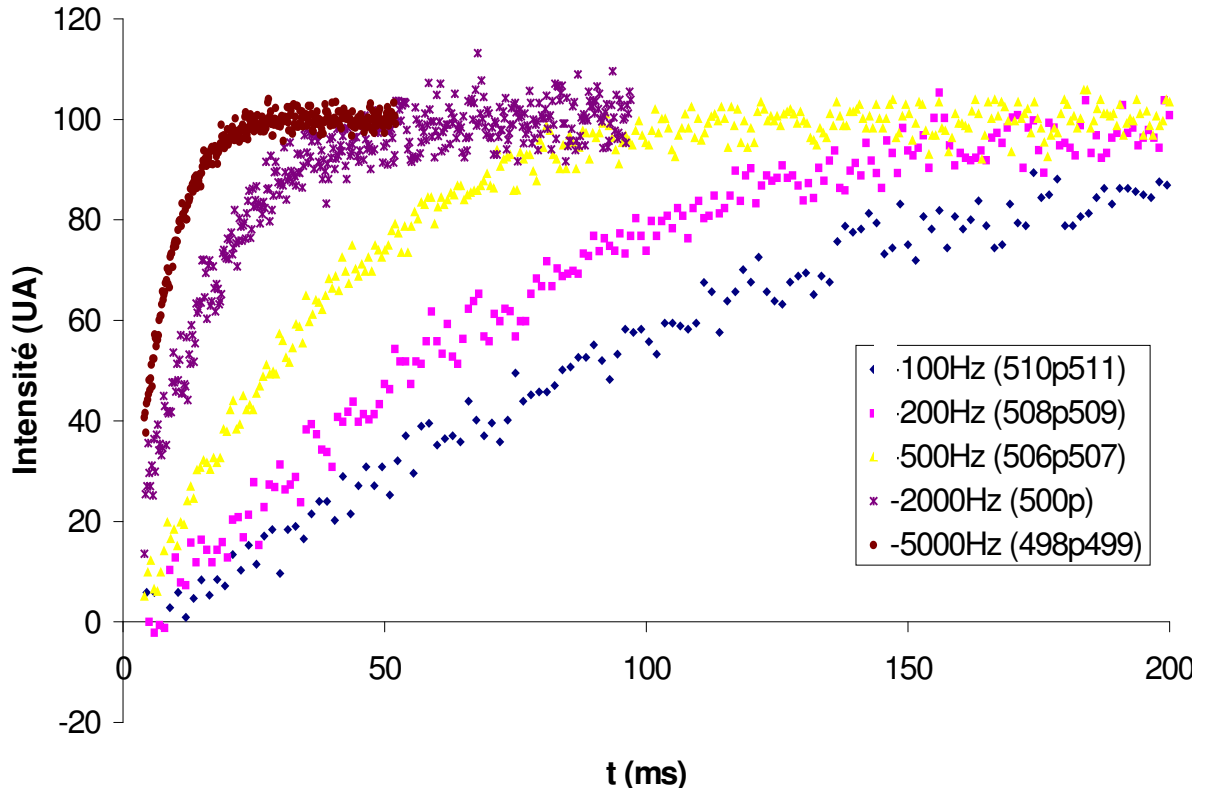


Figure 7 : Courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur OTS.

Les cinétiques de remontée de fluorescence de l'hexadécane obtenues sur la surface de saphir silanisée à l'OTS sont reportées Figure 7. Elles sont plus rapides que celles obtenues sur saphir nu, comme le montrent les valeurs des temps de remontée de fluorescence des différentes courbes reportées dans le Tableau 3. Ceci est d'autant plus visible que le taux de cisaillement appliqué est faible.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	153.4
200	97.4
500	53.3
2000	25
5000	12

Tableau 3 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de saphir silanisée à l'OTS.

En temps renormés par le taux de cisaillement appliqué, il y a un décalage des courbes (Figure 8). Les courbes à taux de cisaillement élevés, remontent plus vite que celle à taux de cisaillement faibles. Pour superposer les courbes en temps renormés, il est évident, même à l'œil, que l'on ne peut pas utiliser les taux de cisaillement appliqués. Le meilleur ajustement est obtenu pour des taux de cisaillement effectifs correspondant à une longueur de glissement $b=350 \pm 50$ nm (Figure 9). Le résultat sur les courbes, en terme de courbe universelle, est présenté Figure 10.

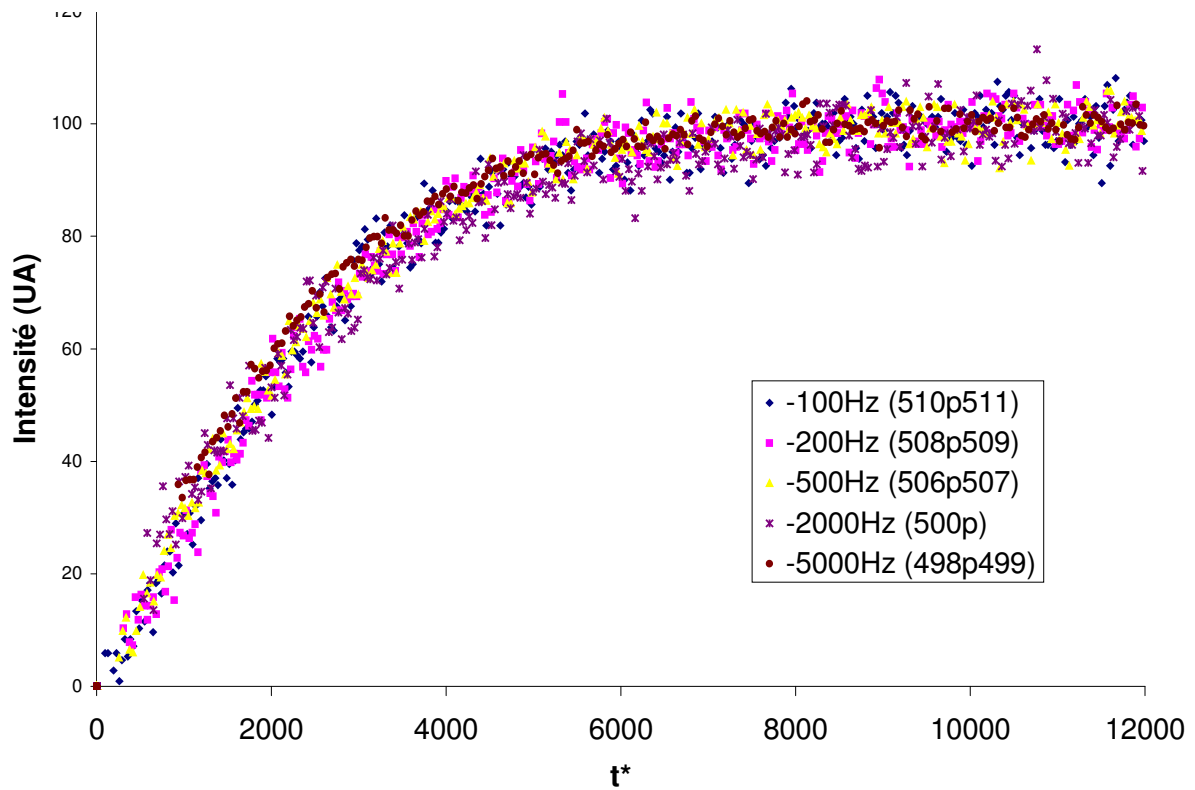


Figure 8 : courbes renormées en prenant le taux de cisaillement appliqué dans le cas du squalane.

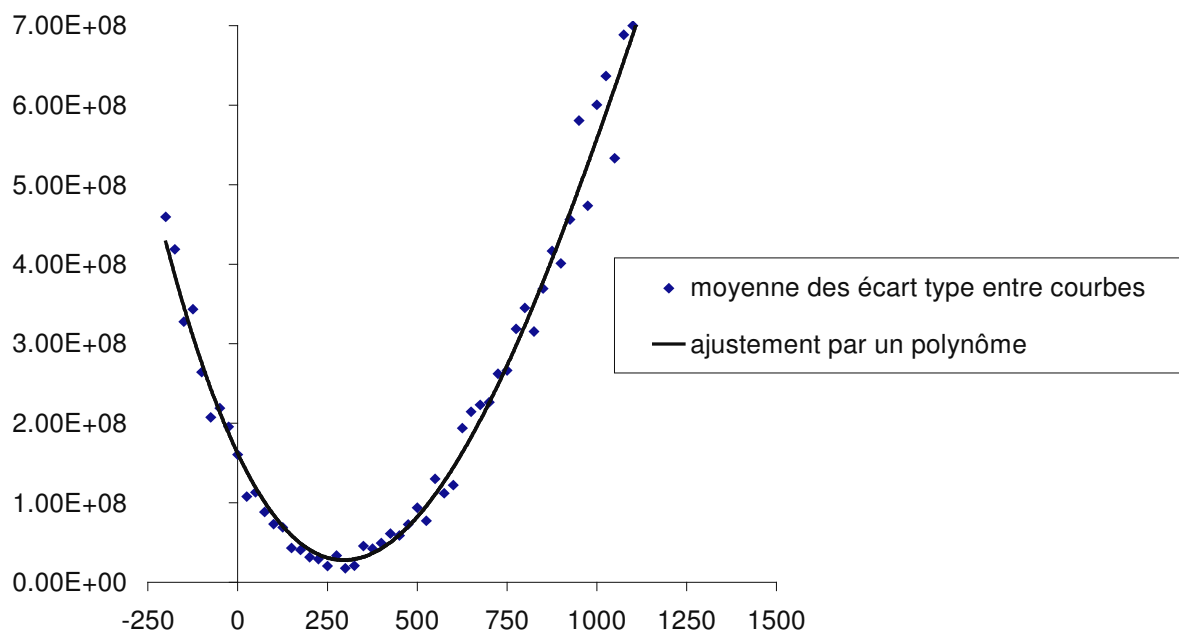


Figure 9 : avec de l'hexadécane sur OTS, le meilleur ajustement pour superposer les courbes en temps renormés correspond à $b=350 \pm 50$ nm .

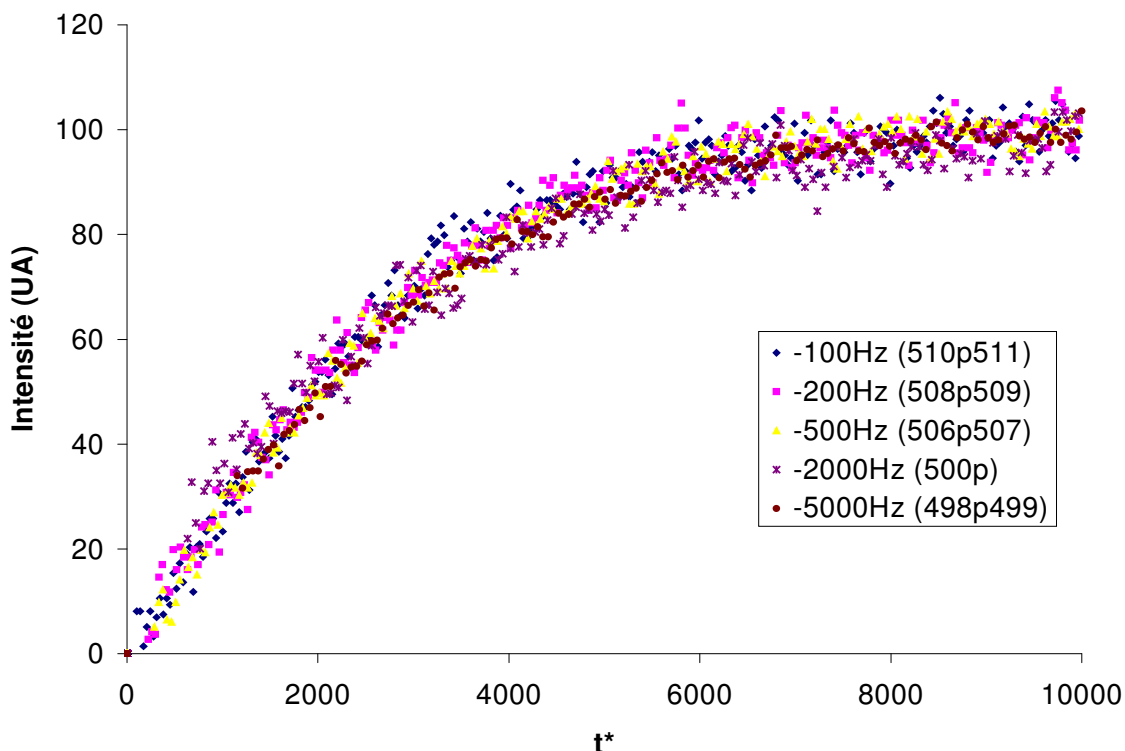


Figure 10 : hexadécane sur OTS. Les courbes renormées en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondant à $b=350$ nm.

Sur couche silanisée dense et lisse, l'hexadécane glisse avec une longueur de glissement $b=350\pm 50$ nm.

4.1.2.2 Cas du squalane

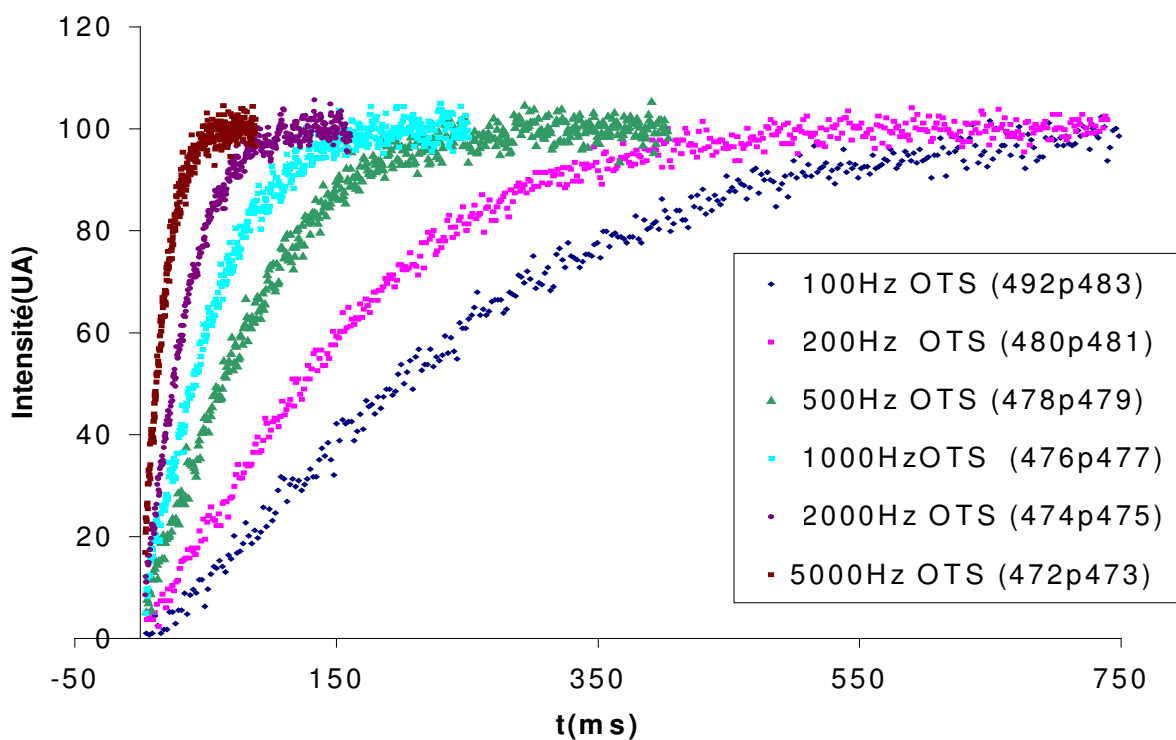


Figure 11 : Courbes de remontée de fluorescence du squalane sur surface greffée par une monocouche d'OTS.

4.1.2 Surfaces de saphir en mouillage partiel (silanisation par une monocouche dense d'OTS)

Les courbes de remontée de fluorescence du squalane sur surface de saphir silanisée à l'OTS sont présentées Figure 11 et les temps caractéristiques correspondants dans le Tableau 4. On remarque que les courbes du squalane sur OTS remontent plus rapidement que celles sur saphir nu, comme c'est le cas pour l'hexadécane.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	365
200	230
500	110
1000	75
2000	48
5000	23

Tableau 4 : temps de remontée de fluorescence du squalane sur saphir silanisé à l'OTS

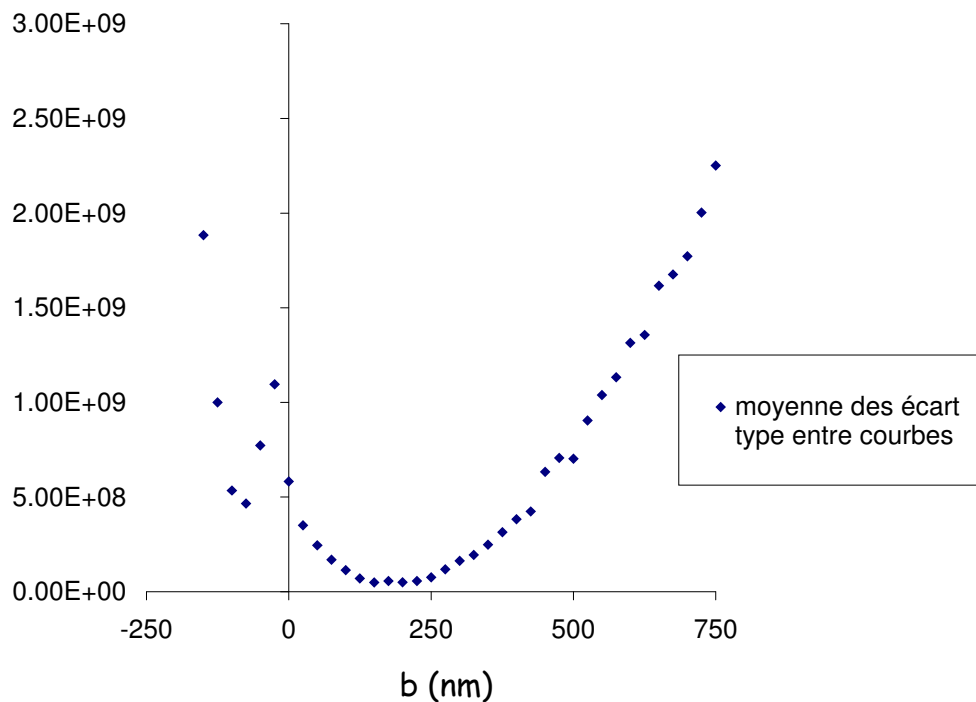


Figure 12 : écart type entre courbes en fonction de la longueur de glissement. Le meilleur ajustement correspond à $b=175$ nm.

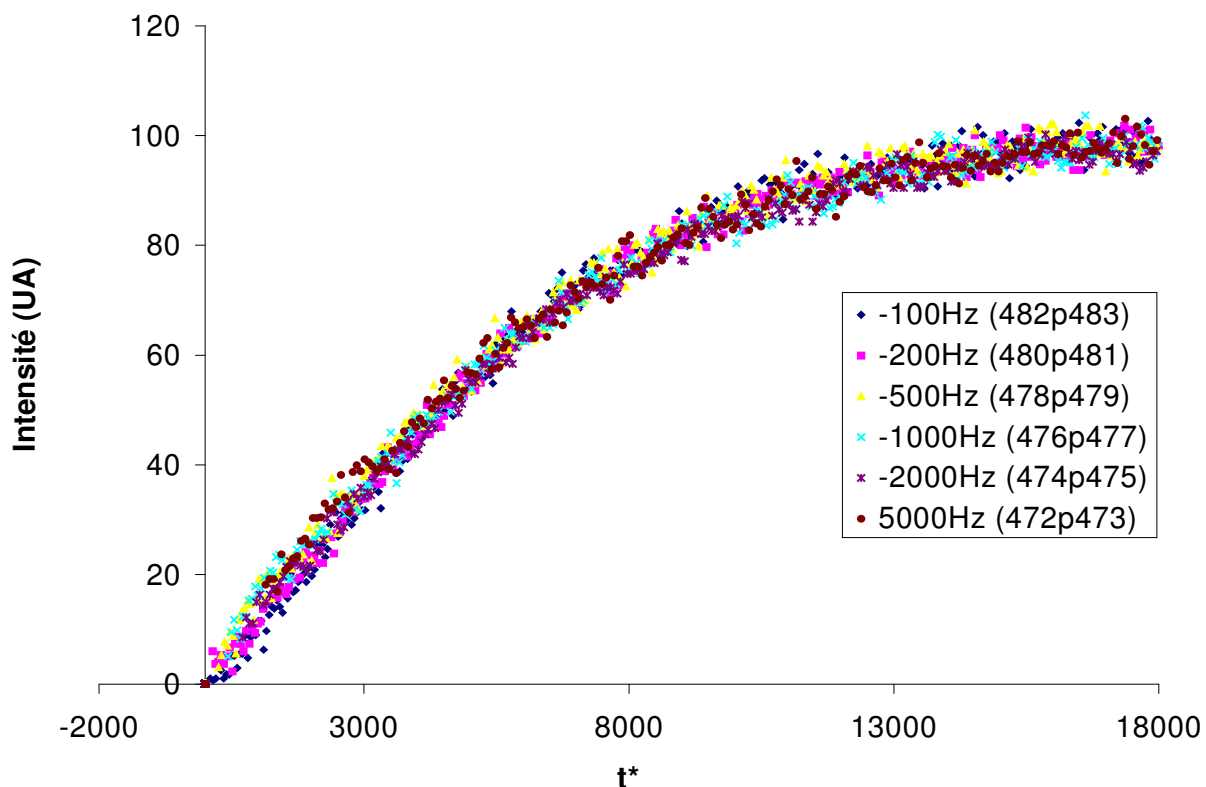


Figure 13 : courbes renormés en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondants à $b=175 \pm 50$ nm.

