

N° d'ordre :

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

THÈSE

Pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat
Spécialité : Physique

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 1er décembre 2006 par

Audrey STEINBERGER

**Nanorhéologie : écoulement limite et friction à l'interface
liquide-solide.**

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Thierry CHARITAT	Rapporteur
Madame Élisabeth CHARLAIX	Directrice de thèse
Madame Cécile COTTIN-BIZONNE	
Monsieur Carlos DRUMMOND	
Madame Karin JACOBS	
Monsieur François LEQUEUX	
Monsieur Patrick TABELING	Rapporteur

Table des matières

Introduction	7
I Surfaces lisses	11
I Condition limite hydrodynamique : état de l'art	13
Définitions	14
1 Cadre théorique	15
1.1 Approche moléculaire	15
1.2 Glissement sur couche de gaz	19
1.3 Bilan	21
2 Méthodes expérimentales	21
2.1 Vélocimétrie	22
2.2 Mesures de dissipation	28
2.3 Expériences de nanorhéologie par machine à forces de surface	30
2.4 Expériences de nanorhéologie par microscope à force atomique	34
2.5 Mesure de diffusion sous confinement	39
3 Bilan et discussion	41
II Mesures de nanorhéologie	43
1 Principe des expériences de nanorhéologie	44
1.1 Fonction de réponse dynamique du système	44
1.2 Force visqueuse entre une sphère et un plan	45
2 Le dSFA développé au LPMCN	50
2.1 Les capteurs de mesure	52
2.2 Environnement	59
2.3 Prise en compte des effets parasites	60
3 Déroulement d'une expérience de nanorhéologie	63
3.1 Protocole expérimental	63
3.2 Illustration : expérience de nanorhéologie	65
3.3 Analyse des données : choix du type de représentation	67
4 Conclusion	68
III Développements expérimentaux	69
1 Instrumentation	70
1.1 Vers une détermination de la distance absolue	70
1.2 Vers une augmentation de la raideur machine?	78
1.3 Perspective : conception d'un nouveau dSFA	82
2 Correction de la dérive des signaux statiques	83

2.1	Correction de la dérive en force statique	83
2.2	Correction de la dérive en distance	84
3	Analyse des données et artefacts	88
3.1	La méthode d'analyse des données de Granick <i>et al.</i>	88
3.2	Effet d'une erreur δ sur la distance	89
3.3	Conclusion	90
4	Conclusion	91
IV Glissement sur surfaces lisses : effet du mouillage et perspectives		93
1	Bilan des expériences de nanorhéologie sur surfaces lisses	94
1.1	Systèmes étudiés	94
1.2	Exemple : eau/Pyrex et eau/OTS	98
1.3	Bilan des résultats : effet du mouillage	100
2	Etude en fonction de la viscosité	102
2.1	Résultats expérimentaux	102
2.2	Bilan : pas d'effet de la viscosité du liquide sur le glissement . . .	104
3	Conclusion et perspectives	105
V Surfaces d'intérêt biologique : membranes supportées de phospholipides		107
1	Vieillessement d'une monocouche hydratée	109
1.1	Dépôt d'une monocouche de DPPC – méthode de Langmuir-Blodgett	109
1.2	Évolution de l'état de surface d'une monocouche hydratée	111
1.3	Mesures de nanorhéologie	114
1.4	Conclusion	115
2	Bicouches en phase gel	115
2.1	Bicouche de DPPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett	115
2.2	Bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules	118
2.3	Bilan et discussion	124
3	Bicouche en phase fluide	125
3.1	Dépôt d'une bicouche de DOPC par coadsorption de micelles mixtes	125
3.2	Mesures de nanorhéologie	127
3.3	Discussion	130
4	Conclusion et perspectives	133
II Surfaces texturées		135
I Glissement sur une interface composite : état de l'art		137
1	Un coussin d'air pour réduire la friction ?	137
2	Rappel sur les surfaces superhydrophobes	138
3	Glissement sur une surface hétérogène : la théorie hydrodynamique . . .	141
3.1	Le modèle : surface bidimensionnelle avec un motif de glissement local	141
3.2	Limites	145
4	Premières expériences sur surfaces superhydrophobes	146
4.1	Expériences de Choi <i>et al.</i>	146
4.2	Expériences de Ou <i>et al.</i>	147

4.3	Bilan	148
II	Mesure de glissement sur des surfaces texturées	151
1	Choix du système expérimental	152
1.1	Choix des paramètres de la texture de la surface	152
1.2	Description de la surface choisie	153
1.3	Choix du liquide	155
2	Détermination de la condition limite hydrodynamique effective	156
2.1	Cas imbibé	157
2.2	Cas superhydrophobe	160
2.3	Bilan	162
III	Écoulement de drainage sur surfaces élastiques	165
1	Les surfaces superhydrophobes sont élastiques!	165
2	Hydrodynamique sur surfaces élastiques	166
2.1	Le modèle élasto-hydrodynamique	166
2.2	Résolution approchée	168
2.3	Résolution numérique	170
2.4	Bilan	172
3	Raideur d'un élément de surface contenant une bulle	175
3.1	Déformation d'une bulle	176
3.2	Raideur du ressort équivalent	177
4	Conclusion	180
IV	Glissement effectif sur des bulles bombées	181
1	Glissement effectif sur des bulles bombées	181
2	Conclusion	183
	Conclusion	185
A	Détermination de la position du plan hydrodynamique sur surfaces texturées par éléments finis	189
B	Glissement apparent sur surfaces élastiques	193
	Bibliographie	198

Introduction

En hydrodynamique, un écoulement est décrit par l'équation d'évolution du champ de vitesse du fluide, défini comme un milieu continu. Selon les hypothèses faites sur la nature de l'écoulement, cette équation peut prendre différentes formes, comme par exemple l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un fluide newtonien. Lorsque le fluide évolue au voisinage d'une paroi, l'intégration de cette équation, en vue d'une détermination complète du mouvement du fluide, nécessite la donnée d'une condition limite hydrodynamique (c.l.h.) décrivant les propriétés de la vitesse du fluide à la paroi.

La question de la nature de la condition limite a été posée dès le 18ème siècle [49]. La plupart des grands noms de l'hydrodynamique comme Bernoulli, Coulomb, Navier, Couette, Poisson, Stokes, Poiseuille, Helmholtz... s'y sont intéressés.

En 1738, Bernoulli [7] a été le premier à proposer une condition limite de non-glissement, c'est à dire que la vitesse du fluide à la paroi est égale à celle de la paroi.

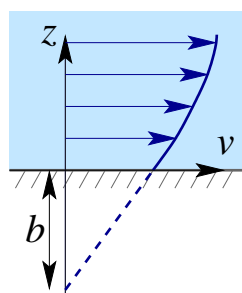


FIG. 1

En 1823, Navier [86] a pris en compte la possibilité d'un glissement du liquide sur la surface solide. Il a ainsi proposé une condition limite généralisée, dite de *glissement partiel*, reposant sur la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface. La contrainte de cisaillement $\eta(\partial v_t/\partial z)$ (où η est la viscosité du liquide, v_t est la composante de la vitesse parallèle à la paroi, et z l'axe normal à la paroi) exercée par le liquide sur la paroi est égalée par la contrainte de frottement exercée par la paroi sur le liquide, écrite sous la forme $\sigma_{xz} = \lambda v_g$, où λ est le coefficient de frottement interfacial reliant la contrainte de frottement et v_g la vitesse de glissement du fluide à la paroi. La vitesse de glissement est alors

reliée au taux de cisaillement à la paroi par la relation suivante :

$$v_g = v_t(z_w) = b \left. \frac{\partial v_t}{\partial z} \right|_{z=z_w}, \quad (1)$$

où $b = \eta/\lambda$ est homogène à une longueur appelée *longueur de glissement*, et z_w est la position de la surface sur laquelle s'applique la condition limite. Dans cette expression, la longueur de glissement b s'interprète comme la profondeur (à l'intérieur du solide) d'une paroi hydrodynamique fictive sur laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse vient s'annuler (voir figure 1). Cette longueur permet de caractériser le phénomène de glissement. La condition de non-glissement correspond à la limite $b = 0$. Girard [48] et Poisson [101] ont suggéré que la condition limite pouvait ne pas s'appliquer directement sur la paroi solide, mais sur une fine couche de liquide immobilisée sur la paroi.

Au cours du 19ème et du début du 20ème siècle, un nombre considérable d'expériences ont été réalisées dans le but de déterminer la condition limite aux parois pour

des liquides simples. Cet ensemble d'expériences a montré que la condition de non glissement à la surface solide est extrêmement robuste pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique. Vers le milieu du 20ème siècle, il a été unanimement admis que, s'il existait des déviations par rapport à la condition limite de non glissement, elles étaient trop petites pour pouvoir être détectées avec la résolution accessible à cette époque. Le glissement, s'il est présent, ne devrait donc se manifester qu'aux échelles micro ou nanométriques.

La question de la nature de la condition limite à l'échelle microscopique, restée ouverte, a connu un regain d'intérêt depuis les vingt dernières années.

Au-delà de l'aspect purement fondamental de l'étude de la condition limite en hydrodynamique, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de glissement à l'interface solide-liquide constituent un enjeu majeur inscrit dans le cadre de la récente évolution des micro et nanotechnologies. Les systèmes confinés aux échelles sub-microniques sont naturellement très sensibles aux effets de bords, dont le rôle reste essentiellement marginal aux échelles macroscopiques. Ainsi, la possibilité pour un liquide de glisser sur une surface solide peut avoir des conséquences importantes pour des écoulements en microcanaux en terme non seulement de perte de charge, mais également de profil de vitesse transverse. Dans les techniques d'analyse chimique ou biologique par exemple, la présence de glissement peut réduire la dispersion hydrodynamique due au gradient de vitesse entre le centre et la paroi du canal, cette dispersion étant *a priori* néfaste pour la séparation des espèces. La présence ou non de glissement à la paroi joue également un rôle important dans le cadre d'écoulements au sein de milieux nanoporeux, où la compréhension des effets de dissipation mécanique est essentielle en vue, par exemple, d'une application dans les amortissements de structures [76]. La condition limite hydrodynamique revêt aussi une importance cruciale pour les microbalances à cristal de quartz utilisées en tant que biocapteurs : en milieu liquide, leur impédance acoustique est extrêmement sensible à tous les phénomènes interfaciaux [43].

L'étude de la condition limite hydrodynamique a bénéficié dans le même temps de l'émergence d'outils numériques et expérimentaux adaptés à l'étude des écoulements aux petites échelles. La possibilité d'un glissement solide-liquide a ainsi été mise en évidence dans les vingt dernières années, stimulant un considérable effort instrumental pour améliorer les techniques existantes ou mettre au point des dispositifs originaux afin d'obtenir des mesures quantitatives de glissement à nanoéchelle. Nous verrons au cours de cette thèse que l'étude de la c.l.h. permet de mettre à l'épreuve la résolution et les capacités quantitatives des techniques de champ proche qui ont été ainsi développées.

Actuellement, plusieurs questions se posent encore

- Peut-on comprendre de façon quantitative la condition limite hydrodynamique à l'interface entre un liquide simple et une paroi solide, en fonction de paramètres de surface tels que l'interaction solide-liquide et la topographie de la surface ?
- Peut-on se servir cette compréhension en vue de contrôler la c.l.h. et donc les écoulement à petites échelles ?

-
- Peut-on utiliser l'hydrodynamique interfaciale pour sonder d'autres propriétés de surface, mécaniques (élasticité de couches minces) ou tribologiques (coefficients de friction) ?

Au cours de cette thèse, nous avons abordé ces trois questions. Nous avons cherché à y apporter des éléments de réponse à partir d'expériences de nanorhéologie réalisées avec une machine à forces de surface dynamique (dSFA) développée au sein de notre équipe.

Cette thèse s'articule en deux grandes parties.

La première partie est consacrée à l'étude du glissement sur des surfaces lisses.

Cette partie commence par un état de l'art sur le sujet au niveau théorique et expérimental (chapitre I). Comme on le verra, il apparaît aujourd'hui que le glissement sur des surfaces lisses ne dépasse guère la vingtaine de nanomètres pour des liquides simples. La question qui reste est de comprendre quantitativement le glissement interfacial en fonction de paramètres tels que l'interaction solide-liquide et la topographie de la surface.

Dans un deuxième chapitre, nous expliquons comment la mesure de la dissipation associée à l'écoulement de drainage dynamique entre une sphère et un plan permet de sonder la condition limite interfaciale, puis nous décrivons notre dispositif expérimental ainsi que le déroulement d'une expérience de nanorhéologie. Dans un troisième chapitre, nous présentons les développements que nous avons effectués au niveau de l'instrumentation et du traitement et de l'analyse des données. Nous montrons en particulier qu'un artefact issu d'une mauvaise méthode d'analyse des données peut sévèrement entacher la détermination de la c.l.h. dans toutes les méthodes de nanorhéologie utilisant l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan, telles que les mesures de forces de surface ou la microscopie à force atomique à sonde colloïdale.

Dans le chapitre IV, nous faisons le bilan de l'ensemble des expériences de nanorhéologie que nous avons réalisées sur des surfaces lisses. Nous montrons que cete ensemble d'expériences met clairement en évidence l'influence de l'interaction solide-liquide sur le glissement. Nous avons de plus étudié l'influence de la viscosité sur le glissement afin de discuter plus avant les deux approches théoriques actuellement en présence pour modéliser le glissement : une approche moléculaire, et une approche plus macroscopique, basée sur un modèle où le liquide s'écoule sur une couche de gaz intercalée entre le liquide et la paroi.

Enfin, nous nous sommes également intéressés à l'écoulement d'eau sur des couches supportées de phospholipides, qui sont des surfaces d'intérêt biologique. Nous montrons que l'hydrodynamique interfaciale peut permettre de sonder les propriétés de ce type de surfaces, comme la structure d'une monocouche vieillie ou les propriétés tribologiques d'une bicouche.

La deuxième partie aborde les propriétés de glissement de surfaces texturées hydrophobes. Ce type de surfaces présente l'intérêt de pouvoir piéger de l'air dans les anfractuosités de la surface : se sont des surfaces superhydrophobes. Dans le régime de Cassie, le liquide ne pénètre plus dans les anfractuosités, mais repose au sommet de la rugosité et sur une interface liquide-gaz : c'est l'« effet fakir ». La présence d'une interface composite pourrait augmenter significativement le glissement sur les surfaces

superhydrophobes. En étudiant ce type de surfaces, nous avons cherché à répondre à deux questions. Peut-on structurer des surfaces hydrophobes pour obtenir des glissements importants, et ce de manière contrôlée? Et la présence de nanobulles peut-elle expliquer les grandes longueurs de glissement annoncées par certaines équipes pour des liquides simples sur des surfaces lisses? Pour ce faire nous avons étudié des surfaces superhydrophobes présentant une texture sous forme de trous. Cette partie expose deux résultats importants. Le premier est que la technique de nanorhéologie par mesures de forces de surfaces dynamique permet de mesurer à distance les propriétés élastiques d'une surface. Nous avons ainsi pu mesurer à distance la compressibilité des poches de gaz piégées dans la texture de la surface superhydrophobe, et en déduire la géométrie des ménisques associés à ces bulles. Le second résultat est que contrairement à une idée reçue, la présence de gaz ne favorise pas toujours le glissement. Bien au contraire la friction du liquide peut être plus importante sur une surface superhydrophobe que sur une surface hydrophile de texture identique, du fait de la rugosité introduite par les ménisques qui forment des protrusions au-dessus de la surface. Nous en concluons que pour obtenir des glissements importants par ingénierie de surface, il faut utiliser des textures permettant le contrôle fin de la forme des ménisques ou qui minimisent leur effet. En outre, nous montrons que des déformations élastiques de surfaces non prises en compte dans l'analyse des résultats peuvent conduire à des interprétations fortement erronées en terme de condition limite, avec un glissement apparent non linéaire en dessous d'un seuil critique. Nous suggérons que les effets non linéaires reportés dans la littérature pour la condition limite de liquides simples sur des surfaces lisses, obtenus à partir d'expériences de nanorhéologie réalisées à l'aide d'un dSFA à lames de mica, étaient probablement un artefact dû à une mauvaise prise en compte des effets élasto-hydrodynamiques dans les dSFA à lames de mica.

Première partie

Surfaces lisses

Chapitre I

Condition limite hydrodynamique : état de l'art

Sommaire

	Définitions	14
1	Cadre théorique	15
1.1	Approche moléculaire	15
1.1.1	Rôle de l'interaction liquide-solide	15
1.1.2	Rôle des dimensions moléculaires	17
1.1.3	Influence des gaz dissous	18
1.1.4	Linéarité de la condition limite	18
1.2	Glissement sur couche de gaz	19
1.3	Bilan	21
2	Méthodes expérimentales	21
2.1	Vélocimétrie	22
2.1.1	μ -PIV	22
2.1.2	Vélocimétrie Laser en Champ Proche	25
2.1.3	Corrélation de fluorescence	27
2.2	Mesures de dissipation	28
2.2.1	Perte de charge	28
2.3	Expériences de nanorhéologie par machine à forces de surface	30
2.4	Expériences de nanorhéologie par microscope à force atomique	34
2.5	Mesure de diffusion sous confinement	39
3	Bilan et discussion	41

Le problème de la condition limite hydrodynamique (c.l.h.) a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

Après avoir précisé quelques définitions importantes, nous allons illustrer à l'aide de travaux représentatifs le cadre théorique qui a émergé pour la description du glissement intrinsèque de liquides simples aux parois (section 1). Dans un deuxième temps, nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées dans le but de mesurer le glissement interfacial, en mettant l'accent sur leurs avantages et leurs limites potentielles

(section 2). Nous proposerons alors une lecture critique des résultats expérimentaux obtenus (section 3), en nous appuyant d'une part sur les connaissances théoriques actuelles présentées au début du chapitre, et d'autre part sur les spécificités des techniques expérimentales mises en œuvre.

Le lecteur souhaitant trouver des informations complémentaires et des bibliographies exhaustives pourra se référer aux articles de revue parus sur le sujet [132, 119, 72, 88], sur lesquels nous nous sommes appuyés pour réaliser cette synthèse.

Définitions

Nous introduisons tout d'abord la terminologie qui sera utilisée dans la suite de cette thèse.

Surface de référence

On appelle *surface de référence* la surface fictive sur laquelle s'applique la condition limite hydrodynamique dans d'hydrodynamique macroscopique.

Surface hydrodynamique

On appelle *surface hydrodynamique* la surface fictive sur laquelle le profil de vitesse extrapolé linéairement depuis sa valeur sur la surface de référence s'annule. C'est la surface sur laquelle s'applique une condition limite de non glissement du point de vue de l'écoulement à grande distance.

Longueur de glissement

La *longueur de glissement* est la distance entre le plan de référence et le plan hydrodynamique ; on la note b .

Glissement intrinsèque

On appelle *glissement intrinsèque* la condition limite hydrodynamique associée à un couple liquide/solide sur une surface solide aussi lisse que possible, sous des conditions d'environnement spécifiées (température, pression, composition de l'atmosphère), et en excluant toute structure macro- ou mésoscopique hétérogène à l'interface (rugosité, bulles, poches de gaz piégées...).

Glissement effectif

On appelle *glissement effectif* le glissement effectivement obtenu en champ lointain sur une interface liquide-solide complexe, c'est à dire présentant des structures macro- ou mésoscopiques hétérogènes (rugosité, bulles, poches de gaz piégées, nature chimique...). Le terme *champ lointain* fait référence à des distances suffisamment éloignées par rapport à l'interface pour que l'effet des hétérogénéités sur le champ de vitesse soit complètement moyenné.

Glissement apparent

On appelle *glissement apparent* tout ce qu'on attribue à du glissement, mais qui résulte en fait d'autres effets non pris en compte dans l'analyse des données expérimentales (erreur sur la position du plan de référence, poussières, effets élasto-hydrodynamiques, effets électrocinétiques...).

1 Cadre théorique

Il a été suggéré très tôt [49] que l'importance des frottements à l'interface – et donc la c.l.h. – dépend des interactions liquide-solide, reflétées par les propriétés de mouillage du liquide sur le solide.

Il a également été compris très tôt que la rugosité de la surface solide joue un rôle très important pour la condition limite hydrodynamique à l'interface liquide-solide. D'une part, sur une surface « mathématique », idéalement lisse, la réflexion spéculaire des molécules de liquide conduirait à une condition limite de glissement parfait. D'autre part, Richardson [109] a montré que la présence de rugosités microscopiques suffit à rendre pertinente la condition limite de non-glissement pour un écoulement macroscopique si le liquide imprègne la rugosité, même si localement la surface solide est parfaitement glissante¹. La question qui se pose alors est jusqu'à quel point une surface physique, présentant au moins une rugosité atomique, peut être décrite comme une surface lisse.

Un ensemble de travaux théoriques et numériques (simulations de dynamique moléculaire) s'est attaché à déterminer la condition limite locale résultant directement des propriétés de frottement à l'échelle moléculaire entre un liquide simple (newtonien) et une paroi solide. Ces travaux ont fait émerger un cadre consensuel pour la description du glissement intrinsèque de liquides simples (newtoniens) sur une paroi solide atomiquement lisse ou présentant une rugosité nanométrique. Cette approche moléculaire du glissement a notamment permis d'élucider le rôle de l'interaction liquide-solide ainsi que celui des dimensions moléculaires du solide et du liquide. Les limites de la description de la condition limite en terme de glissement partiel (condition de linéarité de la condition limite) ont également été précisées.

1.1 Approche moléculaire

Nous allons maintenant illustrer, à l'aide de quelques travaux représentatifs, le cadre théorique qui a émergé récemment pour la description du glissement *intrinsèque* de liquides simples (newtoniens) sur une paroi solide.

1.1.1 Rôle de l'interaction liquide-solide

Il est assez naturel de penser que l'importance des frottements à l'interface dépend de l'importance des interactions moléculaires entre le liquide et le solide, qu'il est possible de caractériser au travers des propriétés de mouillage du liquide sur le solide.

¹Richardson résout pour cela l'équation hydrodynamique de Stokes pour un écoulement bidimensionnel soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé et évoluant au voisinage d'une paroi présentant un motif périodique de rugosité. La dimension caractéristique de la rugosité, ϵ , est choisie très inférieure à l'échelle typique L de l'écoulement volumique. En admettant que la paroi est partout mouillée par le fluide, Richardson montre alors qu'en présence de rugosité, la longueur de glissement $b = v_g/\dot{\gamma}$ reste toujours de l'ordre de ϵ , et ce quelque soit la nature locale de la condition limite hydrodynamique considérée (non-glissement ou glissement parfait). Du fait de la rugosité, le vecteur vitesse n'est pas invariant par translation, il y a un échange de quantité de mouvement dans la direction transversale à l'interface.

Dès 1952, Tolstoi [123] essaye de quantifier l'importance de l'énergie interfaciale sur le glissement intrinsèque (cette étude a été reprise plus tard par Blake [8]). En utilisant des concepts de thermodynamique macroscopique à l'échelle moléculaire, Tolstoi considère la relation entre les énergies de surface et les mobilités moléculaires près d'une surface solide en calculant le travail que doit fournir une molécule pour créer le volume nécessaire à son déplacement, et comment ce travail est modifié près d'une surface. Le coefficient de diffusion d'une molécule est le produit de la taille moléculaire par une vitesse typique. Cette vitesse est donnée par $v = \sigma/\tau$, où τ est l'échelle de temps typique nécessaire pour passer d'une position moléculaire à une autre. Ce temps est relié à l'énergie nécessaire pour former un vide de taille σ , de l'ordre de l'énergie de surface $\gamma\sigma^2$, où γ est la tension de surface du liquide. Près d'un solide, cette énergie met en jeu les énergies de surface du liquide et du solide, d'où une éventuelle différence de mobilité près d'une paroi. Dans les situations de mouillage total, le modèle de Tolstoi prédit l'absence de glissement, la condition limite s'appliquant à environ 1 taille moléculaire à l'intérieur du liquide. Dans les situations de mouillage partiel en revanche, la mobilité des molécules augmente. On peut en déduire une expression pour la longueur de glissement :

$$b = \sigma \exp\left(\frac{\alpha\sigma^2\gamma(1 - \cos\theta_c)}{k_B T}\right) - 1, \quad (\text{I.1})$$

où α est un paramètre sans dimension de l'ordre de 1 et θ_c est l'angle de contact à l'équilibre. Dans le cadre de ce modèle, la longueur de glissement augmente donc avec l'angle de contact, et peut largement dépasser la taille moléculaire.

Cette première description très qualitative a ensuite été complétée par un certain nombre de travaux théoriques et numériques plus quantitatifs. Nous citerons en particulier une approche combinée théorique et numérique développée par Bocquet et Barrat [9, 2, 3], dans laquelle une expression de Green-Kubo de la longueur de glissement est dérivée à partir de l'analyse des fluctuations autour de l'équilibre. D'après la théorie de la réponse linéaire d'Onsager, la dynamique des petites fluctuations autour d'un état d'équilibre peut en effet être décrite par les équations de Navier-Stokes et des conditions aux limites associées. La longueur de glissement b ainsi dérivée est

$$b \sim \frac{\sigma}{S_1(q_{//})c_{\text{FS}}^2\rho_c} \quad (\text{I.2})$$

où les paramètres de contrôle du glissement intrinsèque sont :

- la densité du fluide au contact ρ_c ,
- l'énergie d'interaction solide-liquide c_{FS} ,
- la structuration du liquide parallèlement à la paroi induite par le potentiel du solide donnée par le facteur de structure $S_1(q_{//})$,
- la taille σ des molécules du liquide.

En fait, l'énergie d'interaction solide-liquide (directement liée aux propriétés de mouillage du liquide sur le solide) intervient deux fois dans le contrôle du glissement : directement, mais aussi indirectement à travers la densité du fluide au contact (à pression donnée, la densité du fluide au contact diminue avec l'énergie d'interaction solide-liquide). Les deux effets vont dans le même sens : le glissement augmente lorsque l'interaction solide-liquide diminue, *i.e.* l'angle de contact du liquide sur le solide augmente. Notons qu'il est également prévu une influence de la pression sur la condition limite, par l'intermédiaire

de la densité du fluide au contact. Par contre, le glissement moléculaire ne dépend pas du tout de la viscosité du liquide.

Par ailleurs, cette analyse de type Green-Kubo relie la longueur de glissement à des quantités pouvant être calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre, ce qui permet ainsi d'obtenir une estimation quantitative de la longueur de glissement. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats de simulations de dynamique moléculaire hors-équilibre d'un liquide de Lennard-Jones. Cela signifie en particulier qu'une même longueur de glissement peut être utilisée pour un taux de cisaillement strictement nul (équilibre) et pour un taux de cisaillement typique des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre ($\dot{\gamma} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$), ce qui suggère que la longueur de glissement ne dépend pas du taux de cisaillement pour les valeurs intermédiaires. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la section 1.1.4.

Il est montré que la condition limite s'applique à environ une taille moléculaire à l'intérieur du liquide, indépendamment de la présence de glissement. Dans les situations mouillantes, une rugosité de la paroi de l'ordre de quelques pourcents de la taille moléculaire suffit à empêcher le glissement du liquide. Dans les situations non-mouillantes en revanche, le liquide glisse sur la paroi. La longueur de glissement augmente avec l'angle de contact, mais diminue avec la pression. Les longueurs de glissement mesurées peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres.

1.1.2 Rôle des dimensions moléculaires

Les travaux présentés dans le paragraphe précédent montrent l'importance des propriétés de mouillage du liquide sur le solide. Néanmoins des systèmes modèles très simples ont été utilisés pour ces études dont le but était de mettre en évidence des comportements génériques. Nous allons maintenant présenter quelques travaux considérant des effets plus fins liés au détails moléculaires du liquide et du solide.

En 1990, Thompson et Robbins [120] ont montré à l'aide de simulations de dynamique moléculaire que le glissement était lié à la structuration du liquide parallèlement à la paroi, induite par le potentiel périodique du solide. Celui-ci est donc en particulier influencé par la commensurabilité des densités du liquide et du solide. Cet effet, compréhensible dans le cadre de l'analyse théorique de Barrat et Bocquet [2], a été mis en évidence par une étude de Galea et Attard [45]. Toutefois les modifications du glissement détectées sont très faibles, et n'apparaissent que pour des valeurs extrêmes des paramètres, pas forcément représentatives de situations expérimentales réalistes.

Le cas où la paroi présente en plus de la rugosité atomique une rugosité supplémentaire sous forme de modulation sinusoïdale de la position des atomes a été étudié numériquement par Jabbazadeh *et al.* [63] et Priezjev *et al.* [103]. Pour une rugosité supplémentaire dont les tailles caractéristiques (amplitude et période) sont de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, c'est à dire de taille nanométrique, il est montré que la taille relative des molécules du fluide par rapport à la rugosité des parois conditionne la présence de glissement. Priezjev *et al.* [103] ont de plus étendu à ce type de géométrie l'analyse théorique de type Green-Kubo initialement développée par Bocquet et Barrat pour une paroi atomiquement lisse. Ils trouvent un excellent accord entre les prédictions de cette analyse et les résultats de leurs simulations de dynamique moléculaire hors équilibre. Ceci souligne la robustesse de l'analyse théorique de type

Green-Kubo.

Les structures moléculaires du liquide et de la paroi influencent ainsi les propriétés de frottement à l'interface, et donc le glissement intrinsèque. Néanmoins, ces effets sont faibles et ne modifient pas les grands traits de la description théorique du glissement. En particulier, ni le rôle crucial des propriétés de mouillage, ni l'amplitude nanométrique des longueurs de glissement ne sont remis en cause.

1.1.3 Influence des gaz dissous

Plus récemment, Dammer *et al.* [31] ont étudié par des simulations de dynamique moléculaire l'influence des gaz dissous sur le glissement d'un liquide sur une paroi atomiquement lisse. Ils montrent que l'effet de la présence de gaz dissous sur la condition limite hydrodynamique dépend des propriétés de mouillage :

- dans le cas où le liquide mouille le solide, la présence de gaz dissous dans le système n'a pas d'effet sur la c.l.h. à la paroi, qui reste une condition limite de non glissement en présence et en absence de gaz dissous ;
- dans le cas non mouillant, par contre, la présence de gaz dissous peut permettre de doubler la longueur de glissement par rapport à la longueur de glissement intrinsèque obtenue en l'absence de gaz dissous. Les auteurs relient cette augmentation de la longueur de glissement à une modification du profil de densité du liquide, affecté par la formation d'une monocouche de gaz à la paroi dans le cas non mouillant : le glissement augmente lorsque la densité du liquide à la paroi diminue.