Le meilleur ajustement pour superposer les courbes les unes sur les autres en temps renormés correspond à $b = 175 \pm 50$ nm (Figure 12). Le résultat en terme de courbe universelle est présenté Figure 13. La longueur de glissement obtenue $b=175 \pm 50$ nm est plus faible que celle de l'hexadécane sur la même surface.

4.1.3 Surface de saphir en mouillage partiel, recouverte d'une monocouche d'oligomères SiH dense.

La surface de saphir a été préparée comme décrit au chapitre 3 paragraphe 3.4.1.2 pour obtenir une monocouche dense d'oligomères SiH terminés. Elle a été utilisée dès la fin du greffage, après séchage à l'argon. Les courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur cette surface saphir SiH sont présentées Figure 14, et les temps caractéristiques τ_c correspondants dans le Tableau 5.

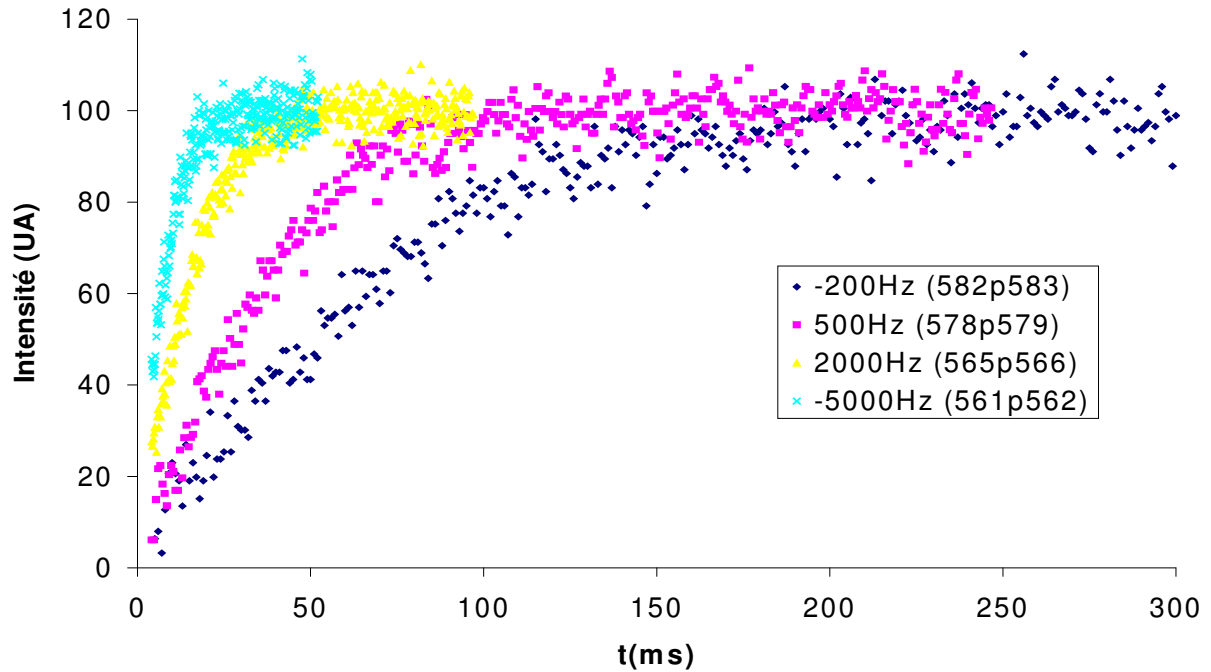


Figure 14 : Courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de saphir recouverte d'une monocouche dense d'oligomères SiH terminés.

Taux de cisaillement (Hz)	τ _c (ms)
200	101.4
500	54.9
2000	24.8
5000	12.2

Tableau 5 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur saphir greffé par une monocouche dense de SiH

Pour superposer les courbes en temps renormés, le meilleur ajustement correspond à $b=200\pm 50\text{nm}$ (Figure 15). La courbe universelle correspondante est reportée Figure 16. Le glissement est plus faible que sur une surface de saphir silanisée à l'octadécyltrichlorosilane mais plus important que sur une surface de saphir nu.

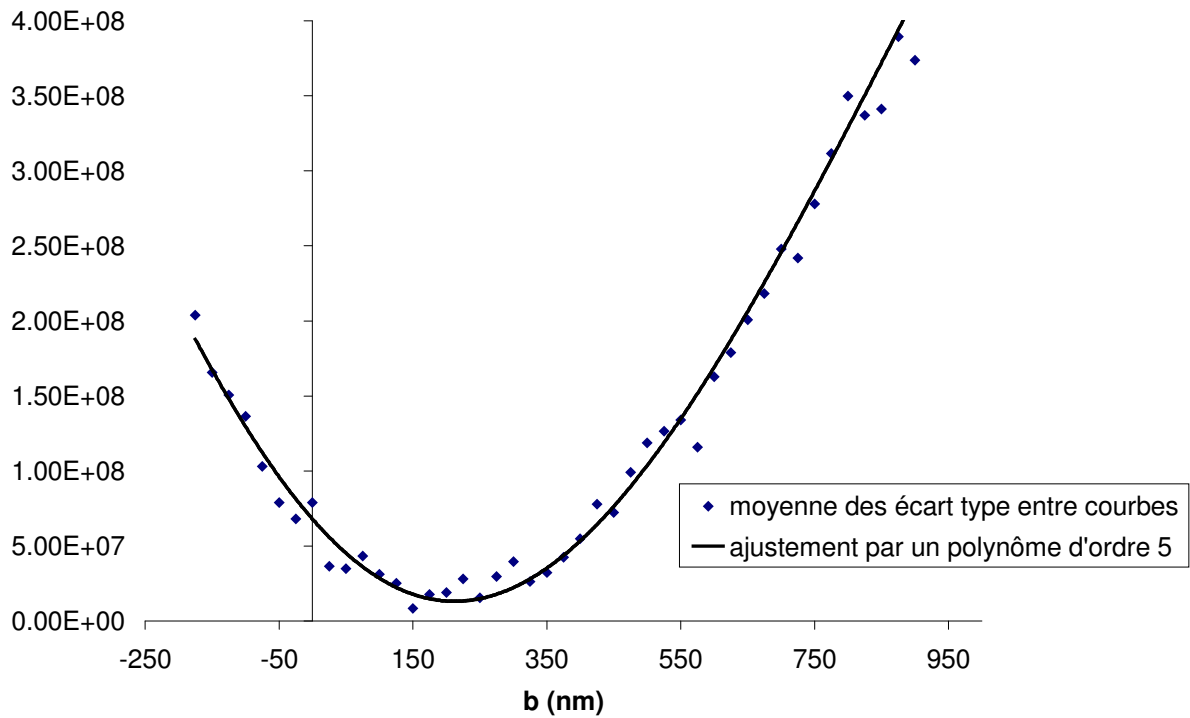


Figure 15 : moyenne des écarts-type entre courbes. Le meilleur ajustement pour superposer les courbes en temps renormés correspond à une longueur de glissement de $b=200 \pm 50$ nm.

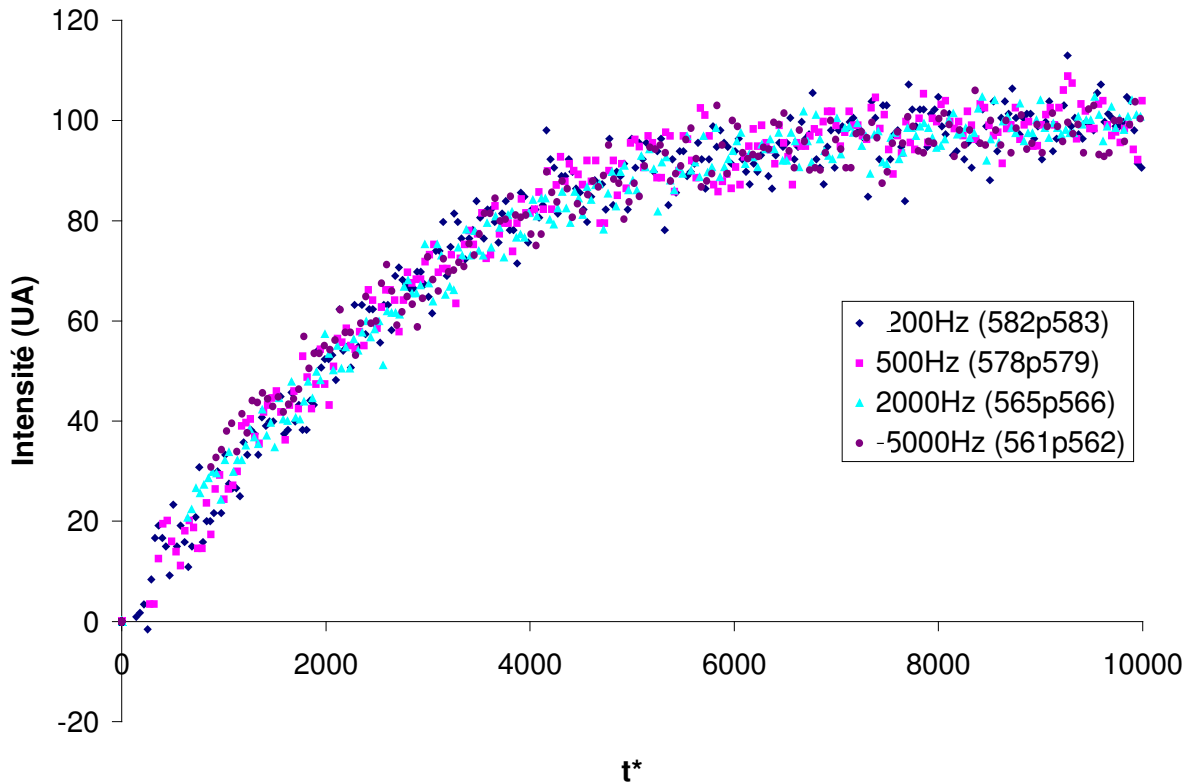


Figure 16 : courbes renormées en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondants à $b=200 \pm 50$ nm.

Le glissement ($b=200 \pm 50$ nm) est plus faible que sur une surface de saphir silanisée à l'OTS mais plus important que sur une surface de saphir nu.

4.1.4 Récapitulatif des résultats sur surface lisse. Comparaison squalane/hexadécane

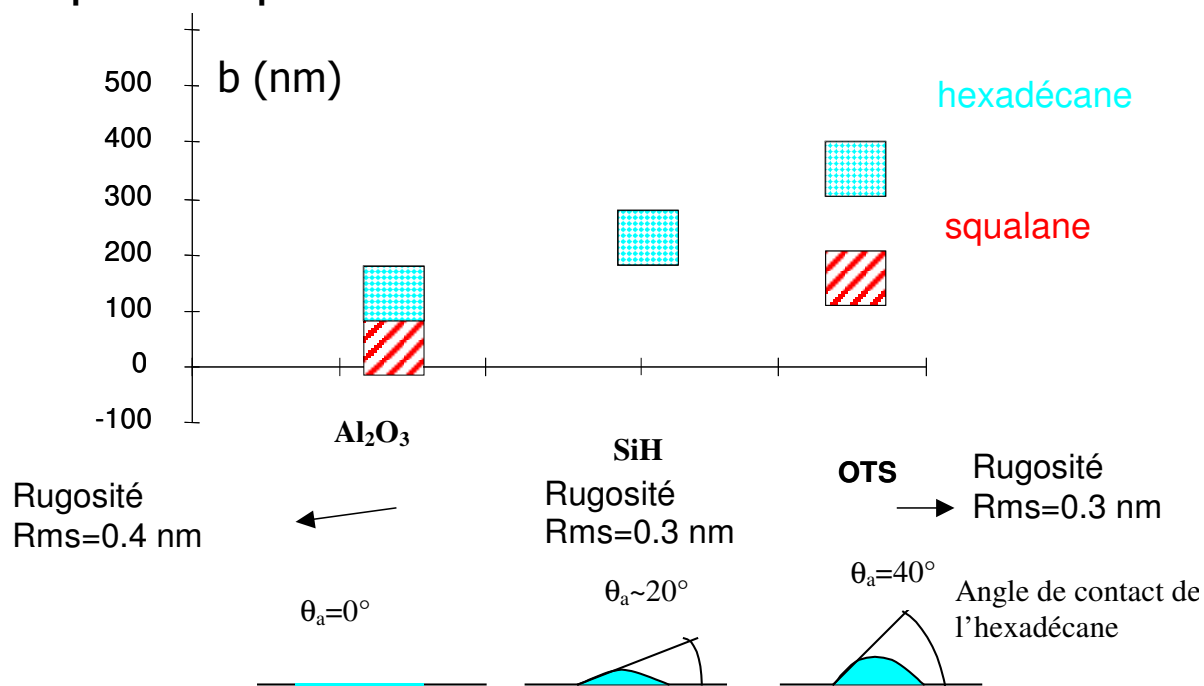


Figure 17 : comparaison du glissement du squalane et de l'hexadécane obtenu sur saphir hydrophobe et sur saphir hydrophile.

Les longueurs de glissements obtenues pour le glissement comparé du squalane et de l'hexadécane sur surfaces lisses, en mouillage partiel ou total sont reportées sur la Figure 17. On remarque que la longueur de glissement de l'hexadécane sur la surface de SiH est intermédiaire à celle obtenue sur saphir nu et sur la couche d'OTS, ce qui correspond à une énergie interfaciale également intermédiaire, compte tenu des angles de contact. Plus l'interaction solide-liquide est faible et plus le glissement est important. Dans tous les cas les longueurs de glissements sont indépendantes du taux de cisaillement (puisque la renormalisation avec un taux de cisaillement effectif faisant intervenir une seule longueur de glissement est possible) dans la gamme 100Hz-10000 Hz, à la précision expérimentale près. On peut voir que les deux liquides glissent plus facilement sur la surface d'OTS lisse en mouillage partiel, que sur la surface de saphir nu, en mouillage total. Il est aussi tout à fait remarquable que l'hexadécane glisse toujours plus que le squalane sur surface identique.

4.1.5 Discussion des résultats sur surfaces « lisses »

4.1.5.1 Mouillage total

Nos résultats sur saphir nu en mouillage total pour les deux liquides étudiés montrent la présence de glissement que ce soit pour l'hexadécane ($b=115$ nm) ou le squalane (50 nm). Il est important de noter que la technique de mesure que nous utilisons n'a en aucun cas une résolution moléculaire en distance à la surface. La remontée de fluorescence correspondante mesurée (moyennée sur une épaisseur de fluide micronique depuis la paroi) est compatible avec un écoulement avec glissement à la paroi, mais nous ne pouvons en aucun cas affirmer que c'est un glissement de la première couche moléculaire en contact avec la surface. En condition de mouillage total, il est vraisemblable qu'une ou plusieurs couches de fluide soient immobilisées à la surface car en forte interaction et qu'elles soient adsorbées, couchées parallèlement à la surface. Une telle configuration produit naturellement une orientation des molécules d'hexadécane parallèlement à la surface, qui doit s'amortir lorsqu'on s'éloigne, pour raccorder à une orientation aléatoire en volume. Cette ou ces premières couches adsorbées peuvent fournir un plan de moindre transfert de quantité de mouvement, induisant le glissement.

Si ceci rend plausible l'existence de glissement sur surface totalement mouillante, nous n'avons pas d'approche plus quantitative corrélant glissement et interactions. Par contre, nos résultats montrent que le rapport d'aspect de la molécule est important : le squalane glisse moins que l'hexadécane. En effet compte tenu des tensions de surfaces très voisines des deux liquides, on ne peut expliquer leurs différences observées en glissement par une variation de l'énergie d'interaction fluide-solide. L'impact de la forme de la molécule sur un éventuel glissement à la paroi a été mis en évidence par les simulations de dynamique moléculaire. Les simulations menées par S.A Gupta, en 1997 sur du tetracosane (alcane linéaire en C24) et du squalane (tetracosane + 4 branches de méthyle) sous cisaillement [1] [2] [3], décrivent un arrangement préférentiel du tetracosane dans le sens de l'écoulement, selon une configuration presque complètement étirée. Cet allongement peut s'accompagner d'une déplétion à la surface à fort taux de cisaillement. Le squalane arbore quant à lui une configuration beaucoup moins étirée. Il est important toutefois de relativiser ces résultats car la gamme de taux de cisaillement utilisée dans les simulations est bien supérieure à celle à laquelle on a accès dans les expériences. Les simulations considèrent des cisaillements au dessus du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\tau_r}$, et ce n'est qu'au delà

de ce taux de cisaillement critique qu'un alignement préférentiel des molécules selon les lignes de flux ainsi que la déplétion des molécules à la surface apparaissent. Cette déplétion est d'autant plus importante que les taux de cisaillement sont grands. Il serait plus intéressant d'utiliser des simulations réalisées à l'équilibre pour cerner la façon dont dans nos expériences les molécules s'organisent au voisinage de la paroi.

J.Gao a étudié par simulation numérique basée sur l'ensemble grand canonique le comportement de films d'hexadécane et de squalane confinés entre deux plans à l'équilibre [4]. S.T Cui en 2001[5], compare la molécule linéaire d'hexadécane et son analogue ramifiée le 2,6,11,15-tetraméthylhexadécane. Une modélisation de la conformation de ces deux molécules dans l'entrefer est présentée Figure 18. Les molécules linéaires montrent un alignement préférentiel à la surface avec des couches de liquides très bien définies sur les quelques épaisseurs moléculaires présentes dans la dimension de l'entrefer. Les molécules branchées ont un comportement moins ordonné, avec un profil de densité présentant des oscillations moins prononcées et montrant qu'il y a interdigitation entre les couches. Contrairement au cas avec cisaillement fort, ces auteurs n'observent ni de déplétion ni d'étirement dans le sens de l'écoulement. Les profils de densité de l'hexadécane et de son analogue le 2,6,11,15-tetraméthylhexadécane sont présentés Figure 19. Ils montrent que les

branches CH_3 de la molécule ramifiée frottent en interdigitant les unes sur les autres, entre les couches de fluides. L'organisation en couche est nettement moins marquée que pour les chaînes linéaires.

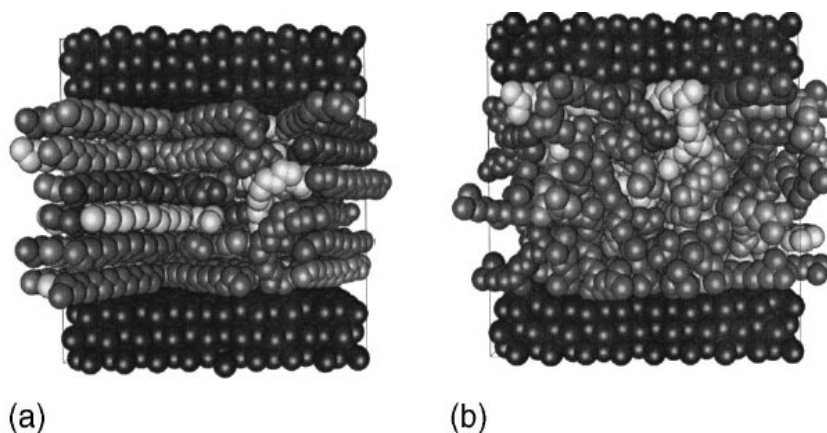


Figure 18 : conformation à l'équilibre (sans cisaillement) des chaînes d'hexadécane (a) et de 2,6,11,15 tetraméthylhexadécane (b) confinées entre deux plans. Sur la figure (a) on remarque que les molécules d'hexadécane sont ordonnées à 90° les unes des autres dans une même couche. Lorsque l'on applique un cisaillement, elles s'orientent toutes dans le sens de l'écoulement. Sur la figure (a) les molécules sont beaucoup moins ordonnées à l'intérieur d'une même couche. [5] Tous droits réservés.

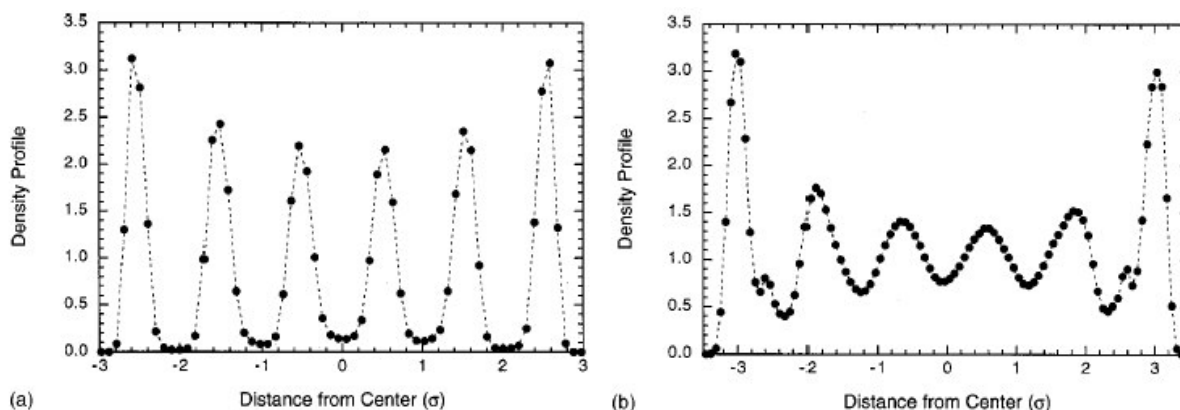


Figure 19 : profils de densité des molécules de n-hexadécane (a) et 2,6,11,15 tetraméthylhexadécane (b) confinées entre deux plans. Sur la figure (b), l'épaulement sur le pic correspondant à la première couche de 2,6,11,15 tetraméthylhexadécane caractérise les branches de CH_3 des 2 premières couches qui s'entremêlent. [5] Tous droits réservés.

Ce type de simulation a été entrepris pour d'autres alcanes comme le dodécane ou le décane [6] [7]. Pour chaque étude, les auteurs comparent les résultats obtenus avec la molécule linéaire et la molécule branchée constituée d'un squelette contenant le même nombre de carbone. Les conclusions sont similaires.

Les expériences réalisées par J. Israelachvili et ses collaborateurs mesurant la force hydrodynamique en fonction de la distance entre plans dans un SFA [8], confirment également une différence de comportement entre les alcanes linéaires et ramifiés. Pour des distances entre plans inférieures à 10 épaisseurs moléculaires, les alcanes linéaires présentent dans le profil de force des oscillations dont les amplitudes sont corrélées à la taille des molécules. Pour des alcanes ramifiés, ces oscillations à courte portée disparaissent et l'on observe une décroissance monotone de la force jusqu'à une distance

correspondante à une épaisseur moléculaire puis il y a répulsion de type sphère-dure et augmentation exponentielle de la force.

Ces simulations et expériences s'appliquent à des épaisseurs d'au plus une dizaine de couches moléculaires confinées entre deux plans induisant localement une forte pression et un comportement presque solide des molécules. Il est tentant de penser que même en présence d'une seule surface (notre entrefer mesure 190 μ m et ne doit donc pas donner lieu à un réel confinement), celle-ci peut induire une orientation locale analogue à celle identifiée dans les simulations. D'ailleurs, l'étalement d'un film mouillant de squalane sur une surface de haute énergie présente une structuration à deux marches caractéristique d'un étalement en couches parallèlement à la surface [9]. La hauteur de la première marche mesure 7 \AA soit approximativement 2 épaisseurs moléculaires de squalane avec interdigitation.

Il est raisonnable de penser que le squalane dont la molécule est plus compacte et sphérique que celle de l'hexadécane est moins bien ordonné dans la couche directement adsorbée à la surface. Les branches de CH₃ accentuent le désordre facilitant le transfert de contraintes d'une couche à l'autre. Ceci conduit naturellement à un glissement moins important pour le squalane que pour l'hexadécane.

On peut se poser la question de ce qui se passe si l'on utilise une molécule encore plus sphérique et plus compacte que le squalane comme peut l'être la molécule d'eau. Puisque la molécule est plus isotrope, il devrait y avoir moins de différence de densité au raccordement entre la première couche adsorbée directement à la surface et le volume. Ceci devrait conduire à un glissement moins important. Les expériences de glissement réalisées dans des microcapillaires par Tretheway[10] et ses collaborateurs n'ont d'ailleurs pas montré de glissement à l'interface eau-verre. Nous n'avons pas pu explorer expérimentalement le glissement de l'eau sur surfaces lisses, faute de sondes photolysables qui ne soient pas surface actives dans l'eau. Mais ceci constitue l'objet d'une nouvelle expérience montée au laboratoire par A.Prevost, et ne nécessitant pas de photolyse.

4.1.5.2 Mouillage partiel

En mouillage partiel, les longueurs de glissement de l'hexadécane et du squalane sur une monocouche dense d'OTS sont respectivement de 350 et 175 nm. Comme dans le cas d'un mouillage total, le rapport d'aspect de la molécule joue un rôle. Néanmoins l'interaction interfaciale entre le liquide et le solide est plus faible, on peut alors envisager que le plan de découplage facile doit être le sommet de la couche d'OTS. On retrouve alors pour le squalane et l'hexadécane, le même comportement sur surface en mouillage partiel que sur surface en mouillage total, avec un glissement des deux liquides plus important.

Dans notre étude, les surfaces mouillantes ou non mouillantes sont de rugosités comparables (0.4 nm rms pour le saphir nu et 0.3 nm rms pour l'OTS). Il faut noter que la qualité de la couche d'OTS est particulièrement importante, comme montré par R.Pit [11] sur couches d'OTS ou sur couches adsorbées d'acide stéarique. Si la couche greffée possède des trous à l'échelle moléculaire, le liquide peut alors pénétrer dans ces interstices. L'orientation sur la première couche de fluide adsorbée est alors moindre. Le transfert de quantité de mouvement entre la surface solide et le liquide est favorisé. On s'attend à ce que la distance permettant le raccord avec le volume soit plus petite que pour une monocouche dense. Les résultats présentés plus récemment par Zhu et Granick [12] montrent le même effet.

Si l'on augmente l'angle de contact solide-liquide, c'est à dire si l'on diminue les interactions solide-liquide, on peut alors s'attendre à un fort glissement des molécules de fluide. Les mesures de réflectivité en phase liquide (squalane ou hexadécane) de rayons X sur wafer de silicium greffés par une monocouche dense d'OTS que nous avons tentées, n'ont pas permis de mettre en évidence d'oscillations de densité avec une zone de plus faible densité à ces interfaces. Cette étude était simplement exploratoire et ne permet pas de

conclure définitivement sur la présence ou non d'oscillations de densités proche de la surface.

Quel que soit le type de surfaces étudiées, nous n'observons pas de dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement appliqué. Ce résultat est en désaccord avec les expériences de Zhu et Granick[13], sans que nous puissions préciser l'origine de ce désaccord. Il serait intéressant de conduire des expériences SFA sur les mêmes systèmes (hexadécane/saphir ou hexadécane/silice) que les nôtres. Les longueurs de glissement que nous avons obtenues que ce soit avec de l'hexadécane aussi bien sur saphir nu que sur OTS sont légèrement inférieures à celles précédemment publiées par R.Pit, bien que compatibles dans la barre d'erreur. Ceci est peut-être une conséquence du meilleur contrôle des conditions d'éclairement lors de la photolyse et présentées au chapitre 2. Nous nous sommes placés dans des conditions telles que pour toutes les vitesses de cisaillement appliquées, les taux de photolyse sont comparables et ne modifient pas la courbe de remontée de fluorescence. Nous pensons que ce mode opératoire est plus fiable que celui utilisé antérieurement, en particulier à bas taux de cisaillement.

4.2 Effet de rugosité sur hexadécane

Pour réaliser cette étude, les différentes surfaces greffées de nanoparticules présentées au chapitre 3 ont été testées en glissement vis à vis de l'hexadécane plutôt que du squalane pour obtenir un glissement important ; le glissement sur la surface SiH terminée constitue une référence. L'expérience de friction est réalisée juste après le greffage pour éviter l'hydrolyse des fonctions H de surface en OH. La caractérisation par AFM est réalisée par la suite, sur la surface de saphir, simplement rincée plusieurs fois au toluène anhydre et séchée à l'Argon sec, afin de la débarrasser des résidus d'hexadécane.

4.2.1 Influence de la densité de greffage de polymères hyperbranchés 214 Pbut sur le glissement

Dans un premier temps, nous avons fait varier la concentration de nanoparticules greffées, nous avons choisi, pour cette étude le polymère 214 Pbut car sa taille et la dimension des agrégats qu'il forme à la surface sont plus petites que celles des autres polymères hyperbranchés dont nous disposons.

4.2.1.1 surface 214Pb1 : taux de couverture de la surface (~1.5 %)

La surface 214Pb1 présente un taux de couverture de la surface en nanoparticules de l'ordre de 1.5 %. Les courbes de remontée de fluorescence normées en intensité sont présentés Figure 20 et les temps caractéristiques τ_c correspondants dans le Tableau 6.

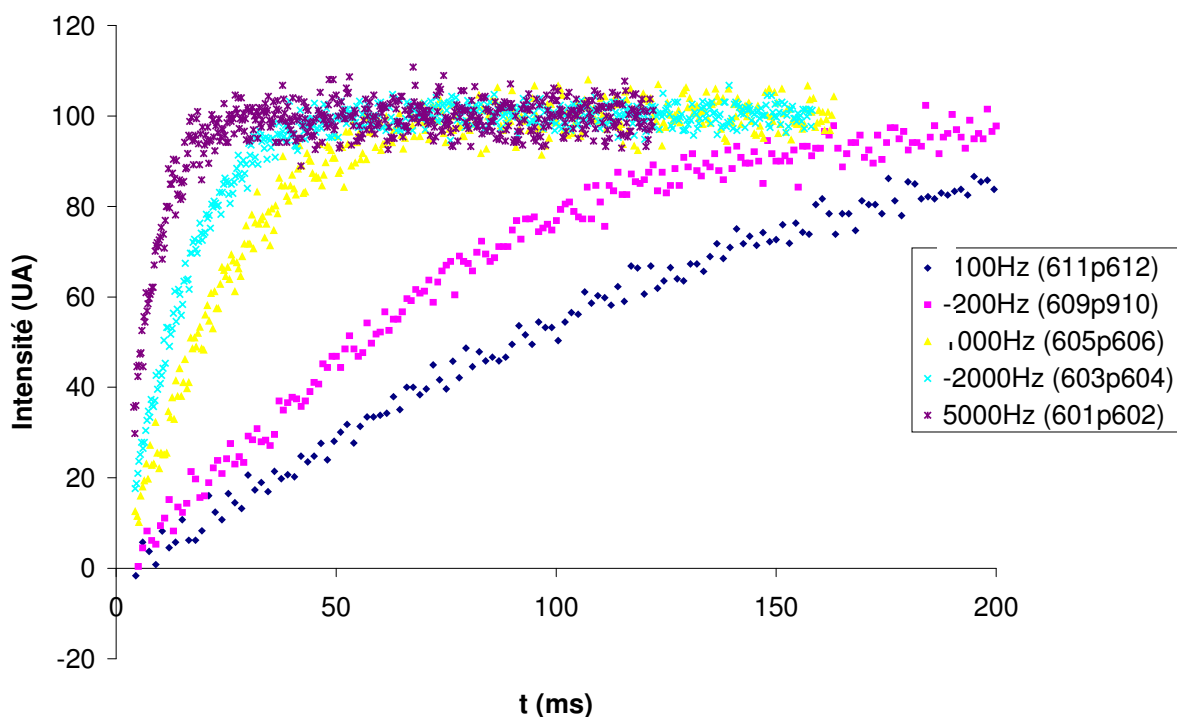


Figure 20 : remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de SiH recouverte de ~1.5% de 214Pbut.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	167
200	102.4
1000	36.5
2000	23.5
5000	12.0

Tableau 6 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Pb1 (~1.5 % de 214Pbut)

Le meilleur ajustement pour superposer les courbes en temps renormés est obtenu pour des taux de cisaillement correspondant à une longueur de glissement $b=140\pm 50$ nm (Figure 21). La courbe universelle correspondante est présentée Figure 22.

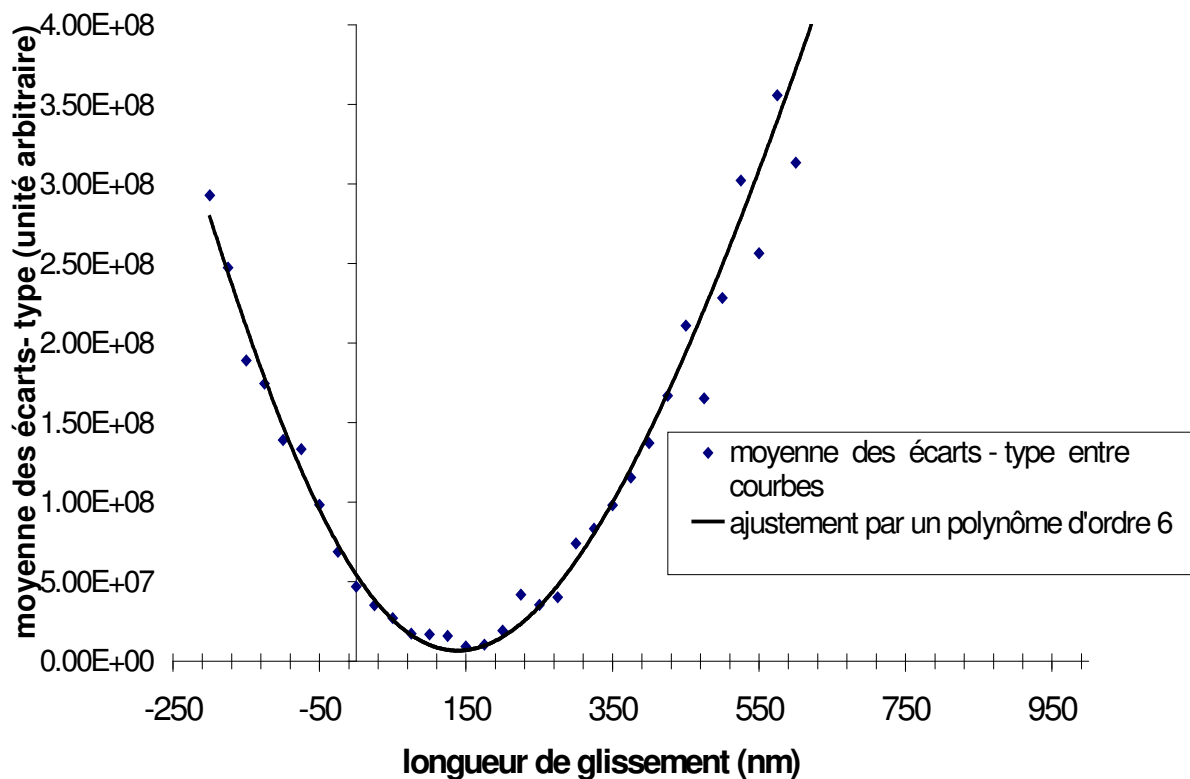


Figure 21 : moyenne des écarts-types entre les courbes en fonction de la longueur de glissement. Le meilleur ajustement correspond à $b=140$ nm avec une incertitude de 50 nm environ.

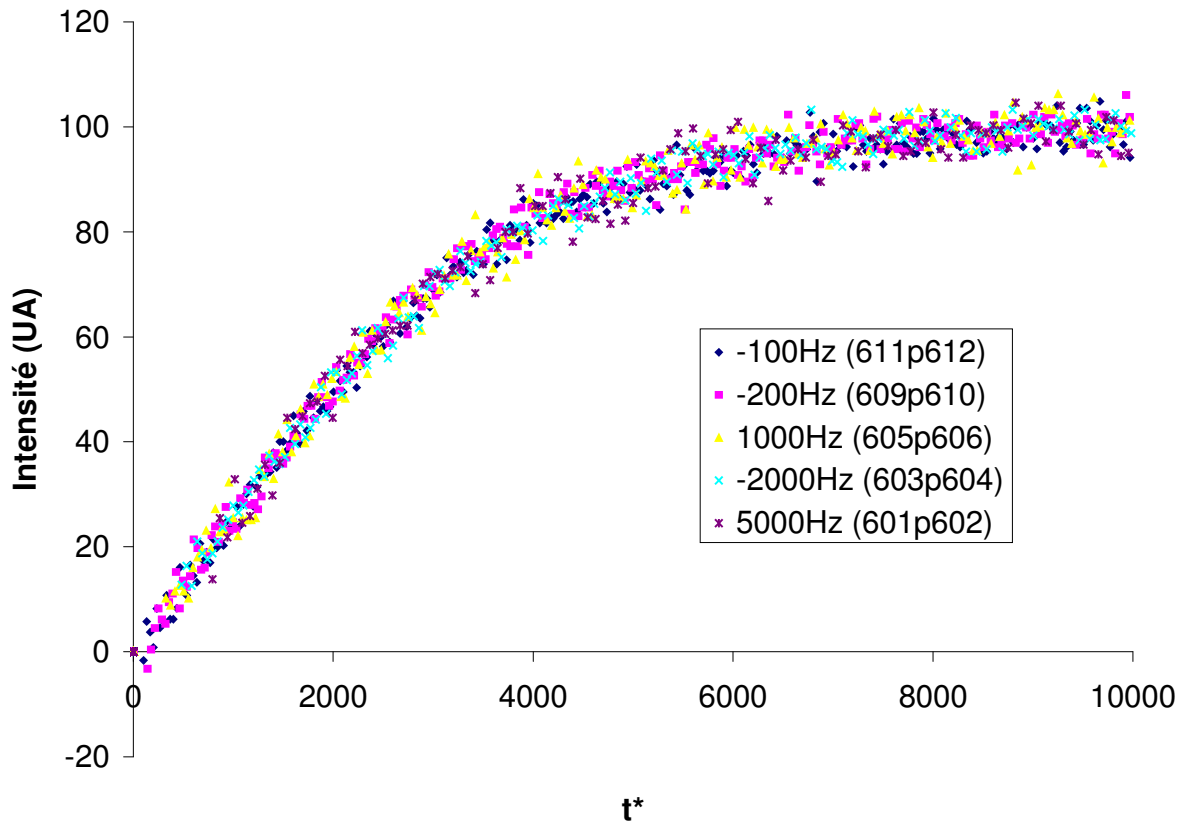


Figure 22 :hexadécane sur la surface 214Pb1 recouverte de SiH et ~1.5% de nanoparticules de 214Pb. Les courbes renormées en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondant à $b=140 \pm 50$ nm.

Le glissement n'est que très légèrement freiné, par rapport à la surface de référence, SiH seul ($b=200 \pm 50$ nm).

4.2.1.2 Surface 214Pb2 : Couverture moyenne (environ 9%) de nanoparticules isolées de 214 Pbut

Les courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur cette surface sont présentés Figure 23 et les temps caractéristiques correspondants dans le Tableau 7 .

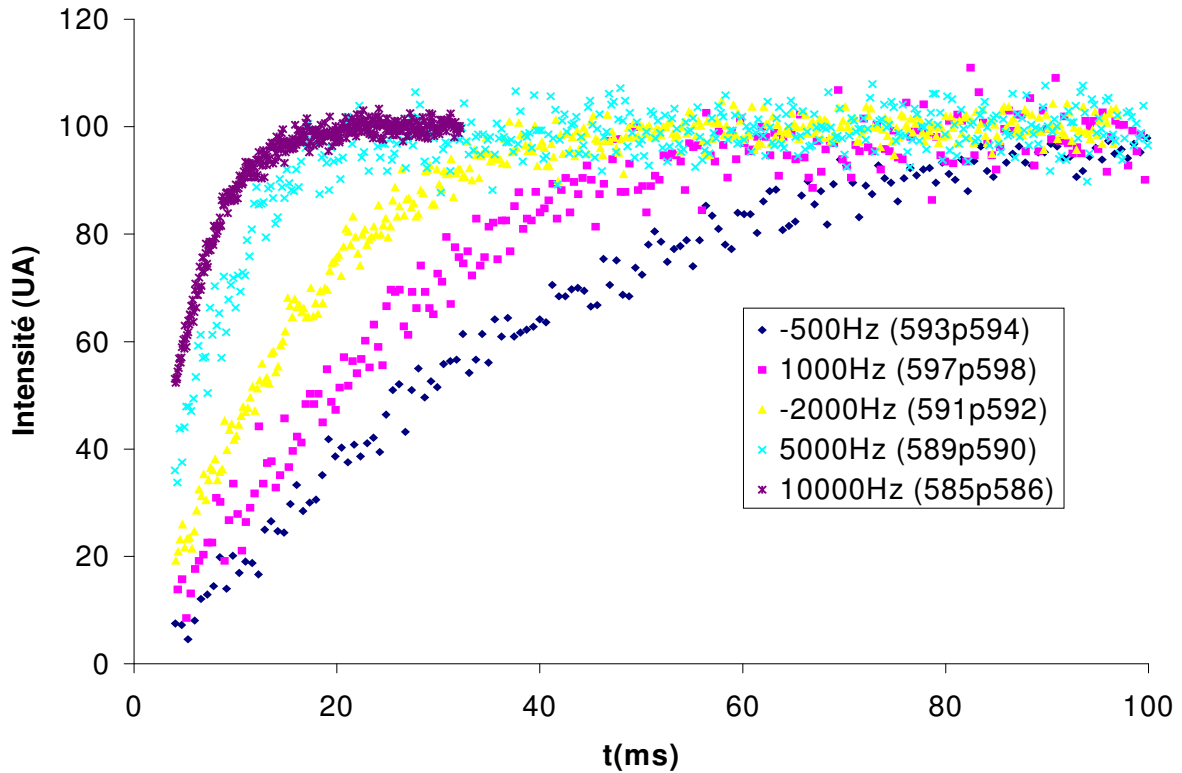


Figure 23 : remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface recouverte de nanoparticules 214 Pbut.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
500	55.5
1000	36.8
2000	24.5
5000	13.5
10000	9.7

Tableau 7 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Pb2 (~9% de 214Pbut)

Le meilleur ajustement pour superposer toutes les courbes en temps et en intensité renormés est obtenu pour une longueur de glissement $b=65\pm 50$ nm (Figure 24). La courbe universelle correspondante est présenté Figure 25.