La présence de gaz dissous dans le système peut augmenter le glissement, mais ne change pas l'ordre de grandeur des longueurs de glissement mesurées : elles restent de l'ordre de quelques dizaines de tailles moléculaires au maximum.

1.1.4 Linéarité de la condition limite

La condition limite de glissement partiel (1) définit une relation de proportionnalité entre le taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma} = \partial_z v_t$ et la vitesse de glissement : $v_g = b\dot{\gamma}$, où b est la longueur de glissement.

L'hypothèse de réponse linéaire qui sous-tend cette relation est cependant susceptible de perdre sa validité pour les trop fortes sollicitations (taux de cisaillements trop importants). Le cas échéant, la longueur de glissement dépendra elle-même du taux de cisaillement, et on parlera de condition limite non-linéaire. D'un point de vue pratique, il est donc important de déterminer la valeur du taux de cisaillement critique, au delà duquel la condition limite cesse d'être linéaire.

Dans la plupart des études numériques du glissement, il a été vérifié que la condition limite était bien linéaire. Pourtant, du fait des forts confinements utilisés et de la faible durée des simulations moléculaires, la condition limite est sondée pour des taux de cisaillement très importants ($\dot{\gamma} > 10^8 \text{ s}^{-1}$) en comparaison de ceux accessibles expérimentalement ($\dot{\gamma} < 10^6 \text{ s}^{-1}$). On s'attend donc à ce que le régime linéaire soit valide dans toute la gamme de taux de cisaillements accessibles aux mesures expérimentales.

Pour aller au delà de cette argumentation, Thompson et Troian [121] ont spécifiquement étudié, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, les écarts à la linéarité de la condition limite. Ils ont ainsi montré qu'il pouvait exister, pour un fluide newtonien, une relation non-linéaire entre le taux de cisaillement au niveau de la paroi solide et la longueur de glissement. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ élevés, la longueur de glissement augmente avec le cisaillement et diverge même au-delà d'une valeur critique $\dot{\gamma}_c$. Il est également possible d'identifier une condition limite universelle : la figure I.1 représente l'évolution de b/b^0 en fonction de $\log(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)$, où b est la longueur de glissement et b^0 est sa valeur limite pour les faibles taux de cisaillement. Thompson et Troian proposent la loi d'évolution suivante : $b = b^0 \cdot \left(1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{-\frac{1}{2}}$.

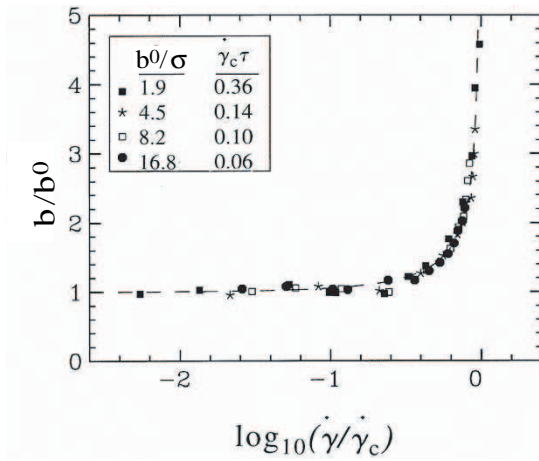


FIG. I.1 : Évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement (les grandeurs sont adimensionnées) pour un liquide monoatomique (d'après [121]).

Le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ dépend des différents paramètres d'interaction entre le liquide et le solide ; néanmoins, dans toutes les situations considérées, celui-ci reste de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation des molécules de liquide, ce qui correspond pour des liquides simples à $\dot{\gamma}_c \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$; cette valeur est très largement supérieure aux taux de cisaillement rencontrés dans les expériences, qui ne dépassent jamais 10^6 s^{-1} . En conséquence, lors de la caractérisation expérimentale du glissement intrinsèque, seul le régime linéaire devrait être mis en évidence.

1.2 Glissement sur couche de gaz

En parallèle à cette approche combinée théorique et numérique visant à caractériser le glissement à l'échelle moléculaire, une approche théorique simplifiée a été proposée pour décrire le glissement à l'interface liquide-solide. Un certain nombre d'études [131, 32, 126] ont en effet développé un modèle de glissement sur une couche de gaz, d'épaisseur uniforme δ , intercalée entre le liquide et la paroi solide, comme représenté sur la figure I.2.

Le cas où l'épaisseur du film de gaz est très petite devant la taille caractéristique du libre parcours moyen dans le gaz, mais reste supérieure à la taille moléculaire, a été étudié par de Gennes [32]. En se plaçant dans le régime de Knudsen pour le gaz, il obtient une longueur de glissement pouvant se mettre sous la forme :

$$b \simeq \frac{\eta l}{\rho v_{th}}$$

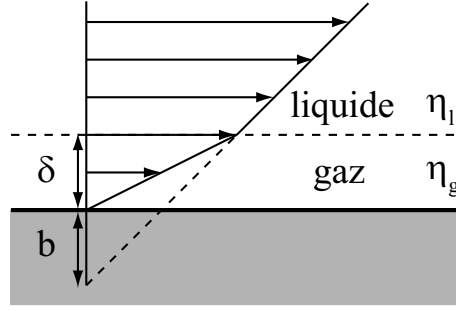


FIG. I.2 : Longueur de glissement b pour l'écoulement d'un liquide de viscosité η_l sur une couche de gaz de viscosité η_g et d'épaisseur δ .

où ρ est la densité du gaz, η_l la viscosité du liquide et $v_{th} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ la vitesse thermique du gaz de masse moléculaire m . Ainsi pour des valeurs typiques, $\rho=1$ g/L, $v_{th}=300$ m/s et $\eta = 10^{-3}$ Pa · s, la longueur de glissement correspondante vaut $b = 7$ μm. Notons que dans cette limite, la longueur de glissement devient indépendante de l'épaisseur de la couche de gaz.

Si le film de gaz est suffisamment épais pour se comporter comme un continuum (épaisseur grande devant le libre parcours moyen des molécules de gaz), et dans l'hypothèse où une condition limite de non glissement s'applique aux interfaces liquide-gaz et gaz-solide, la présence de cette couche de gaz conduit à l'observation d'une longueur de glissement

$$b = \delta \left(\frac{\eta_l}{\eta_g} - 1 \right), \quad (\text{I.3})$$

où η_l est la viscosité du liquide et η_g la viscosité du gaz. Dans ce cas, la longueur de glissement est proportionnelle à l'épaisseur δ de la couche de gaz, et elle dépend fortement du rapport entre les viscosités du gaz et du liquide.

Les situations intermédiaires entre ces deux cas limites ont été étudiées par Tretheway et Meinhard dans [126].

Ce modèle suppose l'existence d'une couche de gaz ou de liquide à viscosité réduite intercalée entre le liquide et la paroi. Si cette couche de gaz est composée de gaz dissous dans le liquide accumulés à l'interface liquide-solide, sa viscosité est indépendante de viscosité du liquide et la longueur de glissement prédite par l'équation (I.3) augmente avec la viscosité du liquide.

Qualitativement, l'apparition de cette couche de gaz serait favorisée par l'hydrophobicité de la surface et la présence de gaz dissous dans le système, et inhibée par l'application d'une pression hydrostatique [36]. Toutefois, en l'absence d'une description plus quantitative des propriétés de cette couche de gaz (nature, conditions d'apparition, épaisseur, densité, viscosité...), ce modèle de glissement reste très phénoménologique.

1.3 Bilan

Il est possible de définir par une approche moléculaire un glissement *intrinsèque*, directement relié aux interactions moléculaires entre le liquide et le solide. Les études théoriques et numériques du glissement intrinsèque ont permis de faire émerger un cadre consensuel bien défini. Dans la situation expérimentale idéale d'un liquide pur newtonien en présence d'une paroi atomiquement lisse et parfaitement homogène, le glissement intrinsèque est contrôlé par :

- la densité du fluide au contact (elle dépend à la fois des propriétés de mouillage et de la pression hydrostatique),
- l'énergie d'interaction solide-liquide (directement liée aux propriétés de mouillage),
- la structuration du liquide parallèlement à la paroi induite par le potentiel du solide (elle dépend de la taille relative des molécules du liquide par rapport à la structure de la paroi),
- la taille des molécules du liquide (la longueur de glissement est proportionnelle à la taille des molécules),

et il ne dépend pas de la viscosité du liquide. En pratique, le glissement intrinsèque est principalement contrôlé par les propriétés de mouillage du liquide sur le solide. Sur des surfaces mouillantes, la rugosité atomique des surfaces suffit à empêcher le glissement du liquide. Sur des surfaces non-mouillantes en revanche, un glissement peut apparaître.

Bien que la relative simplicité des modèles moléculaires utilisés limite *a priori* la possibilité de comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux, on ne s'attend pas à ce que les conclusions qualitatives et les ordres de grandeur mis en évidence soient remis en cause par l'utilisation de modèles plus raffinés.

Une autre approche théorique, plus phénoménologique, propose un mécanisme de glissement sur une couche de gaz dissous intercalée entre le liquide et la paroi solide, d'épaisseur inférieure à la résolution de la mesure. La longueur de glissement due à la présence de cette couche de gaz est alors proportionnelle à la viscosité de liquide.

2 Méthodes expérimentales

Dans cette section, nous allons exposer de manière aussi représentative que possible de l'ensemble des travaux expérimentaux consacrés à la caractérisation du glissement *intrinsèque*. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'en réalité, les mesures expérimentales ne permettent d'accéder qu'à une condition limite *effective*, moyennée sur une zone de mesure. La taille de cette zone de mesure varie, selon les dispositifs, de quelques μm^2 à quelques mm^2 , mais reste toujours très supérieure à l'échelle moléculaire. Si la surface présente des hétérogénéités de condition limite locale à une échelle intermédiaire, dues par exemple à une rugosité à une échelle autre que l'échelle moléculaire, ces hétérogénéités sont inévitablement moyennées à l'échelle de la zone de mesure². On note que, si la surface sondée est parfaitement homogène sur la zone de mesure (cette situation est d'autant plus difficile à réaliser que la zone de mesure est étendue), alors le glissement

²Un certain nombre d'études théoriques ont considéré l'influence de cet effet de moyenne sur la condition limite effective. Ces travaux ont permis de dégager le rôle important de la rugosité, qui peut nuire au glissement (voir les travaux de Richardson [109], mentionnés dans l'introduction de cette section), ou au contraire l'exacerber lorsqu'elle favorise la présence de poches de gaz à l'interface (nous reviendrons en détail sur ce point dans la deuxième partie de cette thèse).

effectif s'identifie avec le glissement intrinsèque.

Les différentes techniques utilisées pour mesurer la c.l.h. peuvent être classées en deux grandes catégories : nous présenterons tout d'abord les méthodes de vélocimétrie (sous-section 2.1), qui semblent les plus naturelles pour l'étude de la condition limite. Nous présenterons ensuite d'autres méthodes plus indirectes, fondées sur la dissipation visqueuse liée au frottement solide-liquide (sous-section 2.2). Nous verrons en effet que celles-ci pourront permettre d'obtenir des résolutions plus adaptées à la caractérisation du glissement intrinsèque. Afin de bien comprendre l'origine des difficultés expérimentales, nous essaierons de mettre en évidence les avantages et les faiblesses des différentes techniques utilisées.

Nous proposerons ensuite dans la section 3 une lecture critique de l'ensemble de ces résultats en nous appuyant d'une part sur les connaissances théoriques actuelles – présentées dans la section précédente –, et d'autre part sur les spécificités des techniques expérimentales que nous allons détailler dans cette section. Nous montrerons qu'il apparaît aujourd'hui que la longueur de glissement sur des surfaces lisses ne dépasse guère la vingtaine de nanomètres pour des liquides simples.

Afin de ne pas alourdir cette présentation, nous avons essayé de mettre en évidence les résultats qualitatifs importants des études présentées. Les données quantitatives concernant les caractéristiques des systèmes utilisés et les résultats obtenus ont ainsi été reportées dans plusieurs tables, associées aux différentes techniques expérimentales.

2.1 Vélocimétrie

La manière la plus naturelle, et *a priori* la plus directe, d'accéder à la longueur de glissement consiste à déterminer la vitesse du liquide au voisinage de la paroi, soit par une mesure complète du profil de vitesse, soit par une mesure locale de la vitesse à la paroi (complétée par la connaissance du taux de cisaillement). Nous présentons dans cette partie les différentes méthodes employées ainsi que les résultats obtenus.

2.1.1 μ -PIV

La méthode de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV pour *Particle Image Velocimetry*) permet de déterminer le champ de vitesse dans un liquide grâce à l'observation de particules fluorescentes entraînées par l'écoulement. On remarque qu'au voisinage des parois, la vitesse des particules peut différer de celle du liquide, du fait des interactions hydrodynamiques entre les particules et les parois. Néanmoins les mesures de vitesse étant aussi effectuées loin des parois, cet effet —s'il est bien pris en compte— n'affecte pas la précision des mesures.

Tretheway et Meinhart [125] utilisent des billes de 300 nm de diamètre dans l'eau. Ces billes sont excitées par un faisceau laser (elles absorbent la lumière verte et réémettent de la lumière rouge) pendant une durée de 10 ns qui correspond à la durée d'une impulsion Laser combinée au temps de décroissance de la fluorescence. Une deuxième impulsion Laser est envoyée 150 μ s plus tard. Les deux images correspondant à ces excitations sont

capturées par une caméra CCD et permettent de remonter au profil de vitesse. La figure I.3 représente le système de mesures μ -PIV utilisé.

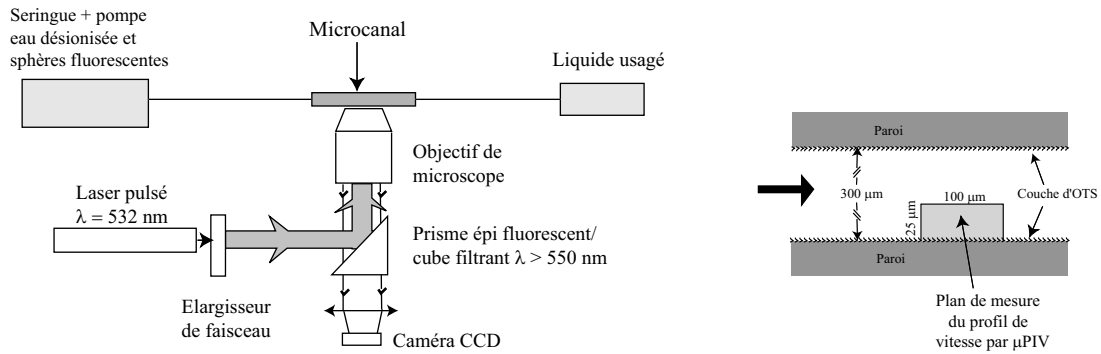


FIG. I.3 : A gauche : schéma de principe du système μ -PIV. A droite : schéma d'une coupe de microcanal étudié par Tretheway et Meinhart. Le profil de vitesse est déterminé par μ -PIV dans une nappe de liquide perpendiculaire à la paroi d'intérêt, représentée en gris clair.

Les mesures sont réalisées dans une nappe de liquide perpendiculaire à la paroi d'intérêt (voir figure I.3), de dimensions latérales $25 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $1,8 \mu\text{m}$, déterminée par la profondeur de champ de l'optique de détection. La résolution spatiale du dispositif est limitée par la taille des zones d'interrogations utilisées par le logiciel de PIV et par la profondeur de champ. Celle-ci est ainsi de $14,7 \mu\text{m}$ dans la direction de l'écoulement, $0,9 \mu\text{m}$ dans la direction perpendiculaire à la paroi et $1,8 \mu\text{m}$ dans la troisième direction. Le profil de vitesse est alors réalisé avec un pas de 450 nm . La position de la paroi est déterminée en repérant le plan de mesure de la vitesse au niveau duquel les marqueurs disparaissent, ce qui se traduit par l'échec de la méthode de PIV³. La position de la paroi est en conséquence déterminée avec une résolution de 450 nm , qui limite la résolution des mesures de longueur de glissement.

Pour des canaux hydrophiles (en verre), les mesures sont compatibles avec l'hypothèse de non-glissement. Pour des canaux hydrophobes en revanche, une vitesse de glissement apparente est mesurée. Cette vitesse est d'environ 10 % de la valeur de la vitesse de l'écoulement, ce qui correspond à une longueur de glissement de l'ordre du micromètre. La linéarité de la condition limite n'a pas été testée dans cette étude.

Le glissement apparent mesuré dans ces premières expériences est très grand devant les prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque. Dans le but de clarifier la situation expérimentale, P. Joseph et P. Tabeling [66] ont tenté de reproduire les mesures de Tretheway et Meinhart [125] à l'aide d'un dispositif amélioré. Ce dispositif permet d'atteindre une résolution de 100 nm sur la mesure de la longueur de glissement, bien meilleure que la résolution de 450 nm du dispositif de Tretheway et Meinhart.

Les mesures sont cette fois-ci effectuées avec des billes de 100 ou 200 nm de diamètre dans une nappe de liquide parallèle à la paroi d'intérêt (voir figure I.4). Les profils de

³Cette méthode suppose que les marqueurs occupent tout le volume de liquide, jusqu'au contact de la paroi : il a cependant été montré, dans le cadre d'une étude de vélocimétrie par corrélation de fluorescence réalisée par Lumma *et al.* [78], que cette hypothèse pouvait être mise en défaut. Cette étude sera présentée par la suite (page 27).

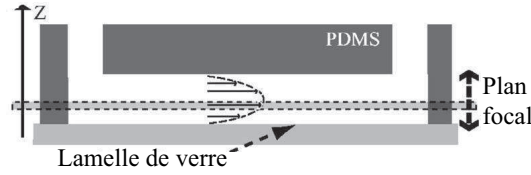


FIG. I.4 : Schéma d'une coupe de microcanal étudié par Joseph *et al.*. Les mesures de μ -PIV sont réalisées dans une nappe de liquide parallèle à la paroi d'intérêt, représentée en gris clair. Le profil de vitesse est réalisé en déplaçant cette nappe selon l'axe z à l'aide d'un piézoélectrique.

vitesse sont réalisés en déplaçant l'objectif à l'aide d'un piézoélectrique, ce qui permet de connaître la position verticale de la nappe avec une excellente précision relative (10 nm), et de déterminer le profil de vitesse avec un pas de mesure beaucoup plus fin (50 nm). La vitesse est déterminée avec une précision de 1%. La position de la paroi est fixée avec une précision de ± 30 nm, grâce au repérage de billes adsorbées (en très faible quantité) à la paroi. Finalement, l'ajustement parabolique du profil de vitesse loin des parois permet de déterminer la longueur de glissement avec une résolution de 100 nm, sans précédent pour la méthode employée.

Sur des surfaces de verre hydrophiles et des surfaces rendues hydrophobes par silanisation, aucun effet de glissement significatif au vu des incertitudes de mesures n'est observé.

Ainsi, dans le cadre de cette nouvelle étude bénéficiant d'une sensibilité notablement améliorée, aucune longueur de glissement supérieure à 100 nm n'a été observée, quelles que soient les propriétés de surface considérées. Ces mesures sont compatibles avec les prédictions numériques pour le glissement intrinsèque, et nettement inférieures à celles reportées par Tretheway et Meinhart.

Dans d'autres expériences effectuées à différents niveaux de pression hydrostatique [126], Tretheway et Meinhart montrent que l'augmentation de la pression détruit l'effet de glissement géant, ce qui indique le rôle important de bulles ou d'une phase gazeuse à l'interface liquide-solide.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Tretheway [125]	eau	verre	total	—	10^2 s^{-1}	non	—
	eau	verre+OTS	120°	0,2 nm	"	$900 \pm 450 \text{ nm}$	—
Joseph [66]	eau	verre	total	0,5 nm rms	10^2 s^{-1}	$50 \pm 100 \text{ nm}$	—
	eau	verre+OTS	95°	"	"	$-35 \pm 100 \text{ nm}$	—
	eau	verre+CDOS	95°	"	"	$57 \pm 100 \text{ nm}$	—

TAB. I.1 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode de PIV. Signification des abréviations : OTS : octadécyltrichlorosilane : CDOS : chlorodiméthylchlorosilane.

Conclusions sur la technique de PIV

La technique de PIV donne une mesure *directe* des vitesses de glissement. Cependant, sa résolution limitée ne lui permet pas de détecter des longueurs de glissement nanométriques.

Aucun glissement intrinsèque supérieur à 100 nm n'a été détecté par cette méthode. Les glissements importants reportés par Tretheway et Meinhart [125] ont été attribués à la présence de poches de gaz au niveau des parois [126, 127], et ne correspondent donc pas à une mesure du glissement intrinsèque.

2.1.2 Vélocimétrie Laser en Champ Proche

Pit, Hervet et Léger [98, 99, 100] ont développé une technique originale, dite de vélocimétrie Laser en champ proche (VLCP), fondée sur la réflexion totale et la récupération de fluorescence après photoblanchiment (FRAP pour *Fluorescence Recovery After Photobleaching*), qui permet de déterminer la vitesse d'un liquide au voisinage d'une paroi. Pour cela, un liquide est cisailé entre deux disques parallèles (voir figure I.5). Des sondes fluorescentes de taille comparable à celle des molécules du fluide étudié sont photoblanchies à l'intérieur d'un cylindre perpendiculaire aux faces du disque, par l'impulsion courte (20 ms) d'un faisceau Laser focalisé de forte intensité (phase d'écriture). Un second faisceau Laser arrive alors sur la surface en réflexion totale. L'onde

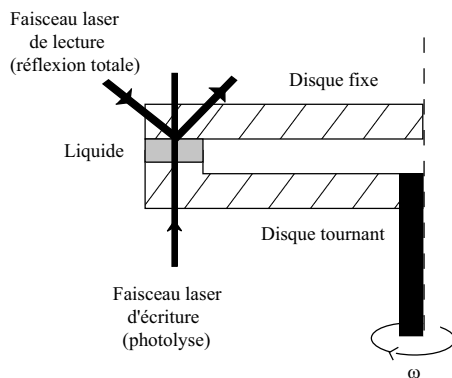


FIG. I.5 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour les expériences de VLCP.

évanescence associée sonde la fluorescence au voisinage de la surface sur une profondeur de pénétration d'environ 80 nm à l'intérieur du liquide (phase de lecture). L'intensité de ce faisceau est beaucoup plus faible que celle du faisceau de photoblanchiment, ce qui permet d'exciter la fluorescence sans produire de photoblanchiment additionnel. L'intensité de fluorescence croît au cours du temps à cause du transport par convection et par diffusion des sondes non photoblanchies dans la zone éclairée par l'onde évanescente. La cinétique de récupération de fluorescence après photoblanchiment reflète la vitesse du fluide au voisinage de la paroi.

Cette méthode a été utilisée pour étudier l'écoulement de l'hexadécane sur une surface de saphir très lisse (rugosité de 0,4 nm rms mesurée par réflectivité de rayons X). La surface a été traitée chimiquement afin de présenter différentes caractéristiques de mouillabilité. De plus, la réalisation de greffages incomplets permet de conférer une certaine rugosité à la surface. Les résultats obtenus montrent que le glissement dépend à la fois des propriétés de mouillage du liquide sur le solide et de la rugosité de la surface : ainsi une interaction non-mouillante favorise le glissement ; au contraire, la présence de

rugosité nuit au glissement, jusqu'à éventuellement le supprimer, même sur une surface hydrophobe. Les longueurs de glissements mises en évidence sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, et ne dépendent pas du taux de cisaillement. On note qu'un glissement est observé sur la surface de saphir nue, totalement mouillante pour l'hexadécane.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Pit [100]	hexadécane	saphir	total	0,4 nm rms	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$175 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+FDSi	65°	$> 0,4 \text{ nm rms}$	"	non	—
	"	saphir+OTS	40°	0,4 nm rms	"	$400 \pm 100 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTSi	—	$> 0,4 \text{ nm rms}$	"	$100 \pm 50 \text{ nm}$	L
Schmatko [114]	hexadécane	saphir	total	0,4 nm rms	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$115 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+SiH	20°	"	"	$200 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTS	40°	"	"	$350 \pm 50 \text{ nm}$	L
	squalane	saphir	total	"	"	$50 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTS	40°	"	"	$175 \pm 50 \text{ nm}$	L
Schmatko [115]	hexadécane	saphir+SiH+214Pbut.02	—	30 nm pp	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$150 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+SiH+214Pbut.055	—	"	"	$50 \pm 50 \text{ nm}$	—
	"	saphir+SiH+214Pbut.22	—	"	"	non	—
	"	saphir+SiH+800Pbut.02	—	50 nm pp	"	$50 \pm 50 \text{ nm}$	—

TAB. I.2 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode de VLCP. Signification des abréviations utilisées : FDS : perfluorodécane-trichlorosilane ; OTS : octadécyltrichlorosilane ; i : greffage incomplet ; SiH : chlorodiméthyltrisiloxane ; 214Pbut, suivi du taux de recouvrement : particules de 214-50-50-70 polybutadiène ; 800Pbut, suivi du taux de recouvrement : particules de 800-80-50-40 polybutadiène.

Dans une étude plus récente, Schmatko *et al.* [114] étudient le rôle des propriétés de mouillage et de la forme des molécules du liquide sur le glissement. La résolution annoncée sur les mesures de longueurs de glissement est de 50 nm. Les deux liquides utilisés sont le squalane et l'hexadécane. Les tensions de surface de ces liquides étant très similaires, ceux-ci présentent donc les mêmes propriétés de mouillage sur des surfaces identiques. Ainsi la principale différence entre ces deux liquides provient de la forme des molécules : tandis que la molécule d'hexadécane est linéaire et peut être assimilée à un « cigare » allongé, la molécule de squalane est ramifiée et de forme plutôt sphérique. Les propriétés de glissement sont caractérisées sur la même surface de saphir, traitée chimiquement afin d'obtenir différentes propriétés de mouillage.

Pour les deux liquides considérés, la longueur de glissement augmente sur les surfaces de moins en moins mouillantes (et de rugosités identiques). Par ailleurs, le squalane glisse systématiquement moins que l'hexadécane sur les mêmes surfaces (un glissement est observé pour l'hexadécane sur le saphir nu, donc pour une interaction mouillante). Il est suggéré que la forme des molécules, en affectant leur organisation près des parois, facilite ou au contraire empêche le glissement. Cette hypothèse est supportée par des simulations de dynamique moléculaires comparant la structure d'alcane linéaires ou ramifiés confinés [46, 53]. Ces nouveaux résultats montrent que le glissement ne dépend pas uniquement des propriétés de mouillage et de rugosité de surface, mais qu'il peut aussi être affecté par la forme et la taille des molécules de liquide.

Enfin le rôle de la rugosité a été exploré [115]. Pour cela, des nanoparticules de polymères branchés sont greffées sur des surfaces hydrophobes. Les particules greffées ont une hauteur de l'ordre de 30 nm, et différents taux de couverture sont étudiés. Un taux

de couverture de 5 % suffit à diminuer la longueur de glissement d'un tiers, et dès 22 % la condition de non-glissement est retrouvée. Il est d'autre part montré, en utilisant des particules de différentes tailles, que le glissement diminue avec la hauteur des rugosités.

Conclusions sur la méthode de VLCP

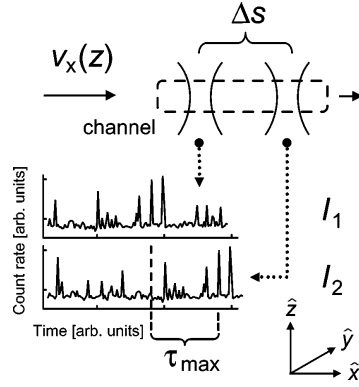
Cette technique présente l'avantage de donner accès à la vitesse du liquide au niveau de la paroi sans qu'il soit nécessaire d'en déterminer la position (cette étape limitant en général la résolution des méthodes de vélocimétrie). Néanmoins la mesure de la vitesse de glissement n'est pas directe, puisqu'il faut analyser le retour de fluorescence par convection et diffusion des marqueurs. Cette analyse est rendue délicate pour les liquides simples étudiés car la diffusion des marqueurs est dans ce cas importante : l'évolution de la fluorescence dans le volume d'étude est alors affectée par la dynamique du liquide sur une échelle plus grande que celle associée à l'onde évanescence, pouvant aller jusqu'au micromètre. La résolution annoncée sur la détermination de la longueur de glissement par cette technique est de 50 nm. Toutefois, d'après la thèse de T. Schmatko [113], il semble que la résolution réelle soit plutôt de l'ordre de 100 nm.

Les conclusions des études de VLCP sur les rôles respectifs des propriétés de mouillage et de la rugosité sont en accord qualitatif avec les prédictions théoriques. On note toutefois deux points de désaccord du point de vue quantitatif : d'une part les ordres de grandeurs mis en évidence sont supérieurs aux attentes théoriques pour le glissement moléculaire ; d'autre part un glissement est observé dans une situation mouillante, pour l'hexadécane sur une surface de saphir lisse. Les auteurs de ces études, ayant observé une influence de la géométrie des molécules sur le glissement, suggèrent qu'une explication à ce désaccord pourrait résider dans la forme allongée de l'hexadécane et son organisation à la paroi. La vérification de ce point nécessiterait l'utilisation de modèles plus réalistes de liquides dans les simulations, qui permettraient de comparer de manière plus quantitative les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux. Par ailleurs, pour éliminer toute possibilité d'un artefact de mesure, il serait judicieux d'essayer de reproduire les résultats obtenus par la méthode de VLCP par des méthodes complémentaires (et plus résolventes).

2.1.3 Corrélacion de fluorescence

Lumma *et al.* [78] ont réalisé des mesures de vitesse dans des micro-canaux par une méthode de corrélation de fluorescence. La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*) est un outil fondé sur la mesure des fluctuations d'intensité de la fluorescence émise dans un volume réduit (généralement obtenu par la focalisation d'un faisceau Laser) par des marqueurs fluorescents présents en faible concentration dans le milieu. Si ces marqueurs sont entraînés par un liquide en mouvement, il est ainsi possible d'accéder à la vitesse locale du liquide (en supposant que celle-ci s'identifie à la vitesse des marqueurs). Selon les auteurs, l'utilisation de la FCS pour mesurer des vitesses présente cependant un certain nombre d'inconvénients : le signal de convection est couplé à la diffusion des marqueurs, la direction de l'écoulement n'est pas connue, et il n'est pas possible de réaliser les mesures très près de surfaces car le volume confocal est alors mal caractérisé. Afin de s'affranchir de ces limitations, un dispositif utilisant deux spots Laser distincts est utilisé (le principe de la mesure est détaillé sur la figure I.6). Le signal de convection peut ainsi être découplé de la diffusion

FIG. I.6 : Principe de la vélocimétrie par corrélation de fluorescence. Deux spots Laser sont séparés d'une distance Δs ; la corrélation temporelle des signaux provenant de chaque spot fournit le temps mis par les marqueurs pour passer d'un spot à l'autre, ce qui permet de déterminer leur vitesse (d'après [78]).



des marqueurs, seule la composante de la vitesse dans une direction connue est mesurée, et la distance entre les deux spots reste inchangée au voisinage d'une paroi.