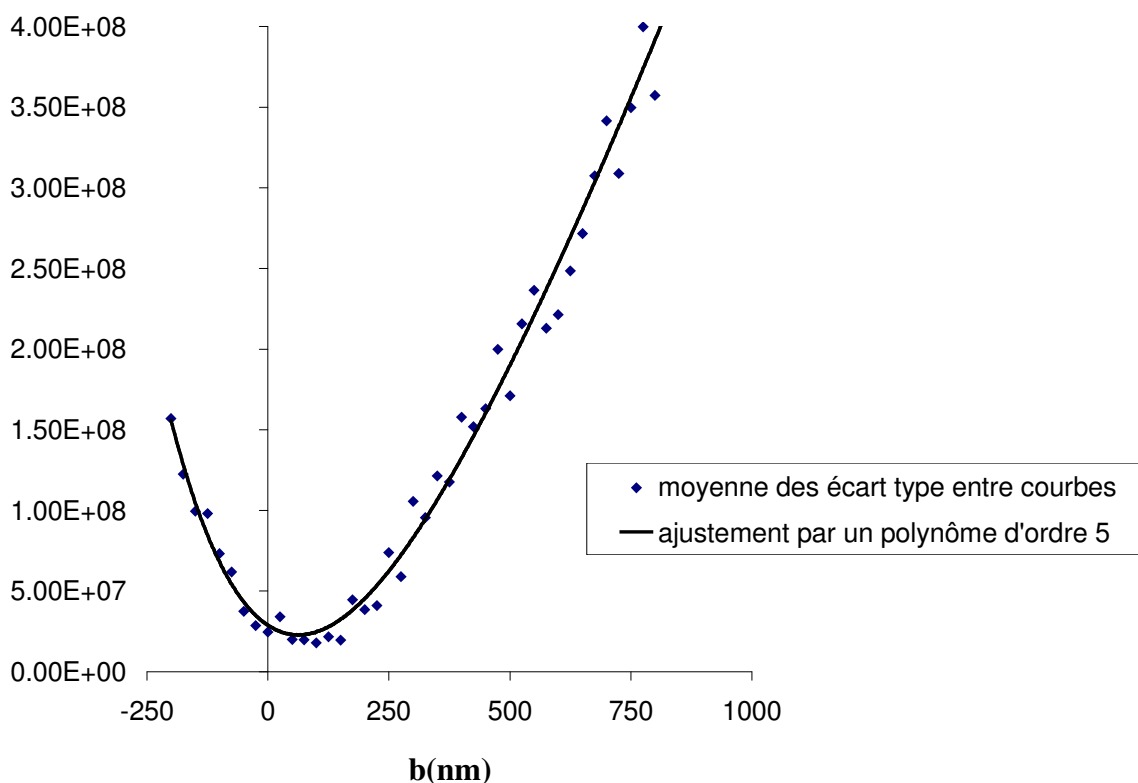


Figure 24 : moyenne des écarts-type entre les courbes. Le meilleur ajustement correspond à une valeur de $b=65\pm 50$ nm.

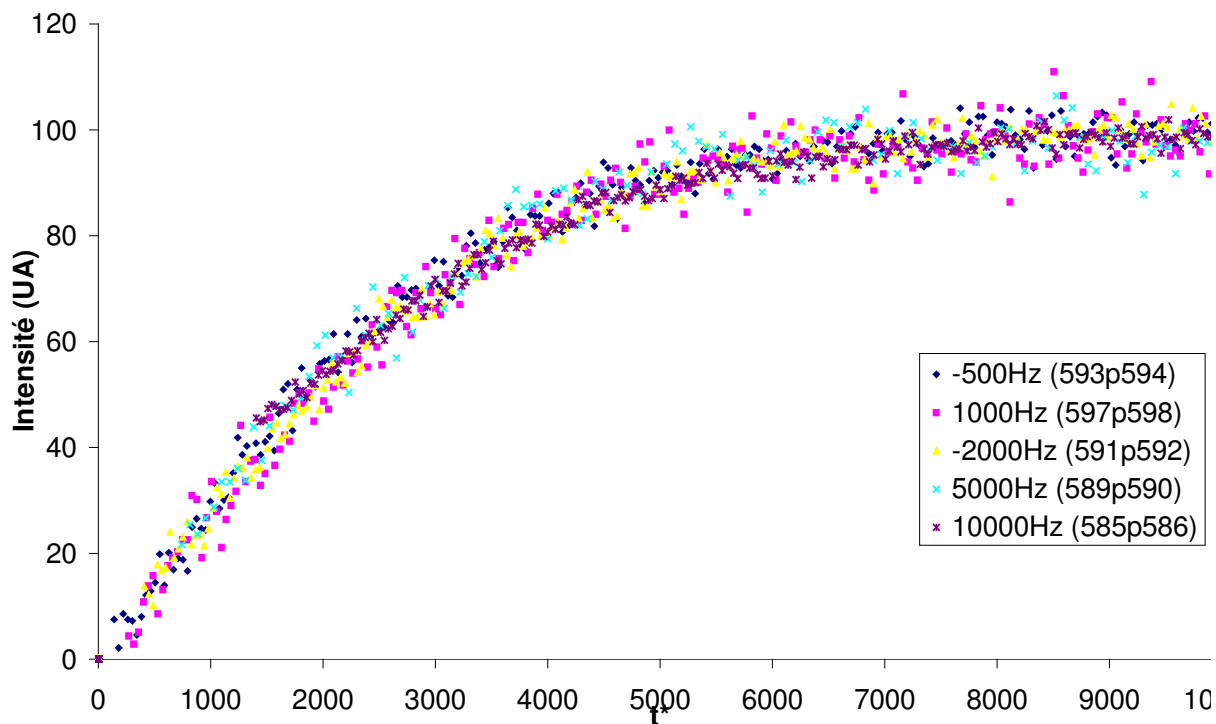


Figure 25 : Surface $^{214}\text{Pb}_2$, recouverte de SiH et d' $\sim 9\%$ de nanoparticules de 214pb. Courbes renormées en prenant les taux de cisailment effectifs correspondants à $b=65$ nm.

Le glissement est fortement freiné par rapport à la surface de référence SiH et beaucoup plus que sur la surface 214Pb1. On voit clairement que, à hauteur de nanorugosité comparable, diminuer les distances moyennes des nanoparticules tue le glissement.

4.2.1.3 Surface 214Pb3 : Couverture moyenne de 214 Pbut (environ 6%) formant une figure géométrique caractéristique de démouillage.

Les courbes de remontée de fluorescence sont présentées Figure 26, les temps caractéristiques τ_c correspondants sont reportés dans le Tableau 8.

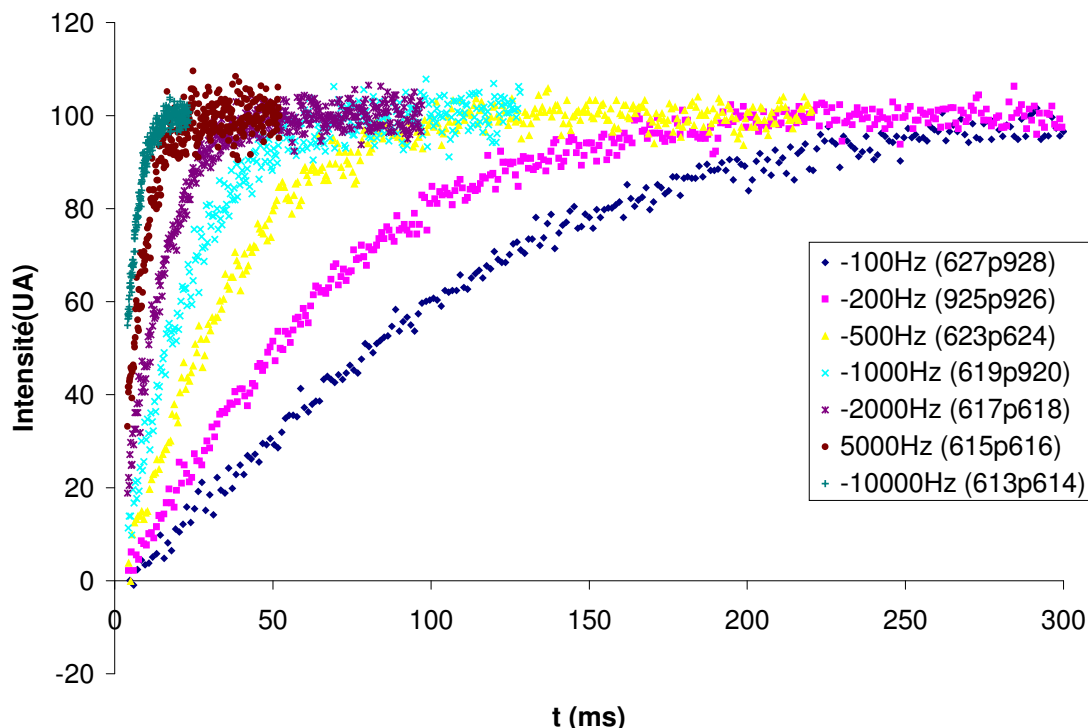


Figure 26 : Courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de saphir recouverte de nanoparticules de 214 Pbut formant un maillage géométrique.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	170
200	110
500	53.1
1000	34.3
2000	23.2
5000	13.8
10000	9.8

Tableau 8 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Pb3 (~6% de 214Pbut formant une figure de démouillage).

Le meilleur ajustement pour superposer les courbes en temps renormés est obtenu pour des taux de cisaillement effectifs correspondants à $b=40\pm 50$ nm (Figure 27). Sur cette figure, la courbe des écart-type en fonction de la longueur de glissement est très asymétrique, ce qui rend la détermination du minimum, plus difficile. La courbe universelle correspondante est présentée Figure 28.

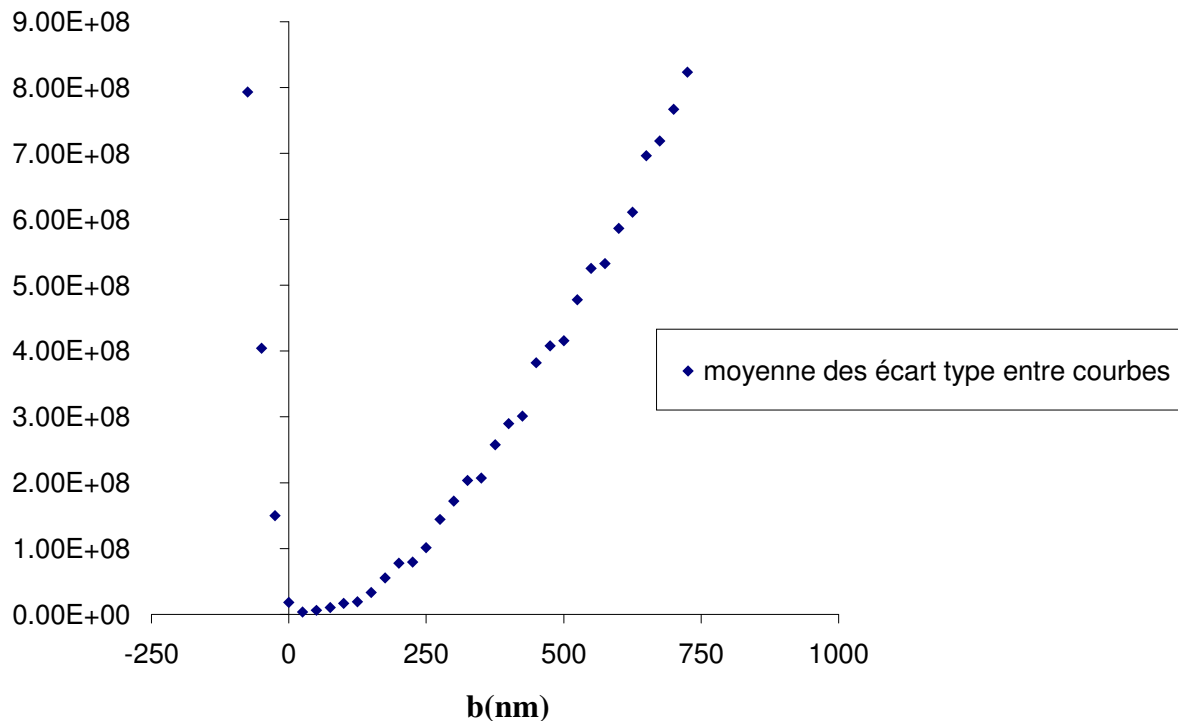


Figure 27 : moyenne des écarts-type entre courbes ; le meilleur ajustement correspond à $b=40\pm 50$ nm.

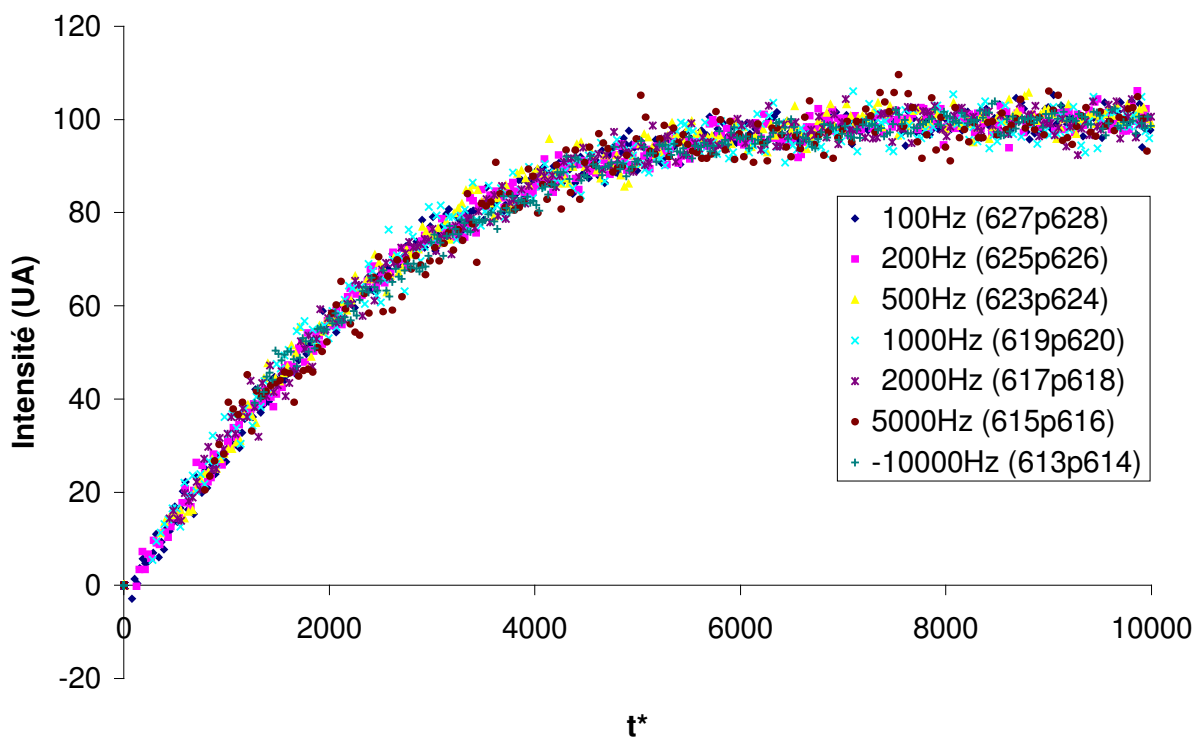


Figure 28 : hexadécane sur surface 214pb3 : courbes renormées en prenant des taux de cisaillement effectifs correspondants à $b=40$ nm.

4.2.1.4 Surface 214pb4 : Couverture dense (environ 22%) de nanoparticules 214 pbut

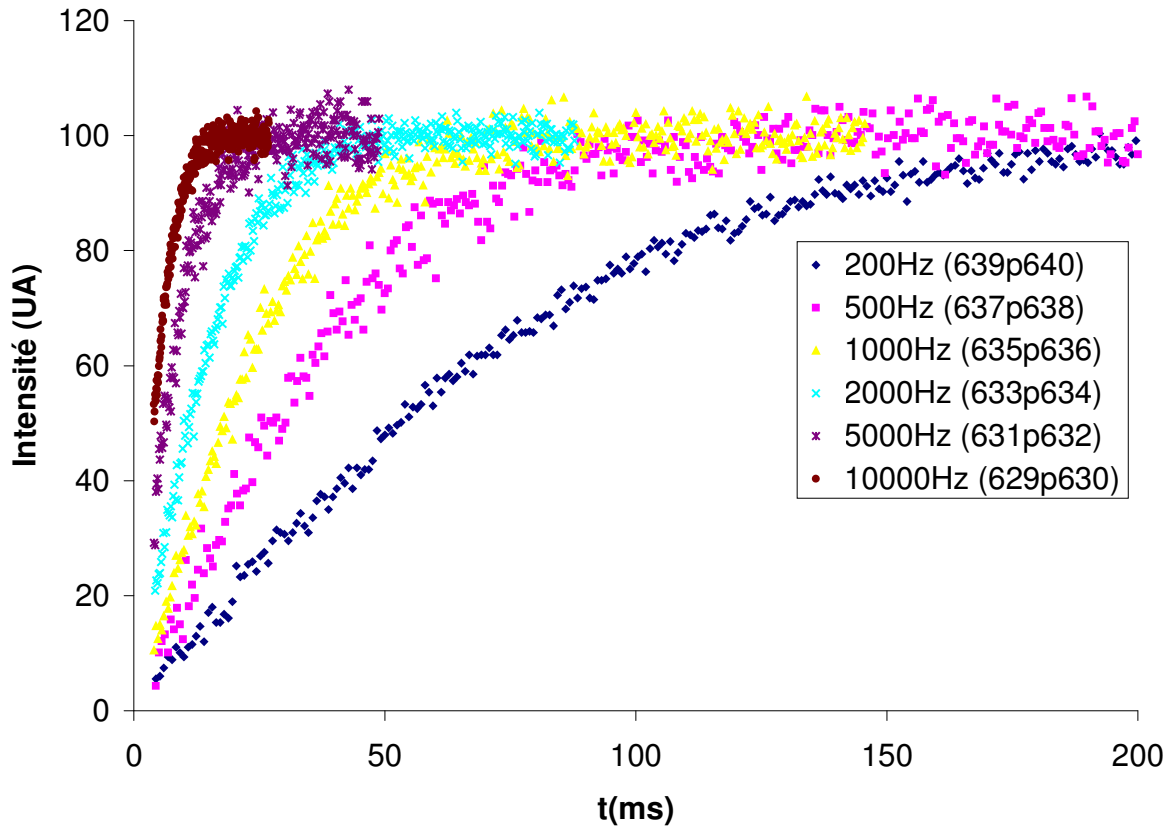


Figure 29 : Courbes de remontée de fluorescences de l'hexadécane sur surface de saphir recouverte d'une densité importante de nanoparticules de 214Pbut (~22%) (surface214pb4).

Les temps caractéristiques de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur cette surface 214Pb4 et correspondants à la Figure 29 sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
200	116
500	57
1000	34.8
2000	23.0
5000	12.2
10000	9.5

Tableau 9 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Pb4 (~22% de 214Pbut).

Le meilleur ajustement pour superposer les courbes correspond à un glissement nul (Figure 30). Le glissement est complètement bloqué sur cette surface. Les courbes renormées avec les taux de cisaillement appliqués sont présentés Figure 31.