Grâce à ce dispositif, la condition limite est testée pour des solutions aqueuses de NaCl sur des parois de verre (de rugosité 3 nm rms) et de mica (atomiquement lisses). Des longueurs de glissement *apparentes* de l'ordre d'une fraction de micromètre sont observées, qui varient avec la taille des marqueurs utilisés et la concentration en sel.

Il est cependant montré que ces mesures ne correspondent pas à un glissement réel, mais trouvent leur origine dans un biais de la méthode utilisée pour la localisation des parois. Celle-ci est en effet fondée sur l'étude du profil d'intensité moyenne, et suppose que les marqueurs occupent tout le volume du canal. Il existe cependant une zone d'exclusion au niveau des parois due à la répulsion électrostatique. En tenant compte de cet effet dans l'interprétation des données, les mesures sont finalement compatibles avec une condition de *non-glissement* du liquide à la paroi.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence un artefact possible des mesures de vélocimétrie utilisant des billes comme marqueurs, lié à la répulsion électrostatique des billes par les parois. Cet effet permet cependant de contrôler et d'accélérer le transport de nano-particules dans les micro-canaux, simplement en jouant sur la concentration en électrolyte.

2.2 Mesures de dissipation

Les mesures de vélocimétrie semblent au premier abord les mieux adaptées à la mesure du glissement puisque la vitesse du liquide et le taux de cisaillement sont mesurés directement au voisinage de la paroi. Néanmoins ces méthodes souffrent d'une résolution limitée (au mieux 50 nm), *a priori* insuffisante pour la caractérisation du glissement intrinsèque.

Une autre catégorie de méthodes reposent sur la dissipation liée aux frottements à l'interface liquide/solide.

2.2.1 Perte de charge

Il est possible de caractériser la condition limite hydrodynamique en étudiant la relation entre le débit et la pression dans un canal de petite taille. En effet, en présence de glissement à la paroi le débit mesuré pour une différence de pression donnée est plus important. Le facteur d'amplification dépend de la géométrie du canal, mais il met en

jeu le rapport de la longueur de glissement et de la taille caractéristique du canal. La sensibilité des mesures est donc limitée en particulier par la taille des canaux.

La méthode de perte de charge est historiquement la première à avoir été utilisée pour l'étude du glissement hydrodynamique de liquides simples. Néanmoins celle-ci souffre de plusieurs faiblesses qui limitent sa pertinence pour l'étude du glissement intrinsèque. Tout d'abord les propriétés de glissement sont moyennées sur une zone très grande, pouvant atteindre plusieurs mm^2 . Or il est très difficile de réaliser des traitements de surface homogènes à l'intérieur des canaux, ainsi que de caractériser les surfaces obtenues *in situ*. Enfin les incertitudes liées à la détermination des dimensions du canal limitent la résolution des mesures.

Les caractéristiques des systèmes étudiés ainsi que les résultats quantitatifs obtenus par les différents groupes sont détaillés dans la table I.3.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Canal	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Schnell [116]	eau	verre+DDS	—	—	0,25 – 0,8 mm	$10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$	2 – 8 μm	L
Churaev [21]	eau	quartz+TMS	$70 - 90^\circ$	—	0,3 – 7,2 μm	$\sim 1 \text{ s}^{-1}$	$30 \pm 10 \text{ nm}$	—
	mercure	quartz	$\sim 115 - 130^\circ$	—	”	$10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$70 \pm 40 \text{ nm}$	—
	CCl_4	quartz+TMS	total	—	”	$\sim 1 \text{ s}^{-1}$	non	—
	Benzène	quartz	total	—	”	—	non	—
Cheng [17]	eau	verre+résine	—	0,5 nm	40 – 200 nm	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	hexane	”	—	”	”	”	$\sim 9 \text{ nm}$	L
	décane	”	—	”	”	”	$\sim 14 \text{ nm}$	L
	hexadécane	”	—	”	”	”	25 – 30 nm	L
Choi [20]	eau	silicium	$\approx 0^\circ$	1,1 nm rms	1 – 2 μm	$10^3 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	< 10 nm	—
	eau	silicium+OTS	$\gtrsim 90^\circ$	0,3 nm rms	”	”	5 – 30 nm	NL ?

TAB. I.3 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par des méthodes de perte de charge. Signification des abréviations : DDS : diméthylchlorosilane ; TMS : triméthylchlorosilane ; OTS : octadécyltrichlorosilane.

Dès 1956, Schnell [116] observe le glissement de l'eau sur des surfaces hydrophobes, par des expériences de perte de charge dans des capillaires de verre millimétriques. Une augmentation du débit est observée lorsque les capillaires sont rendus hydrophobes par silanisation, ce qui correspond à une longueur de glissement de plusieurs micromètres (Schnell suppose que l'hypothèse de non-glissement est vérifiée sur le verre nu). Lorsque l'écoulement devient turbulent, l'écart de débit entre le cas mouillant et le cas non-mouillant disparaît.

Cette étude préliminaire a depuis été complétée par un certain nombre de travaux qui ont mis en évidence le rôle des propriétés de mouillage et de la taille des molécules de liquide.

En 1984, Churaev *et al.* [21] ont caractérisé le glissement du mercure dans des capillaires de quartz et de l'eau dans des capillaires de quartz silanisés. Les rayons des capillaires utilisés (de 0,3 à 8 μm) sont déterminés avec une précision de 0,5 % par des mesures de perte de charge et de pression capillaire pour des liquides mouillant totalement les parois (benzène et CCl_4) ; l'accord des résultats pour les deux méthodes indique l'absence de glissement pour ces liquides. Les angles de contact de l'eau sur les surfaces silanisées sont assez dispersés, ce qui est attribué à une couverture non-homogène (la

notion de glissement effectif prend dans ce cas tout son sens). Dans les deux situations non-mouillantes, un glissement à la paroi est mis en évidence, avec des longueurs de glissement effectives de quelques dizaines de nanomètres.

Plus récemment, Cheng et Giordano [17] ont étudié le glissement de différents liquides dans des canaux lithographiés. Tandis que les mesures confirment l'absence de glissement pour l'eau, des longueurs de glissement de quelques dizaines de nanomètres sont mesurées pour les alcanes testés. En particulier une augmentation de la longueur de glissement avec la taille des molécules de liquide est observée.

Enfin Choi *et al.* [20] ont mesuré le glissement effectif de l'eau dans des canaux hydrophiles et hydrophobes de 1 et 2 μm de hauteur. L'incertitude liée à la détermination de la hauteur des canaux rend l'interprétation des résultats délicate. Néanmoins un comportement différent est observé dans le cas hydrophile et dans le cas hydrophobe. La présence de glissement sur les surfaces hydrophiles est incertaine. Sur les surfaces hydrophobes, une longueur de glissement maximale d'environ 30 nm est obtenue pour un taux de cisaillement de 10^5 s^{-1} . Les auteurs observent une évolution des longueurs de glissement mesurées avec le taux de cisaillement. Toutefois, il se peut que cette évolution ne soit que le reflet d'une variation de la résolution de la méthode employée avec le taux de cisaillement [137].

Conclusions sur les expériences de perte de charge

Les contraintes importantes liées à la méthode de perte de charge limitent sa pertinence pour la caractérisation du glissement intrinsèque. De plus, peu d'informations sont disponibles sur les erreurs et les propriétés de surface des canaux, ce qui rend difficile la comparaison des résultats issus de cette méthode avec les autres.

Malgré ces différentes limitations, les expériences présentées montrent l'importance cruciale des propriétés de mouillage, ainsi que le rôle de la taille des molécules de liquide. Hormis l'expérience historique de Schnell, les longueurs de glissement mises en évidence sur des surfaces lisses hydrophobes sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

2.3 Expériences de nanorhéologie par machine à forces de surface

L'échelle caractéristique des longueurs de glissement étant le nanomètre, il est nécessaire de sonder l'écoulement à de telles échelles, d'où l'appellation d'expériences de *nanorhéologie*.

Les machines à force de surfaces (SFA) mises au point dans les années 70 et 80 ont été les premiers dispositifs expérimentaux disposant d'une résolution suffisante pour permettre la réalisation d'expériences de nanorhéologie. Initialement développé pour la caractérisation des forces d'interaction entre deux surfaces, le SFA s'est rapidement révélé un outil de choix pour l'étude de la dynamique des liquides confinés et des liquides aux interfaces, en utilisant la force visqueuse induite par le drainage d'un liquide entre une sphère et un plan (voir le chapitre II).

Machine à force d'Israelachvili

Les premières mesures de nanorhéologie ont été réalisées au milieu années 1980 par Chan et Horn [16] et Israelachvili [59], à l'aide d'une machine à forces de surfaces mise

au point par Israelachvili [61]. Ce SFA permet de mesurer les forces d'interaction entre des surfaces de mica clivées, lisses à l'échelle atomique, pour des distances de séparation résolues à l'échelle de 0,1 nm. Les surfaces de mica sont placées en configuration « cylindres croisés », localement équivalente à la configuration sphère-plan. La distance entre les surfaces est mesurée par la méthode dite des Franges d'Égal Ordre Chromatique (FECO) [58]. Un des cylindres est fixé à l'extrémité d'un bilame élastique, l'autre à l'extrémité d'un cristal piézoélectrique, qui permet de modifier la distance entre les surfaces. Le principe de mesure de la force repose sur le fait que tout écart entre le déplacement imposé – par l'intermédiaire d'une différence de potentiel appliquée au piézoélectrique – et le déplacement mesuré entre les surfaces, correspond à une déflexion du ressort sur lequel est fixé l'un des cylindres. Connaissant la raideur du ressort, il est alors aisé de remonter à la force subie par le cylindre solidaire du ressort. Il faut noter que dans cette technique il n'existe qu'une mesure de distance à l'échelle de l'angström. La mesure de la force, c'est à dire la déflexion du ressort, fait intervenir un déplacement estimé par l'intermédiaire de la calibration d'un élément piézoélectrique.

Chan et Horn [16] ont mesuré des forces hydrodynamiques en rapprochant simplement les surfaces avec une vitesse continue. Ils utilisent trois liquides newtoniens — octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS), n-tétradécane et n-hexadécane — confinés entre deux surfaces de mica lisses à l'échelle moléculaire. Leurs résultats pour des distances inférieures à 50 nm sont très bien modélisés par l'hydrodynamique macroscopique avec une condition limite de *non glissement* appliquée sur un plan de référence situé à *une distance moléculaire* à l'intérieur du liquide. La résolution sur la détermination de cette c.l.h. est impressionnante : c'est la première fois qu'une résolution inférieure à une distance moléculaire est atteinte pour une c.l.h.

Israelachvili [59] a réalisé pour la première fois des mesures en mode dynamique, en imposant un petit déplacement sinusoïdal à la surface liée au cristal piézoélectrique. L'intérêt du mode dynamique pour les mesures de nanorhéologie est de séparer la composante statique de la force, résultant des interactions d'équilibre entre les surfaces, de la réponse dynamique du système, qui contient des informations sur l'hydrodynamique interfaciale (voir le chapitre II). Avec cette technique, Israelachvili étudie l'écoulement de l'eau et du tétradécane entre des surfaces de mica dans le cadre de mesures de la viscosité de films très fin de liquides. Aucun glissement aux parois n'est observé.

A la suite de ces expériences fondatrices, plusieurs équipes ont mis au point des machines à forces de surfaces « dynamiques » (dSFA), c'est à dire spécialement adaptées à la réalisation de mesures en mode dynamique, en vue de réaliser des expériences de nanorhéologie.

Machine à force de Granick

Le dispositif développé par S. Granick travaille avec des surfaces de mica en configuration cylindres croisés, et la distance statique entre les surfaces est mesurée par la méthode FECO, comme dans le dispositif conçu par Israelachvili. L'un des cylindres de mica est lié à un double bimorphe piézoélectrique permettant d'engendrer des déplacements dynamiques dans la direction normale aux surfaces. Un déplacement sinusoïdal de faible amplitude est appliqué au bimorphe piézoélectrique du bas (émetteur) et le déplacement résultant est enregistré sur le bimorphe piézoélectrique du haut (récepteur) [35, 50]. Les réponses en phase (partie élastique) et en opposition de phase (partie vis-

queuse) par rapport au déplacement peuvent être distinguées. Notons que ce dispositif ne dispose pas de capteurs indépendants pour les mesures de force et de distance, et que les mesures dynamiques reposent entièrement sur la calibration des éléments piézoélectriques. Cette calibration doit également prendre en compte la réponse dynamique de la colle utilisée pour fixer les lames de mica sur les supports cylindriques. Les expériences décrites dans les références [139, 140, 51, 142] ont été réalisées à l'aide de ce dispositif.

Dans l'équipe de S. Granick, Zhu *et al.* [139] ont étudié en 2001 la condition limite hydrodynamique pour l'eau et le tétradécane sur des surfaces de mica, éventuellement rendues non-mouillantes par silanisation ou adsorption de surfactants (HDA). Ils annoncent des longueurs de glissement dépendant très fortement du taux de cisaillement, et pouvant aller jusqu'à 2 μm .

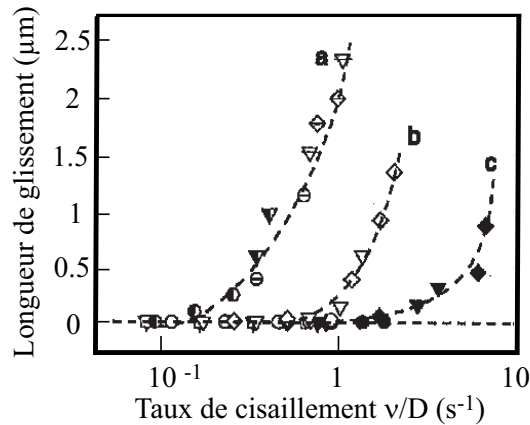


FIG. I.7 : De Zhu *et al.* [139] : évolution de la longueur de glissement de l'eau sur du mica recouvert d'une couche de surfactants adsorbée avec un « taux de cisaillement » effectif. Ce « taux de cisaillement » effectif est construit sur le rapport de l'amplitude de la vitesse d'oscillation ν à la distance moyenne D entre les surfaces les différents symboles correspondent à différentes amplitudes ou fréquences d'excitation. La courbe (a) correspond à l'angle de contact de 110° , la courbe (b) à l'angle de 44° et la courbe (c) à celui de 12° .

La même équipe étudie également l'influence de la longueur de la chaîne sur la condition limite hydrodynamique pour plusieurs alcanes [141]. Aucun glissement n'est observé pour ces alcanes sur des surfaces de mica (situations totalement mouillantes). En revanche, sur des surfaces recouvertes de surfactants (HDA), des longueurs de glissement dépendant du taux de cisaillement sont à nouveau obtenues. Le glissement a tendance à diminuer avec la taille des molécules de fluide. Notons que les longueurs de glissement maximales observées sont maintenant de l'ordre de la dizaine de nanomètres, comme indiqué sur la figure I.8. Il est étonnant que pour un système identique (tétradécane/mica+HDA), la longueur de glissement reportée varie de trois ordres de grandeurs entre [139] et [141].

Enfin, Granick *et al.* [51] ont étudié l'influence de la présence et de la nature d'un gaz dissout sur la condition limite. Ils trouvent ainsi que selon la nature du gaz dissout il serait possible d'observer une condition limite de glissement, même pour un liquide mouillant le solide.

Nous reviendrons sur le détail de ces expériences et sur les problèmes posés par la méthode d'analyse des données mise en œuvre par cette équipe dans le chapitre III et

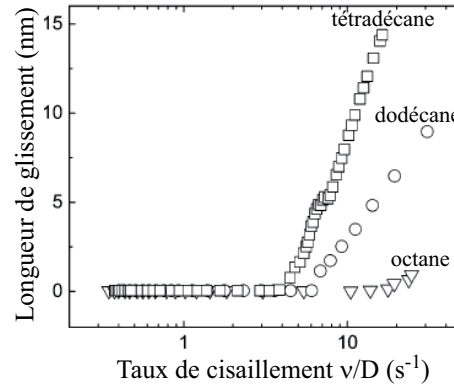


FIG. I.8 : De Zhu *et al.* [141] : évolution de la longueur de glissement observée avec le « taux de cisaillement » effectif, pour l'écoulement de différents alcanes sur des surfaces de mica recouvertes de surfactants (HDA). La courbe du tétradécane et la courbe (c) de la figure I.7 ont été obtenues pour des systèmes identiques.

dans la partie II.

Machine à force de l'École Centrale de Lyon

Un autre type de machine à forces de surfaces permettant de faire des mesures dynamiques a été mise au point par A. Tonck, J.-L. Loubet et J.-M. Georges [124, 47] à l'École Centrale de Lyon. Cet appareil dispose de plusieurs capteurs capacitifs. Un premier capteur capacitif sert à mesurer la distance relative entre une sphère et un plan, un deuxième sert à mesurer la déflexion d'un cantilever sur lequel le plan est fixé. Connaissant la raideur k de ce cantilever on peut remonter à la force d'interaction sphère-plan par la relation $F = kx$. Ces deux capteurs indépendants de déplacement permettent notamment de s'affranchir des non linéarités et de tout problème de calibration des actionneurs de déplacements piézoélectriques. Nous reviendrons sur le fonctionnement des capteurs capacitifs au paragraphe 2.1.2. Enfin, lorsque la sphère et le plan sont métallisés, les surfaces forment un condensateur pouvant être introduit dans un troisième capteur capacitif permettant de déterminer la distance absolue entre les surfaces. Le fonctionnement de ce troisième capteur sera expliqué dans le chapitre suivant, dans la section 1.1. Ce dispositif a permis de réaliser les expériences décrites dans les articles [47] et [4].

Georges *et al.* [47] ont étudié l'écoulement de liquides simples (n-dodécane, n-hexadécane, OMCTS) entre différentes surfaces de cobalt, platine ou d'or, de rugosité 1 à 2 nm pic-à-pic. Ces surfaces sont obtenues par un dépôt métallique sur du borosilicate et du mica. Dans tous ces cas, le liquide utilisé mouille les surfaces étudiées. Ils obtiennent un comportement dynamique en très bon accord avec les lois de l'hydrodynamique et une condition limite de non-glissement à la paroi, pour une distance entre les surfaces supérieure à quelques couches moléculaires.

Baudry *et al.* [4] ont étudié en 2001 l'influence de la nature chimique des parois sur l'hydrodynamique interfaciale pour du glycérol confiné entre une sphère de verre et un plan de silicium. Différents dépôts sont réalisés sur la sphère et le plan afin de modifier leur propriétés de mouillage. Lorsque la sphère et le plan sont recouverts de cobalt (configuration partiellement mouillante), aucun glissement n'est observé. En revanche lorsque la sphère est recouverte d'or et le plan de thiols (configuration non-mouillante),

une longueur de glissement de 38 nm est mesurée sur le plan, indépendamment du taux de cisaillement (la condition limite est linéaire).

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Chan [16]	OMCTS	mica	—	—	$10 - 10^3 \text{ s}^{-1}$	non	—
	tétradécane	"	—	—	"	non	—
	hexadécane	"	—	—	"	non	—
Israelachvili [59]	eau	mica	—	—	$10 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	tétradécane	"	—	—	"	non	—
Georges [47]	3 liquides	3 métaux	mouillant	1-2 nm pp	$1 - 10 \text{ s}^{-1}$	non	—
Baudry [4]	glycérol	cobalt	$20 - 60^\circ$	1 nm pp	$1 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	"	or+thiols	$92 - 94^\circ$	1 nm pp	"	40 nm	L
Zhu [139]	tétradécane	mica	total	atomique	$10 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	non	—
	"	mica+HDA	$\approx 12^\circ$	"	"	0-1 μm	NL
	"	mica+OTE	$\approx 44^\circ$	"	"	0-1,5 μm	NL
	eau	mica+OTE	$\approx 110^\circ$	"	"	0-2,5 μm	NL
Zhu [141]	octane	mica	total	atomique	$10 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	non	—
	dodécane	"	"	"	"	non	—
	octane	mica+HDA	—	—	"	0-2 nm	NL
	dodécane	"	—	—	"	0-10 nm	NL
	tétradécane	"	$\approx 12^\circ$	—	"	0-15 nm	NL

TAB. I.4 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par SFA. Signification des abréviations : HDA : 1-hexadécylamine ; OTE : octadécyltriéthoxysiloxane ; OTS : octadécyltrichlorosilane.

Conclusions sur les expériences de SFA

Les machines à force de surface sont des dispositifs tout à fait adaptés aux expériences de nanorhéologie, en particulier lorsqu'elles disposent de capteurs de force et de distance indépendants. Elles ont fourni les premières déterminations de condition limite hydrodynamique avec une résolution réellement moléculaire.

L'ensemble des études s'accordent sur la validité de la condition de non-glissement dans les situations totalement mouillantes, ainsi que sur la présence de glissement dans les situations non-mouillantes. Il reste toutefois d'importantes différences qualitatives et quantitatives entre les résultats obtenus dans le groupe de S. Granick et les résultats obtenus dans les autres équipes.

Nous reviendrons en détail dans la suite de cette thèse sur les origines possibles de ces différences, et sur les conditions à mettre en œuvre pour déterminer de façon fiable des propriétés de glissement interfacial à partir de l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan.

2.4 Expériences de nanorhéologie par microscope à force atomique

Depuis le début des années 2000, le développement de la microscopie à force atomique à sonde colloïdale a contribué à une expansion importante de mesures de nanorhéologie basées, comme en SFA, sur l'écoulement de drainage en géométrie sphère-plan.

Typiquement, une sphère de rayon micrométrique⁴ est fixée à l'extrémité du levier d'un microscope à force atomique (noté AFM pour « *Atomic Force Microscope* »). La force exercée sur la sphère est déduite de la déflexion de ce levier, mesurée généralement par une méthode optique avec une résolution de l'ordre de 0,1 nm, après calibration de la raideur du levier. Notons que la calibration de la raideur du levier est toujours délicate dans les expériences d'AFM. Le déplacement du levier par rapport au plan est assuré par une platine piézoélectrique. Une première série de mesures de nanorhéologie ont été réalisées par cette technique à l'aide d'AFM commerciaux [28, 118, 11, 87]. Dans les AFM commerciaux, la détermination de la distance entre la sphère et le plan repose entièrement sur la calibration des éléments piézoélectriques qui contrôlent le déplacement du levier. Les résultats des expériences de nanorhéologie sont alors tributaires de la calibration de ces éléments piézoélectriques et des non linéarités de ces éléments. Des AFM modifiés ont alors été conçus pour permettre une mesure indépendante de la distance sphère-plan [42, 23]. Pendant longtemps, la technique d'AFM à sonde à large rayon de courbure n'a permis que la réalisation de mesures de forces visqueuses en rapprochant les surfaces avec une vitesse continue. Aujourd'hui encore, la conception d'un AFM permettant la réalisation d'expériences de nanorhéologie en mode dynamique reste un défi technologique, principalement à cause de difficultés dans la calibration de la réponse en fréquence du levier en milieu liquide. Ce défi a été relevé avec succès très récemment par A. Maali au CPMOH de Bordeaux [80, 79].

Dans l'équipe de D.R.M. Williams, Craig *et al.* [28] ont étudié l'écoulement de solutions de sucrose de différentes concentrations entre une sphère de silice et un plan de mica. La sphère (de rayon 10,4 μm) et le plan sont recouverts d'un dépôt d'or et de thiols. L'angle d'avancée de l'eau sur de telles surfaces est de 70° et l'angle de recul est de 40°. Pour les faibles vitesses d'approche, aucun glissement n'est observé. Pour les vitesses plus importantes, des longueurs de glissement d'une dizaine de nanomètres sont observées. Elles augmentent avec la viscosité du liquide, et avec la vitesse d'approche. Les auteurs concluent à une dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement. On note cependant que, pour une vitesse d'approche donnée, les courbes force-distance sont correctement ajustées avec une longueur de glissement unique. Le taux de cisaillement au niveau des parois variant fortement avec la distance entre la sphère et le plan, ceci semble indiquer que, pour une vitesse donnée, la longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement. Il nous paraît ainsi difficile de conclure sur la linéarité de la condition limite à partir des résultats présentés. Un travail plus récent de Neto *et al.* [87] sur le même système confirme les conclusions de cette étude.

Dans la même équipe, Henry *et al.* [56] ont étudié l'influence de la présence d'un surfactant cationique sur l'écoulement de l'eau entre une sphère de silice et un plan de mica. Lorsque des surfactants sont ajoutés en faible concentration, ceux-ci forment une monocouche hydrophobe sur les surfaces. À plus haute concentration, une bicouche se forme et les surfaces redeviennent hydrophiles. L'ajout de surfactants supprime la dépendance précédemment reportée de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche. De plus, en présence de surfactants adsorbés, les longueurs de glissement mesurées sont comparables sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes. Notons que cette étude a été réalisée

⁴les sondes utilisées dans cette technique ont des rayons de courbure très inférieurs aux rayons de courbure des surfaces utilisées en machine à force de surface, compris entre quelques millimètres et quelques centimètres.

à l'aide d'un AFM modifié pour superposer un petit déplacement sinusoïdal au déplacement à vitesse « constante » du plan, et ainsi réaliser les mesures en mode dynamique. Notons qu'avec cet AFM modifié, les mesures de distances statique et dynamique restent complètement dépendantes de la calibration des éléments piézoélectriques, comme dans [28, 87]. Par ailleurs la calibration de la réponse fréquentielle d'un levier AFM en milieu liquide est particulièrement délicate à réaliser. Le dispositif expérimental et la procédure de calibration utilisés sont décrits dans [90]. Dans [56], Henry *et al.* ne présentent aucune courbe expérimentale pour appuyer les résultats qu'ils indiquent. Il semble cependant d'après [90] qu'ils n'obtiennent pas d'accord satisfaisant avec un glissement bien défini sur toute la gamme de distances mesurée.

Dans l'équipe de H.-J. Butt, Bonaccorso *et al.* [12] ont observé par AFM des longueurs de glissement de 8 à 9 nm pour un écoulement d'eau entre un plan de mica (atomiquement lisse) et une sphère de verre de rayon 10 μm (de rugosité inférieure à 1 nm rms). Ces deux surfaces sont totalement mouillantes pour l'eau. La condition limite est linéaire, puisque la longueur de glissement obtenue ne dépend pas du taux de cisaillement (le taux de cisaillement maximum étudié est d'environ 10^4 s^{-1}).

Sun *et al.* [118], ont obtenu des résultats similaires pour un autre système totalement mouillant : du propanol confiné entre un plan de mica et une sphère de borosilicate (de diamètre de 9 μm). La rugosité des surfaces est inférieure à 1 nm rms. Ils obtiennent une longueur de glissement comprise entre 10 et 14 nm. La longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement, celui-ci pouvant atteindre 5.10^5 s^{-1} .

Les deux groupes dont nous venons de présenter les travaux se sont associés [11] dans le cadre d'une étude de l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique. Pour cela ils utilisent une sphère de borosilicate et un plan de silicium traité pendant une durée variable avec une solution aqueuse de KOH, de manière à créer une rugosité comprise entre 0,7 nm rms (2 nm pp) et 12,2 nm rms (50 nm pp). Pour une solution de sucrose mouillant les surfaces utilisées, ils mesurent une longueur de glissement augmentant avec la rugosité et avec la viscosité de la solution.

Récemment, Cho *et al.* [18] ont publié une étude de l'écoulement de nombreux liquides non-polaires et polaires entre deux surfaces de silice très lisses (rugosité de 0,3 nm rms), rendues hydrophobes par silanisation. Ils obtiennent des longueurs de glissement ne dépassant pas quelques dizaines de nanomètres. Pour les liquides non-polaires, le glissement dépend des propriétés de mouillage du liquide sur les parois. Par contre dans le cas de liquides polaires, le glissement semble plutôt influencé par le moment dipolaire des molécules de liquide, la longueur de glissement diminuant lorsque le moment dipolaire augmente. Les auteurs attribuent cet effet à l'organisation des molécules polaires au voisinage des parois. La cohésion de la structure formée est d'autant plus grande que les moments dipolaires sont importants, et le glissement en est d'autant diminué. Ces expériences ont été effectuées pour une seule vitesse d'approche. Néanmoins les courbes force-distance sont correctement ajustées en utilisant une longueur de glissement unique : ces mesures sont donc compatibles avec une condition limite linéaire.

A l'exception des résultats présentés dans [12], les résultats de cette première série d'expériences ont tous été obtenus à partir d'un AFM commercial (Nanoscope III) –

éventuellement modifié [56]. Une deuxième série d'expériences a été réalisée avec des **AFM modifiés équipés d'un capteur supplémentaire permettant de mesurer la distance sphère-plan** et ainsi de s'affranchir des non linéarités et de tout problème de calibration des actionneurs de déplacements piézoélectriques.

Vinogradova et Yakubov ont utilisé un AFM modifié permettant de mesurer le déplacement de l'élément piézoélectrique qui contrôle le déplacement du plan, grâce à un capteur capacitif intégré dans cet élément piezoélectrique. Ce dispositif expérimental, décrit dans [42], a été précédemment utilisé par Bonaccorso *et al.* [12]. Vinogradova et Yakubov [134] ont de plus développé une analyse rigoureuse des expériences d'AFM utilisant une sonde colloïdale, tenant compte de la géométrie du cantilever (sur lequel est fixée la sphère) et des forces hydrodynamiques résiduelles agissant sur celui-ci. Pour une solution aqueuse de NaCl confinée entre une sphère de verre et un plan de silicium (les deux surfaces étant totalement mouillantes et de rugosité inférieure à 0,3 nm rms), aucun glissement n'est observé avec une résolution de 1 nm. En revanche lorsque le liquide est confiné entre un plan de polystyrène très lisse (0,3 nm rms) et une sphère de polystyrène de rugosité plus importante (3 nm rms), un glissement est observé. Les longueurs de glissement sont de l'ordre de grandeur de la taille des aspérités. On note enfin que ces longueurs de glissement ne dépendent ni de la distance séparant les surfaces, ni de la vitesse d'approche (condition limite linéaire).

Dans un article récent [135], Vinogradova et Yakubov ont étudié l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique, pour l'écoulement d'une solution aqueuse de NaCl de concentration 1 mM entre une sphère et un plan recouverts d'un dépôt d'or et de thiols. La sphère (de rayon 20 μm) possède une rugosité de 10 nm rms (35 nm pp), tandis que le plan est lisse (0,6 nm rms). L'angle d'avancée de l'eau sur le plan est de 69° et l'angle de recul est de 63°. Les résultats expérimentaux correspondent à un condition limite de non glissement, mais décalée de 25 nm à l'intérieur des aspérités de la sphère (le zéro des distances correspond au contact mécanique, qui se fait au sommet des aspérités). La condition limite est linéaire en taux de cisaillement.

L'équipe de W.A. Ducker a développé un capteur original permettant de mesurer directement la distance entre une sonde colloïdale et le plan [23]. La distance entre le plan et la sonde est déterminée à partir de la diffraction, par la sonde, d'une onde évanescence créée par réflexion totale sur le plan. Ils ont alors tenté de reproduire les expériences décrites dans [28] et [87] à l'aide d'un AFM équipé de ce capteur de distances. Pour des solutions de sucrose et des surfaces identiques, ils obtiennent des résultats très différents, à savoir une condition limite de non glissement pour toutes les viscosités et tous les taux de cisaillement étudiés (communication privée).

Conclusions sur les expériences d'AFM

L'utilisation de sondes colloïdales micrométriques permet de sonder l'écoulement sur des zones inférieures au μm^2 . Les mesures réalisées par AFM sont donc certainement les plus locales, ce qui en fait *a priori* un outil de choix pour la caractérisation du glissement intrinsèque.

Pourtant ce sont les études fondées sur cette méthode qui ont aboutis aux résultats les plus surprenants vis-à-vis du cadre fixé par la description théorique actuelle. En particulier, l'observation par Bonaccorso *et al.* [11] d'un glissement qui augmente avec

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Craig [28]	sucrose	or+thiol	40 – 70 °	0,6 nm rms	10 – 10 ⁶ s ⁻¹	0 – 15 nm	?
Neto [87]	sucrose	or+thiol	40 – 70 °	0,6 nm rms	10 – 10 ⁶ s ⁻¹	0 – 18 nm	?
Henry [56]	eau	verre/mica	total	—	10 ² – 10 ⁵ s ⁻¹	80 – 140 nm	?
	eau+CTAB 10 ⁻⁵ M	verre/mica+CTABmc	hydrophobe	—	"	~ 60 nm	L
	eau+CTAB 10 ⁻² M	verre/mica+CTABbc	hydrophile	—	"	~ 80 nm	L
Bonaccorso [12]	eau+NaCl	verre/mica	total	1 nm rms	10 ² – 10 ⁴ s ⁻¹	8 – 9 nm	L
Sun [118]	propanol	verre/mica	total	1 nm rms	10 ² – 10 ⁶ s ⁻¹	10 – 14 nm	L
Bonaccorso [11]	sucrose	verre/silicium	total	0,7 nm rms	10 ² – 10 ⁴ s ⁻¹	non	—
	"	verre/silicium+KOH	"	4 nm rms	"	1 – 135 nm	?
	"	verre/silicium+KOH	"	12 nm rms	"	4 – 900 nm	?
Cho [18]	octane	verre+HTS	14 °	0,3 nm rms	10 ² – 10 ⁵ s ⁻¹	non	—
	dodécane	"	32 °	"	"	non	—
	tridécane	"	35 °	"	"	10 nm	L
	tétradécane	"	37 °	"	"	15 nm	L
	pentadécane	"	39 °	"	"	10 nm	L
	hexadécane	"	39 °	"	"	20 nm	L
	cyclohexane	"	26 °	"	"	10 nm	L
	benzène	"	33 °	"	"	50 nm	L
	aniline ($p = 1,13$ D)	"	64 °	"	"	50 nm	L
	eau ($p = 1,85$ D)	"	98 °	"	"	30 nm	L
	benzaldéhyde ($p = 3,00$ D)	"	62 °	"	"	20 nm	L
	nitrobenzène ($p = 4,22$ D)	"	63 °	"	"	10 nm	L
	2-nitroanisole ($p = 4,83$ D)	"	70 °	"	"	non	—
Vinogradova [134]	eau+NaCl	verre/silicium	total	0,3 nm rms	10 – 10 ⁵ s ⁻¹	non (< 1 nm)	L
	"	polystyrène	90 °	0,3/3 nm rms	"	0,5/10 ±1 nm	L
Vinogradova [135]	eau+NaCl	or+thiol	63 – 69 °	10 nm rms	—	non(*)	L

TAB. I.5 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode d'AFM à sonde colloïdale. Signification des abréviations : CTAB : céthyltriméthylammonium bromide; mc/bc : monocouche/bicouche; HTS : hexadécyltrichlorosilane. p représente le moment dipolaire des molécules de liquide. (*) la condition limite de non glissement est appliquée 25 nm à l'intérieur de la rugosité.

la rugosité sur des surfaces mouillantes est contraire à toutes les attentes théoriques. D'autre part le comportement mixte de la longueur de glissement en fonction du cisaillement observé dans les équipes de Williams et de Butt [28, 87, 56, 11] (longueur de glissement unique sur toute la plage de distances explorées pour une vitesse d'approche donnée, mais dépendant de la vitesse d'approche), est difficile à justifier physiquement.

Il apparaît aujourd'hui que ces résultats surprenants trouvent probablement leur origine dans des artefacts expérimentaux. Pour le montrer, nous nous appuyerons sur une discussion des expériences d'AFM proposée par Vinogradova et Yakubov [135]. Ceux-ci montrent que certains points critiques de la délicate étape d'analyse n'ont pas forcément été considérés dans les études précédentes, ces oublis pouvant donner lieu à une interprétation erronée des données brutes.

Tout d'abord il est montré que la contribution à la déflexion due à la traînée visqueuse du levier d'AFM n'est absolument pas négligeable et doit être prise en compte explicitement dans l'analyse des mesures, ce qui n'a pourtant été effectué que par Vinogradova et Yakubov [134].

D'autre part, il est montré que les résultats dépendent de manière cruciale de la détermination du zéro. Dans les expériences d'AFM, en l'absence d'un capteur de distance absolue, l'origine des distances est déterminée à partir la position du contact statique entre les surfaces. La position du contact statique est alors assimilée à celle du plan de référence où s'applique la condition limite hydrodynamique. L'erreur résultante dans la détermination du plan de référence peut être amplifiée considérablement par l'utilisation de la représentation de la force visqueuse en fonction de l'inverse de la distance, comme dans [11] (voir chapitres 3.3 et 3).

Enfin, il semble que les piézoélectriques utilisés dans les études [28, 87, 56, 11] pour approcher la sphère ne fonctionnent plus linéairement pour les grandes vitesses d'approches utilisées. Cette non-linéarité conduisant à une erreur dans la détermination expérimentale de la distance et de la vitesse d'approche, elle pourrait expliquer le comportement singulier du glissement vis-à-vis du cisaillement reporté dans le cadre de ces expériences. Ce point est confirmé par les résultats obtenus à l'aide d'AFM modifiés disposant d'un capteur de distance supplémentaire, en plus du capteur de force par mesure de la déflexion du levier élastique.

En conclusion, l'AFM est un outil potentiellement très puissant pour l'étude du glissement. Cependant, les mesures de nanorhéologie nécessitent un dispositif expérimental adapté, équipé de deux capteurs indépendants : un capteur de force, mais aussi un capteur de distance, afin de s'affranchir des non linéarités et de tout problème de calibration des éléments piézoélectriques. En outre, l'analyse des données expérimentales doit être réalisée avec un soin tout particulier pour obtenir une information fiable sur la condition limite hydrodynamique : la contribution du levier à la force hydrodynamique doit être rigoureusement prise en compte, et l'incertitude sur la position de l'origine des distances ne doit pas être sous-évaluée. Lorsque ces conditions sont réunies, les résultats obtenus sont en bon accord avec le cadre théorique fixé pour le glissement moléculaire.

2.5 Mesure de diffusion sous confinement

Dans notre équipe, L. Joly, C. Ybert et L. Bocquet ont développé une méthode originale pour déterminer la condition limite hydrodynamique à partir des informations contenues dans les fluctuations thermiques de sondes colloïdales confinées [65]. Cette méthode utilise la loi d'Einstein du mouvement brownien, reliant le coefficient de diffu-

sion d'une particule à sa mobilité. La mobilité d'une particule en solution est affectée par la proximité d'une paroi : à distance égale, la force visqueuse subie par un colloïde se déplaçant à proximité d'une paroi diminue lorsque la longueur de glissement augmente. En mesurant l'évolution du coefficient de diffusion de colloïdes confinés en fonction de l'épaisseur de confinement, il est alors possible de remonter à la condition limite hydrodynamique.

Des marqueurs colloïdaux fluorescents de diamètre 200 nm sont utilisés en faible concentration (typiquement 1 marqueur par μm^2). Le montage expérimental utilise une lentille sphérique de grand rayon de courbure au contact d'un plan, comme représenté sur la figure I.9. La lentille (BK7, Thorlabs) est hydrophile. La dynamique de diffusion des colloïdes est mesurée par FCS, dans un volume dont la hauteur est délimitée par le plan et la lentille, et l'extension latérale est délimitée par la largeur du volume confocal du faisceau Laser permettant d'exciter la fluorescence des marqueurs (diamètre $\sim 1 \mu\text{m}$). La détermination de la fonction d'autocorrélation des fluctuations de fluorescence dans ce petit volume permet de déterminer le coefficient de diffusion moyen des marqueurs dans ce volume. Le coefficient de diffusion moyen est alors mesuré en fonction de l'épaisseur de confinement.

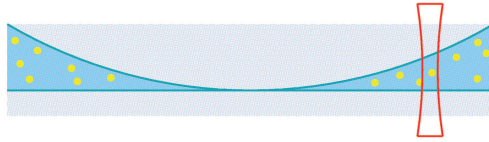


FIG. I.9 : Schéma de principe de la cellule de confinement utilisée pour les mesures de diffusion sous confinement. Le trait rouge délimite la zone confocale.

L'influence de la mouillabilité des surfaces sur le glissement a été explorée. Une condition de non glissement est obtenue pour de l'eau sur les surfaces hydrophiles, tandis qu'une longueur de glissement de $18 \pm 5 \text{ nm}$ est obtenue sur un plan en Pyrex silanisé à l'OTS (hydrophobe). Soulignons que ces résultats sont en accord quantitatif avec les résultats que nous avons obtenus par des mesures de nanorhéologie sur des surfaces identiques.

L'influence de la rugosité sur les propriétés hydrodynamiques aux interfaces a également été explorée. Pour un plan hydrophobe présentant une rugosité de 3 nm rms due à la présence de pics isolés de hauteur moyenne 23 nm, la condition limite correspond à une condition limite de effective non glissement, mais décalée de $40 \pm 20 \text{ nm}$ à l'intérieur du liquide par rapport à la position de la paroi « optique » (située vers le bas de la rugosité).

Conclusions sur la méthode de mesure de diffusion sous confinement

Contrairement à toutes les autres méthodes de mesure de glissement, la spécificité de cette méthode est de déterminer une condition limite sans aucun écoulement. Les mesures réalisées à l'équilibre correspondent ainsi à la limite d'une taux de cisaillement nul.

La détermination de la condition limite hydrodynamique à partir des mesures de diffusion sous confinement n'est pas directe et nécessite une analyse des données soignée. Cette méthode permet d'atteindre une résolution de quelques nanomètres sur la mesure de la longueur de glissement. Cette excellente résolution, inédite pour une mé-

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Joly [65]	eau	Pyrex	total	1 nm pp	0	non < 2 nm)	—
	eau	Pyrex+OTS	105 °	1-2 nm rms	0	18±5 nm	—
	eau	Pyrex+OTS	—	40 nm pp	”	non(*)	—

TAB. I.6 : Résultats expérimentaux obtenus par mesure de diffusion sous confinement. Signification des abréviations : OTS : octadécyltrichlorosilane. (*) la condition limite de non glissement est appliquée 40 ± 20 nm à l’intérieur du liquide par rapport à la position de la paroi « optique » (située vers le bas de la rugosité)

thode optique, est tout à fait adaptée à la caractérisation du glissement intrinsèque. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque.

3 Bilan et discussion

Le problème de la condition limite hydrodynamique a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

Les travaux théoriques et numériques ont permis de dégager un cadre clair et consensuel pour la description du glissement intrinsèque d’un liquide simple sur un solide atomiquement lisse ou présentant une rugosité nanométrique.

L’étude de la condition limite hydrodynamique a suscité d’importants efforts au niveau instrumental et met à l’épreuve la résolution et les capacités quantitatives des diverses techniques expérimentales développées dans le but d’étudier ce problème. Parmi ces techniques, seules les mesures indirectes de nanorhéologie et de diffusion sous confinement permettent d’atteindre des résolutions nanométriques adaptées à l’étude du glissement intrinsèque.

Un ensemble de résultats expérimentaux confirment les prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque de liquides simples sur des surfaces lisses. En particulier, il apparaît aujourd’hui que la longueur de glissement sur des surfaces lisses ne dépasse guère la vingtaine de nanomètres pour des liquides simples. Sa valeur exacte dépend du détail des propriétés de l’interface liquide-solide (mouillage et rugosité). Il reste à comprendre de façon quantitative la condition limite hydrodynamique à l’interface entre un liquide simple et une paroi solide, en fonction de l’interaction solide-liquide et la topographie de la surface.

La situation expérimentale paraît toutefois plus confuse, du fait de l’existence d’une grande diversité de résultats, pas toujours compatibles avec le cadre théorique fixé pour le glissement intrinsèque.

De notre point de vue, une grande partie des disparités et des écarts par rapport à ce cadre théorique peuvent s’expliquer par les difficultés expérimentales spécifiques aux différentes techniques utilisées pour la détermination de la condition limite hydro-

dynamique. En particulier, la détermination de la longueur de glissement à partir des expériences de nanorhéologie nécessite une prise en compte rigoureuse des effets parasites et une analyse des données soignée.

Par delà des artefacts expérimentaux, le seul cadre théorique qui permet d'expliquer l'observation de longueurs de glissement supérieures à quelques dizaines de nanomètres et de conditions limites non-linéaires concerne la présence de gaz au niveau de l'interface solide-liquide, soit sous forme de film homogène, soit sous forme des poches de gaz. Depuis quelques années, un certain nombre d'expériences d'AFM ont mis en évidence la présence de bulles de gaz nanométriques sur des surfaces hydrophobes plongées dans l'eau (pour revue de ces études, se reporter à l'article de Lauga *et al.* [72]). L'influence de telles nanobulles sur le glissement sera étudiée plus en détail dans la troisième partie de cette thèse. Notons que les mécanismes à l'origine de la formation de nanobulles ou d'un film de gaz à l'interface liquide-solide ne sont pas élucidés. Cette explication des résultats surprenants obtenus par certaines équipes en termes de présence de gaz lubrifiant l'écoulement semble corroborée par un certain nombre d'observations expérimentales [51, 127], qui montrent l'influence de la pression hydrostatique et de la nature des gaz dissous sur le glissement observé.

Chapitre II

Mesures de nanorhéologie

Sommaire

1	Principe des expériences de nanorhéologie	44
1.1	Fonction de réponse dynamique du système	44
1.2	Force visqueuse entre une sphère et un plan	45
1.2.1	En cas de non glissement aux surfaces	45
1.2.2	En cas de glissement partiel sur le plan	47
1.2.3	Conclusion	49
2	Le dSFA développé au LPMCN	50
2.1	Les capteurs de mesure	52
2.1.1	Le capteur optique de force.	52
2.1.2	Le capteur capacitif de déplacement.	56
2.1.3	Acquisition des signaux	58
2.1.4	Résolution des capteurs	59
2.2	Environnement	59
2.3	Prise en compte des effets parasites	60
2.3.1	Dissipation résiduelle	61
2.3.2	Raideur machine	61
3	Déroulement d'une expérience de nanorhéologie	63
3.1	Protocole expérimental	63
3.1.1	Mise en place des capteurs	63
3.1.2	Mise en place des surfaces	63
3.1.3	Expérience et calibrations	64
3.1.4	Calibrations <i>a posteriori</i>	64
3.1.5	Traitement des données	65
3.2	Illustration : expérience de nanorhéologie	65
3.3	Analyse des données : choix du type de représentation	67
4	Conclusion	68

Dans la première section ce chapitre, nous allons expliquer comment la mesure de la dissipation associée à l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan (ou, de manière équivalente, entre deux cylindres croisés) permet de sonder la condition limite interfaciale. Ce type de configuration est de plus en plus exploité pour les investigations

rhéologiques à nano-échelle ou de films liquides minces, aussi bien dans les techniques de SFA [16, 59, 47, 4, 139, 140, 51, 142, 27, 26]. qu'en microscopie à force atomique, à l'aide des techniques de sonde colloïdale ou de mesures de forces avec des pointes à large rayon de courbure [28, 118, 12, 11, 87, 134, 56, 18, 135, 79].

Dans les deux sections suivantes nous entrons dans le détail de la technique expérimentale utilisée au cours de cette thèse. Nous décrivons le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de nanorhéologie, une machine à forces de surfaces dynamique (notée dSFA pour « *dynamic Surface Force Apparatus* »), initialement construite par Frédéric Restagno, Jérôme Crassous et Élisabeth Charlaix [106], et adaptée pour des expériences de nanorhéologie par Cécile Cottin-Bizonne et Benjamin Cross [24, 29]. Puis, nous détaillerons le déroulement d'une expérience de nanorhéologie.

Les sections 2 et 3 de ce chapitre ne sont utiles qu'au lecteur intéressé par les aspects d'instrumentation. Leur lecture n'est pas nécessaire pour la compréhension des résultats exposés à partir du chapitre IV.

1 Principe des expériences de nanorhéologie

Dans une expérience de nanorhéologie, un liquide est confiné entre une sphère et un plan¹, et on sonde l'écoulement de drainage du liquide à l'échelle nanométrique (d'où le nom de *nanorhéologie*), en mesurant la force hydrodynamique qui s'exerce sur les surfaces en fonction de la distances entre les surfaces. Ce type d'expériences permet l'étude de problèmes d'hydrodynamique interfaciale et de dynamique des liquides confinés.

1.1 Fonction de réponse dynamique du système

Le dSFA développé dans notre équipe a été spécialement conçu en vue de la réalisation d'expériences de nanorhéologie en mode dynamique. Avant d'indiquer comment remonter à la condition limite hydrodynamique à partir d'une expérience de nanorhéologie, définissons la fonction de réponse du système en mode dynamique.

En mode dynamique, l'écoulement de drainage est créé en imposant un petit déplacement sinusoïdal d'amplitude \tilde{d}_{ac} et de pulsation ω à l'une des surfaces (dans notre cas, la sphère), autour de la distance moyenne D entre les surfaces. La distance moyenne D est modifiée de façon quasi-statique. La distance totale $d(t)$ entre la sphère et le plan peut s'écrire sous la forme :

$$d(t) = D(t) + Re[\tilde{d}_{ac}e^{j\omega t}].$$

Dans le cadre de la réponse linéaire, la force d'interaction totale $F(t)$ qui s'exerce sur les surfaces est alors

$$F(t) = F_{dc}(t) + Re[\tilde{F}_{ac}e^{j\omega t}],$$

où F_{dc} est la force (quasi-)statique, et \tilde{F}_{ac} l'amplitude complexe de la force dynamique oscillant à la pulsation ω . La composante de cette force dynamique en phase avec le déplacement correspond à une force élastique, tandis que la composante en phase avec la

¹ou, de manière équivalente, entre deux cylindres croisés

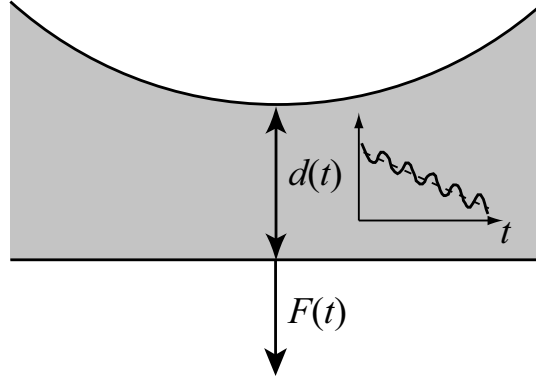


FIG. II.1 : Schéma de principe d'une expérience de nanorhéologie en mode dynamique pour un liquide confiné entre une sphère et un plan.

vitesse de déplacement, et donc en quadrature de phase avec le déplacement, correspond à une force visqueuse.

On définit alors la fonction de réponse dynamique du système :

$$\tilde{G}(\omega) \equiv \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = G'(\omega) + jG''(\omega), \quad (\text{II.1})$$

où $G'(\omega)$ est une raideur et $G''(\omega)$ est l'amortissement visqueux induit par l'écoulement du liquide.

1.2 Force visqueuse entre une sphère et un plan

1.2.1 En cas de non glissement aux surfaces

Avant de préciser l'expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence de glissement, rappelons son expression dans le cas d'une condition limite de non glissement sur les deux surfaces. Nous nous plaçons dans l'approximation de lubrification :

- le fluide est newtonien et incompressible,
- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds,
- la vitesse du fluide est nulle à la surface des solides,
- l'épaisseur du film (dans la direction z perpendiculaire au plan) est faible devant les autres dimensions², c'est à dire $D \ll R$, les notations étant précisées ci-dessous,
- les surfaces sont indéformables.

Sous ces hypothèses, la force exercée par la sphère sur le plan, obtenue par résolution de l'équation de Navier-Stokes, est la force de Reynolds, purement visqueuse [14] :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{d} \dot{d}, \quad (\text{II.2})$$

où

²L'expression générale de la force visqueuse, valable quelque soit l'épaisseur du film, a été calculée par Brenner [14]. Il a montré qu'il n'y a pas de correction notable à apporter à l'équation (II.2) tant que le rapport $\frac{D}{R}$ reste inférieur à 5%.

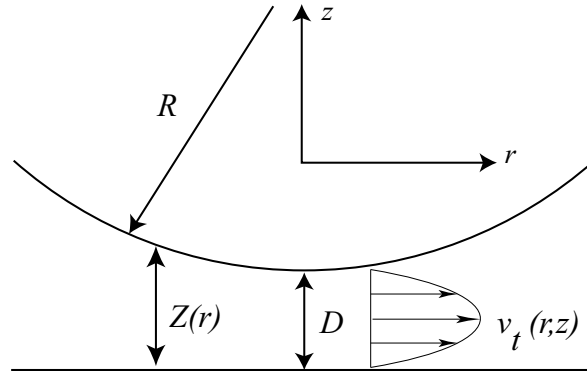


FIG. II.2 : Schéma de l'écoulement entre la sphère et le plan.

- η est la viscosité du fluide,
- R est le rayon de la sphère,
- d est la distance sphère-plan et \dot{d} sa dérivée par rapport au temps.

Pour une excitation harmonique, la partie réelle de la fonction de réponse dynamique, c'est à dire la raideur, est alors nulle

$$G'(\omega) = 0,$$

et la partie imaginaire, c'est à dire le coefficient d'amortissement visqueux du système, est donnée par :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D}, \quad (\text{II.3})$$

où D est la distance moyenne entre la sphère et le plan et ω est la pulsation d'excitation.

D'après l'équation (II.3), dans la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D , on doit obtenir en cas de non-glissement aux surfaces une droite de pente $1/6\pi\eta R^2\omega$ et passant par zéro. C'est la représentation que nous privilégierons dans la suite (voir 3.3). Notons que la pente de cette droite permet de mesurer la viscosité η du fluide si R et ω sont connus par ailleurs.

A titre d'illustration, présentons les résultats obtenus par Israelachvili [59] pour une solution aqueuse de NaCl de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M confinée entre des surfaces de mica atomiquement lisses. Les surfaces de mica sont hydrophiles. La figure II.3 représente l'évolution d'un signal proportionnel à l'inverse du module de la fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces (si $G'(\omega) = 0$, alors $|\tilde{G}(\omega)| = G''(\omega)$). Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec la prévision théorique de l'équation (II.3), puisque le signal expérimental varie linéairement avec la distance entre les surfaces et ce, jusqu'à une distance de 5 nm du contact. Ceci montre deux choses :

- on peut appliquer les lois de l'hydrodynamique pour un liquide confiné jusqu'à quelques nanomètres du contact,
- la condition limite associée au système eau/mica est une condition limite de non glissement.

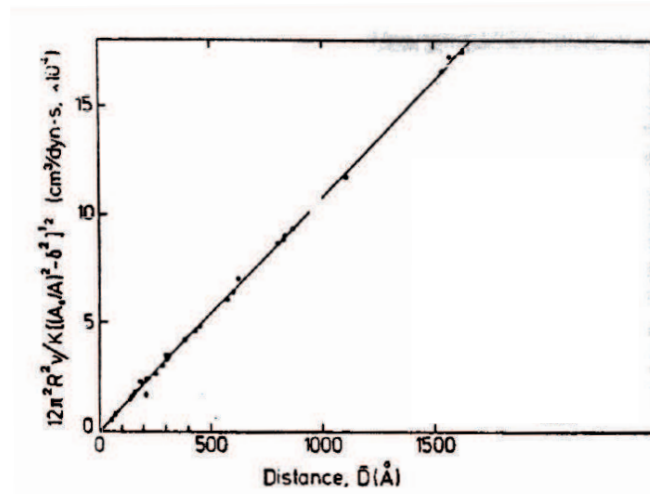


FIG. II.3 : Évolution d'un signal proportionnel à l'inverse du module de $\tilde{G}(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces pour une solution aqueuse de NaCl de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M confinée entre des surfaces de mica atomiquement lisses, d'après [59]. La droite en trait plein correspond au meilleur ajustement linéaire du signal expérimental

De plus, la pente de la droite permet de déterminer la viscosité du fluide. Israelachvili obtient une valeur expérimentale de la viscosité de $0,93 \pm 0,1$ mPa \cdot s, en excellent accord viscosité de l'eau à 27°C (température à laquelle l'expérience a été réalisée) : $\eta = 0,93$ mPa \cdot s.

1.2.2 En cas de glissement partiel sur le plan

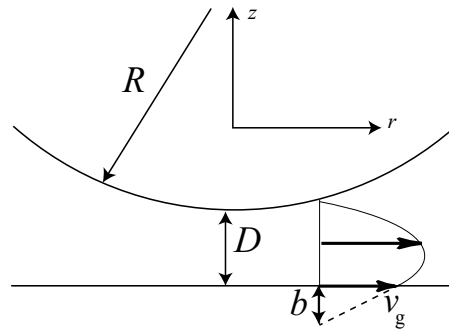


FIG. II.4 : Écoulement d'un liquide entre une sphère et un plan dans le cas d'une condition de non glissement sur la sphère et de glissement partiel (avec une vitesse de glissement v_g associée à une longueur de glissement b) sur le plan.

En présence de glissement, la force visqueuse est diminuée par rapport au cas non glissant, et l'expression II.2 n'est plus valable. Vinogradova [131] a calculé l'expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence d'une condition limite de

glissement partiel proposée par Navier et décrite par l'équation $v_g = b \left(\frac{\partial v_t}{\partial z} \right)$.

Dans le cas d'une condition limite de non glissement sur la sphère et de glissement partiel sur le plan, comme cela est schématisé sur la figure II.4, la force visqueuse doit être multipliée par un facteur correctif $f^*(D/b)$ par rapport au cas non glissant

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{D} \dot{D} f^*, \quad (\text{II.4})$$

avec

$$f^*(D/b) = \frac{1}{4} \left[1 + 6 \frac{D}{4b} \left(\left(1 + \frac{D}{4b} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{D} \right) - 1 \right) \right]. \quad (\text{II.5})$$

Le coefficient d'amortissement visqueux devient alors :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D} f^*(D/b). \quad (\text{II.6})$$

La raideur $G'(\omega)$ n'est pas modifiée.

Dans ce cas, si l'on représente l'inverse du coefficient d'amortissement $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D entre les surfaces, deux comportements limites peuvent être distingués (voir figure II.5) :

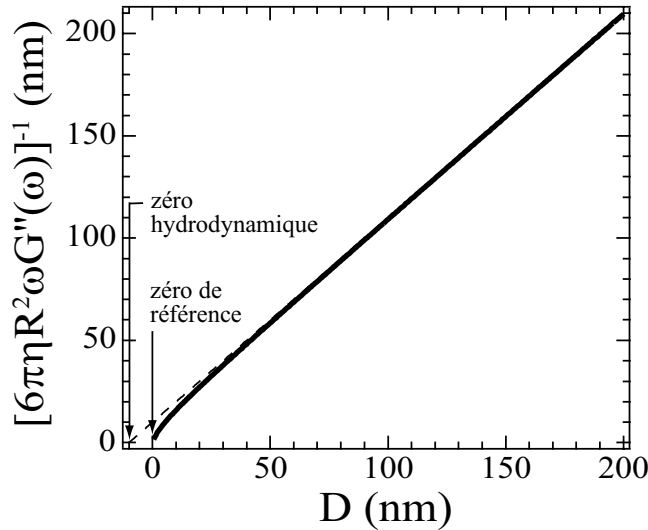


FIG. II.5 : Évolution théorique de $[6\pi\eta R^2 \omega G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de la distance D , pour une longueur de glissement $b = 10$ nm sur le plan et une condition limite de non glissement sur la sphère. L'asymptote à grande distance de cette courbe est représentée en pointillés. Elle coupe l'axe des abscisses à une distance $D = -b$ de l'origine des distances ; c'est la position du zéro hydrodynamique. L'origine des distances correspond à la position du plan de référence.

- Pour des distances D grandes par rapport à la longueur de glissement, $G''(\omega)^{-1}$ présente le comportement asymptotique suivant :

$$G''(\omega)^{-1} \sim \frac{D + b}{\omega 6\pi\eta R^2} \quad \text{pour } D \gg b \quad (\text{II.7})$$

Ce comportement asymptotique est riche en informations. C'est une droite translatée d'une distance b (selon l'axe des abscisses) par rapport au cas sans glissement (en pointillés sur la figure fig :Bth10nm). L'intersection de cette droite asymptotique avec l'axe des abscisses repère la position du *plan hydrodynamique*. Dans la suite, nous appellerons cette position *zéro hydrodynamique*. La pente de l'asymptote permet une détermination de la viscosité η du fluide indépendante de la mesure de la longueur de glissement b , si R et ω sont connus par ailleurs.

- Pour les faibles distances entre les surfaces, de l'ordre de $D \sim b$, la courbe représentant $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D , s'infléchit et passe par l'origine des distances : la dissipation visqueuse tend vers l'infini lorsque la distance entre les surfaces de référence (où s'applique la condition limite) de la sphère et du plan tend vers zéro. L'origine des distances est la position pour laquelle la distance entre les plans de référence est nulle. Par la suite nous appellerons cette position *zéro de référence*.