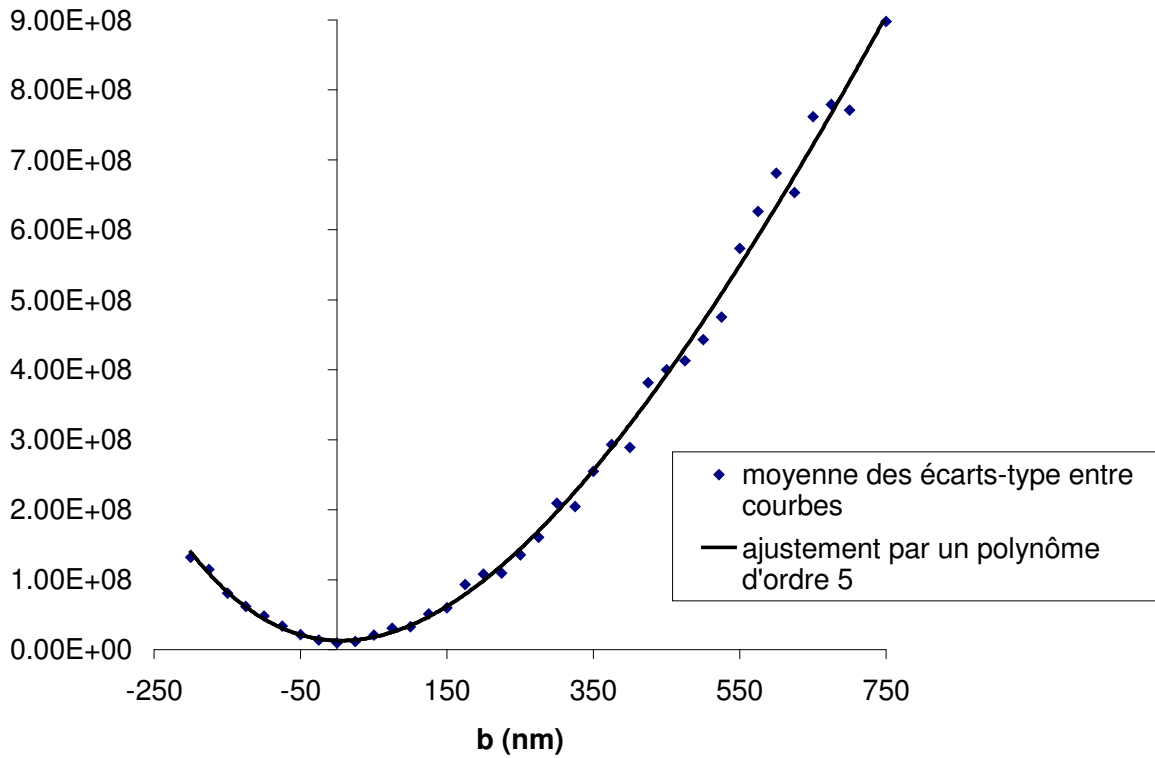


Figure 30 : moyenne des écarts-type entre les courbes ; le meilleur ajustement correspond à $b=0 \pm 50$ nm.

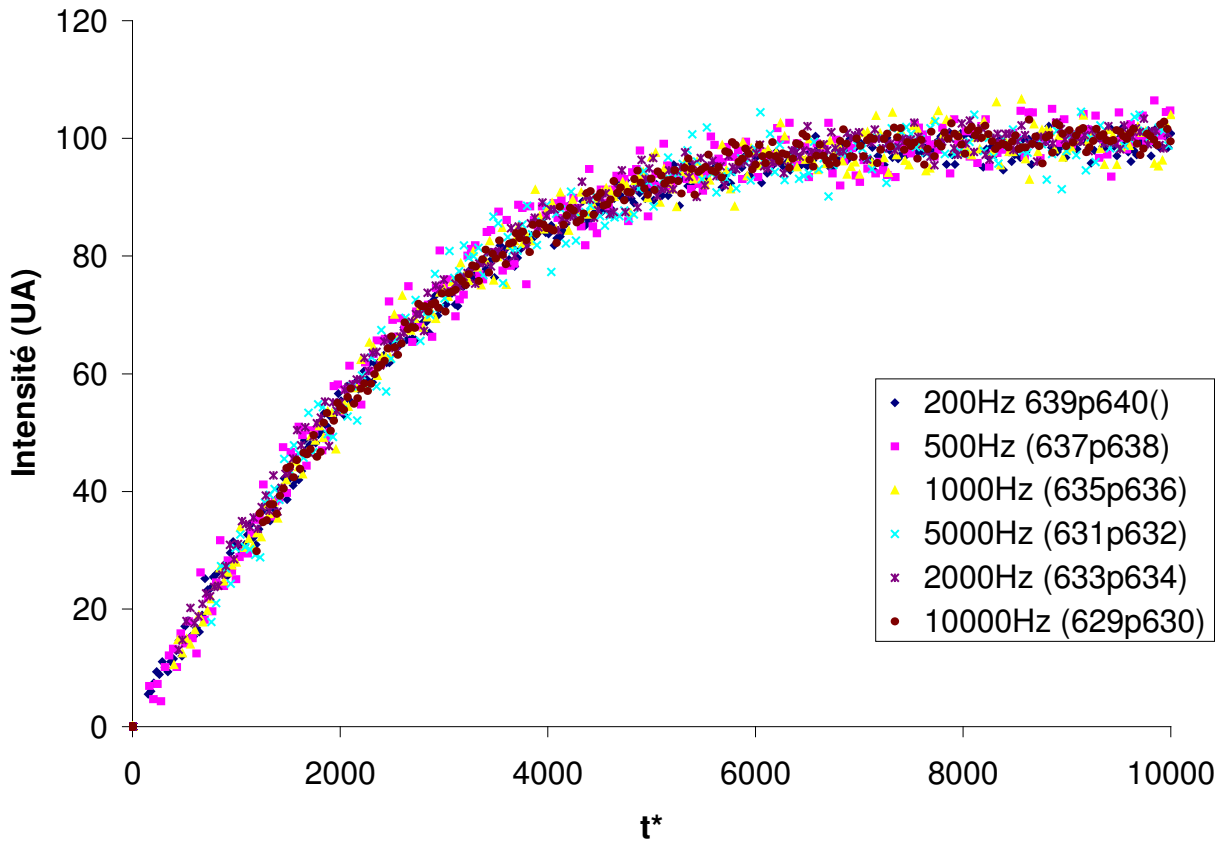


Figure 31 : courbes renormées en prenant les taux de cisailment appliqués ($b=0$).

4.2.1.5 Surface 214pb5 : couverture très dense (~30%) de nanoparticules

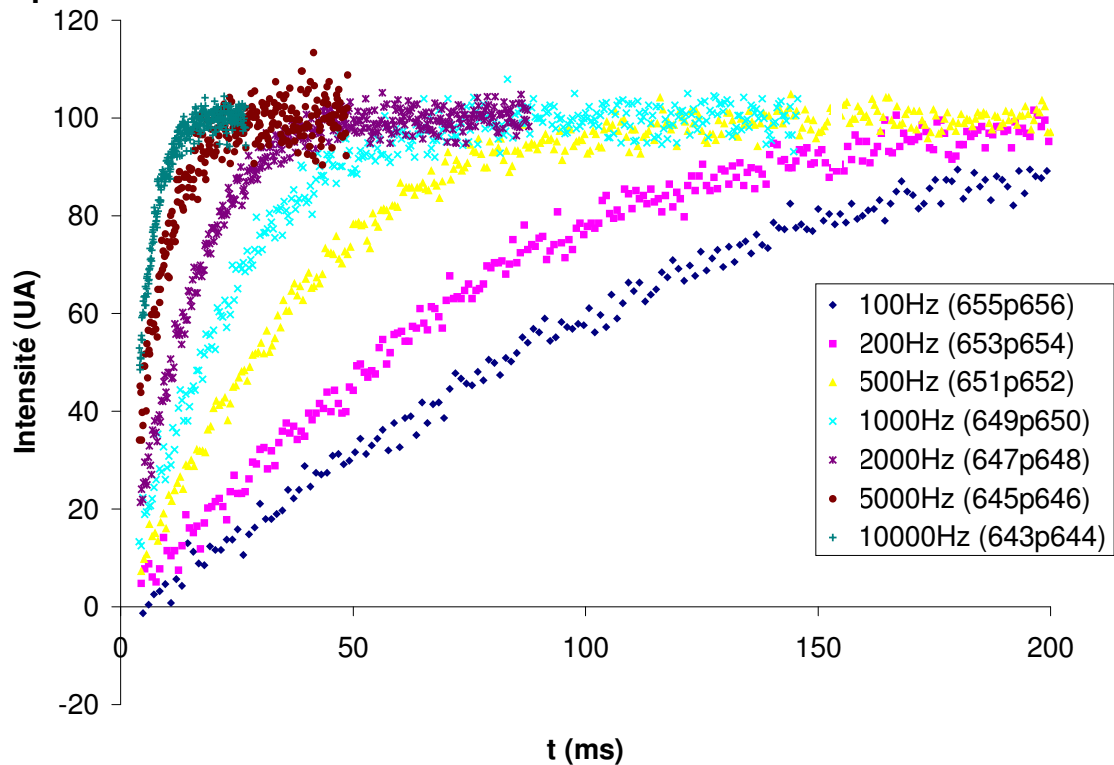


Figure 32 : remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de 214Pb5 à densité de greffage élevée.

Les courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur cette surface 214Pb5 sont présentées Figure 32 et les temps caractéristiques τ_c correspondants sont reportés dans le Tableau 10.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	172.5
200	111.3
500	61.4
1000	37.6
2000	24.1
5000	13.6
10000	9.7

Tableau 10 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Pb5 (~30 % de 214Pbut).

Le meilleur ajustement pour renormer les courbes correspond à un glissement nul (Figure 33). La courbe universelle est présentée Figure 34.

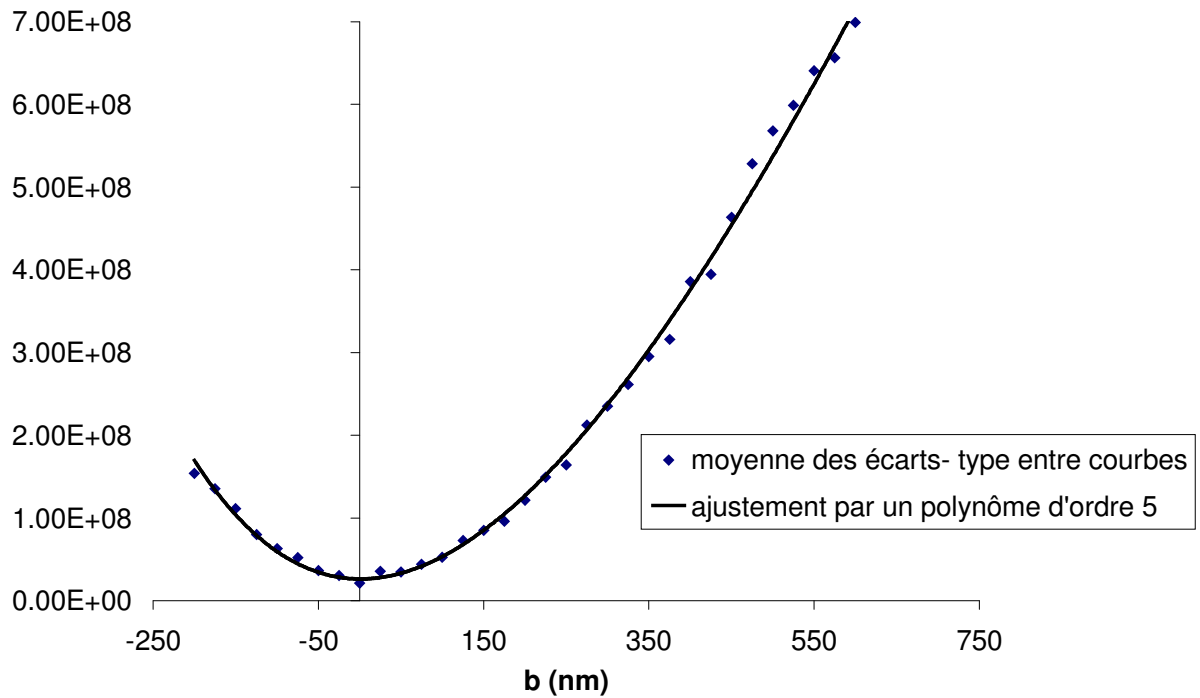


Figure 33 : moyenne des écarts-type entre courbes. Le meilleur ajustement correspond à $b=0\pm 50$ nm.

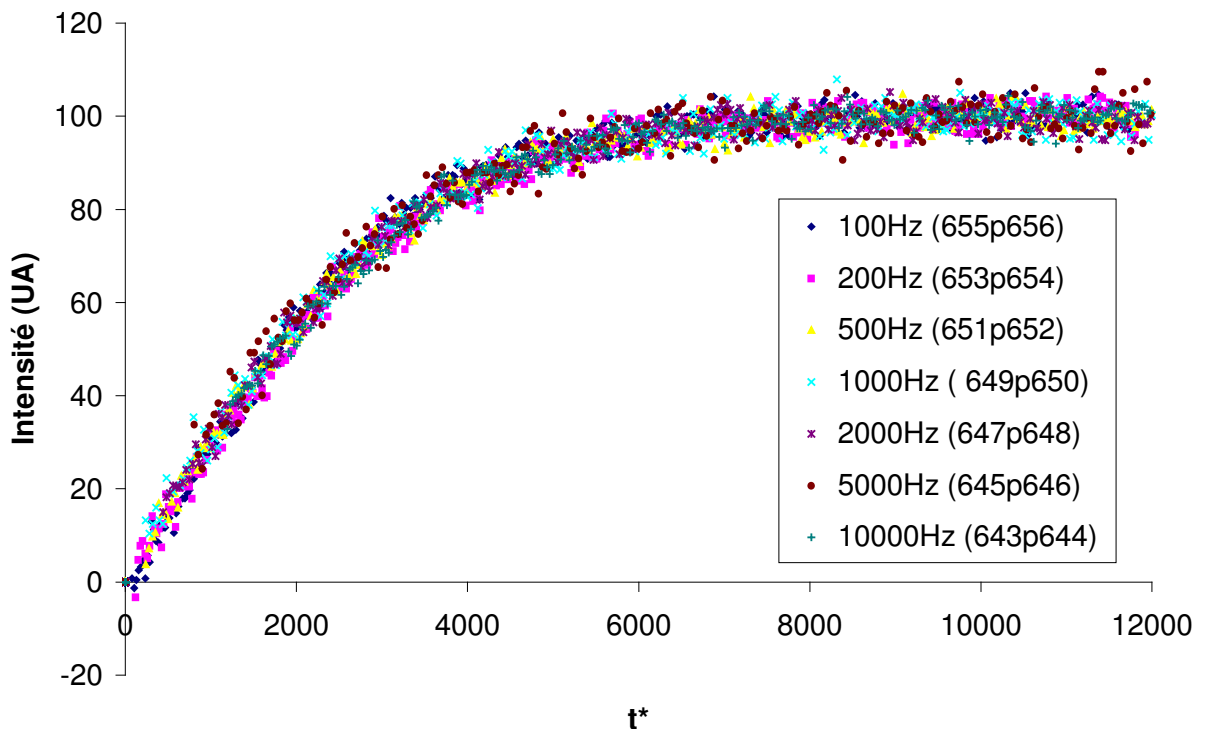


Figure 34 : courbes renormées en prenant les taux de cisaillement effectifs égaux au taux de cisaillement appliqués.

Il est plus difficile ici de comparer les résultats des surfaces 214Pb4 et 214Pb5 avec une distance caractéristique entre nanoparticules, car celles-ci se sont regroupées en amas. Cependant, l'augmentation du taux de couverture des nanoparticules à hauteur constante permet de diminuer fortement le glissement puis de le bloquer.

4.2.1.6 Récapitulatif des résultats sur l'effet de rugosité sur le glissement hexadécane/ SiH via la densité de greffage en nanoparticules 214 Pbut

La Figure 35, récapitule les résultats obtenus en terme de longueur de glissement en fonction du taux de couverture en nanoparticules, pour les surfaces rugueuses à l'échelle nanométrique, à hauteur de rugosité constante.

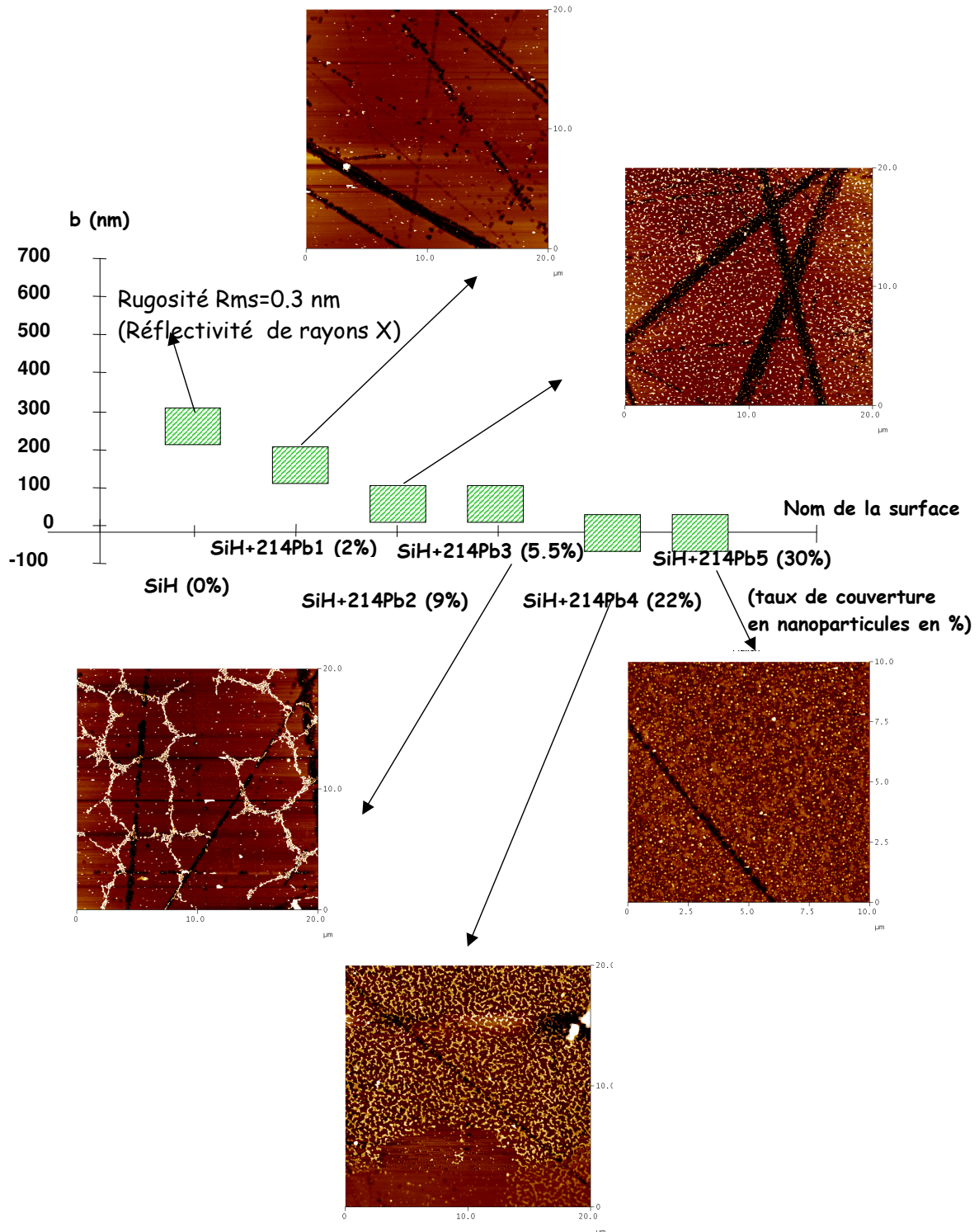


Figure 35 : effet de la densité de greffage en polymères hyperbranchés 214 Pbut sur le glissement d'une surface de saphir recouverte d'une monocouche dense de SiH glissante.

Plus on augmente la densité en nanoparticules, plus on freine le glissement. La longueur de glissement passe à 150 puis à 65 nm. Au-delà d'un certain taux de couverture de la surface en polymères hyperbranchés, le glissement est nul ($b=0$). En augmentant encore la densité de greffage des nanoparticules, nous n'avons pas observé de ré-augmentation du glissement.

4.2.2 Influence de la dimension des nanoparticules greffées sur le glissement de liquides simples

Nous avons comparé les effets sur le glissement de l'hexadécane du greffage des autres polymères hyperbranchés que nous possédions, à densités de greffage suffisamment faibles pour obtenir des longueurs de glissement non nulles. Il est également plus facile pour les logiciels de traitement de l'image, de reconnaître et de dénombrer des objets isolés répartis aléatoirement sur la surface.

4.2.2.1 Greffage du polymère hyperbranché 800 Pbut : surface 800Pb1 : taux de couverture de 2% environ

Les objets greffés sur cette surface sont plus hauts et plus larges que ceux utilisés précédemment. La surface obtenue est recouverte d'une faible quantité de nanoparticules de polymère 800 Pbut isolées et réparties aléatoirement sur la surface. Une autre façon de faire varier la rugosité d'une surface est à densité de particules constante, de changer la taille des nanoparticules. C'est ce que nous avons réalisé en utilisant des nanoparticules de taille différente.

Les courbes renormées uniquement en intensité, illustrant la remontée de fluorescence de l'hexadécane sur cette surface 800Pb1 sont présentées (Figure 36). Les temps de remontée de fluorescence correspondant sont indiqués dans le Tableau 11.