De nombreuses équipes ont essayé de mesurer l'amortissement visqueux (expériences en mode dynamique) ou la force visqueuse (expériences à vitesse d'approche imposée constante) associés à des écoulements de drainage entre une sphère et un plan, afin de déterminer la condition limite hydrodynamique à l'interface liquide-solide. Toutefois, parmi les équipes ayant réalisé des expériences dynamiques et fait état d'une c.l.h. de glissement partiel [4, 139, 140, 51, 142, 27, 26], aucune – à part la nôtre [26] –, n'a obtenu l'ensemble du comportement théorique, avec la présence d'une courbure à petite distance.

1.2.3 Conclusion

Travailler en mode dynamique présente l'avantage de permettre de mesurer la force visqueuse résultant de l'oscillation de la sphère, qui contient des informations la condition limite, indépendamment de la composante statique de la force F_{dc} résultant des interactions d'équilibre entre les surfaces. La mesure de l'inverse du coefficient d'amortissement $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces permet alors de déterminer la longueur de glissement b .

Comme l'échelle caractéristique des longueurs de glissement attendue est le nanomètre (voir I), il faut être capable de sonder l'écoulement à de telles échelles, d'où l'appellation d'expériences de *nanorhéologie*. En effet, pour une bonne détermination de la condition limite hydrodynamique, il faut disposer :

- d'une plage de distances suffisamment grande par rapport à b pour atteindre le comportement asymptotique et obtenir une détermination indépendante de la viscosité et de la position du zéro hydrodynamique,
- mais aussi d'une résolution suffisante pour détecter la courbure à petite distance, qui permet de lever les ambiguïtés sur la détermination de la c.l.h. : véritable glissement caractérisé par une longueur de glissement b qui s'applique en $D = 0$, ou glissement apparent en fait dû à une c.l.h. de non glissement en $D = -b$.

Cela nécessite à la fois un contrôle des déplacements d'une grande précision, et des mesures de force et de distance indépendantes et possédant une résolution sub-nanométrique. Tous les effets parasites pouvant entacher les mesures doivent de plus être pris en compte et corrigés de façon rigoureuse dans le traitement des données. Enfin, l'analyse des données doit être particulièrement soignée : nous verrons dans le chapitre III qu'une mauvaise méthode d'analyse des données peut en effet conduire à des artefacts dans la détermination de la condition limite.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de dispositif commercial permettant de réaliser de telles mesures en mode dynamique. Un dSFA spécialement adapté pour les expériences de nanorhéologie a été développé au sein de notre équipe. Nous allons maintenant présenter les caractéristiques de cet appareil.

2 Le dSFA développé au LPMCN

Une photographie de l'expérience est proposée sur la figure II.6. Son schéma de principe est représenté sur la figure II.7.

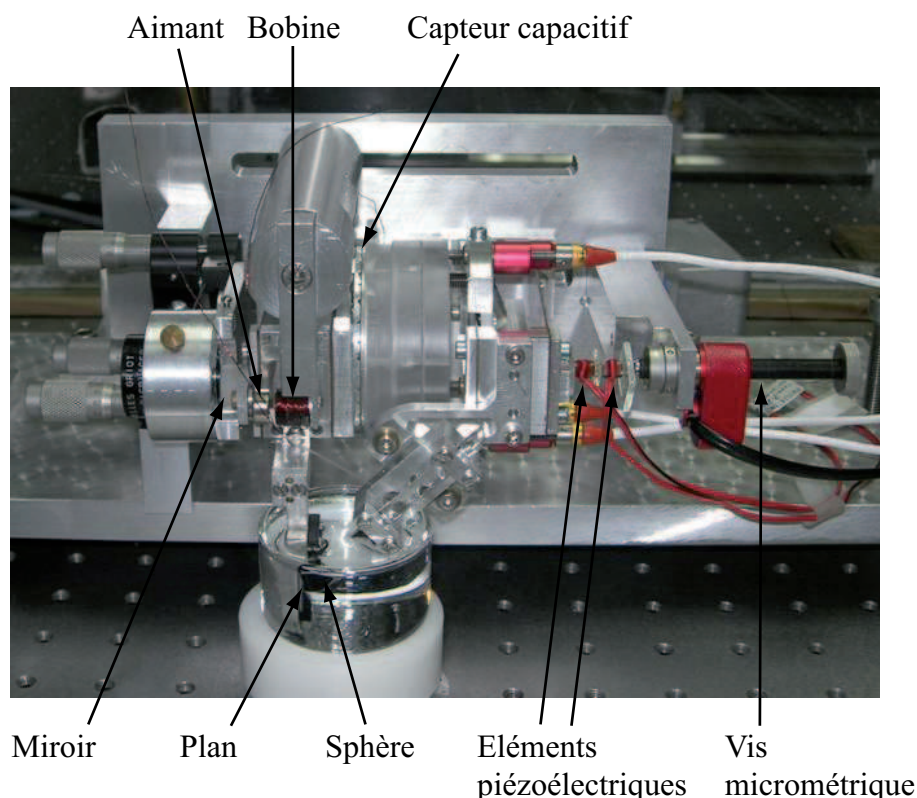


FIG. II.6 : Photographie de l'appareil à force de surface utilisé et développé au cours de ce travail.

Cet appareil permet d'étudier les interactions entre une sphère et un plan, séparés d'une distance allant de quelques angströms à quelques micromètres. Un fluide peut être confiné dans l'espace séparant la sphère et le plan. Dans le cas d'études en milieu liquide volatil la sphère et le plan sont immergés dans un béccher contenant le liquide (voir photographie figure II.8). Le rayon de la sphère est typiquement de 3 mm. La géométrie

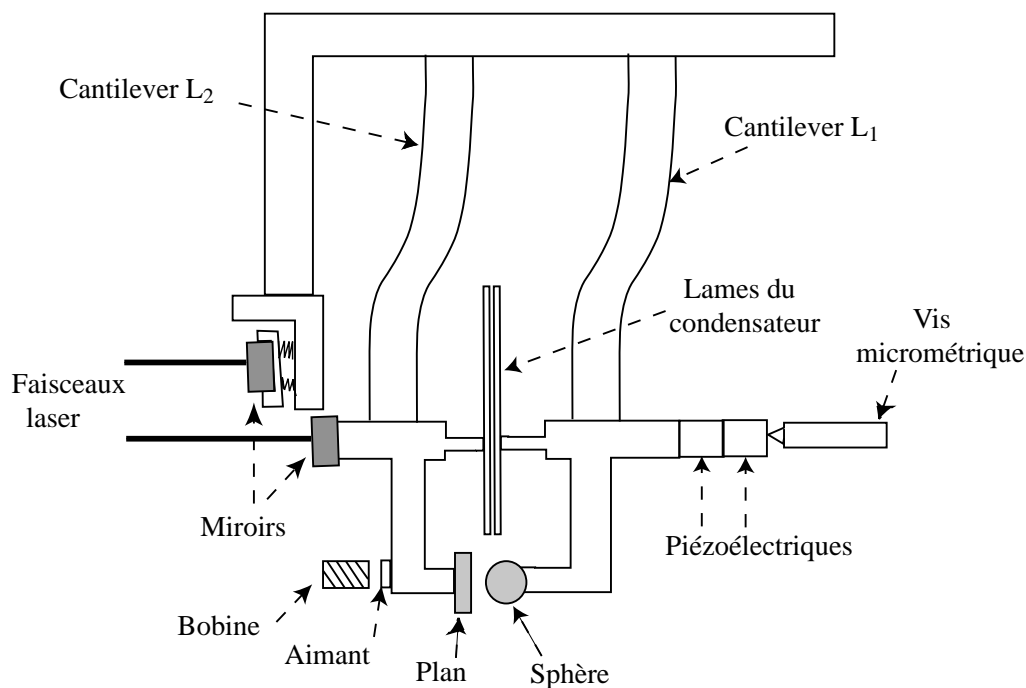


FIG. II.7 : Schéma de principe de l'appareil à force de surface utilisé et développé au cours de ce travail. La partie optique n'est pas représentée.

sphère-plan est localement équivalente à la géométrie plan-plan *via* l'approximation de Derjaguin [34, 60].

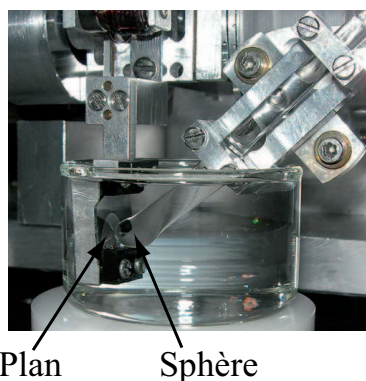


FIG. II.8 : Photographie de la sphère et du plan en configuration immergée.

La sphère et le plan sont chacun guidés par un bilame élastique, ou *cantilever*, qui impose un déplacement en translation. Le système est donc unidimensionnel. Au cours d'une expérience, on impose, à l'aide d'un élément piézoélectrique, un déplacement quasi-statique à la sphère, à une vitesse habituellement comprise entre 2 et 20 Å/s. En mode de fonctionnement dynamique, un autre élément piézoélectrique permet de superposer à ce déplacement lent une petite modulation sinusoïdale, avec une amplitude usuellement comprise entre 5 et 15 Å, et une fréquence comprise entre 0 et 100 Hz. La réponse

en force à la fréquence excitatrice nous donne accès à la réponse dynamique du fluide confiné.

La machine est équipée de deux capteurs indépendants, disposant d'une résolution sub-nanométrique, pour mesurer d'une part la force exercée sur le plan et d'autre part la distance relative entre les surfaces. La force exercée sur le plan est mesurée à partir de la déflexion du bilame élastique supportant le plan et par l'intermédiaire d'un capteur optique. Nous mesurons par ailleurs le déplacement relatif de la sphère par rapport au plan à l'aide d'un capteur capacitif. Décrivons maintenant ces deux capteurs.

2.1 Les capteurs de mesure

2.1.1 Le capteur optique de force.

Pour mesurer la force exercée sur le plan on se ramène à une mesure de déplacement. Le plan est fixé sur un bilame élastique dont l'extrémité se déplace proportionnellement à la force qu'il subit. En multipliant ce déplacement par la raideur mesurée du bilame dans le cas statique, ou par sa réponse fréquentielle dans le cas dynamique, on a accès à la force subie par le plan.

a. Mesure de la déflexion du bilame porte-plan

La déflexion du bilame est obtenue par une mesure interférométrique, avec un interféromètre de type Nomarski [89]. Le principe de cet interféromètre consiste à faire interférer deux faisceaux lumineux, correspondant aux deux polarisations perpendiculaires de la lumière, se réfléchissant, l'une sur un miroir lié à l'extrémité du bilame dont on veut mesurer le déplacement, l'autre sur un miroir de référence, comme indiqué sur la figure II.9.

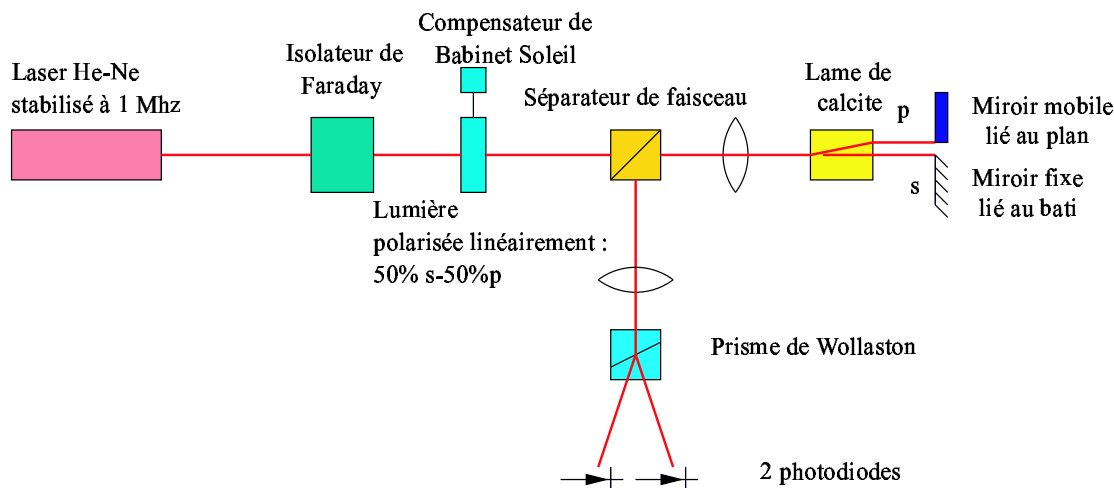


FIG. II.9 : Interféromètre de Nomarski utilisé dans la capteur optique de force.

Un laser He-Ne stabilisé à 1 MHz émet tout d'abord un faisceau lumineux qui passe à travers un isolateur de Faraday. La lumière est alors polarisée à 45 degrés des lignes

neutres d'une calcite. En sortie de la calcite deux faisceaux d'égale intensité, correspondant à deux polarisations s et p arrivent sur les deux miroirs. Après réflexion sur les miroirs, les faisceaux sont déphasés d'une quantité Φ due à la distance x entre les deux miroirs :

$$\Phi = \frac{4\pi x}{\lambda} + \alpha, \quad (\text{II.8})$$

où

- λ est la longueur d'onde du laser,
- α un déphasage constant dû à la traversée de la calcite et à l'écart entre les miroirs en l'absence de toute force de déflexion.

La détermination du déphasage Φ permet alors de remonter au déplacement x .

Les deux faisceaux réfléchis se recombinent (en retraversant la calcite) pour donner une lumière polarisée elliptiquement. À la sortie de la calcite la lumière réfléchie passe dans un séparateur de faisceau (lame semi-réfléchissante) puis est envoyée à travers une ligne d'analyse qui permet de déterminer Φ . Un prisme de Wollaston, dont les lignes neutres sont orientées à 45° de celles de la calcite sépare le faisceau en deux polarisations linéaires s' et p' correspondant aux projections des polarisations s et p sur les lignes neutres du Wollaston. Deux photodiodes délivrent deux courants électriques proportionnels aux intensités des polarisations s' et p' . Ces courants sont ensuite convertis en deux tensions V_1 et V_2 :

$$V_1 = A[I_s + I_p + 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \Psi)],$$

$$V_2 = A[I_s + I_p - 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \Psi)],$$

où A est un coefficient de proportionnalité et I_s (I_p) l'intensité lumineuse réfléchie par le miroir. Le convertisseur courant-tension effectue un premier traitement du signal et donne accès à la tension

$$V = K \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} = CK \cos(\Phi + \Psi)$$

où

- K est une constante de proportionnalité qui dépend des photodiodes,
- C est la visibilité,
- Ψ est un déphasage initial qui peut être réglé à l'aide du compensateur de Babinet-Soleil, de manière à travailler au voisinage de l'égalité des éclairagements, où la sensibilité est maximale.

En pratique, il faut aussi tenir compte de l'*offset* de certains composants électroniques permettant d'obtenir V . En remplaçant Φ par son expression (équation II.8), on peut alors écrire V sous la forme :

$$V = \frac{V_{max} + V_{min}}{2} + \frac{V_{max} - V_{min}}{2} \sin\left(\frac{4\pi x}{\lambda}\right)$$

d'où l'on déduit la relation permettant de déterminer le déplacement x du miroir à partir de la mesure de la tension V :

$$x = \frac{\lambda}{4\pi} \arcsin\left(\frac{2V - (V_{max} + V_{min})}{V_{max} - V_{min}}\right) \quad (\text{II.9})$$

Avant chaque expérience, on détermine V_{min} et V_{max} en imposant au bilame un déplacement quasistatique d'amplitude supérieure à $\lambda/4$ par l'intermédiaire d'un système bobine-aimant (un aimant est fixé sur le bilame face à une bobine fixée au bâti de la machine et alimentée par un courant variable). La mesure du déplacement x du bilame porte-plan ne nécessite aucune calibration supplémentaire : connaissant V_{min} et V_{max} , il suffit d'appliquer la relation II.9 pour déterminer x à partir de la mesure de la tension V .

Pour accéder à la force statique, il faut multiplier ce déplacement par la raideur mesurée du bilame dans le cas statique, ou par sa fonction de transfert dans le cas dynamique.

b. Détermination de la raideur du bilame

Pour déterminer la force quasistatique F_{dc} exercée sur le plan à partir du déplacement quasistatique x_{dc} du bilame, il est nécessaire de connaître la raideur du bilame. Cette raideur est calibrée de la manière suivante : on rajoute différentes masses sur le bilame et on relève, pour chaque masse, la valeur de la fréquence de résonance du bilame correspondante. Cette fréquence est obtenue en enregistrant à l'aide d'un analyseur de spectre, la réponse en fréquence du bilame à une excitation en force réalisée à l'aide d'un système bobine-aimant (un aimant est fixé sur le porte-plan et une bobine, alimentée par un courant variable, se trouve face à cet aimant).

Sur la figure II.10 est représentée l'évolution de la fréquence de résonance f_0 avec la masse ajoutée m_a . La relation :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + m_a}},$$

où m est la masse du cantilever permet alors de déduire de ces mesures la raideur k du bilame. Cette raideur vaut 7200 N/m pour les lames utilisées au cours de cette thèse.

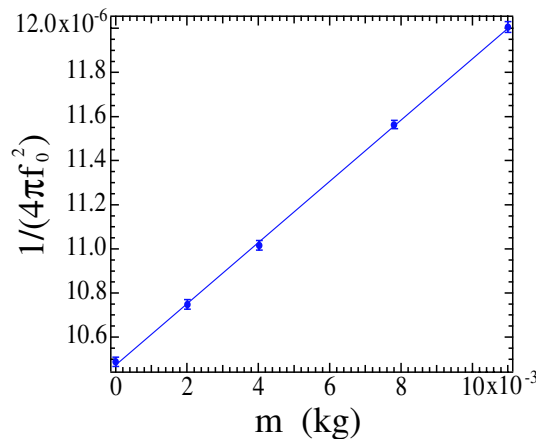


FIG. II.10 : Évolution de l'inverse du carré de la pulsation de résonance du cantilever en fonction de la surcharge ajoutée. En trait plein, le meilleur ajustement linéaire de ces données. De la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite on déduit la valeur de la raideur et la masse du système cantilever/porte-plan : $k = 7200 \pm 90 \text{ N/m}$ et $m = 75 \pm 1 \text{ g}$.

c. Réponse en fréquence du bilame Lors d'une étude dynamique, on réalise d'abord une analyse spectrale de manière à choisir une fréquence d'excitation pour laquelle le système est peu bruité (2.1.4). Une fois cette fréquence déterminée, il est nécessaire de connaître la réponse fréquentielle du bilame afin d'évaluer la force dynamique F_{ac} exercée sur le plan à partir de la composante harmonique x_{ac} de la déflexion du ressort sur lequel il est fixé. Nous vérifions que nous pouvons modéliser avec une bonne approximation le système bilame, plan et porte-plan par un système masse-ressort et un amortissement visqueux (figure II.11).

L'équation du mouvement de la masse m (masse effective du système plan, porte-plan et bilame) se met alors sous la forme :

$$m\ddot{x} + \lambda\dot{x} + kx + F(t) = 0,$$

- x est le déplacement du plan par rapport au bâti
- λ est l'amortissement lié à la friction du cantilever sur l'air, à la dissipation interne au bilame, et éventuellement à la friction du porte-plan sur le liquide lorsque nous travaillons en configuration immergée
- k est la raideur équivalente du capteur de force,
- $F(t)$ représente les forces extérieures s'exerçant sur le plan. Ces forces extérieures sont la force exercée par la bobine sur l'aimant lors des étapes de calibration, mais aussi toutes les forces exercées par la partie porte-sphère sur le bilame porte-plan (ces forces dépendent de la distance de travail et changent d'une expérience à l'autre, c'est pourquoi il faut prendre soin d'éloigner toutes les composantes de la partie porte-sphère lorsqu'on détermine la réponse fréquentielle de la partie porte-plan).

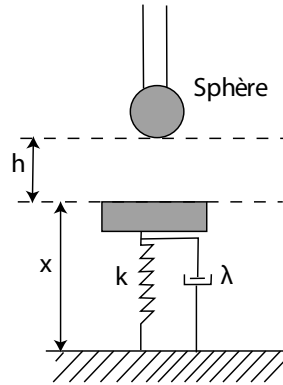


FIG. II.11 : Représentation schématique du système bilame, porte-plan et plan.

En régime sinusoïdal, et dans le cas où l'amplitude de l'excitation harmonique est suffisamment petite pour que la réponse du cantilever soit linéaire, on obtient la fonction de transfert du bilame de forme suivante :

$$\tilde{H}_{tr}(\omega) = \frac{k\tilde{x}_{ac}(\omega)}{\tilde{F}_{ac}(\omega)} = \frac{-1}{-\frac{\omega^2 m}{k} + \frac{j\omega\lambda}{k} + 1} = \frac{-1}{1 - (\frac{\omega}{\omega_0})^2 + j\xi(\frac{\omega}{\omega_0})} \quad (\text{II.10})$$

avec

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ et } \xi = \frac{\lambda}{\sqrt{km}}.$$

On peut vérifier que cette modélisation de la fonction de transfert du bilame de force correspond bien, sur la gamme de fréquences étudiées, à celle observée expérimentalement. Pour cela, on observe à l'analyseur de spectre la réponse (en module et en phase) du bilame vis à vis d'une excitation en force à l'aide du système bobine-aimant³. On ajuste ensuite les paramètres (ω_0 et ξ) du modèle précédent pour qu'ils coïncident avec le module et la phase de la fonction de transfert expérimentale (figure II.12).

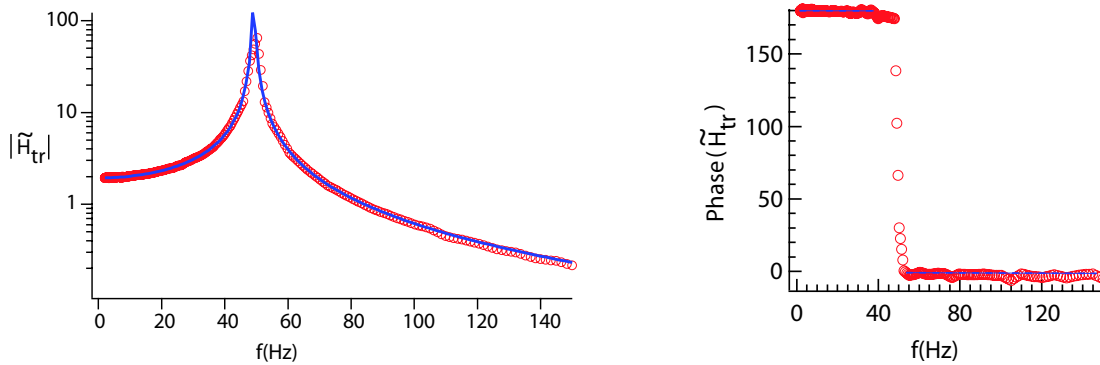


FIG. II.12 : Module et phase de la fonction de transfert du cantilever du capteur de force entre 0 et 150 Hz. Pour le module, nous avons représenté en trait plein, le meilleur ajustement des données expérimentales par la relation (II.10)

L'ajustement de la fonction de transfert modèle avec la réponse expérimentale diffère de moins de 1% sur la plage 0-140 Hz. Cet ajustement dépend de la masse du système cantilever, plan, porte-plan. Il est donc nécessaire de déterminer à nouveau la fonction de transfert dès que cette masse est susceptible d'avoir changé (nouveau plan, porte plan ...).

A ce stade, les signaux issus du capteur optique permettent de mesurer le déplacement statique x_{dc} et dynamique \tilde{x}_{ac} du plan par rapport au bâti, et d'en déduire la force statique F_{dc} et la force dynamique \tilde{F}_{ac} subie par le plan. Il reste à déterminer la distance quasi-statique entre les surfaces D et le déplacement dynamique \tilde{d}_{ac} .

2.1.2 Le capteur capacitif de déplacement.

Le capteur capacitif permet de déterminer le déplacement relatif de la sphère et du plan [107] indépendamment de toute calibration des éléments piezoélectriques. Ce point est très important comme nous le montrerons dans le paragraphe ??.

a. Principe de fonctionnement

Nous mesurons la capacité entre deux armatures d'un condensateur liées rigidement, l'une à la sphère, l'autre au plan. Ainsi lorsque nous rapprochons les surfaces, nous rapprochons d'autant les armatures de la capacité. Ces armatures sont des disques métalliques de 3 cm de rayon. La capacité d'un tel condensateur vaut $C = \frac{\epsilon_0 S}{H}$ où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, S la surface de l'armature et H la distance entre les

³Lors de ces expériences, la sphère est retirée, et les lames de la capacité sont séparées au maximum, de manière à ce qu'elles ne perturbent pas cette mesure en y rajoutant un terme de frottement fluide.

armatures. Pour éviter la condensation entre les armatures, H est pris entre 50 et 100 μm , ce qui conduit à une valeur de capacité C comprise entre 250 et 500 pF. Ce condensateur est ensuite intégré dans un circuit oscillant de type LC. La mesure de capacité, et donc de la distance H entre les armatures du condensateur, est ainsi ramenée à une mesure de fréquence. La fréquence nominale du circuit est d'environ 10 MHz. La pulsation d'oscillation est mesurée soit à l'aide d'un fréquencemètre pour une lecture directe (on utilise alors un compteur Hewlett Packard HP53132A donnant accès à 12 digits pour une mesure sur une seconde) soit par l'intermédiaire d'une boucle à verrouillage de phase (aussi appelée pll pour "*phase locked loop*"), convertisseur fréquence-tension de haute résolution. Cette boucle à verrouillage de phase délivre un signal en tension qui peut être traité par une détection synchrone, ce qui présente un grand intérêt pour l'analyse dynamique des signaux.

Notons dès à présent que ce capteur capacitif est un capteur de déplacement relatif : il ne donne accès à la distance entre les deux surfaces qu'à une constante près. L'origine des distances est définie comme étant la position du contact mécanique entre les surfaces. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 3.2.

b. Calibration du capteur capacitif

En pratique, afin de déterminer les déplacements, nous n'utilisons pas directement la relation $C = \frac{\epsilon_0 S}{H}$, mais nous procédons à un étalonnage préalable du capteur avant chaque utilisation grâce à la mesure interférométrique décrite dans le paragraphe 2.1.1 ; ceci permet d'éliminer l'effet des capacités parasites.

Calibration statique

Le capteur capacitif fournit un signal s , qui peut être soit la fréquence d'oscillation en hertz, lue par le fréquencemètre, soit la tension de sortie de la pll, en volts. Ce signal est relié au déplacement h par la relation affine $s = A(h + h_0)$. L'étape de calibration permet d'établir la valeur numérique du coefficient de proportionnalité A . Pour cela on choisit une distance entre les lames du condensateur proche de celle utilisée lors de l'expérience. On applique ensuite une force sur le plan par l'intermédiaire du système bobine-aimant. En l'absence de mouvement de la sphère, un déplacement x_{dc} du plan correspond au même déplacement relatif sphère-plan. La valeur du déplacement x_{dc} est donnée par le capteur optique. Il est alors possible de faire correspondre les variations de fréquence du capteur capacitif et de tension de sa pll associée, à une variation de distance.

Sur la gamme de déplacements considérés ($\sim 2\mu\text{m}$) le capteur capacitif présente une réponse linéaire. Typiquement pour un déplacement quasi-statique de 1 nm on mesure une variation de l'ordre de 20 Hz sur le fréquencemètre et de 5 mV sur la boucle à verrouillage de phase. Cette calibration est refaite pour chaque expérience.

Calibration dynamique

Pour des expériences dynamiques, la tension de sortie de la pll est analysée par une détection synchrone synchronisée sur la fréquence d'excitation du système. Les variations dynamiques de la tension en sortie de la boucle à verrouillage de phase sont associées aux variations dynamiques de la distance sphère-plan.

Pour retrouver les variations de déplacement, il est nécessaire de tenir compte des caractéristiques électroniques de la boucle à verrouillage de phase dans le traitement des données. Plus précisément, il faut tenir compte de la dépendance fréquentielle du gain et du déphasage de cette pll. Si la réponse fréquentielle de l'électronique était constante, $\frac{V_{pll}}{V_{opt}}$ devrait avoir un module constant, indépendant de la fréquence, et une phase toujours nulle, puisque les déplacements du plan et de la lame du condensateur sont identiques. Or, on observe une légère dépendance du module avec la fréquence, comme le montre la figure II.13.

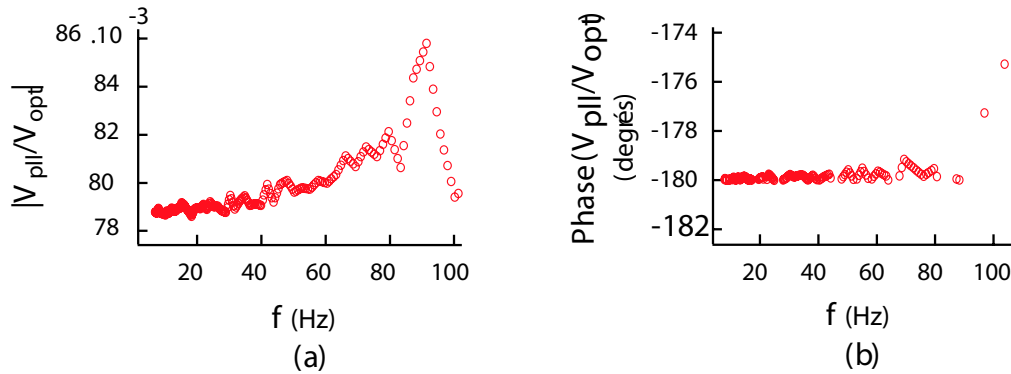


FIG. II.13 : Fonction de transfert dynamique du convertisseur fréquence-tension.

Pour calibrer la réponse dynamique de la boucle à verrouillage de phase, on utilise le système bobine-aimant, pour imposer un déplacement dynamique identique sur le plan et sur l'une des armatures du condensateur (l'autre étant fixe), à la fréquence de travail. On analyse alors les signaux issus des deux capteurs par l'intermédiaire des deux détecteurs synchrones, synchronisés sur le signal d'excitation de la bobine, et on calibre la pll en module et en phase à partir de la réponse du capteur optique.

Il est nécessaire de calibrer le capteur capacitif de déplacement lors de chaque expérience, car cet étalonnage dépend très fortement du réglage du parallélisme des lames du condensateur.

2.1.3 Acquisition des signaux

Mesures statiques

Lors du déplacement de la sphère, les variations quasi-statique de la distance D et de la force F_{dc} entre les surfaces sont déterminées de la manière suivante : les signaux sont filtrés à l'aide d'un filtre passe-bas analogique avec une fréquence de coupure à 2 Hz, puis acquis tous les centièmes de seconde grâce à une carte d'acquisition 16 bits Hewlett-Packard HPe1415a, montée sur un châssis VXI HPe1421a. Une moyenne des 100 points acquis pendant une seconde est ensuite réalisée de manière à ne conserver qu'un point par seconde.

Mesures dynamiques

Les signaux issus des deux capteurs sont démodulés par l'intermédiaire de détecteurs synchrones double phase Stanford Research SR830DSP, synchronisés sur le signal d'excitation de l'élément piezoélectrique qui contrôle l'oscillation de la sphère. Les détecteurs

synchrones utilisées intègrent le signal sur une bande de fréquence d'environ 1 Hz. Le temps d'intégration du signal sur les détections synchrones doit être choisi en tenant compte de la vitesse d'approche. Pour une vitesse de quelques angströms par seconde, ce temps est typiquement de 300 ms. Il est alors possible de mesurer le module et le déphasage (par rapport au signal de référence) de l'amplitude complexe de la composante oscillante du déplacement \tilde{h}_{ac} , et de la force \tilde{F}_{ac} .

2.1.4 Résolution des capteurs

Le tableau II.1 récapitule les résolutions statiques et dynamiques des capteurs. La résolution statique est obtenue après étalonnage des capteurs et enregistrement des signaux au cours du temps. La résolution dynamique est obtenue en réalisant à l'aide d'un analyseur de spectre la transformée de Fourier des signaux issus des capteurs optique et capacitif. La fréquence de travail en mode dynamique est choisie de sorte que la densité spectrale de bruit est inférieure à $5 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$ pour les deux capteurs à cette fréquence.

	résolution statique	résolution dynamique
capteur de déplacement	1 Å	5 pm
capteur de forces	700 nN	10 nN

TAB. II.1 : Résolution des capteurs

Les résolutions annoncées dans le tableau II.1 sont les résolutions réelles du dispositif. En fait, la résolution intrinsèque des capteurs est bien meilleure, surtout celle du capteur optique, mais les performances de la machine de force sont limitées par les vibrations mécaniques. En pratique, ces vibrations affectent surtout la mesure de forces, dans la mesure où toute accélération parasite due aux vibrations se traduit par une force d'inertie ressentie par le capteur de forces.

2.2 Environnement

Le facteur limitant la résolution des capteurs étant le bruit mécanique, il est nécessaire d'isoler au maximum la machine de toutes les vibrations extérieures. Le système qui a été retenu est de type "masse-ressort-amortisseur", tel que représenté de manière schématique sur la figure II.14.

La machine repose sur une table optique. Cette table repose elle-même sur une masse d'environ une tonne par l'intermédiaire de bouchons en caoutchouc (matériau viscoélastique très amortissant). Le tout est relié à une dalle découplée du bâtiment par des ressorts montés en parallèle avec des amortisseurs fluides de forme conique. Ce système est dimensionné pour que les fréquences de coupures soient entre 1 et 3 Hz.

Les mesures de nanorhéologie nécessitent de travailler dans un environnement très propre afin d'éviter au maximum la contamination des surfaces par des poussières (voir [24] et la discussion dans [26]). C'est pourquoi nous travaillons dans un environnement de type « salle blanche ». La machine à force de surface est placée dans une boîte

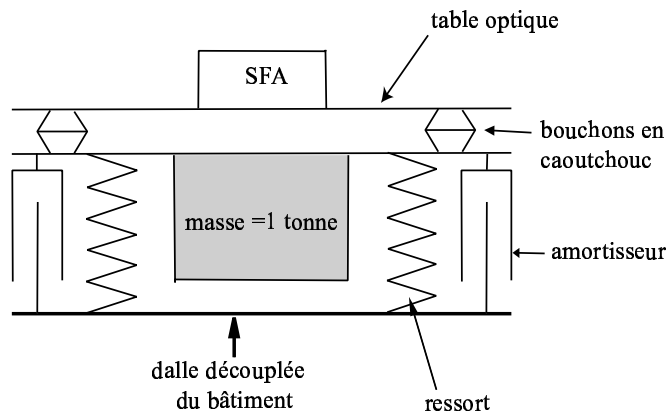


FIG. II.14 : Schéma du système d'amortissement.

sans fond⁴ reliée à un tuyau amovible soufflant un air filtré par l'intermédiaire d'une soufflerie Cyclovent (Ventservice), équipée d'un préfiltre (Interfiltre), qui retient 85% des poussières de taille supérieure à $1\ \mu\text{m}$, puis d'un second filtre (Interfiltre) d'efficacité 99,999% à $0,5\ \mu\text{m}$. L'ensemble joue le rôle d'une hotte à flux laminaire. Ainsi, lorsque la sphère et le plan sont fixés sur la machine, la pièce est en surpression et les conditions de propreté sont optimales. Une fois les surfaces fixées, le tuyau amovible est déconnecté de la boîte, la boîte est fermée, et on quitte la salle dont l'accès est condamné jusqu'à la fin de l'expérience, afin de maintenir une atmosphère stable et sans poussière. La soufflerie est alors arrêtée, car les vibrations mécaniques engendrées sont rédhibitoires. Pour préserver la propreté de cette salle, la pièce avoisinante est également soumise à des conditions strictes : utilisation systématique de blouses, surchausses et de charlottes. Cette pièce également est équipée d'une climatisation réversible, de type "inverter", ce qui permet de contrôler la température et diminue les dérives thermiques dans la salle de la machine à force de surface.

2.3 Prise en compte des effets parasites

Pour une bonne détermination de la longueur de glissement, il faut soigneusement prendre en compte tous les effets parasites pouvant entacher les mesures de nanorhéologie. Sur notre dispositif, il y a essentiellement deux sources d'effets parasites :

- la dissipation associée à l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité : cette dissipation « résiduelle » n'a pas été incorporée dans la fonction de réponse du bilame, parce qu'elle dépend de la position des lames du condensateur, qui varie d'une expérience à l'autre et au cours de l'approche des surfaces.
- la raideur finie de la machine : en fait, la liaison entre les lames du condensateur et les surfaces n'est pas infiniment rigide

⁴le choix de la boîte n'est pas anodin du point de vue des vibrations mécaniques, et une mousse isolante doit être placée entre la boîte et la table optique.

Dans ce paragraphe, nous allons expliquer comment nous mesurons et corrigeons ces effets, à l'aide de procédures établies et validées au cours des thèses de C. Cottin-Bizonne et B. Cross [24, 29]

2.3.1 Dissipation résiduelle

Dans une mesure de force dynamique, le bilame supportant le plan est soumis à une force visqueuse principalement induite par l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité⁵, qui s'ajoute à la force d'interaction sphère-plan. Cette force supplémentaire n'est pas prise en compte dans la réponse en fréquence du bilame porte-plan parce qu'elle dépend de la position des lames du condensateur, qui varie d'une expérience à l'autre et au cours de l'approche des surfaces (c'est pourquoi la fonction de réponse du bilame est toujours mesurée en écartant les armatures du condensateur « à l'infini » – la distance maximale étant d'environ 5 mm).

Au cours d'une expérience de nanorhéologie, la fréquence délivrée par l'oscillateur du capteur capacitif évolue sur une plage de fréquences correspondant à la plage de distances séparant les armatures de la capacité lors de cette expérience. La dissipation supplémentaire, dite « résiduelle », associée à l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité, est déterminée *a posteriori* de la manière suivante. Après les mesures de nanorhéologie, la sphère est éloignée du plan à la main d'une distance de quelques millimètres en la faisant glisser le long de son porte-échantillon, puis un déplacement est imposé au bilame porte-sphère pour parcourir la même plage de fréquences – la séparation des armatures de la capacité varie alors sur une plage de distances identique à celle de l'expérience de nanorhéologie – et on enregistre les signaux dynamiques en fonction de la distance entre les lames de la capacité. En l'absence de la sphère, la dissipation ainsi mesurée est la dissipation résiduelle. On retranche alors la dissipation résiduelle à la dissipation mesurée au cours de l'expérience de nanorhéologie à distance entre les armatures de la capacité équivalente, de manière à ne plus conserver que la dissipation issue de l'interaction sphère-plan.

2.3.2 Raideur machine

Les éléments constitutifs de l'appareil n'ont pas une rigidité infinie, et en particulier, la liaison entre les armatures du condensateur et les surfaces a une raideur finie. Cela conduit à une erreur systématique dans la mesure du déplacement, qu'il faut corriger.

Afin de prendre en compte cette raideur finie, et de s'affranchir de ses effets, le contact est modélisé à l'aide d'un ressort sans masse de raideur K_{ma} (appelée "raideur machine") en série avec la force exercée par la sphère sur le plan. La figure II.15 précise les notations :

- d correspond à la distance réelle entre les surfaces,
- h correspond au déplacement mesuré,

Le déplacement d entre les points P et Q peut se mettre sous la forme :

$$d(t) = D(t) + \text{Re}[\tilde{d}_{ac}e^{j\omega t}], \quad (\text{II.11})$$

⁵Afin de diminuer cet effet parasite, une des armatures du condensateur est percée de 30 trous d'environ 1 mm de diamètre. Ces trous permettent de faciliter l'écoulement d'air entre les armatures.

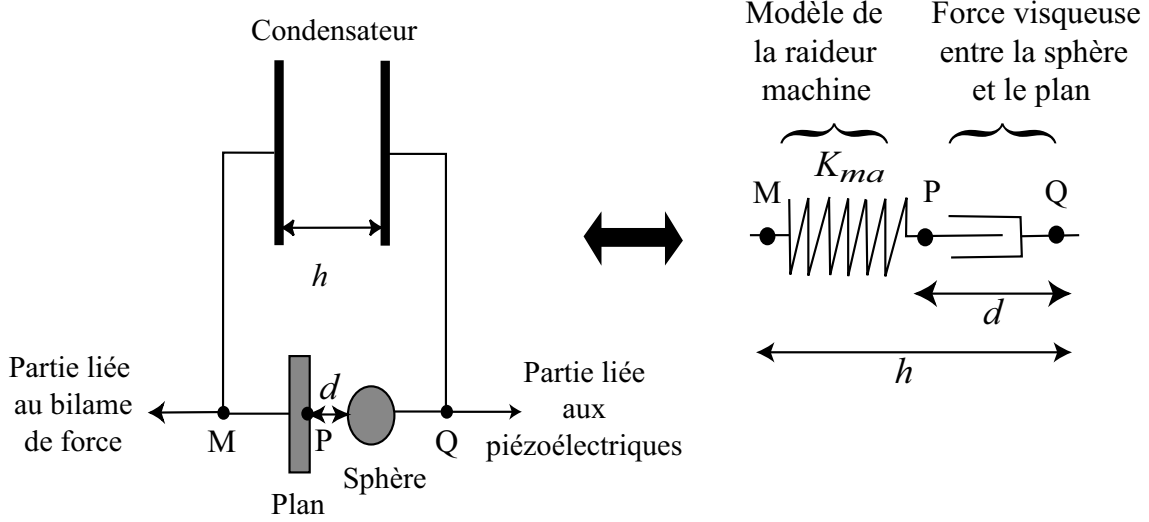


FIG. II.15 : Schéma de la modélisation du contact : un amortisseur en série avec un ressort de raideur K_{ma}

avec D la composante quasistatique du déplacement et \tilde{d}_{ac} l'amplitude complexe de la composante oscillante de ce déplacement.

La force F exercée en M par le ressort correspond, en régime dynamique, à la force $F(t) = F_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{F}_{ac}e^{j\omega t}]$ mesurée par le capteur optique. Elle est égale à la force exercée par l'amortisseur au point P car le ressort est sans masse. En régime dynamique nous avons :

$$\tilde{F}_{ac} = K_{ma}(\tilde{h}_{ac} - \tilde{d}_{ac}). \quad (\text{II.12})$$

Par conséquent, l'expression la fonction de réponse dynamique du système $\tilde{G}(\omega)$, telle qu'elle est définie au paragraphe 1.1, est

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac} - \frac{\tilde{F}_{ac}}{K_{ma}}}, \quad (\text{II.13})$$

soit encore, si on définit une fonction de réponse non corrigée $\tilde{F}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac}}$,

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}(\omega)}{1 - \frac{\tilde{F}(\omega)}{K_{ma}}} \quad (\text{II.14})$$

Pour avoir accès à la « vraie » fonction de réponse dynamique $\tilde{G}(\omega)$, il faut déterminer la raideur machine K_{ma} . Lorsque la sphère et le plan sont en contact mécanique, et que la raideur k_c de ce contact est supérieure à la raideur machine K_{ma} , la partie réelle de la fonction de réponse non corrigée $\tilde{F}(\omega)$ sature à la valeur de la raideur machine K_{ma} :

$$\Re(\tilde{F}(\omega)) = \frac{1}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{K_{ma}}} \simeq K_{ma} \text{ pour } k_c \gg K_{ma}. \quad (\text{II.15})$$

Nous pouvons donc déterminer la valeur de la raideur machine à partir l'enregistrement des signaux dynamiques dans le contact. Cette valeur dépend en pratique des porte-échantillons employés, de la fixation des pièces sur la machine, et de la fréquence de travail. Voici les valeurs caractéristiques mesurées :

- pour les porte-échantillons pour lesquels la sphère est horizontale (ces pièces ne permettent pas de travailler en configuration immergée, il faut placer une goutte entre la sphère et et le plan), K_{ma} varie environ de 90000 N/m à 120000 N/m
- pour les porte-échantillons permettant de travailler en configuration immergée : K_{ma} variait initialement de 20000 N/m à 40000 N/m, elle varie à présent de 30000 N/m à 70000 N/m suite aux modifications du dispositif expérimental qui seront présentées dans le chapitre suivant.

La correction de raideur machine a été systématiquement prise en compte pour toutes les expériences présentées.

3 Déroulement d'une expérience de nanorhéologie

Dans cette partie nous allons décrire la mise en place et le déroulement d'une expérience de nanorhéologie « typique », du réglage des capteurs à l'analyse des données.

3.1 Protocole expérimental

Ce paragraphe sera utile au lecteur désirant reproduire nos expériences. Le lecteur intéressé exclusivement par les résultats pourra passer directement au paragraphe suivant.

3.1.1 Mise en place des capteurs

La machine à force de surface, et en particulier ses capteurs, constituent un outil extrêmement sensible qui requiert un certain nombre de réglages avant chaque utilisation.

- Réglage du capteur interférométrique de déplacement : il doit être réglé de manière très fine après chaque intervention susceptible de modifier la position de la machine à force de surface.
- Réglage du parallélisme des lames du condensateur : la sensibilité du capteur de déplacement dépend du réglage du parallélisme et de la distance entre les armatures du condensateur plan-plan. Ce parallélisme doit être vérifié (et réglé si nécessaire) avant chaque expérience. Le dispositif permettant d'assurer le réglage du parallélisme est décrit dans le chapitre suivant, au paragraphe 1.2.2. Le parallélisme vérifié en rapprochant les armatures de la capacité jusqu'au contact électrique ; il est jugé correct lorsque ce contact est obtenu pour une fréquence du circuit oscillant inférieure à 9.7 MHz. Les armatures sont ensuite éloignées d'environ 60 μm , les expériences sont ainsi réalisées pour une fréquence moyenne du circuit oscillant d'environ 10,7 MHz.

3.1.2 Mise en place des surfaces

Après avoir réglé les capteurs, nous fixons les pièces supportant la sphère et le plan sur la machine à forces de surfaces. Ces pièces doivent être fixées de manière très raide. Il est nécessaire de procéder le plus rapidement possible pour monter, pré-positionner et

immerger les surfaces de manière à ne pas les contaminer, leur propreté étant un point crucial pour les expériences en SFA.

La distance sphère-plan doit être ajustée à moins de $5\ \mu\text{m}$ (course maximale de l'élément piézoélectrique) tout en gardant une distance d'environ $100\ \mu\text{m}$ entre les lames de la capacité. Le réglage de la distance sphère-plan s'effectue en deux étapes.

- Un réglage grossier est effectué au moment du montage des surfaces sur la machine : la sphère est rapprochée du plan à la main en la faisant glisser le long de sa fixation. Une fois la sphère positionnée, on la fixe à l'aide de vis.
- Le réglage fin est réalisé après stabilisation des dérives mécaniques et thermiques. Typiquement, on attend une demi journée après le montage des surfaces. Ce réglage est obtenu à l'aide de picomoteurs permettant de déplacer l'armature du condensateur lié à la sphère par rapport au porte-sphère. Le contact est repéré à distance, à l'aide de l'augmentation de la dissipation visqueuse à l'approche du contact. Nous essayons de ne jamais mettre les surfaces en contact avant la première expérience de nanorhéologie.

3.1.3 Expérience et calibrations

Une fois la distance entre les surfaces réglées, nous réalisons un spectre de bruit à l'analyseur de spectre pour choisir la (les) fréquence(s) de travail.

Nous pouvons alors commencer une série d'expériences de nanorhéologie. Lors d'une expérience, nous faisons l'acquisition des signaux statiques et dynamiques issus des deux capteurs pour un ou plusieurs⁶ cycles d'approche et retrait quasistatique de la sphère. Pour pouvoir corriger l'effet de raideur machine, il faut qu'au cours de l'un au moins de ces cycles, le contact mécanique soit suffisamment enfoncé pour atteindre la saturation de la raideur dynamique à la valeur de raideur machine K_{ma} . Enfin, nous pouvons vérifier la linéarité de la réponse dynamique de façon très simple en modifiant l'amplitude de l'excitation dynamique au cours d'une même expérience ou d'une expérience à l'autre, ou en changeant la fréquence d'excitation d'une expérience à l'autre.

Nous procédons à l'étalonnage des capteurs (mesure de V_{min} et V_{max} pour le capteur optique, calibrations statique et dynamique pour le capteur capacitif) à la fin de chaque expérience.

3.1.4 Calibrations *a posteriori*

Lorsque les expériences de nanorhéologie sont achevées, la sphère est éloignée du plan d'une distance de quelques millimètres, en la faisant glisser à la main le long de sa fixation sur le porte-sphère.

La dissipation résiduelle est alors enregistrée selon la procédure indiquée dans le paragraphe 2.3.1. Les capteurs sont étalonnés à nouveau.

Si l'armature du condensateur lié à la sphère a été déplacé par rapport au porte-sphère lors du réglage fin, le parallélisme des lames du condensateur est re-vérifié.

⁶En pratique, il subsiste toujours une dérive lente des signaux statiques issus des deux capteurs. Pour une bonne correction de ces dérives, il vaut mieux faire plusieurs cycles lors d'une même acquisition, mais la durée de l'acquisition doit rester suffisamment courte pour que les dérives puissent être traitées comme des dérives linéaires. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre ??, section 2.

Enfin, les armatures de la capacité sont écartées au maximum, la réponse fréquentielle du bilame porte-plan est mesurée.

Les surfaces peuvent alors être démontées.

3.1.5 Traitement des données

Le traitement des données comprend :

- la conversion des données brutes en signaux physiques à partir de la calibration des capteurs, et de la raideur et de la réponse en fréquence du bilame porte-plan,
- la correction des effets parasites (voir le paragraphe 2.3),
- la correction des dérives lentes des signaux statiques issus des deux capteurs (voir le chapitre III2).

3.2 Illustration : expérience de nanorhéologie

Nous allons maintenant présenter les résultats d'une expérience de nanorhéologie pour du dodécane confiné entre des surfaces de Pyrex. Le dodécane mouille les surfaces en Pyrex. Cette expérience, sur un système connu, présente l'intérêt de valider le fonctionnement de la machine.

Nous avons représenté pour ce système, sur la figure II.16, l'inverse de l'amortissement visqueux entre les surfaces, en fonction de la distance entre celles-ci, c'est à dire $G''(\omega)^{-1}$, en fonction de la distance moyenne entre les surfaces D .

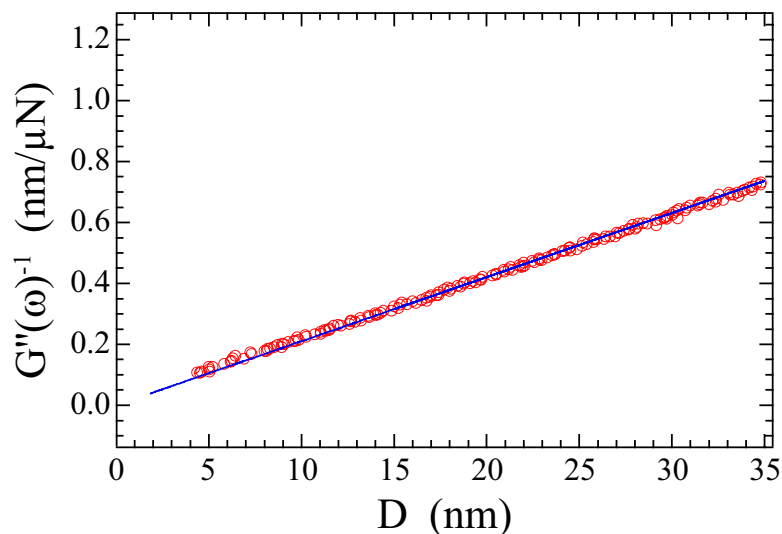


FIG. II.16 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D et meilleur ajustement linéaire. La fréquence d'excitation est de 39 Hz. La distance D d'environ 5 nm correspond ici à la limite de validité de l'interprétation avec les lois de l'hydrodynamique.

Nous obtenons un bon accord entre la prévision théorique de l'équation (II.3) pour une c.l.h. de non glissement aux surfaces et les valeurs expérimentales, puisque l'inverse de la dissipation varie linéairement avec la distance entre les surfaces, du moins pour les distances $h \geq 5$ nm. Nous obtenons une droite dont la pente $\frac{1}{6\pi\eta R^2\omega}$ permet de déterminer la viscosité du fluide. Connaissant le rayon de la sphère ($R=2,8 \pm 0,1$ mm) et

la fréquence de travail ($f=39$ Hz), nous obtenons la valeur expérimentale de la viscosité $\eta = 1,34 \pm 0,08$ mPa · s. À 27°C la valeur en volume de la viscosité du dodécane est de 1,29 mPa · s. La plus grande incertitude vient de la détermination de la courbure de la sphère. Celle-ci n'est déterminée qu'à environ 3 % par une mesure avec un pied à coulisse. Nous obtenons donc pour un liquide confiné, un bon accord avec les lois de l'hydrodynamique jusqu'à quelques nanomètres du contact. Ce résultat est en accord avec celui obtenu précédemment par Georges *et al.* [47] sur des systèmes équivalents.

L'amplitude de l'excitation sinusoïdale reste sensiblement constante au cours d'une expérience, de l'ordre de 0,5 nm. Nous avons vérifié que la courbe obtenue sur la figure II.16 était indépendante de cette amplitude. Nous sommes donc dans un domaine où les capteurs et le dodécane ont une réponse linéaire. Nous avons aussi vérifié le comportement linéaire de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la pulsation ω .

L'extrapolation de la courbe $G''(\omega)^{-1}$ à la valeur nulle donne la position du zéro hydrodynamique. Comme les résultats expérimentaux correspondent à une condition limite de non glissement aux surfaces, le *zéro hydrodynamique* est confondu avec le *zéro de référence*.

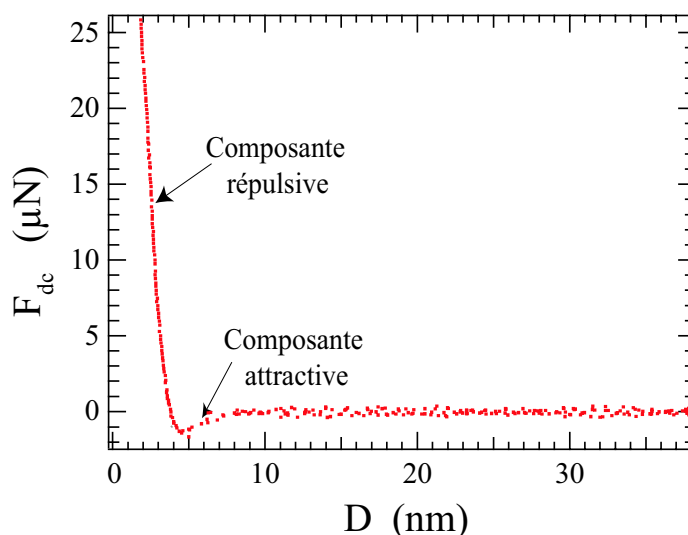


FIG. II.17 : Force statique en fonction de la distance D . Sur cette figure, l'origine des distances a arbitrairement été fixée au niveau du zéro hydrodynamique.

La figure II.17 représente la force statique F_{dc} en fonction de la distance entre les surfaces D . Cette force présente principalement deux régimes de variation :

- Une composante attractive (force de Van der Waals) [124]. Cette force apparaît dans les derniers nanomètres avant le contact.
- Une composante répulsive dans le contact.

Le *contact statique* peut être défini comme la position des surfaces au point où la force d'interaction est nulle. Pour le système dodécane/Pyrex utilisé, ce contact statique diffère du contact hydrodynamique d'une distance d'environ 3 nm. Ceci est dû au fait que le fluide confiné dans un tel espace n'a plus la mobilité permettant un écoulement

visqueux [33], [69], [62]. Dans la suite de cette thèse, nous déterminerons toujours l'origine des distances à partir de ce contact statique. Ce contact statique sera donc dans la plupart des expériences implicitement assimilé au « plan de référence » où la condition limite est appliquée ; et l'écart de 3 nm que nous observons ci-dessus entre le zéro hydrodynamique et le contact statique représentera alors l'incertitude sur nos déterminations des longueurs de glissement.

Il faut cependant garder à l'esprit que cette façon de procéder peut être erronée, dans le cas par exemple d'une contamination du contact par une particule, dans le cas de surfaces rugueuses, ou bien dans le cas de surfaces plastiques qui subiraient des déformations résiduelles cumulées au cours des contacts successifs. Dans le premier cas (contamination particulaire), l'erreur se manifeste par la non-reproductibilité du résultat. Nous mettrons en évidence dans la partie II un exemple du second cas, pour lequel il convient alors de différencier le contact statique et le plan de référence pour la condition limite hydrodynamique.

Ces expériences de nanorhéologie réalisées avec du dodécane ont permis de valider le bon fonctionnement de l'appareil à forces de surfaces. Elles reproduisent notamment les résultats obtenus par Georges *et al* sur la rhéologie du dodécane confiné entre des surfaces de saphir (non déformables) peu rugueuses.

3.3 Analyse des données : choix du type de représentation

Pour déterminer la condition limite hydrodynamique, on mesure l'évolution du coefficient d'amortissement visqueux $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces, et on compare cette évolution à l'expression théorique II.6 :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} f^*(D/b).$$

Pour ce faire, il y a trois façon de représenter les résultats.

- La représentation de $G''(\omega)$ en fonction de D est la plus directe, mais c'est aussi la moins résolvente pour la détermination de la longueur de glissement. En effet elle permet difficilement de distinguer le cas d'une longueur de glissement nulle du cas où cette longueur est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cette distinction devient en revanche très nette lorsqu'on s'intéresse à l'évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D ou bien de $G''(\omega)$ en fonction de D^{-1} .
- La représentation $G''(\omega)$ en fonction de l'inverse de la distance privilégie les faibles distances et diminue l'importance des dissipations parasites. Une erreur sur la détermination de la dissipation résiduelle se traduit simplement par un décalage du signal. Le point critique de cette représentation n'est pas lié aux effets résiduels, mais à la détermination de l'origine des distances ($D=0$). En effet, une erreur δ sur l'origine des distances est amplifiée par la représentation en $(D+\delta)^{-1}$. L'erreur résultante sur la détermination de la longueur de glissement b peut aller jusqu'à plusieurs fois l'erreur δ .
- La représentation $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D privilégie les faibles forces. Elle est donc très sensible à toute erreur sur la force. Cette représentation nécessite la procédure rigoureuse de correction des effets résiduels que nous avons détaillée

dans le paragraphe 2.3.1. En revanche, cette représentation n'est pas très sensible à la détermination de l'origine des distances. En effet, une erreur δ dans cette détermination ne provoque qu'une simple translation de l'ensemble des points expérimentaux d'une distance δ le long de l'axe des abscisses, ce qui induit une erreur δ exactement équivalente sur la longueur de glissement. Par contre, la position du « zéro hydrodynamique », donnée par l'intersection de l'asymptote à grande distance de $G''(\omega)^{-1}$ avec l'axe des abscisses, reste bien définie par rapport à la position de l'origine des distances *telle qu'elle est posée* – dans notre cas, la position du contact statique, qui peut différer de la position du plan de référence, comme on l'a vu au paragraphe précédent.

Soulignons que la détermination de l'origine des distances et de la force résiduelle est délicate dans toutes les expériences de nanorhéologie, qu'il s'agisse d'expériences en machines à forces de surfaces, ou d'expériences de microscopie à force atomique.

Dans nos expériences, nous sommes capables de très bien mesurer la dissipation résiduelle. Par contre, la détermination de l'origine des distances se fait à partir de la position du contact mécanique, qui peut différer de la position de la surface sur laquelle s'applique la condition limite hydrodynamique, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. C'est pourquoi nous privilégions la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D par rapport à la représentation de $G''(\omega)$ en fonction de D^{-1} .

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que la mesure de l'amortissement visqueux induit par l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan permet de déterminer la condition limite hydrodynamique. Il faut pour cela disposer à la fois d'une résolution suffisante par rapport à la longueur de glissement b (résolution nanométrique pour le glissement intrinsèque d'un liquide simple), et d'une gamme de mesure étendue à des distances au minimum dix fois plus grandes que la longueur de glissement.

La machine à forces de surfaces dynamique développée dans notre équipe possède ces caractéristiques. La résolution de 2 à 3 nm est essentiellement due à l'incertitude sur la position de contact des surfaces. Grâce aux performances sur la mesure de la force dynamique, toute erreur sur cette position se répercute au maximum à l'identique sur l'estimation de la longueur de glissement. Ceci n'est généralement pas le cas des autres dispositifs de nanorhéologie SFA et AFM, comme nous le montrons au chapitre III.

La gamme de mesure accessible atteint des distances de 200 nm pour des liquides de viscosité voisine de celle de l'eau, et croît linéairement avec la viscosité du liquide étudié. Ceci nous amène au chapitre IV à étudier le glissement interfacial de mélanges eau-glycérol, afin de disposer de liquide polaire de viscosité importante pour l'étude des surfaces superhydrophobes dans la partie II.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les développements réalisés au cours de cette thèse au niveau de l'instrumentation et au niveau du traitement et de l'analyse des données.