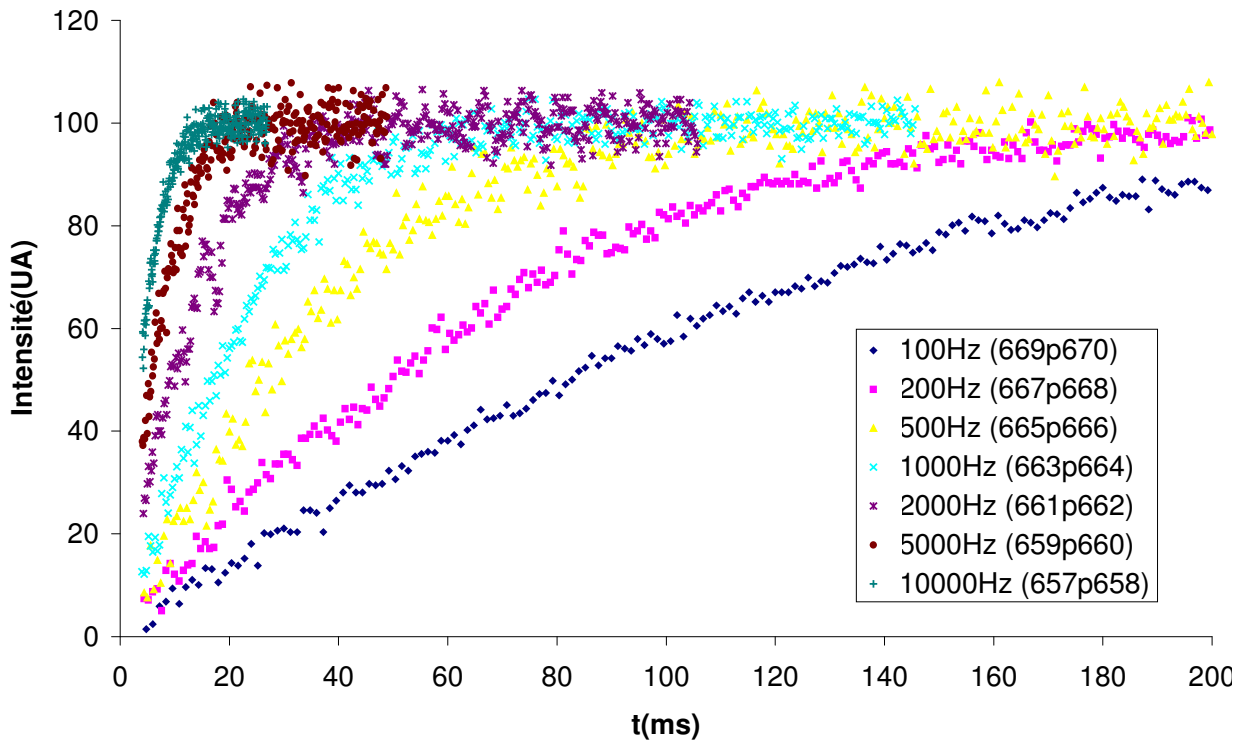


Figure 36 : courbes renormées en intensité de l'hexadécane sur saphir greffé d'une monocouche dense d'oligomères SiH terminés recouverte d'une faible densité de nanoparticules de polymères 800 Pbut.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
100	167
200	103
500	52
1000	34.5
2000	23.4
5000	13
10000	9.3

Tableau 11 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 800Pb1 (~2% de 800Pbut).

Pour superposer les courbes renormées en temps et en intensité, le meilleur ajustement correspond à une longueur de glissement b de 50 ± 50 nm (Figure 37). La courbe universelle est présentée Figure 38.

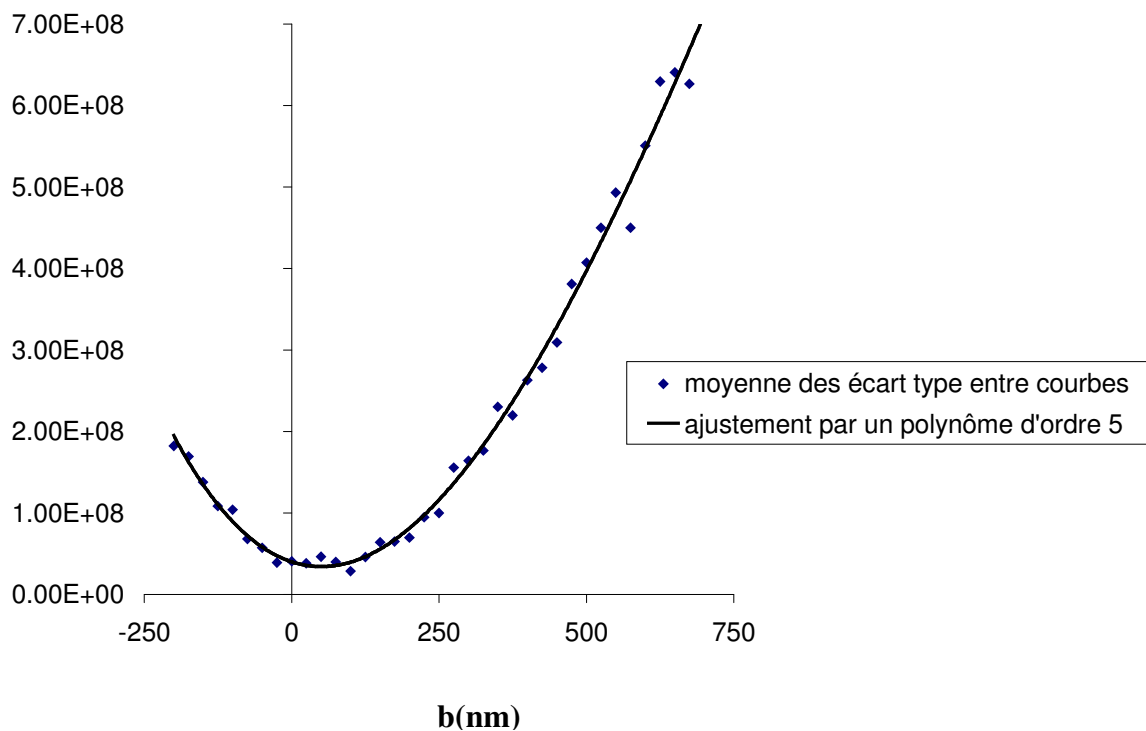


Figure 37 : le meilleur ajustement pour renormer les courbes en temps et en intensité correspond à une longueur de glissement de $b = 50 \pm 50$ nm.

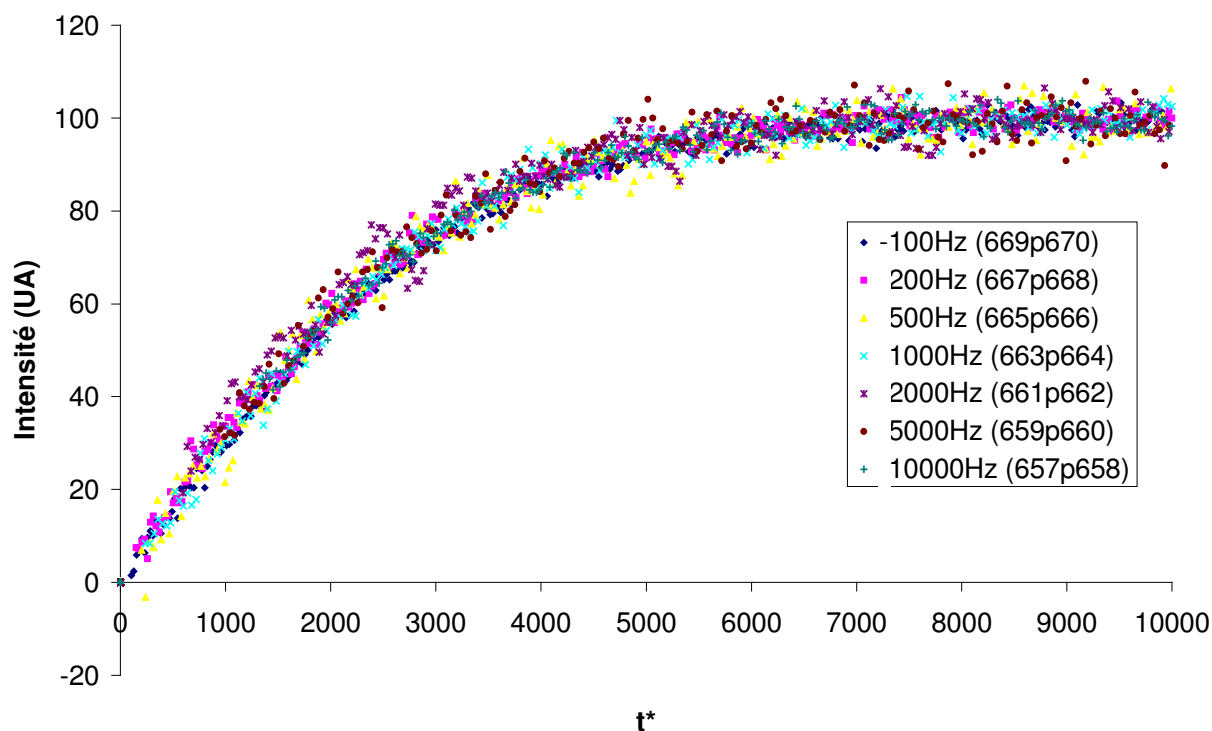


Figure 38 : hexadécane sur la surface 800Pb1. Les courbes sont renormées en intensité et en temps en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondants à une longueur de glissement de 50 nm.

Il est intéressant de noter que pour un taux de couverture du même ordre de grandeur en 214Pb (cf surface 214pb1), la longueur de glissement obtenue était trois fois plus importante. Il semble ainsi, que plus les nanoparticules sont grandes (en hauteur et en largeur) et plus elles freinent le glissement.

4.2.2.2 Greffage du polymère 214Piso : surface 214Piso1 avec un taux de couverture de la surface de 9% environ

Ici, les nanoparticules utilisées forment des amas assez étalés sur la surfaces, allant jusqu'au micron, mais leur hauteur caractéristique est plus faible que celle des nanoparticules 800pb et environ celle des 214Pb.

Les courbes de remontée de fluorecence de cette surface 214Piso1 sont présentées Figure 39, seules les intensités ont été renormées. Les temps caractéristiques de remontée de fluorecence correspondants sont indiqués dans le Tableau 12.

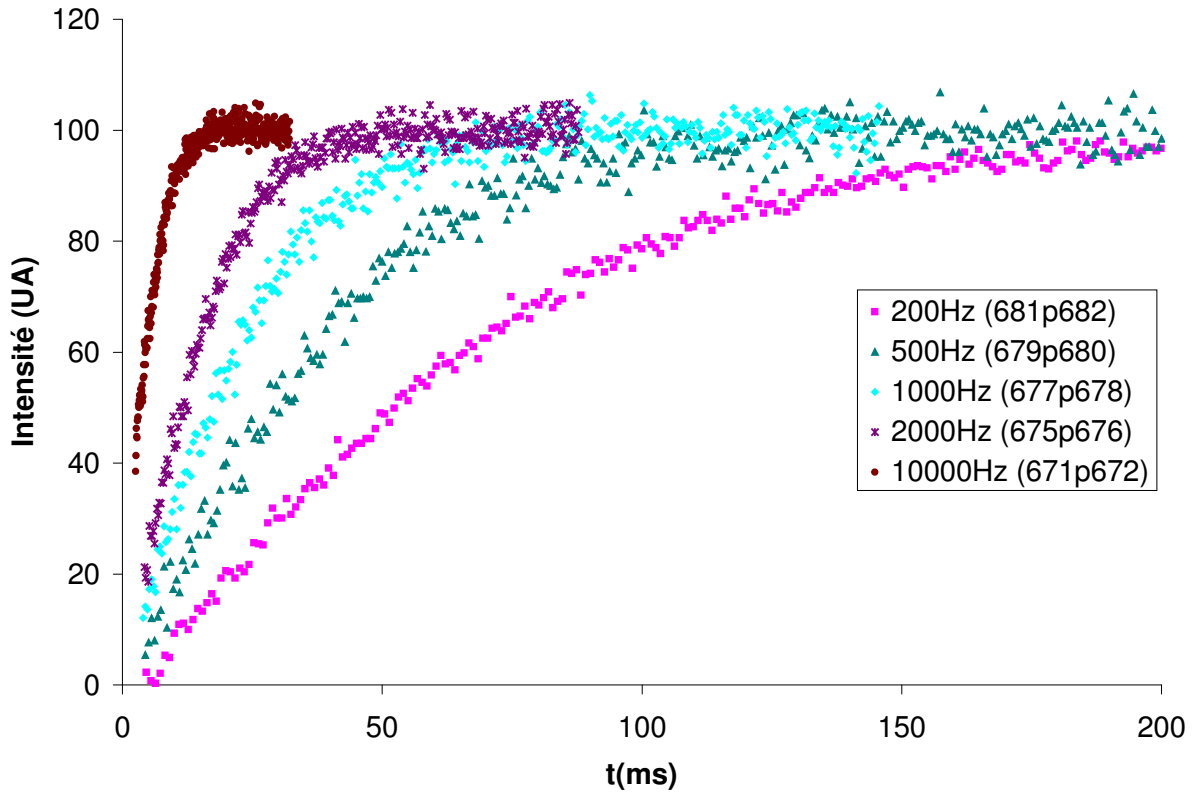


Figure 39 : Courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur surface de saphir greffée par une monocouche d'oligomère SiH terminés et recouverte d'une faible densité de particules de polymère 214Piso ; courbes renormée en intensité.

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
200	95
500	53.5
1000	34.7
2000	23.3
10000	9

Tableau 12 : temps de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur la surface 214Piso1 (~9% de 214Piso)

Le meilleur ajustement pour superposer les courbes en temps et en intensité renormés, est obtenu pour une longueur de glissement de 125 ± 50 nm (Figure 40). Le résultat en termes de courbe universelle correspondante est présenté Figure 41.

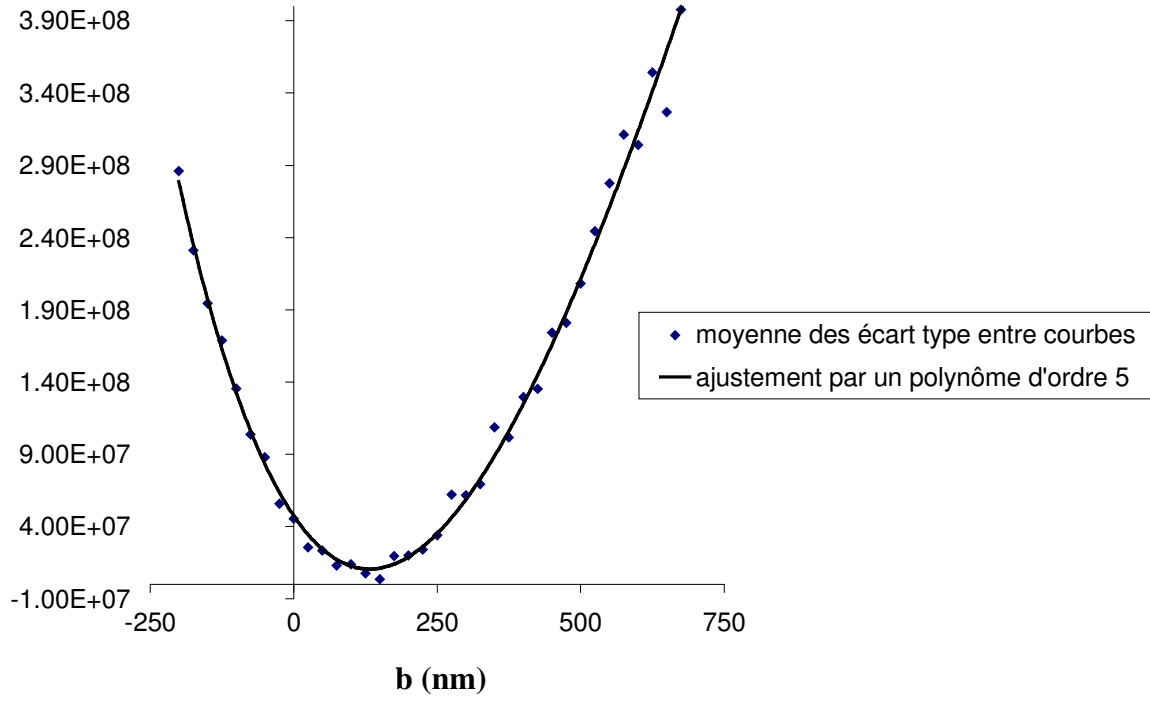


Figure 40 : le meilleur ajustement pour renormer les courbes en temps et en intensité correspond à une longueur de glissement $b=125 \pm 50$ nm.

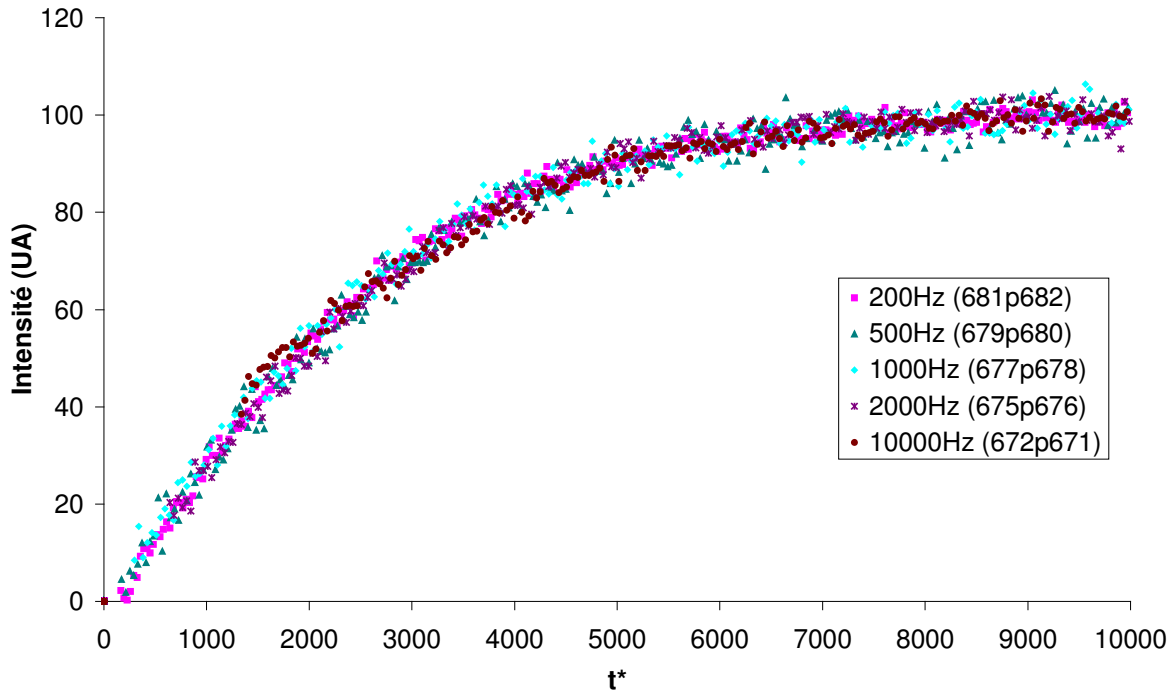


Figure 41 : courbes renormées en temps et en intensité en prenant les taux de cisaillement effectifs correspondant à une longueur de glissement de 125 nm.

4.2.2 Influence de la dimension des nanoparticules greffées sur le glissement de liquides simples

La longueur de glissement obtenue pour cette surface 214piso est très importante si l'on compare avec celle obtenue pour un taux de couverture similaire de la surface avec les polymères hyperbranchés 214Pb. Entre ces deux surfaces 214pb1 et 214piso1, le taux de couverture de la surface est gardé constant et la hauteur des amas de polymères est comparable, seule change leur dimension latérale. Il semble à première vue, que le glissement est d'autant plus freiné que la dimension latérale des amas est petite.

4.2.2.3 Récapitulatif des résultats obtenus en variant les dimensions des nanoparticules greffées

Nous pouvons comparer quatre surfaces greffées en nanoparticules donnant des longueurs de glissement non nulles pour l'hexadécane : 214pb1, 214Pb2, 800pb1 et 214piso1. 214pb1 et 800 pb2, ont à peu près le même taux de couverture de la surface (environ 1 à 2%). Les nanoparticules de 800 pb ont un rayon de giration 2 fois plus grand que celui des 214pb. Nous présentons ces résultats en comparant les images AFM obtenues sur ces surfaces, ainsi qu'une représentation schématisée des topographies correspondantes sur la Figure 42.