Chapitre III

Développements expérimentaux

Sommaire

1	Instrumentation	70
1.1	Vers une détermination de la distance absolue	70
1.1.1	Principe du capteur de distance absolue	70
1.1.2	Première expérience	71
1.1.3	Métallisation des surfaces	74
1.1.4	Conception d'un nouveau circuit oscillant	75
1.1.5	Modification de la chaîne d'acquisition	77
1.1.6	Bilan	78
1.2	Vers une augmentation de la raideur machine?	78
1.2.1	Le problème de la raideur machine	78
1.2.2	Conception d'un nouveau dispositif de positionnement du capteur capacitif	80
1.2.3	Bilan	82
1.3	Perspective : conception d'un nouveau dSFA	82
2	Correction de la dérive des signaux statiques	83
2.1	Correction de la dérive en force statique	83
2.2	Correction de la dérive en distance	84
3	Analyse des données et artefacts	88
3.1	La méthode d'analyse des données de Granick <i>et al.</i>	88
3.2	Effet d'une erreur δ sur la distance	89
3.3	Conclusion	90
4	Conclusion	91

Au cours de mon travail de thèse, j'ai contribué à des développements au niveau de l'instrumentation, du traitement et de l'analyse des données.

J'ai réalisé un certain nombre de développements instrumentaux visant à élargir la gamme de mesures réalisables avec notre dSFA. Ces développements sont présentés dans la première partie de ce chapitre.

J'ai amélioré le traitement des données en mettant au point une procédure de correction des dérives lentes des capteurs de mesure, décrite dans la deuxième partie de ce chapitre.

J'ai également mené une réflexion approfondie sur les erreurs et distorsions introduites par les méthodes d'analyse de données dans la détermination de la condition limite hydrodynamique par des mesures de nanorhéologie en configuration sphère-plan. Certaines méthodes d'analyse – en particulier celle utilisée par S. Granick et son équipe – peuvent amplifier fortement des incertitudes même minimales sur la distance sphère-plan et entraîner des distorsions considérables dans la détermination de la longueur de glissement. Il faut souligner que cette vulnérabilité de la nanorhéologie sphère-plan n'est pas limitée aux techniques SFA et concerne aussi bien les techniques de sonde locale. Les travaux récents de W. Ducker (communication privée) mettent en évidence le même type d'artefact dans les études de c.l.h. par AFM à sonde colloïdale.

1 Instrumentation

1.1 Vers une détermination de la distance absolue

Le capteur capacitif de déplacement qui équipe notre dispositif expérimental présente l'inconvénient de ne permettre que des mesures de déplacement relatif de la sphère par rapport au plan. Pour déterminer l'origine des distances, il faut atteindre le contact mécanique entre les surfaces. Nous avons vu que cette détermination est limitante en terme de résolution pour l'étude de l'hydrodynamique interfaciale, qu'elle est très sensible à l'état de surface, et qu'elle est inutilisable en cas de contamination particulière. En outre elle peut être destructive lorsque les surfaces utilisées sont trop molles ou fragiles. Enfin, pour certaines expériences, il peut être nécessaire de connaître la distance absolue entre les surfaces sans atteindre le contact mécanique (étude de la vitrification des polymères, étude de la force d'ancrage d'un polymère dans une bicouche...). Nous aimerions donc disposer d'une autre détermination de la position du contact mécanique. Nous avons donc cherché à mettre au point un capteur de distance absolue.

1.1.1 Principe du capteur de distance absolue

Dans le cas où les deux surfaces (la sphère et le plan) sont métallisées, celles-ci forment elles-mêmes les armatures d'un condensateur. Si le milieu séparant les armatures du condensateur possède une constante diélectrique uniforme, la mesure de la capacité C du condensateur constitue une méthode de détermination de la distance absolue entre surfaces. Cette méthode a été utilisée par Georges *et al.* [47].

L'expression de la capacité théorique du condensateur électrique formé par une sphère de rayon R et un plan idéalement lisse distants de d est donnée par la relation suivante [41] :

$$C = 4\pi\epsilon R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sinh(n\alpha)} \quad (\text{III.1})$$

où α est défini par $\cosh(\alpha) = 1 + \frac{d}{R}$ et ϵ est la permittivité relative du fluide confiné entre les deux surfaces. Une expression simplifiée de cette relation a été calculée dans le cas où $d \ll R$ [13] :

$$C(d) \approx 2\pi\epsilon R \left[\ln\left(\frac{R}{d}\right) + \ln(2) + 23/20 + \kappa/63 \right], \quad (\text{III.2})$$

où κ est une constante telle que $0 \leq \kappa \leq 1$. Étant donné que des capacités parasites peuvent aussi venir s'ajouter à la capacité sphère-plan, Georges *et al.* [47] n'exploitent pas directement cette relation pour la mesure. Ils utilisent plutôt l'inverse de la dérivée de la capacité par rapport au déplacement :

$$\frac{dd}{dC} = -\frac{d}{2\pi R\epsilon} \quad (\text{III.3})$$

Nous remarquons que $\frac{dd}{dC}$ varie linéairement avec la distance. La représentation de $\frac{dd}{dC}$ en fonction de d , toujours donné par le capteur capacitif de déplacement présenté dans le chapitre précédent au paragraphe 2.1.2, nous permet donc d'accéder à l'origine des distances : c'est la position pour laquelle $\frac{dd}{dC}$ s'annule.

Pour mesurer $\frac{dd}{dC}$, il nous a donc fallu mettre au point une procédure pour métalliser les surfaces, et réaliser un système d'acquisition adapté. Le plan, une fois métallisé, est monté sur un nouveau porte échantillon, isolé du bâti de la machine par l'intermédiaire de céramiques. Le plan métallisé est relié à un circuit oscillant par l'intermédiaire d'une pièce en Dural très conductrice. La sphère métallisée, qui constitue l'autre armature du condensateur est reliée à ce même circuit oscillant. La valeur de la capacité ainsi formée est d'environ 2 pF et pour un déplacement $dd=1 \text{ \AA}$ à une distance D d'environ 100 nm du contact, la variation de la capacité vaut $dC \simeq 10^{-16}\text{F}$. Un nouveau circuit oscillant (de type LC) ainsi qu'une nouvelle boucle à verrouillage de phase (pll) ont été construits pour mesurer ces variations de capacité. Le signal issu de cette pll est analysé à l'aide d'une troisième détection synchrone synchronisée sur la fréquence d'excitation de la sphère.

1.1.2 Première expérience

Nous avons réalisé une première expérience validant le principe de fonctionnement du capteur de distance absolue. Une sphère et un plan de Pyrex ont été métallisés selon la procédure décrite au paragraphe suivant. Les surfaces sont immergées dans du dodécane.

Sur la figure III.1 nous avons représenté l'inverse du coefficient d'amortissement $G''(\omega)^{-1}$ et le signal mesuré proportionnel à $\frac{dd}{dC}$ en fonction de D . L'origine des distances ($D = 0 \text{ nm}$) est ici définie en imposant que l'extrapolation de l'ajustement du signal hydrodynamique $G''(\omega)^{-1}$ (qui varie linéairement avec la distance D) s'y annule : c'est la position du zéro hydrodynamique. Nous observons une dépendance linéaire de $\frac{dd}{dC}$ avec D , en accord avec l'équation (III.3). Le zéro électrostatique, c'est-à-dire l'intersection de l'ajustement linéaire de la courbe $\frac{dd}{dC}$ avec l'axe des distances D , coïncide avec le zéro hydrodynamique. Le capteur de distance absolue nous permet donc effectivement de localiser l'origine des distances même lorsque les surfaces sont éloignées l'une de l'autre. Ceci se révélera très utile pour connaître le confinement de certains liquides (tels que les polymères) sans pour autant atteindre le contact.

Il faut cependant préciser que pour cette première expérience sur le capteur de distance absolue, il n'y a pas encore correspondance entre la position du zéro hydrodynamique (et électrostatique) et celle du zéro mécanique (correspondant au point de contact entre les surfaces). La figure III.2 représente l'évolution de la force statique en fonction

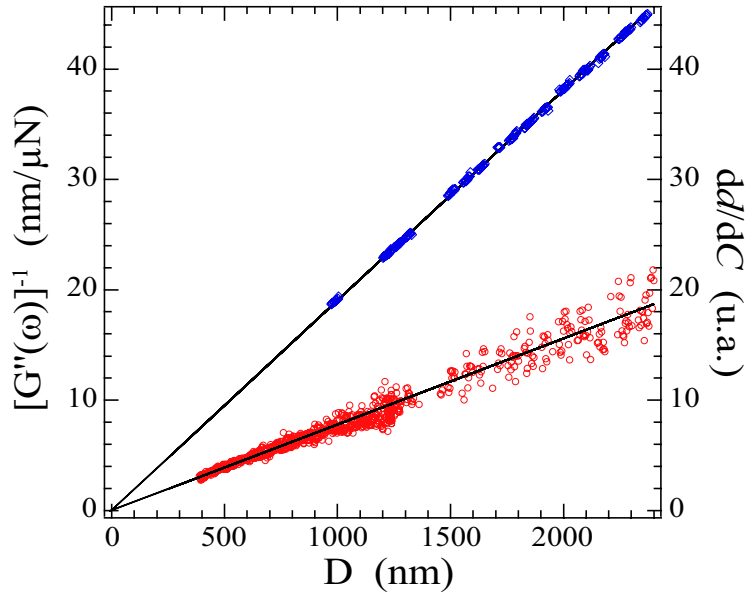


FIG. III.1 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ (diamants) et d'un signal proportionnel à $\frac{dd}{dC}$ (cercles) en fonction de la distance D , ainsi que les meilleurs ajustements linéaires correspondants. La fréquence d'excitation est de 69 Hz.

de la distance D entre les surfaces, l'origine des distances étant fixée par la position du zéro hydrodynamique (et électrostatique). Le zéro mécanique, c'est à dire la position pour laquelle la force statique devient fortement répulsive, se situe environ 400 nm avant l'origine des distances. Ceci est lié à un problème de claquage de la couche métallique à l'approche des surfaces.

L'utilisation de ce capteur de distance absolue conduit à la présence d'une force électrostatique entre la sphère et le plan. La force électrostatique exercée sur les surfaces est donnée par :

$$F_{es} = -\frac{\pi R \varepsilon V^2}{D}, \quad (\text{III.4})$$

où R est le rayon de la sphère, ε la permittivité du fluide entre les surfaces, et V la tension efficace aux bornes du condensateur sphère-plan. C'est l'origine de la force attractive observée à l'aller sur la figure III.2. Sur la figure III.3 nous avons superposé l'inverse de la valeur absolue de la force statique à l'aller en fonction de la distance D aux signaux déjà représentés sur la figure III.1. On obtient également une droite, comme prévu par l'équation III.4. Cette droite coupe l'axe des abscisses au même point que les deux autres signaux, ce qui fournit une confirmation supplémentaire de la position de l'origine des distances. Connaissant le rayon de la sphère et la permittivité du dodécane, la pente de cette droite permet par ailleurs de mesurer la tension efficace aux bornes du condensateur sphère-plan : elle vaut 8,3 V dans cette expérience. La force électrostatique attractive diverge lorsque la distance entre les surfaces diminue, et le champ électrostatique également. Ceci a provoqué un claquage à l'approche des surfaces, avec deux conséquences :

- la position du zéro mécanique, faussée par la présence d'éclats métalliques, ne correspond pas à la position de l'origine des distances fournie à distance par l'hy-

drodynamique et le capteur de distance absolue (et la force électrostatique) ;

- après le claquage, la sphère et le plan ne forment plus les armatures d'un condensateur : le capteur de distance absolue cesse de fournir un signal, et il n'y a plus de force électrostatique au retour (voir figure III.2).

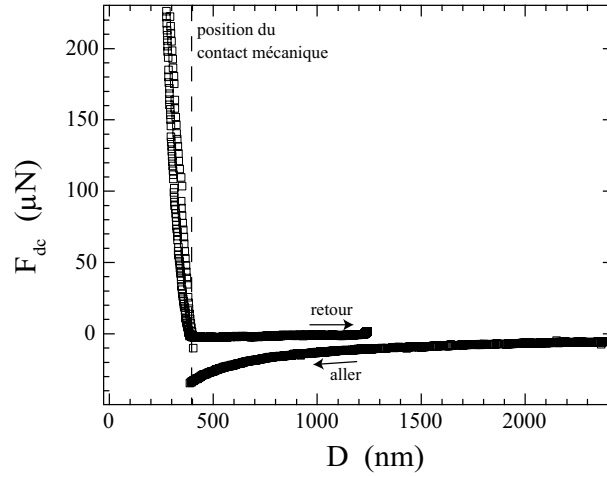


FIG. III.2 : Évolution de la force statique F_{dc} en fonction de la distance D . L'origine des distances correspond au zéro hydrodynamique (et électrostatique). La droite en pointillés indique la position du zéro mécanique.

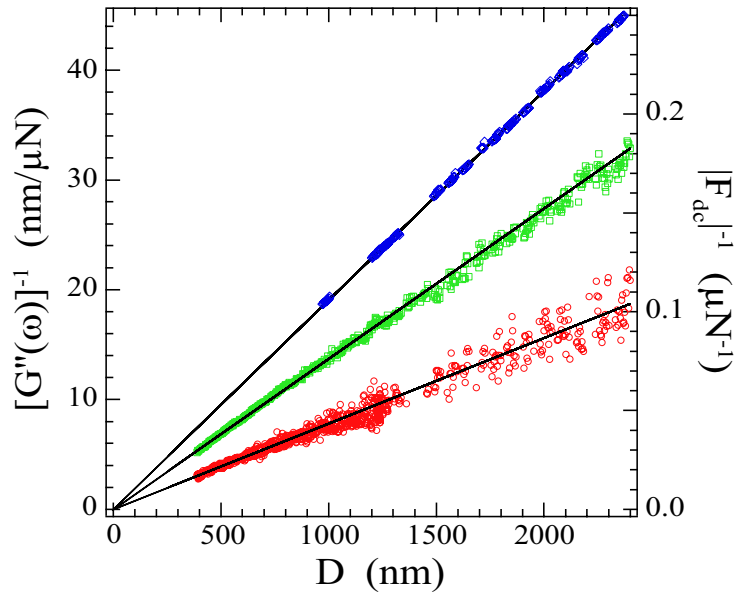


FIG. III.3 : Évolution de l'inverse de la valeur absolue de F_{dc} à l'aller (carrés), de $G''(\omega)^{-1}$ (diamants) et d'un signal proportionnel à $\frac{dd}{dC}$ (cercles), en fonction de la distance D . Les droites en trait plein correspondent aux meilleurs ajustements linéaires de ces trois courbes expérimentales.

Cette première expérience valide le principe de fonctionnement du capteur de distance absolue. Ce capteur nécessite encore néanmoins un certain nombre d'améliorations :

- au niveau de la métallisation surfaces : les surfaces métallisées que nous avons utilisées lors de cette première expérience présentaient quelques aspérités pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres, susceptibles de faciliter le claquage du liquide par effet de pointe ;
- au niveau du circuit oscillant : il faut diminuer la tension efficace appliquée entre la sphère et le plan, d'une part pour diminuer le champ électrique afin de réduire les risques de claquage, et d'autre part diminuer la force électrostatique exercée sur les surfaces parce qu'elle est susceptible de masquer les autres interactions entre les surfaces qu'on peut souhaiter détecter ;
- au niveau de la chaîne d'acquisition : beaucoup de points ont été perdus dans cette expérience, comme c'est visible sur la figure III.1.

1.1.3 Métallisation des surfaces

Les surfaces de Pyrex sont métallisées au laboratoire par une technique de dépôt magnétron DC. Après avoir été correctement nettoyée, la surface est placée dans une chambre à vide *via* un sas d'introduction. Le vide est obtenu à l'aide d'un ensemble de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion à huile. Le vide limite du système se situe autour de $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Un gaz inerte tel que l'argon est alors introduit. La pression de travail est de $2 \cdot 10^{-2}$ Pa. Une différence de potentiel est appliquée entre la cathode constituée du matériau à déposer (du chrome par exemple) et une anode. Le plasma d'argon bombarde cette cathode et arrache des atomes à celle-ci. Ces atomes vont ensuite aller se déposer notamment sur l'échantillon de verre. La présence d'un champ magnétique permet d'augmenter le nombre de chocs entre le plasma d'argon et la cathode et ainsi d'augmenter le taux de déposition. L'échantillon de verre se trouve dans notre configuration à une dizaine de centimètres de la cathode. La vitesse de dépôt est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz. Pour éviter toute contamination par des poussières lors du transfert des surfaces, la machine à dépôt est placée sous une hôte à flux laminaire possédant un filtre à $0,5 \mu\text{m}$. Les surfaces ainsi traitées ont été systématiquement observées à l'AFM.

Tous les paramètres du dépôt sont importants pour obtenir une surface homogène. La vitesse de dépôt ne doit notamment pas être trop importante afin d'éviter de produire des surfaces rugueuses. Nous utilisons typiquement des vitesses de $0,2 \text{ \AA/s}$. L'épaisseur du dépôt résulte d'un compromis entre la conductivité de la couche métallique (la couche ne doit pas être trop fine), et la rugosité de la surface métallique, qui augmente avec l'épaisseur du dépôt. Nous avons également testé deux métaux : du cobalt et du chrome. La figure III.4 représente une image AFM d'une surface de Pyrex recouverte d'une couche de 50 nm de cobalt. Elle est beaucoup plus rugueuse qu'une surface recouverte d'une couche de 50 nm de chrome, dont une image AFM typique est montrée sur la figure III.5. Pour l'expérience de validation du principe du capteur de distance absolue dont nous avons présenté les résultats au paragraphe précédent, nous avons ainsi utilisé

des surfaces de Pyrex recouvertes d'une couche de 50 nm de chrome. On observe sur la figure III.5 la présence de plusieurs cloques de quelques dizaines de nanomètres de haut et d'environ 2 μm de diamètre, qui pourraient favoriser le claquage du liquide lors de l'utilisation du capteur de distance absolue.

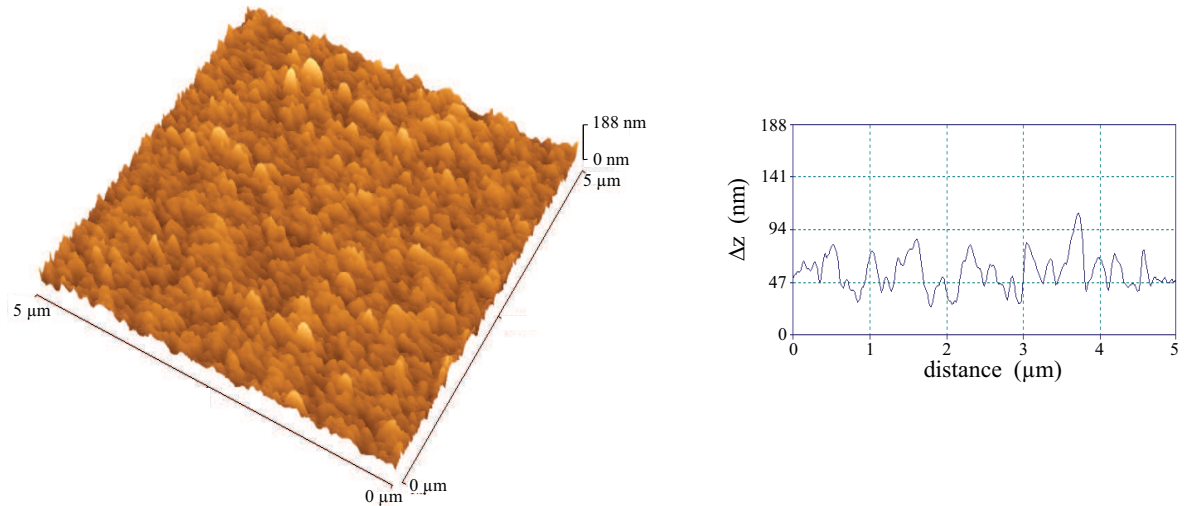


FIG. III.4 : A gauche : image obtenue par AFM d'une surface de Pyrex recouverte d'une couche de 50 nm de cobalt. A droite : profil typique en z .

L'optimisation des paramètres de dépôt pour améliorer l'état de surface des couches de chrome est en cours. En particulier, nous avons encore diminué l'épaisseur du dépôt métallique jusqu'à une épaisseur de 40 nm de chrome (on ne peut guère diminuer davantage l'épaisseur de la couche métallique, sinon elle n'est plus suffisamment conductrice pour jouer son rôle d'armature de capacité dans le capteur de distance absolue). La figure III.4 représente une image AFM d'une surface de Pyrex recouverte d'une couche de 40 nm de chrome. Cela a permis de réduire significativement la densité ainsi que la hauteur des cloques. La rugosité rms des couches de 40 nm de chrome, dont une image AFM typique est montrée sur la figure III.6, est de 0,5 nm rms.

A terme, nous prévoyons de recouvrir les surfaces une fois métallisées d'une couche supplémentaire de quelques nanomètres de SiO_2 . Cette couche isolante de silice permettra d'une part de protéger la couche métallique en cas de contact entre la sphère et le plan, et d'autre part de réaliser des traitements de surface comme par exemple le greffage de silanes pour modifier la mouillabilité des surfaces. Deux pistes sont à explorer pour la réalisation d'un tel dépôt de silice : la voie sol-gel en collaboration avec l'équipe de J.C. Plénet dans notre laboratoire, et un dépôt de type magnétron radiofréquence avec une cible de silice.

1.1.4 Conception d'un nouveau circuit oscillant

Le circuit oscillant dans lequel la capacité sphère-plan a été introduite lors de la première expérience est un oscillateur de Clapp similaire à l'oscillateur du capteur capacitif de déplacement décrit dans les références [107] et [24]. La tension efficace aux bornes du

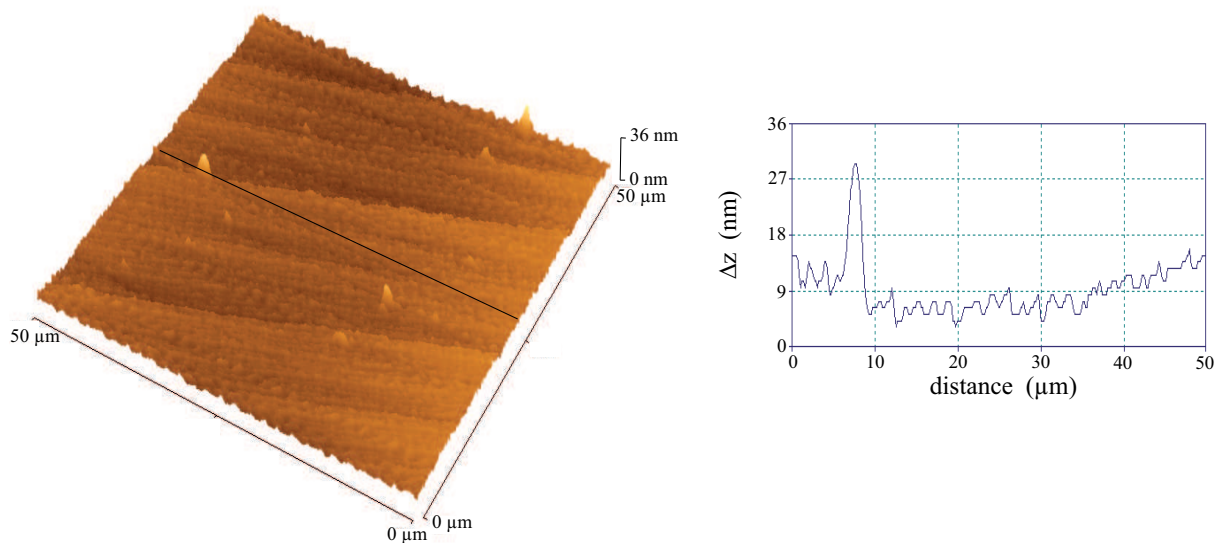


FIG. III.5 : A gauche : image obtenue par AFM d'une surface de Pyrex recouverte d'une couche de 50 nm de chrome. A droite : profil en z selon la ligne indiquée sur l'image de gauche.

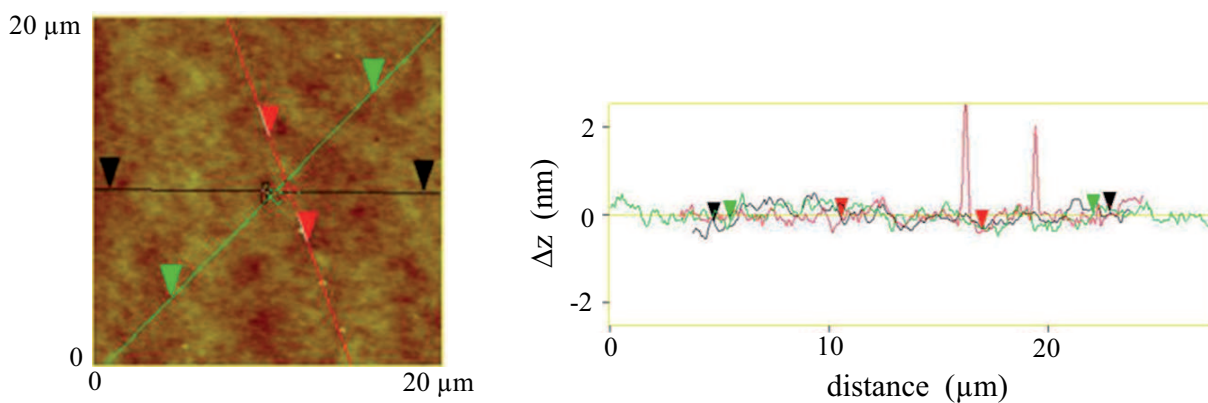


FIG. III.6 : A gauche : image obtenue par AFM d'une surface de Pyrex recouverte d'une couche de 40 nm de chrome. A droite : profils en z selon les lignes indiquées sur l'image de gauche.

condensateur sphère-plan dans cet oscillateur est de 8,4 V. Cette valeur résulte de deux contributions :

- la tension statique aux bornes de ce condensateur est de 2,5 V,
- l'amplitude crête à crête des oscillations en tension est de 22,6 V.

Nous avons cherché à diminuer la tension aux bornes du condensateur sphère-plan pour deux raisons. La première raison est que nous voulons réduire au maximum la force électrostatique exercée sur les surfaces, parce qu'elle est susceptible de masquer d'autres forces d'interaction entre les surfaces. La deuxième raison est de prévenir le claquage de la couche métallique à l'approche des surfaces. Nous avons alors conçu un nouveau circuit oscillant, dont le schéma de montage est donné sur la figure III.7. La présence des quatre diodes permet de réduire la tension statique aux bornes du condensateur sphère-plan, et la présence d'un condensateur en parallèle permet de réduire l'amplitude des oscillations en tension aux bornes du condensateur sphère-plan. Ainsi, avec ce nouvel oscillateur :

- la tension statique aux bornes du condensateur est de 0,5 V,
- l'amplitude crête à crête des oscillations en tension est de 2,7 V.

La tension efficace aux bornes du condensateur est alors réduite à 1,5 V. Comme la force électrostatique varie comme la tension efficace au carré, l'utilisation de ce nouvel oscillateur permet de diviser la force électrostatique exercée sur les surface d'un facteur 30.

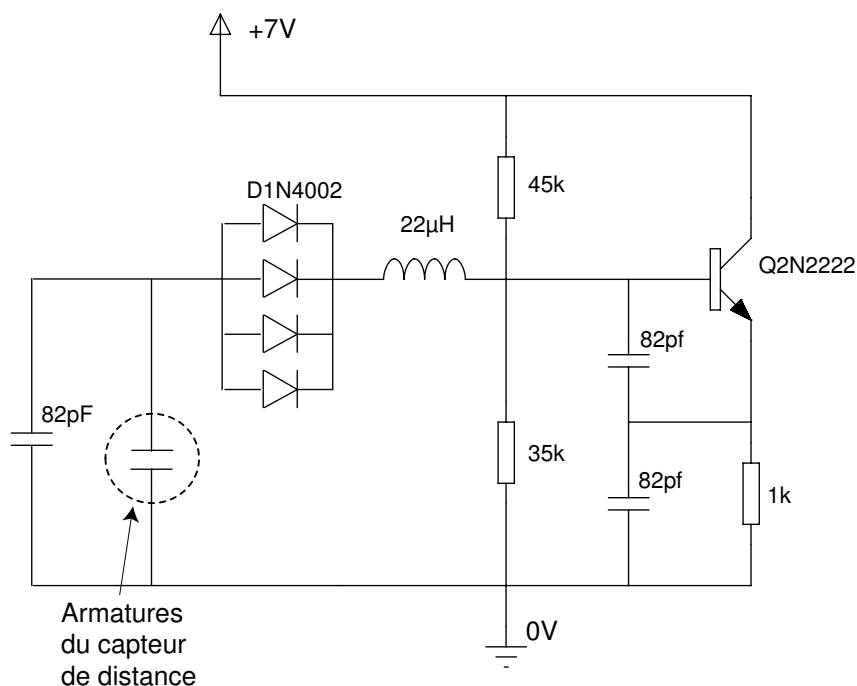


FIG. III.7 : Nouvel oscillateur pour le capteur de distance absolue.

1.1.5 Modification de la chaîne d'acquisition

La chaîne d'acquisition du signal dynamique utilisée pour le capteur de distance absolue lors de la première expérience a été calquée sur la chaîne d'acquisition du capteur de déplacement. La variation de capacité résultant du déplacement dynamique des

surfaces induit une variation de la fréquence du circuit oscillant. Cette variation de fréquence est alors convertie en variation de tension par l'intermédiaire d'une boucle à verrouillage de phase (pll). Les signaux issus de cette pll sont alors analysés grâce à une détection synchrone double phase Stanford Research SR830DSP, synchronisée sur le signal d'excitation dynamique de la sphère.

Pour atteindre la résolution en déplacement souhaitée, le convertisseur fréquence-tension doit résoudre une fréquence de 0,1 Hz sur une fréquence nominale de 10 MHz. Comme il n'existe pas à notre connaissance de pll commerciale capable de réaliser cela, nous translatons la fréquence de l'oscillateur vers une fréquence plus basse : notre pll travaille ainsi autour d'une fréquence de 20 kHz. La translation de fréquence est réalisée en multipliant le signal de l'oscillateur de fréquence f_o par un signal de référence de fréquence f_{ref} fourni par un générateur de fonction HP33120A. Le signal translaté de fréquence $f_o - f_{ref}$, isolé à l'aide d'un filtre passe bas, est envoyé à l'entrée de la pll. Il est également envoyé sur une sortie intermédiaire, ce qui permet de mesurer sa fréquence par un multimètre standard (Keithley 2750), et de réajuster le cas échéant la valeur de f_{ref} pour que la différence $f_o - f_{ref}$ reste dans la plage d'accrochage de la pll (autour de 20 kHz). Un schéma de ce convertisseur fréquence-tension est représenté sur la figure III.8.