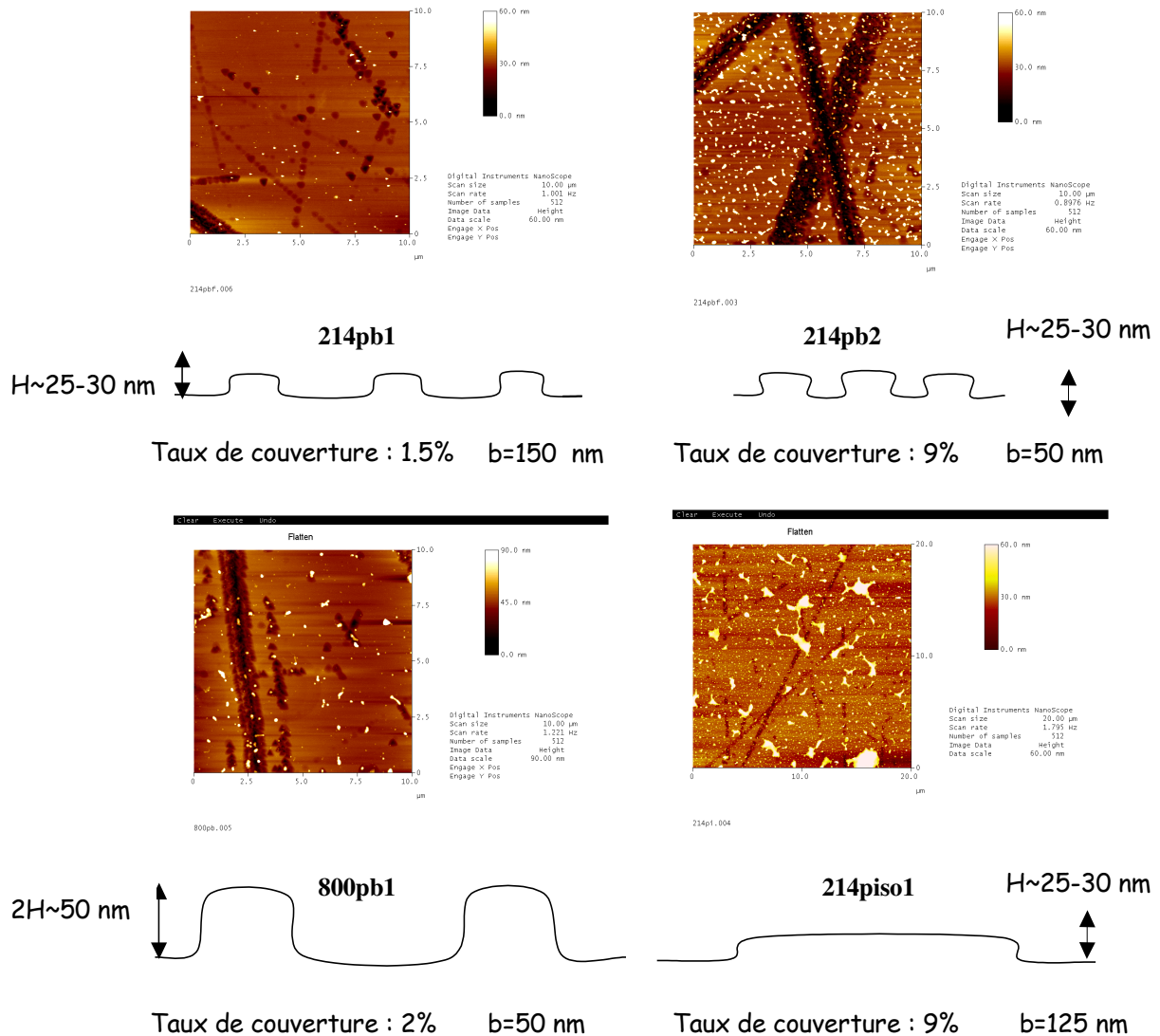


Figure 42 : schématisation des résultats obtenus sur surface rugueuse, en variant la taille des nanoparticules et leur densité de greffage.

Les surfaces réalisées ressemblent à des surfaces lisses portant des plots. Les amas formés par les nanoparticules de 214piso ont une hauteur du même ordre de grandeur que celle des 214pbut, mais leur dimension latérale est beaucoup plus importante. En comparant les longueurs de glissement obtenues avec l'hexadécane, on peut dégager les tendances suivantes : les paramètres qui freinent le plus le glissement sont la hauteur des plots et leur fractionnement sur la surface. Des plots très hauts et peu larges freineront plus le glissement que des plots bas mais larges.

4.2.3 Discussion sur les effets de rugosité

Si l'apparition de glissement à la paroi est lié à une structuration (organisation) du fluide induite par la surface, sur des distances depuis la surface de l'ordre de quelques couches moléculaires, il est facile de concevoir qu'une rugosité sur des échelles verticales de l'ordre de quelques couches moléculaires puisse fortement diminuer le glissement voire le supprimer totalement. On peut aussi s'attendre à ce que la longueur d'onde des rugosités soit un paramètre important dans ce blocage, une petite longueur d'onde étant plus efficace pour transférer une quantité de mouvement au fluide. Il y aura également peu d'orientation préférentielle de la première couche adsorbée sur la paroi solide. Les premiers résultats de R.Pit allaient d'ailleurs dans ce sens. Nos résultats permettent de préciser les rôles respectifs de la hauteur et de la longueur d'onde des rugosités.

4.2.3.1 Diminution du glissement avec l'augmentation de la densité de greffage

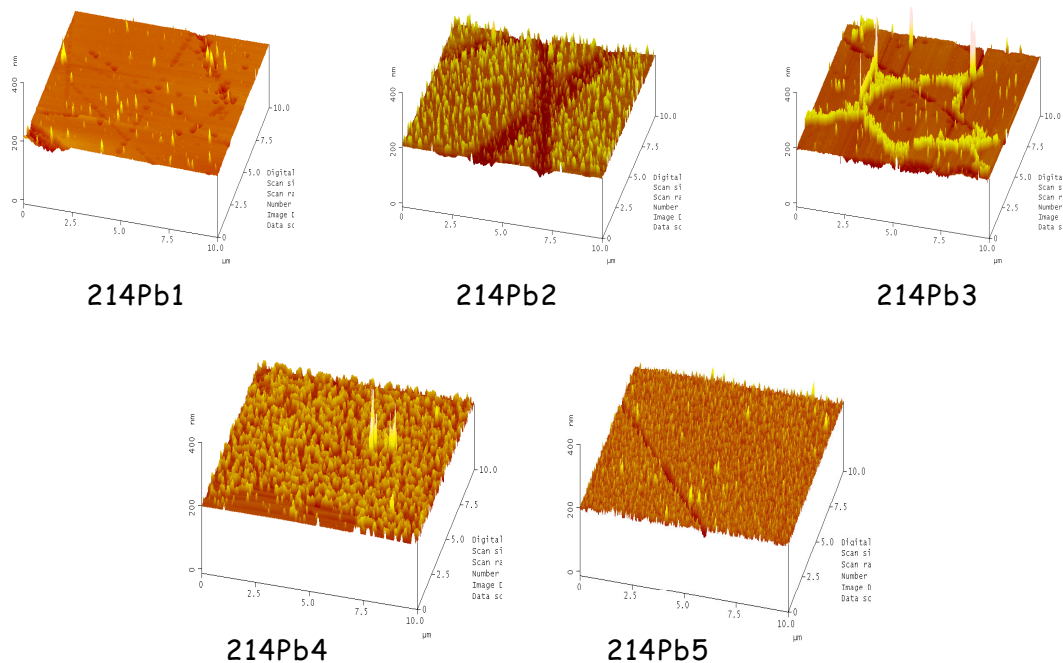


Figure 43 : les différentes surfaces de saphir greffées par le polymère 214pbut pour lesquelles on a fait varier la densité de greffage

Nous avons montré que l'augmentation du nombre de nanoparticules greffées à la surface (de 2% de taux de couverture à l'extrême gauche sur la Figure 43 jusqu'à 30 % à l'extrême droite) entraînaient la diminution de la longueur de glissement mesurée jusqu'à disparition complète du glissement. Ces résultats montrent que pour une hauteur de nanorugosité donnée, le glissement diminue avec la longueur d'onde des rugosités. Plus la longueur d'onde est petite, meilleur est le transfert de quantité de mouvement entre les premières couches de fluides et la surface. Ceci est en bon accord avec les résultats de simulations numériques de L.Boquet et J.L.Barrat[14]. La simulation numérique réalisée

récemment par C.Cottin-Bizonne [15] et ses collaborateurs ouvre une voie permettant d'expliquer les différences de comportement des fluides étudiés vis à vis de surfaces rugueuses. Ils observent qu'une surface en mouillage partiel, recouverte de plots de taille nanométrique permet dans un premier temps de diminuer le glissement lorsqu'on augmente la densité des plots, puis au delà d'une densité seuil d'augmenter le glissement si les plots sont suffisamment rapprochés les uns des autres pour que le liquide ne pénètre pas dans les interstices. Une augmentation de la hauteur des rugosités augmenterait encore le glissement. A l'opposé, une surface en condition de mouillage total voit sa longueur de glissement diminuée, lorsque la longueur d'onde de la rugosité diminue ou que la hauteur des plots augmente. Dans leur calcul, dans le cas d'une surface en mouillage partiel, il faut que le liquide ait une pression suffisamment faible pour permettre la déplétion et les angles de contact correspondant à une surface lisse sont de 110° ou 150° . Dans les expériences que nous avons conduites, les angles de contact sur surface lisse sont aigus. Nos expériences se rapprochent plutôt des tendances observées en condition de mouillage total : une augmentation de la densité de greffage en nanoparticules de 20 à 30 % de taux de couverture fait décroître le glissement. Nous n'avons pas réussi à fabriquer des surfaces à plus forte densité de plots de même hauteur pour voir si la longueur de glissement ré-augmentait.

D'autres résultats ont été publiés par des équipes concurrentes au cours de ces trois dernières années. Zhu et Granick [16] étudient pour le glissement du tétradécane et de l'eau, l'effet de la rugosité rms de surfaces très variées [16]. Ils étudient notamment des couches méthyle terminées plus ou moins denses (OTE dense et lisse 0.5 nm rms, thiol rugueux 1.2 nm et OTS très rugueux 3.5 nm rms). De façon à obtenir des surfaces encore plus rugueuses, ils greffent un polymère diblock, le PS/PVP, et remplissent les interstices de mica par de l'OTE. Ils déduisent que plus la surface est rugueuse, plus le glissement diminue, se rapprochant ainsi des conditions aux limites de non-glissement, de façon très analogue à ce que nous observons.

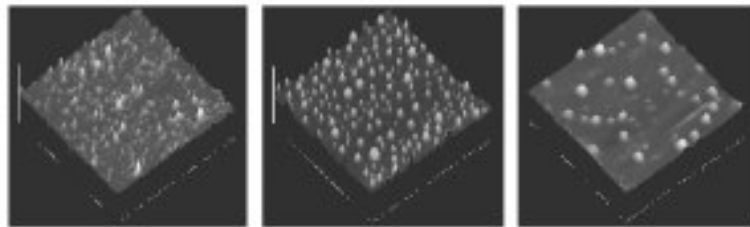


Figure 44 : Aspect par AFM des différentes surfaces rugueuses étudiées par Zhu et Granick[16]. Tous droits réservés.

Bonaccurso et Craig [17] voient quant à eux une augmentation de la longueur de glissement de l'eau salée sur des surfaces de silice traitées au KOH, en condition de mouillage total.

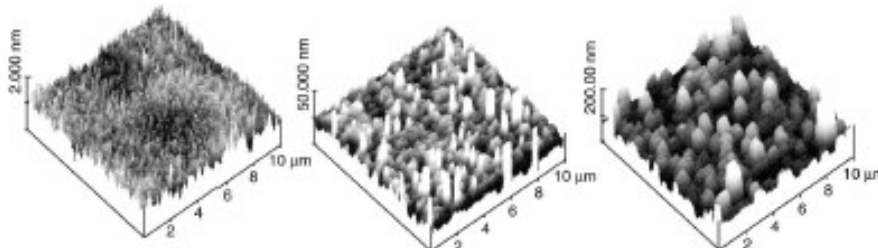


Figure 45 : Aspect topographique des différentes surfaces rugueuses étudiées par Bonaccurso et al[17] à l'aide d'un AFM modifié. Tous droits réservés.

Nos résultats présentent un intérêt particulier par rapport à ces expériences car d'une part nos surfaces sont réalisées avec un unique type de polymère et d'autre part, la hauteur des rugosités est constante. Nous ne faisons varier qu'un seul paramètre à la fois, à savoir la longueur d'onde des rugosités, à physico-chimie constante.

4.2.3.2 Effet de hauteur

Nos résultats montrent encore une fois que la longueur d'onde de la rugosité est un paramètre clé permettant de contrôler la quantité de glissement. Plus la hauteur des rugosités est importante, et plus le glissement est freiné. Cependant, vu la quantité réduite d'échantillons étudiés en glissement en variant la hauteur des plots et la forme des nanoparticules greffées, il est encore prématuré de conclure de manière quantitative sur l'importance de la hauteur par rapport à la largeur du plot. On peut simplement se contenter de donner des tendances. A savoir que la hauteur des rugosités est une quantité qui freine le glissement de manière conséquente, mais que la répartition en largeur des rugosités joue également un rôle crucial qu'il ne faut pas négliger.

4.2.4 Effet de rugosité en mouillage total (silice rugueuse sur saphir nu)

Pour étudier l'influence de la rugosité en condition de mouillage total, nous avons utilisé une surface de saphir recouverte d'une monocouche dense d'oligomères SiH terminés puis nettoyée à l'UV/O₃. La caractérisation par AFM des surfaces réalisées sur la petite lame de saphir recuite montrait une densité importante de petits amas répartis aléatoirement. Ces petits amas ont été identifiés comme étant probablement de la silice. La caractérisation de l'unique surface réalisée sur le grand disque de saphir a montré une densité de résidus très faible comparée à celle obtenue dans les essais préliminaires, et la hauteur des amas n'excédait pas 2-3 nm. Cette surface a été caractérisée en glissement. Les courbes de remontée de fluorescence sont présentées Figure 46.

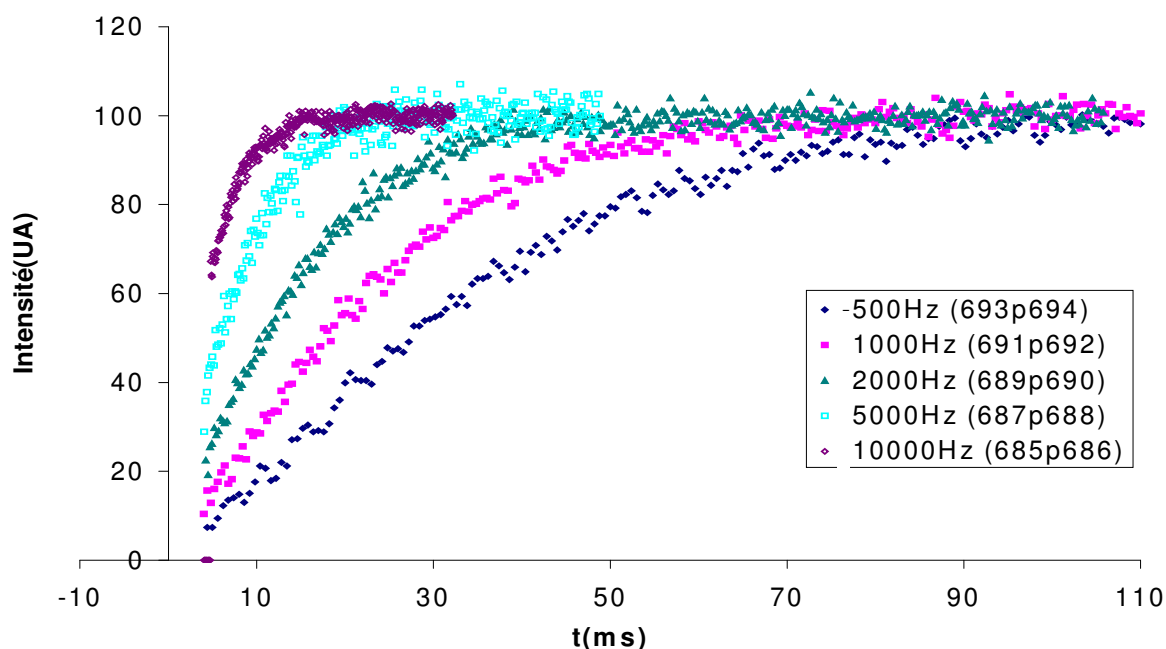


Figure 46 : Courbes de remontée de fluorescence de l'hexadécane sur saphir nu + quelques particules de silice, en condition de mouillage total.

Les temps de remontée de fluorescences correspondants sont reportés dans le Tableau 13, ils ne sont pas très différents de ceux trouvés dans le cas d'une surface sans particules de silice :

4.2.4 Effet de rugosité en mouillage total (silice rugueuse sur saphir nu)

Taux de cisaillement (Hz)	τ_c (ms)
500	51.7
1000	35.2
2000	23.2
5000	13.2
10000	9.6

Tableau 13 : temps de remonté de fluorescence de l'hexadécane sur saphir+ silice rugueuse.

La minimisation de l'écart-type entre les courbes en temps et en intensité renormés, qui permet au mieux d'ajuster les courbes expérimentale sur une courbe maîtresse conduit à une longueur de glissement de $110 \pm 50\text{nm}$ (Figure 47). La courbe universelle correspondante est présentée Figure 48.

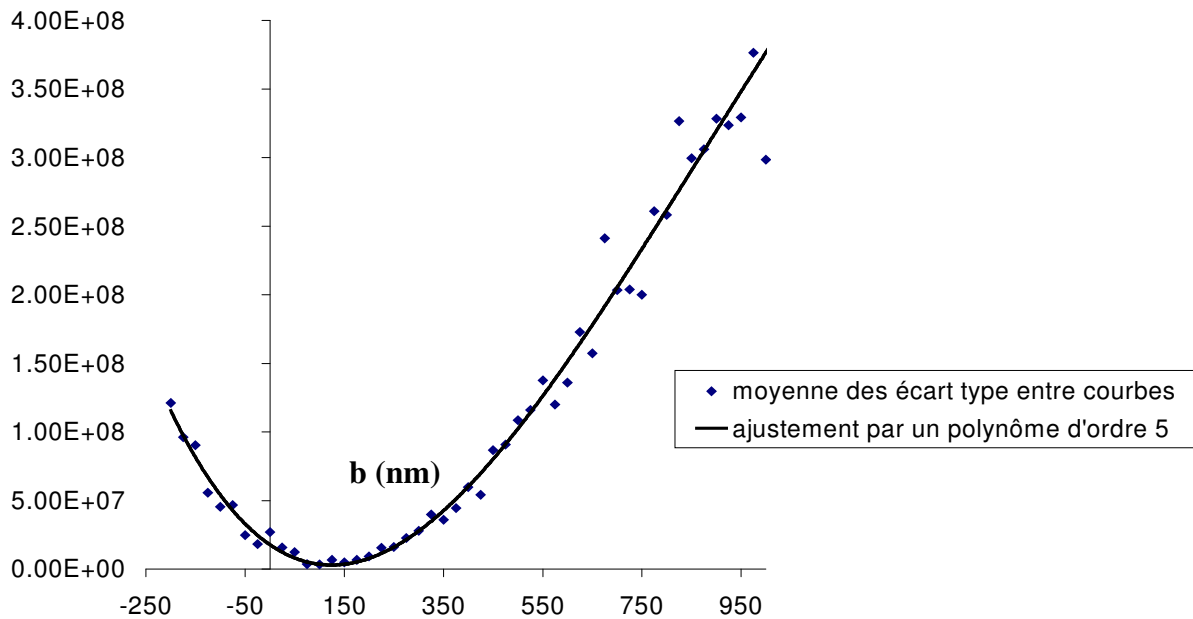


Figure 47 : le meilleur ajustement pour renormer les courbes en temps et en intensité en une courbe maîtresse conduit à une longueur de glissement de $110 \pm 50\text{ nm}$.

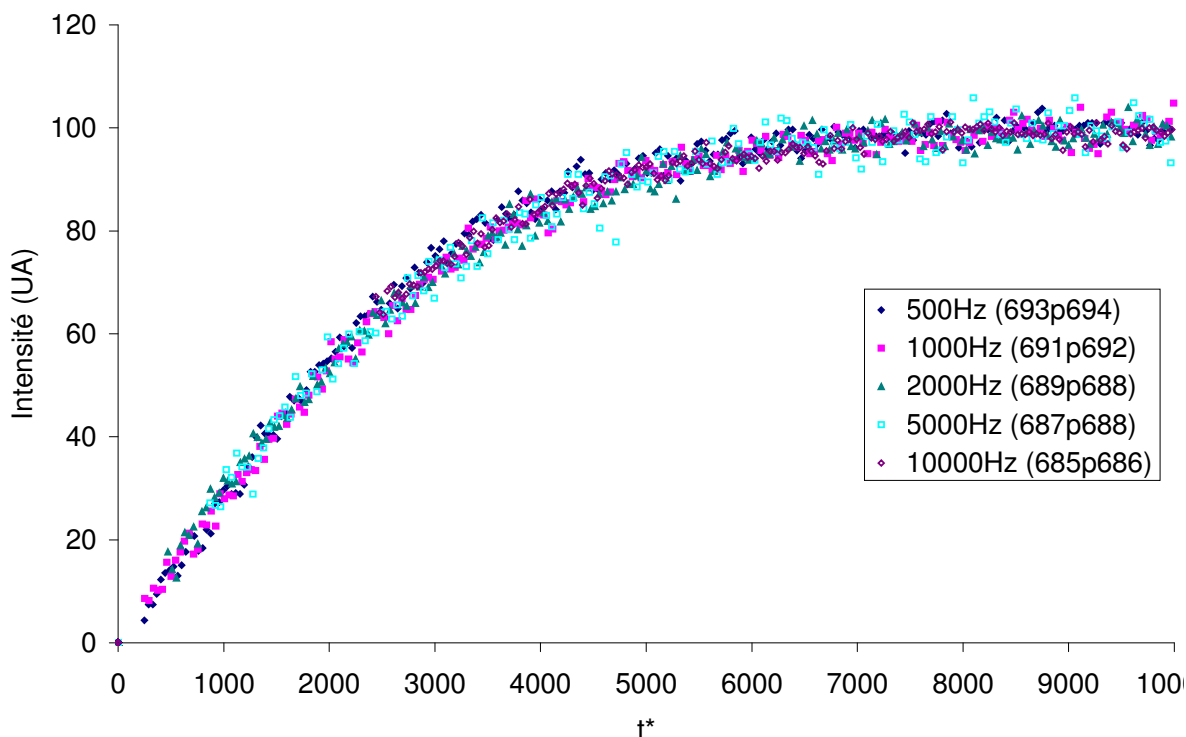


Figure 48 : courbe renormées en prenant une longueur de glissement de 110 ± 50 nm.

La longueur de glissement trouvée sur cette surface en condition de mouillage total avec quelques particules de silice de 2-3 nm de diamètre (~ 1 par μm^2), est identique à celle trouvée sur saphir nu, aux erreurs de mesures près. Ce résultat montre que la taille et la densité des particules en surface n'est pas suffisante pour freiner de façon notable le glissement de l'hexadécane. Il faudrait obtenir des amas de taille plus conséquente sur le saphir nu. Ceci pourrait être réalisé soit en adsorbant une couche de PDMS de plusieurs dizaines de nm d'épaisseur puis en l'oxydant au traitement UV/O₃, soit en greffant successivement des oligomères SIH par dessus une surface possédant déjà une certaine quantité d'amas de silice rugueuse.

4.3 Conclusion

Nous avons cherché à mieux comprendre les paramètres clés qui permettent de contrôler le glissement de liquides simples avec des substrats proches d'un modèle de surface lisse ou parsemée de plots de hauteur et d'espacements calibrés. Il apparaît deux résultats importants :

- des interactions solide-liquides faibles sont un moyen d'obtenir un glissement fort sur surface lisse, mais des différences de comportements apparaissent entre deux molécules dont les tensions de surfaces sont très proches ; le squalane et l'hexadécane. Le rapport d'aspect de la molécule intervient dans le transfert de quantité de mouvement entre les différentes couches de fluide, au voisinage de la paroi solide.

- augmenter la rugosité diminue le glissement. A hauteur constante, l'augmentation du nombre de nanoparticules greffées, nous a permis de diminuer fortement puis de freiner le glissement. Nous n'avons pas observé de ré-augmentation de la longueur de glissement aux plus fortes densités de nanoparticules explorées. Ainsi, plus la longueur d'onde de la rugosité est faible et plus le glissement est bloqué. Il apparaît également une tendance selon la dimension caractéristique de la rugosité. Il est plus favorable pour obtenir un glissement fort à même taux de couverture, d'avoir de larges plots peu hauts, plutôt que des plots hauts et peu larges. La hauteur et la dimension des plots répartis aléatoirement sur la surface, influencent donc nettement le glissement.

- [1] S. A. Gupta, H. D. Cochran, P. T. Cummings, *Journal of Chemical Physics*, **1997**, *107*, p. 10316
- [2] S. A. Gupta, H. D. Cochran, P. T. Cummings, *Journal of Chemical Physics*, **1997**, *107*, p. 10327
- [3] S. A. Gupta, H. D. Cochran, P. T. Cummings, *1997*, **1997**, *107*, p. 10335
- [4] J. Gao, W. D. Luedtke, U. Landman, *Journal of Chemical Physics*, **1997**, *106*, p. 4309
- [5] S. T. Cui, P. T. Cummings, H. D. Cochran, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, *114*, p. 6464
- [6] S. T. Cui, P. T. Cummings, H. D. Cochran, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, *114*, p. 7189
- [7] J.-C. Wang, K. A. Fichthom, *Journal of Chemical Physics*, **2002**, *116*, p. 410
- [8] J. N. Israelachvili, S. J. Kott, M. L. Gee, T. A. Witten, *Macromolecules*, **1989**, *22*, p. 4247
- [9] C. M. Mate, B. Marchon, *Physical Review Letters*, **2000**, *85*, p. 3902
- [10] D. C. Tretheway, C. D. Meinhart, *Physics of Fluids*, **2002**, *14*, p. L9
- [11] R. Pit, H. Hervet, L. Léger, *Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, **2001**, p. 169
- [12] Y. Zhu, S. Granick, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 10058
- [13] Y. Zhu, S. Granick, *Physical Review Letters*, **2001**, *87*, p. 096105
- [14] L. Bocquet, J.-L. Barrat, *Physical Review E*, **1994**, *49*, p. 3079
- [15] C. Cottin-Bizonne, J.-L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, *Nature Materials*, **2003**, *2*, p. 237
- [16] X.-Y. Zhu, S. Granick, *Physical Review Letters*, **2002**, *88*, p. 106102
- [17] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, V. S. J. Craig, *Physical Review Letters*, **2003**, *90*, p. 144505

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale 161

Conclusion générale

L'étude expérimentale que nous avons conduite sur la caractérisation de la condition aux limites à la paroi pour la vitesse de fluides simples a permis des avancées dans plusieurs directions.

1. Au niveau de la technique de mesure basée sur la vélocimétrie laser en champ proche, nous avons mis en évidence le fait qu'il était important de travailler avec des profils initiaux de concentration en sondes photolysées analogues, à tous les taux de cisaillement exploré, de telle sorte que les courbes de remontée de fluorescence puissent être analysées par la méthode de renormalisation des temps. Comme ce profil initial dépend du temps passé par les sondes dans le faisceau d'écriture, et donc du taux de cisaillement, nous avons montré qu'il était nécessaire d'ajuster les conditions de photolyse pour chaque fluide et pour chaque taux de cisaillement. Nous avons aussi introduit un critère objectif de caractérisation de la qualité de la superposition des différentes courbes de remontée de fluorescence dans la recherche du taux de cisaillement effectif. Ces différentes améliorations techniques nous ont permis d'affiner la barre d'erreur sur la mesure des longueurs de glissement par rapports aux travaux antérieurs.

2. Pour le comportement sur surfaces lisses, nous avons montré que l'existence du glissement à la paroi n'était pas une particularité de l'hexadécane, mais apparaissait pour un autre fluide, le squalane, aussi bien lorsque la surface est totalement mouillée par le fluide qu'en situation de mouillage partiel. Cependant, la comparaison des longueurs de glissement obtenues pour ces deux fluides sur même surfaces (soit totalement soit partiellement mouillante) montre que l'aptitude au glissement dépend non seulement de la force des interactions fluides / surface (le glissement est plus fort sur surface en mouillage partiel que sur surface en mouillage total) mais aussi de la forme des molécules de fluide : ainsi, à même tension interfaciale, donc même interactions, le squalane glisse moins que l'hexadécane. Ceci pourrait être indicatif de la formation de couches adsorbées parallèlement à la surface au contact immédiat de la surface, et à un creux de densité au-dessus de ces couches, conduisant à un plan de découplage dynamique en cisaillement. Les branchements latéraux de la molécule de squalane rendraient ce découplage moins facile.

3. Sur surfaces rugueuses aux échelles nanométriques, nous avons pu produire et étudier des surfaces portant des nanoparticules ancrées à densité de greffage variable. Plusieurs types de nanoparticules de dimension et de physico-chimie différentes nous ont permis de faire varier indépendamment la hauteur et la distance moyenne des nanorugosités. Nous avons ainsi pu montrer :

-qu'à hauteur de nanorugosités comparable, augmenter la densité de surface diminue le glissement.

-qu'à densité comparable, augmenter la hauteur des nanoparticules diminuait le glissement.

Nous ne disposons pas de modélisation précise correspondant exactement aux situations expérimentales que nous avons explorées, même si ces données sont globalement en accord, au moins au niveau des tendances avec les autres données existantes et avec les prédictions des simulations numériques.

L'ensemble de nos résultats ouvre la voie à des études plus poussées :

1. On ne comprend pas vraiment l'origine du glissement interfaciale. Des expériences type Réflectivité de rayons X pourraient permettre de valider ou non l'idée d'une organisation des molécules au voisinage de l'interface, qui engendrerait un plan de découplage dynamique pour le cisaillement. D'autres liquides seraient alors à étudier (en particulier l'eau) car le comportement glissement pourrait ne pas être la règle générale.

2. Les effets de nanorugosités que nous avons observés sont évidemment à étendre. Existe-il une densité de surface de nanorugosités au-delà de laquelle le glissement réaugmente ? Comment est ce lié aux interactions fluides/solide ? Que se passe-t-il lorsque les nanorugosités sont plus ou moins mouillantes par rapport à la surface ? Autant de questions dont les réponses sont particulièrement importantes par exemple pour tout le domaine de la microfluidique, et pour lesquelles les méthodes de fabrication de surfaces à nanorugosité contrôlée que nous avons développées devraient permettre d'avancer.

Annexe A

Annexe A : Détermination du coefficient de diffusion du squalane par la technique de FRAP
en volume 165

Annexe A : Détermination du coefficient de diffusion du squalane par la technique de FRAP en volume

En se basant sur la méthode utilisée par J.Davoust en 1982 [1] puis par L.Léger en 1996[2] pour mesurer le coefficient de diffusion du PDMS, nous avons utilisé le montage expérimental de FRAP. La procédure peut se résumer en quelques étapes : (Figure 1)

Écriture : (photoblanchiment)

On imprime dans la cellule un profil de concentration en sondes fluorescentes sinusoïdal, par l'intermédiaire de franges d'interférence.

L'interfrange est donné par la formule suivante :

$$i = \frac{\lambda_{ex}}{2 \sin(\theta/2)}$$

λ_{ex} est la longueur d'onde excitatrice et θ est l'angle entre les deux faisceaux laser conduisant à des franges d'interférence.

Lecture : Un atténuateur permet de diviser l'intensité du faisceau par 1000. L'intensité de fluorescence fortement diminuée après le photoblanchiment, remonte lentement sous l'effet de la diffusion. Sur la Figure 1a, au début de l'expérience le faisceau de lecture récolte l'intensité de référence. Comme il ne photolyse pas les sondes, on peut le positionner n'importe où dans la cellule.

Sur la Figure 1b, le faisceau d'écriture photolyse les sondes dans le volume de croisement des faisceaux qui fournit les franges d'interférence. Là où les sondes ont été photolysées, l'intensité de fluorescence recueillie par le faisceau de lecture est minimale.

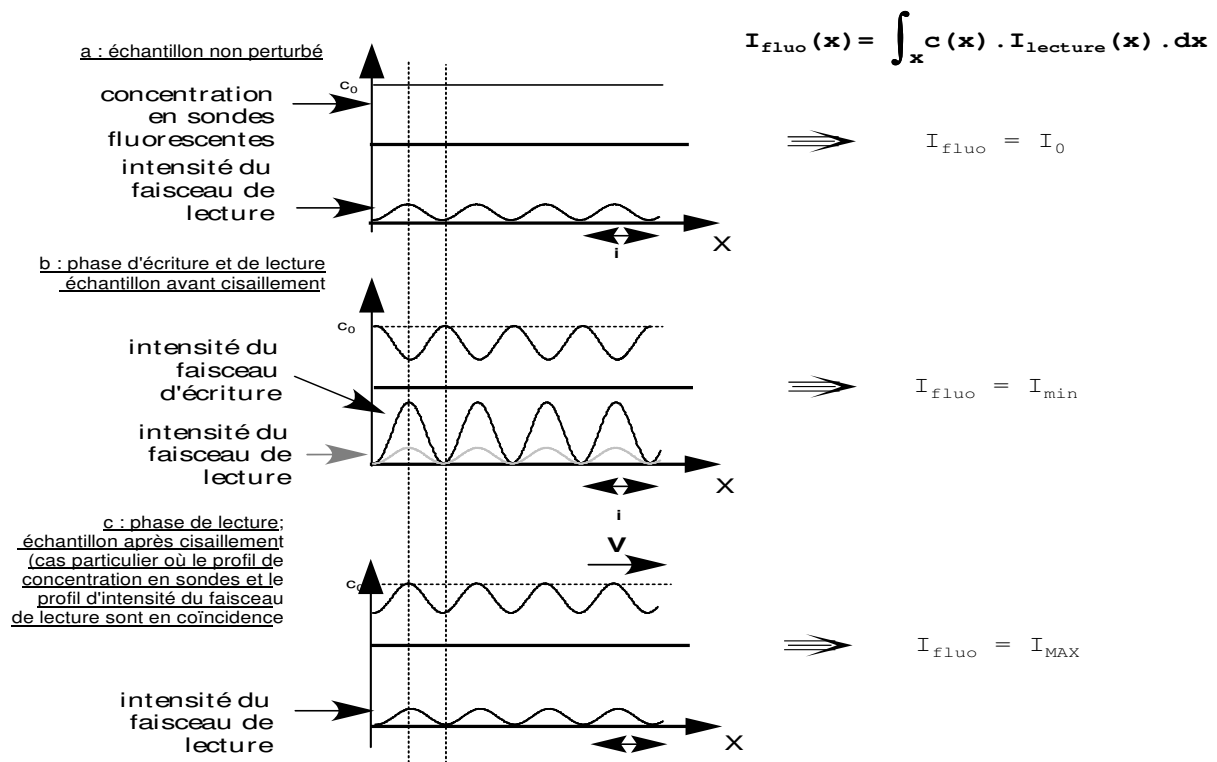


Figure 1 : Description de l'acquisition par FRAP avec création de franges d'interférences.

Le temps caractéristique de remontée de fluorescence est relié à l'interfrange par la formule :

$$\tau = \frac{i^2}{4\pi^2 D}$$

Comme on attend un coefficient de diffusion grand, on a tout intérêt à prendre des interfranges les plus grands possible. Cela permet d'avoir des temps caractéristiques pas trop petits. Le montage permet $i \leq 63 \mu\text{m}$. Les mesures ont été effectuées pour deux interfranges différents. Si l'on trace la droite $\tau = f(i^2/4\pi^2)$, l'inverse de la pente donne le coefficient de diffusion. (Figure 2). On obtient $D = 4.15 \pm 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à $T = 25^\circ \text{C}$.

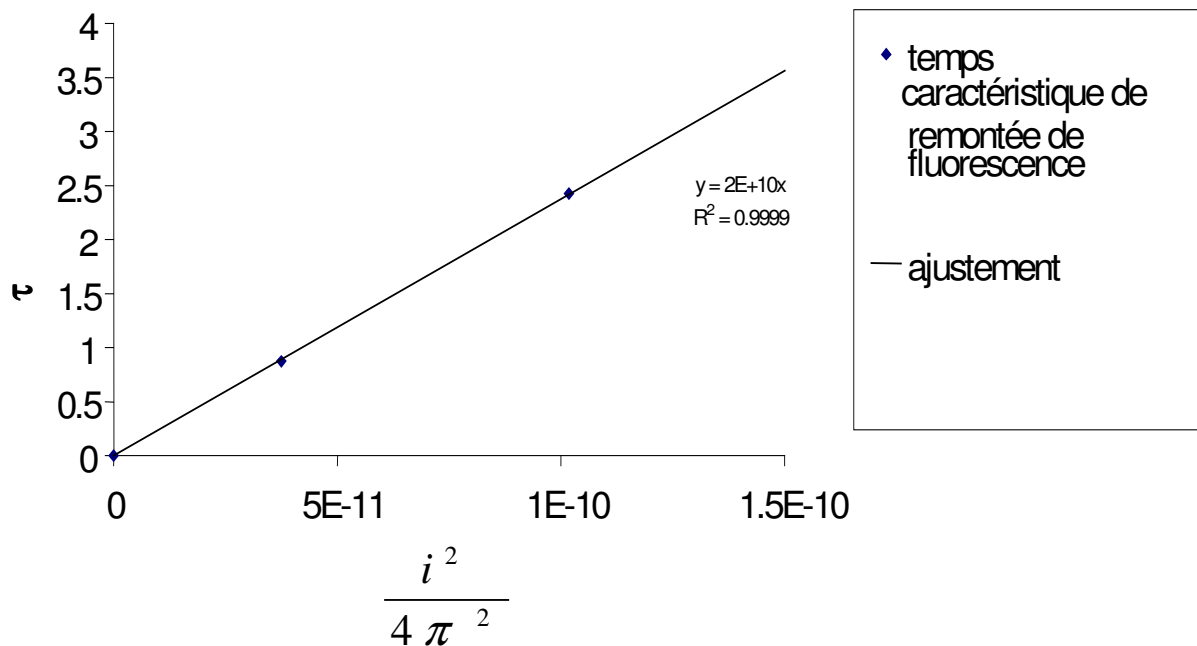


Figure 2 : Mesure du coefficient de diffusion du squalane par TIR-FRAP pour les interfranges $i = 38.5$ et $63.4 \mu\text{m}$.

[1] J. Davoust, F. Devaux, L. Léger, *The EMBO Journal*, 1982, 1, p. 1233

[2] L. Léger, H. Hervet, P. Auroy, E. Boucher, G. Massey, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J. M. Piau, J.-F. Agassant Eds; Elsevier, 1996, p.

Dans nos expériences nous étudions les mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces solide-liquides simples et tout particulièrement le rôle des interactions solide-liquide et de la rugosité, à l'échelle nanométrique. Nous utilisons une technique de vélocimétrie laser en champ proche (VLCP) développée récemment au laboratoire et qui permet de mesurer directement la vitesse moyenne du fluide à la paroi. Les précédentes expériences avaient mis en évidence qu'un liquide simple l'hexadécane, glissait à la paroi, en condition de mouillage total ou en condition de mouillage partiel. Nous élargissons la technique de la VLCP pour l'étude d'un autre liquide simple, le squalane en apportant des modifications sur les conditions expérimentales à appliquer.

Les résultats sur différentes surfaces lisses, en condition de mouillage total ou en condition de mouillage partiel, montrent que le squalane tout comme l'hexadécane, présente un glissement à la paroi (la longueur de glissement observée est beaucoup plus grande que la dimension des molécules de fluides). Ce glissement est moins important sur surface mouillante que sur surface non-mouillante, mais est toujours présent. Cependant le squalane glisse toujours moins que l'hexadécane sur surface identique. Nous attribuons cette différence vis à vis du glissement, à la forme de la molécule de liquide. En effet, pour une tension superficielle voisine, la molécule de squalane (alcane ramifié) est beaucoup plus ronde et compacte que celle de l'hexadécane (alcane linéaire).

Pour caractériser les effets de la rugosité sur le glissement, nous avons étudié le comportement de l'hexadécane sur différentes surfaces à rugosité contrôlée à l'échelle nanométrique. Ces surfaces sont fabriquées en greffant sur une monocouche lisse d'oligomères SiH terminés, des nanoparticules de polymères hyperbranchés dont on fait varier la dimension et la densité de greffage. Nous présentons qualitativement les rôles respectifs de la hauteur et de la dimension latérale de la rugosité sur la diminution du glissement à la paroi. Ces résultats sont comparés avec les récentes simulations numériques.

Mots clés : liquides simples, glissement à la paroi, VLCP, rugosité nanométrique, interactions solide-liquide.

In this work, we present results related to the slippage of simple liquids sheared against a solid boundary and analyze how it depends on the interactions between the liquid and the solid as well as on a controlled nanometric surface roughness. The experimental technique we have used to determine the slip velocity relies on measuring the mean velocity of the fluid close to the solid wall using Near Field Laser Velocimetry (NFLV). Past experiments have shown that a simple liquid such as hexadecane could slip at the wall on totally and partially wetted surfaces. We adapted the existing NFLV technique to study another simple liquid, squalane, with similar physical and chemical properties but different geometrical shapes.

Our results show that squalane as well as hexadecane slips on different smooth solid surfaces. The slip length is found to be much greater than the fluid's molecular size. This slip is always smaller on wetted surfaces rather than non-wetted surfaces. Squalane slips always less than hexadecane on the same surface, showing that the shape of the molecule is crucial in determining the magnitude of the slip length. Hexadecane has indeed on average a cigar shape whereas squalane is more spherical.

The systematic effect of a nanometric roughness on slippage was studied using hexadecane. A well controlled nanometric roughness was achieved by grafting hyperbranched polymer nanoparticules on a dense monolayer of SiH terminated oligomeres, varying the size and the surface density of the nanoparticules. Importance of the respective roles of height and lateral lengths of the surface roughness on the decrease of the slip at the wall is qualitatively discussed.

Key-words: simple liquids, slip at the wall, NFLV, nanometric surface roughness, solid-liquid interactions