1.1.6 Bilan

Nous avons conçu un nouveau capteur de haute resolution qui, couplé au capteur de déplacement, permet une détermination de la distance absolue entre les surfaces. Une première expérience a permis de valider le principe de fonctionnement de ce capteur. Nous avons optimisé son fonctionnement en améliorant la qualité de la métallisation des surfaces, en concevant un nouveau circuit oscillant pour diminuer la tension et la force électrostatique aux bornes de la sphère et du plan, et en réalisant une chaîne d'acquisition adaptée à la haute résolution et à la grande dynamique nécessaire pour ces mesures.

1.2 Vers une augmentation de la raideur machine ?

1.2.1 Le problème de la raideur machine

Nous avons vu au chapitre précédent (paragraphe 2.3.2) qu'il existe un effet parasite lié à la raideur finie de la liaison entre les armatures du condensateur et les surfaces (la « raideur machine »). Cet effet conduit à une erreur systématique dans la mesure du déplacement (le déplacement mesuré h_{ac} diffère du déplacement réel entre les surfaces d_{ac}), et donc à une erreur systématique dans la fonction de réponse du système : la fonction de réponse mesurée $\tilde{F}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}}$ diffère de la « vraie » fonction de réponse du système $\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}$. Dans nos expériences, cet effet est corrigé en modélisant la liaison entre les armatures du condensateur et les surfaces par un ressort sans masse de raideur K_{ma} , et en appliquant la relation (II.14)

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}(\omega)}{1 - \frac{\tilde{F}(\omega)}{K_{ma}}},$$

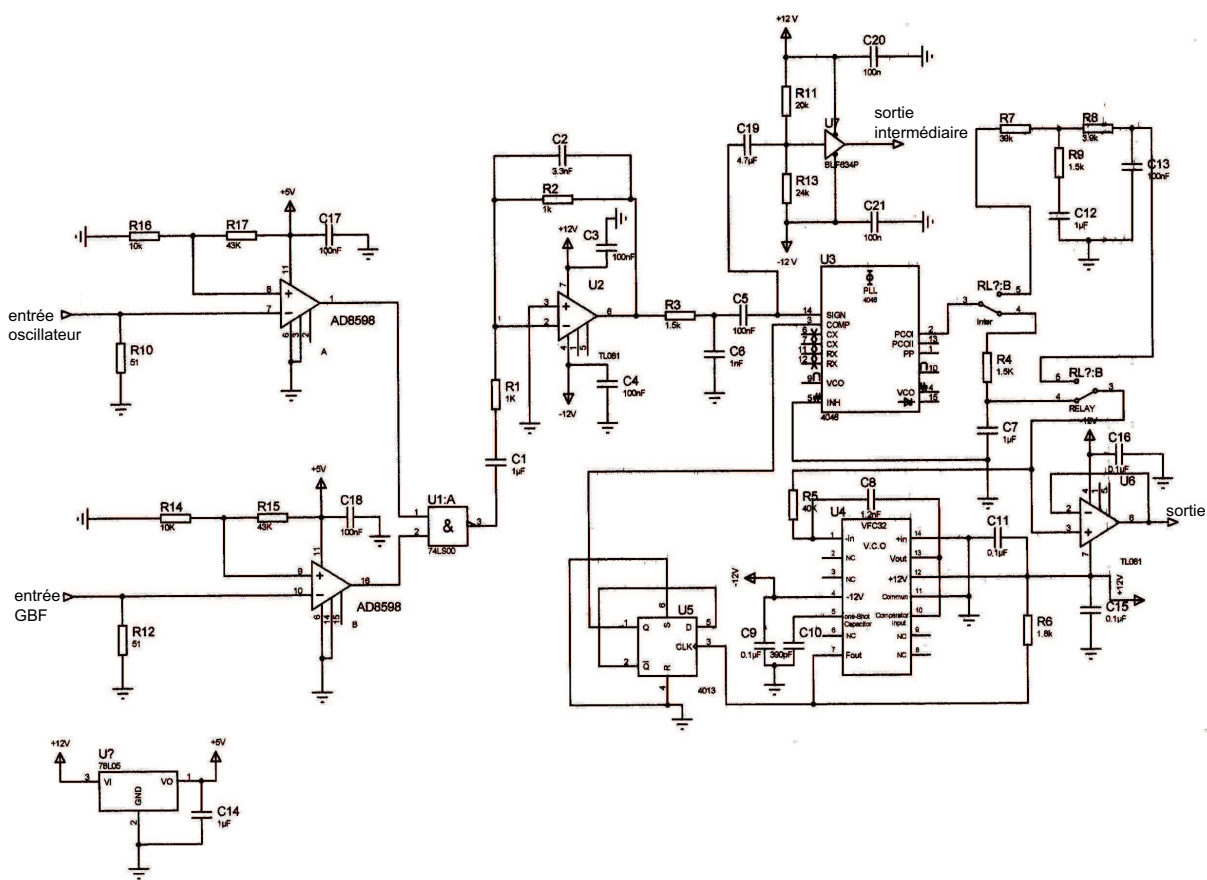


FIG. III.8 : Schéma du convertisseur fréquence-tension avec sortie intermédiaire développé pour le capteur de distance absolue.

la valeur de K_{ma} étant déterminée à partir de la valeur de la raideur $F'(\omega)$ dans le contact mécanique. Rappelons les valeurs caractéristiques de K_{ma} mesurées :

- de 90000 N/m à 120000 N/m pour les porte-échantillons pour lesquels la sphère est horizontale (configuration goutte),
- de 20000 N/m à 40000 N/m pour les porte-échantillons permettant de travailler en configuration immergée.

Cette raideur est bien trop faible pour être associée à une déformation des surfaces ou de la partie massive des porte-échantillons : la raideur machine attendue pour une telle configuration devrait être d'environ 10^6 N/m. En revanche, la souplesse introduite par les assemblages et visseries, pourtant réduits au minimum, est difficile à estimer.

Pour étendre la gamme de mesures possibles avec notre dispositif, il faut augmenter cette raideur machine parasite. En particulier, la réalisation d'expériences de nanorhéologie avec des fluides très visqueux et éventuellement visco-élastique nécessite une raideur machine beaucoup plus grande que la raideur actuelle. En effet, l'erreur commise sur la fonction de réponse due à la raideur machine est d'autant plus grande que la force dynamique exercée sur les surfaces est importante. Pour des fluides très visqueux, par exemple des fondus de polymères, la force dynamique devient tellement grande que la fonction de réponse mesurée est entièrement dominée par la raideur machine sur une large plage de distance à l'approche du contact.

Nous nous sommes longuement interrogés sur l'origine de la raideur machine. Nous avons fait de nombreux tests, qui malheureusement ne se sont pas révélés être concluants. La raideur obtenue étant plus faible dans le cas d'une configuration immergée que dans le cas d'une configuration normale, nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'une torsion des bilames (la configuration immergée rajoutant un couple par rapport à la configuration normale). Les pièces ont été modélisées à l'aide d'un logiciel d'éléments finis, il en est ressorti que cette raideur machine ne provenait pas d'un mode de torsion des bilames. Nous avons alors pensé que la raideur machine pourrait être liée à un problème de flambage des lames, dû au couple exercé sur le bilame porte-sphère par le dispositif de positionnement de l'armature liée à la sphère de la capacité du capteur de déplacement.

Dans le but d'augmenter la raideur machine, nous avons remplacé les lames du bilame porte-sphère et installé un nouveau dispositif porte-capacité conçu pour exercer un couple moins important sur ce bilame.

1.2.2 Conception d'un nouveau dispositif de positionnement du capteur capacitif

L'armature du condensateur liée à au bilame porte-sphère doit être montée sur un dispositif porte-capacité permettant à la fois

- d'ajuster l'orientation de cette armature par rapport à l'armature liée au plan, afin de pouvoir régler le parallélisme des lames du condensateur,
- de translater cette armature par rapport à la sphère, afin de pouvoir régler de façon indépendante la distance entre les armatures du condensateur et la distance entre la sphère et le plan,

comme nous l'avons montré au chapitre précédent, paragraphe 3.1.

Dans l'ancien dispositif ces trois fonctions étaient assurées par une rotule en acier, un second bilame, et un picomoteur, tous fixés sur l'extrémité mobile du bilame porte-sphère. Ce dispositif était très lourd, avec un centre de masse très déporté par rapport au bilame.

Pour diminuer le couple exercé sur le bilame porte-sphère, nous avons conçu un nouveau dispositif porte-capacités (voir photographie sur la figure III.9). L'armature du condensateur est plaquée par des ressorts sur un système de trois picomoteurs qui permettent le réglage des trois degrés de liberté nécessaires à son positionnement. L'ensemble a été allégé au maximum, et le centre de masse de ce nouveau dispositif a été ramené vers l'axe du bilame¹.

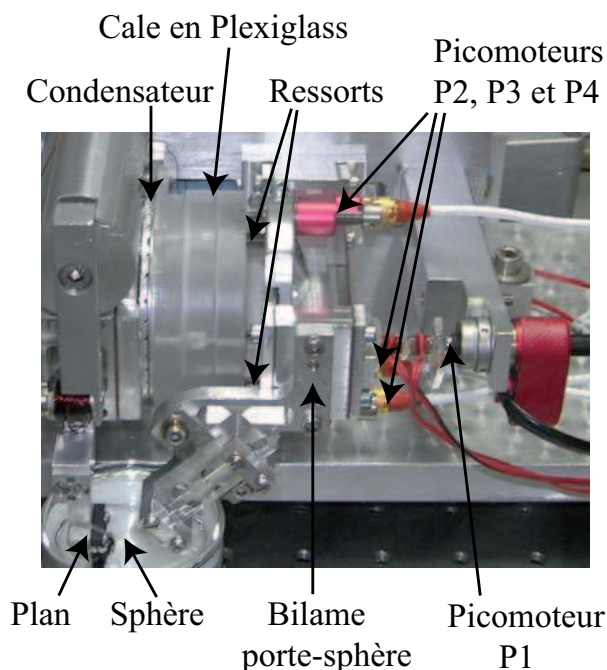


FIG. III.9 : Photographie de l'ensemble sphère, plan, bilame porte-sphère. Le picomoteur P1 agit simultanément sur la sphère et l'une des armatures du condensateur. Les picomoteurs P2, P3 et P4 n'agissent que sur l'armature du condensateur liée à la sphère.

Le bilan du remplacement du dispositif porte-capacités est plutôt mitigé. Nous avons effectivement obtenu une légère augmentation de la raideur machine : pour les porte-échantillons permettant de travailler en configuration immergée, la raideur machine est passée de la gamme de 20000 à 40000 N/m à une gamme de 30000 à 70000 N/m. Cette augmentation est toutefois encore trop faible pour permettre un élargissement significatif de la gamme de viscosité des liquides pouvant faire l'objet d'expériences de nanorhéologie avec notre dSFA. En outre, il est difficile de dire si cette amélioration provient de la modification du dispositif porte-capacités en lui-même, ou d'une modification

¹une diminution supplémentaire du couple exercé par ce nouveau dispositif pourrait être obtenue en concevant de nouveaux portes-sphères permettant de rapprocher le bilame porte-sphère du bilame porte-plan, et ainsi d'éliminer la cale en Plexiglass servant à éloigner l'armature de la capacité de bilame porte-plan.

de la fixation des mors des lames sur l'entretoise. En effet, au cours des tests réalisés à l'occasion du montage du nouveau dispositif, nous avons pu constater l'importance cruciale de la fixation de ces mors sur la raideur machine. Enfin, ce nouveau dispositif porte-capas s'avère à l'usage moins commode que l'ancien. C'est pourquoi nous songeons à présent à réinstaller l'ancien dispositif en attendant la construction d'un nouveau dSFA.

1.2.3 Bilan

Malgré les efforts que nous avons déployés dans le but de comprendre l'origine de la raideur machine (dont une tentative de modélisation mécanique du bilame), l'élément mécanique responsable de ce problème n'est toujours pas clairement identifié. Nous pensons qu'il s'agit vraisemblablement de la visserie du bilame qui supporte les efforts. Pour augmenter la raideur machine de façon significative, il faut

- soit centrer les bilames sur l'axe sphère-plan, ce qui impose la configuration goutte,
- soit remplacer les bilames par des ressorts à joint de flexion en configuration immergée, nécessaire pour les expériences en milieu liquide volatil.

1.3 Perspective : conception d'un nouveau dSFA

Notre dispositif expérimental actuel, tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédent, est tout à fait adapté à l'étude de la condition limite hydrodynamique pour les liquides relativement peu visqueux que nous avons utilisés au cours de cette thèse. Nous souhaitons cependant élargir la gamme des expériences réalisables avec cet appareil. Pour certaines des expériences que nous envisageons, nous avons besoin d'une mesure de distance absolue (capteur en cours de mise au point). Une augmentation significative de la raideur machine est nécessaire pour des expériences impliquant des fluides très visqueux. Enfin, nous voulons aussi placer notre machine de force dans un environnement contrôlé permettant :

- une régulation en température, indispensable pour l'étude de transitions de phase en milieu confiné, et permettant de plus de réduire les dérives thermiques – et ainsi de limiter le temps d'attente après le montage des surfaces – dans toutes nos expériences.
- un contrôle de l'atmosphère (taux d'humidité, pression, nature du gaz), nécessaire dans l'étude de la condensation capillaire par exemple, et souhaitable dans l'étude de la condition limite hydrodynamique comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Nous sommes arrivés à la conclusion que pour répondre à toutes ces exigences supplémentaires, il est nécessaire de concevoir et de construire une nouvelle machine à force de surface dynamique, directement intégrée dans une enceinte thermique étanche, en tirant parti des leçons que nous avons apprises en travaillant sur le dispositif actuel.

En particulier, la conception d'un nouveau capteur de déplacement, optique et non plus capacitif, présenterait de nombreux avantages. La suppression des armatures de la capacité (disques de 3 cm de rayon) et des pièces de fixation associées, permettrait de

réduire le poids supporté par les bilames, avec un effet bénéfique sur l'effet des vibrations mécaniques, et surtout permettrait de soulager une contrainte géométrique forte. Le déport de la mesure de distance pourrait alors être diminué. De plus, la taille des bilames pourrait être réduite, ce qui permettrait de les remplacer par des joints de flexion, avec pour conséquences l'élimination de bien des problèmes de visserie et l'amélioration de la qualité du guidage en translation des surfaces. Ces deux derniers points, à savoir la diminution du déport dans la mesure de distance et l'utilisation de joints de flexion, pourraient conduire à une augmentation considérable de la raideur machine. La réduction de l'encombrement du dispositif expérimental permettrait en outre son insertion dans une enceinte plus petite, ce qui est susceptible d'améliorer la qualité du contrôle environnemental (température et atmosphère) que nous comptons mettre en place.

La réalisation de ce nouveau dispositif expérimental représentera un travail d'instrumentation considérable, dont nous avons jeté les bases au cours de cette thèse en identifiant le cahier des charges auquel devra répondre ce futur dispositif.

2 Correction de la dérive des signaux statiques

Après avoir mis en place les surfaces et le système à étudier sur la machine, il est nécessaire, comme nous l'avons souligné, d'attendre suffisamment longtemps pour que les dérives des capteurs se soient stabilisées. La dérive mécanique, liée au fait qu'une intervention sur la machine a eu lieu, s'estompe assez rapidement (après une heure environ). La dérive thermique, par contre, s'étale sur une durée beaucoup plus grande : la machine de force n'étant pas encore régulée thermiquement, le temps de stabilisation de la température dans la salle du dSFA après chaque intervention est très long. En pratique, il subsiste toujours une faible dérive lors des expériences de nanorhéologie. La dérive thermique lente des capteurs n'affecte pas les mesures dynamiques, mais vient fausser la mesure des signaux statiques en force et en distance.

Dans cette section, nous allons montrer comment nous pouvons corriger les dérives en force statique et en distance, pourvu que ces dérives restent linéaires pendant la durée d'une acquisition. Pour illustrer la discussion, nous utiliserons des résultats expérimentaux obtenus pour une solution aqueuse de glycérol de viscosité $\eta = 38 \pm 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ confinée entre une sphère en Pyrex de rayon $R = 3,25 \pm 0,05 \text{ mm}$ et un plan en silicium (système mouillant).

2.1 Correction de la dérive en force statique

La dérive en force statique n'affecte pas les mesures de nanorhéologie. Elle est assez facile à corriger. La figure III.10 représente l'évolution de la force statique F_{dc} brute en fonction du temps lors d'une expérience de nanorhéologie au cours de laquelle nous avons effectué deux cycles d'aller-retour jusqu'au contact mécanique. On observe clairement une dérive linéaire lente du signal brut non corrigé : la base du signal diminue linéairement avec le temps. Pour corriger cette dérive, il suffit d'ajuster la base du signal à l'aide d'une droite, puis de soustraire cette droite au signal brut. On obtient alors la force corrigée représentée sur la figure III.11.

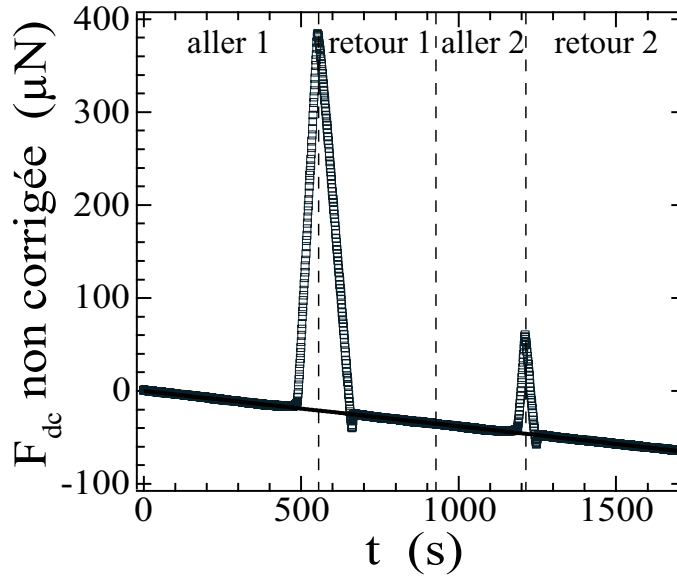


FIG. III.10 : Évolution de la force statique F_{dc} non corrigée en fonction du temps. On observe une dérive linéaire lente du signal brut, selon la droite représentée en trait plein. Cette dérive peut être corrigée en soustrayant la droite en trait plein au signal brut.

2.2 Correction de la dérive en distance

La dérive en distance de séparation D est plus gênante pour les expériences de nanorhéologie parce qu'elle fausse la distance sphère-plan, avec deux conséquences :

- la position du contact mécanique et celle du zéro hydrodynamique sont affectées. La figure III.11 représente l'évolution de la force statique (corrigée au paragraphe précédent) en fonction de la distance non corrigée. Sur cette figure, on remarque que les positions des deux contacts mécaniques successifs ne se superposent pas. De plus, il y a un écart entre l'entrée et la sortie du premier contact, dû au temps passé dans le contact. La figure III.12 représente l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance non corrigée. On observe sur la position du zéro hydrodynamique (point d'intersection de l'extrapolation de la courbe avec l'axe des abscisses) un décalage identique à celui du contact mécanique pour chacun des allers et retours successifs.
- la pente du signal dynamique dans la représentation de l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance est également affectée, comme on peut le voir sur la figure III.12.

La correction de la dérive en distance est beaucoup plus délicate à effectuer que la correction de la dérive en force. Pour corriger la dérive en distance (si elle est restée linéaire au cours de l'expérience), il faut soustraire une droite à la distance représentée en fonction du temps. Malheureusement, pour choisir cette droite, nous ne pouvons pas nous appuyer sur la représentation de la distance en fonction du temps comme on avait pu le faire pour la correction de la dérive en force. Il est en effet impossible d'identifier clairement la part du signal due à la dérive et celle due à un déplacement réel des sur-

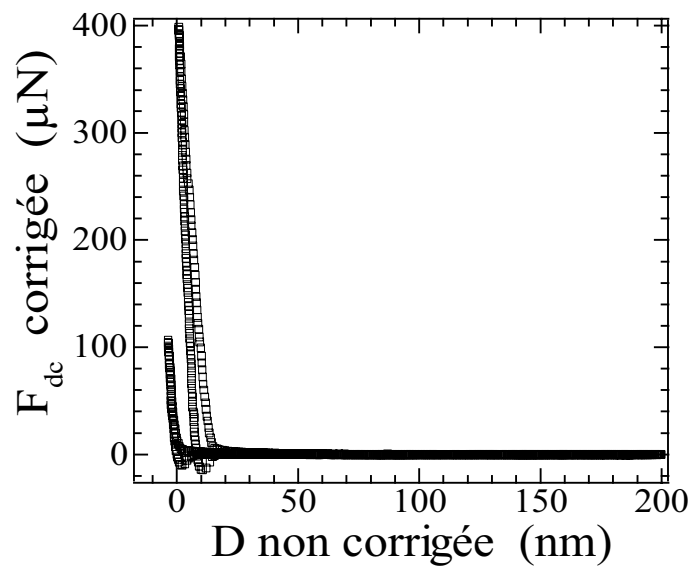


FIG. III.11 : Évolution de la force statique corrigée en fonction de la distance (non corrigée).

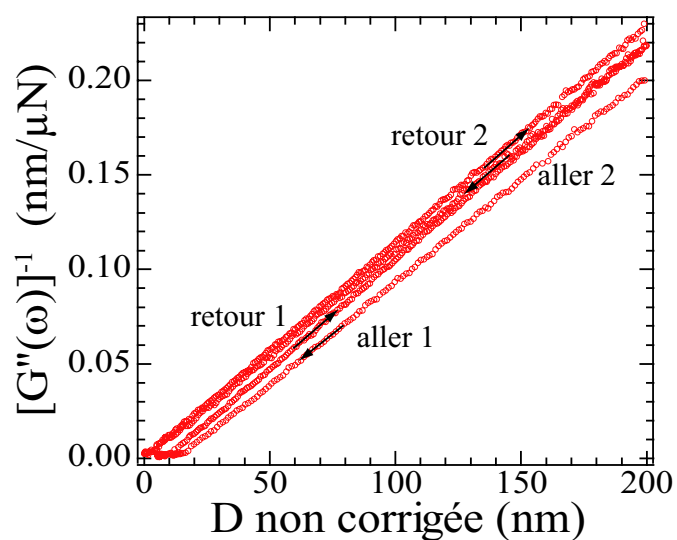


FIG. III.12 : Avant correction : évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance non corrigée. La fréquence d'excitation est de 19 Hz.

faces. Nous nous basons sur le signal hydrodynamique dans la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance, et nous cherchons la correction linéaire en temps qui permet de superposer au mieux les points expérimentaux correspondants aux différents allers et retours. La figure III.13 montre l'évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance corrigée ainsi : nous avons obtenu une parfaite superposition des points expérimentaux pour la correction retenue. Cette correction est alors vérifiée dans la représentation de la force statique (corrigée) en fonction de la distance corrigée : la correction obtenue à partir du signal dynamique a également superposé les deux contacts mécaniques successifs² sur la figure III.14. Le très bon accord de ces deux représentations permet de valider la correction effectuée.

Cette méthode de correction par superposition des signaux hydrodynamiques associés aux allers-retours successifs suppose que les signaux hydrodynamiques *devraient* se superposer parfaitement si la dérive était nulle, ce qui implique deux hypothèses sous-jacentes dont il faut avoir conscience.

La première hypothèse est que la variation de la viscosité du fluide au cours de l'expérience est négligeable, et donc que les pentes des différents allers et retours devraient être égales dans la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance (le rayon de la sphère et la fréquence d'excitation ne changent pas au cours de l'expérience).

La deuxième hypothèse est que la condition limite hydrodynamique n'évolue pas au cours de l'expérience. On peut vérifier cette deuxième hypothèse sur la courbure à petite distance du signal expérimental dans la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance corrigée, si l'on dispose de plusieurs courbes complètes. Si la courbure est identique sur ces courbes expérimentales (elles sont parfaitement superposables sur toute la plage de distances explorée), alors la condition limite n'a pas changé. C'est pourquoi il est important d'effectuer au moins deux allers au contact : un aller-retour ne suffit pas, parce qu'en cas d'adhésion forte au retour, la séparation brutale de la sphère et du plan laisse une zone de distance sur laquelle la réponse dynamique n'est pas mesurée. En toute rigueur, il faut de plus que les deux allers-retours soient équivalents, avec les mêmes paramètres expérimentaux. Si on veut changer un paramètre, par exemple l'amplitude de l'excitation pour tester la linéarité de la condition limite, alors il faut faire trois allers-retours : deux allers-retours de référence avec des paramètres identiques, pour la correction de la dérive en distance, et un aller-retour avec le paramètre modifié.

C'est l'existence de ces deux hypothèses sous-jacentes qui rend absolument indispensable la vérification de la correction dans la représentation de la force statique en fonction de la distance. Au final, pour que la correction de la dérive puisse être validée, il faut avoir obtenu à la fois une parfaite superposition des courbes expérimentales dans la représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance corrigée, **et** un excellent accord dans la représentation de la force statique en fonction de la distance corrigée.

En conclusion nous proposons une méthode de correction de la dérive en distance à partir de la superposition des points expérimentaux dans la représentation de l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance. Cette méthode permet d'obtenir une excellente correction, comme le montrent les figures III.13 et III.14, et comme nous

²Nous ne pouvons pas nous reposer entièrement sur la position du contact mécanique dans la représentation de la force statique en fonction de la distance pour la correction de la dérive en distance, en cas de déformation plastique des surfaces.

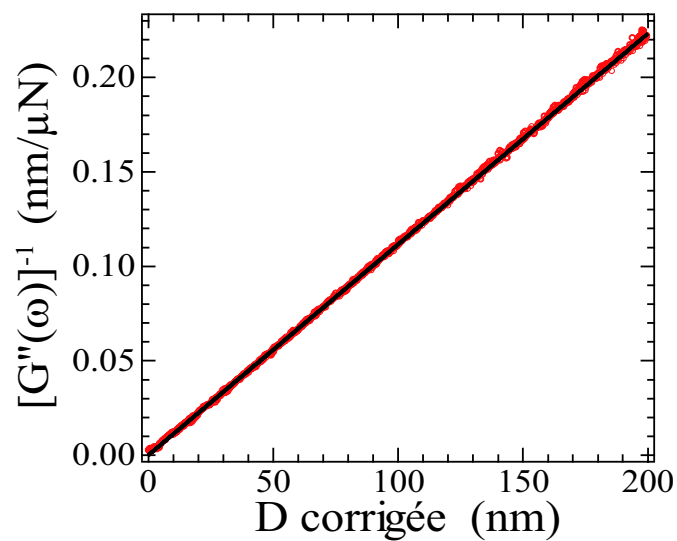


FIG. III.13 : Après correction : évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance corrigée. Les signaux correspondants aux deux allers-retours ont été superposés.

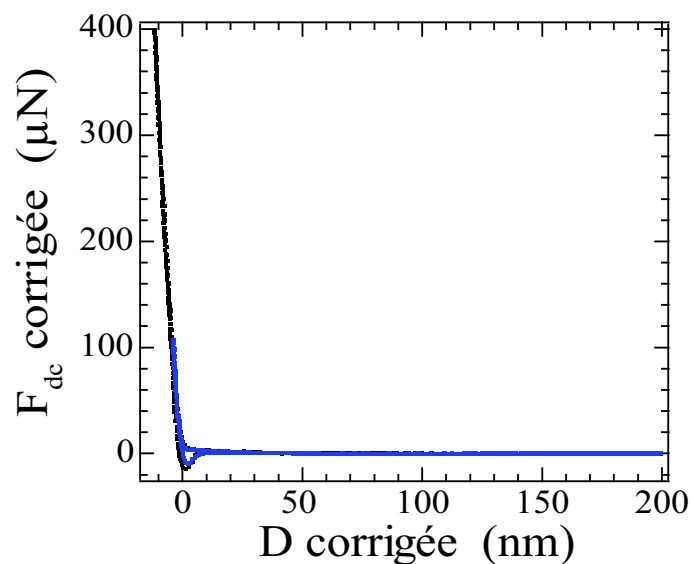


FIG. III.14 : Après correction : évolution de la force statique (corrigée) en fonction de la distance corrigée. Les positions des deux contacts mécaniques successifs sont identiques.

le reverrons à plusieurs reprises par la suite. Il convient toutefois de rester extrêmement prudent dans l'utilisation de cette méthode : il existe des situations particulières où l'on n'est pas en droit d'appliquer cette méthode parce que l'une des hypothèses sur laquelle elle repose n'est pas vérifiée, comme nous le verrons dans le chapitre V.

3 Analyse des données et artefacts

Dans un comment non publié à une de nos publications [26], Granick *et al.* ré-analysent nos propres données expérimentales, et annoncent des longueurs de glissement allant jusqu'à 1 micromètre, là où nous trouvons un glissement de 17 nm !

Cette communication a attiré notre attention sur la difficulté intrinsèque de déterminer de façon fiable une longueur de glissement à partir de la force visqueuse entre une sphère et un plan, configuration qui est à la base des mesures de nanorhéologie par SFA et AFM. Nous illustrons ici ces difficultés, en montrant que certaines méthodes d'analyse peuvent amplifier dramatiquement des erreurs expérimentales même minimes, et qu'il convient d'être très prudent pour l'exploitation des données expérimentales obtenues dans cette géométrie.

Nous avons vu au chapitre 1.2 que la force visqueuse entre une sphère et un plan (éventuellement glissant) s'écrit :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} f^*(D/b), \quad (\text{III.5})$$

avec

$$f^*(D/b) = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{6D}{4b} \left[\left(1 + \frac{D}{4b} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{D} \right) - 1 \right] \right).$$

Le problème principal dans la détermination de b est que le premier facteur de l'équation (III.5), *i.e.* le terme de Reynolds, varie comme $1/D$ et diverge au contact, alors que le facteur f^* varie mollement entre 1 et $1/4$. Par conséquent toute erreur (sous-estimation) sur la distance D , entraîne une erreur importante sur le facteur de Reynolds au voisinage du contact, et peut conduire à des estimations dramatiques de la longueur de glissement si la différence entre l'amortissement mesuré et l'amortissement attendu est imputée à la condition aux limites.

En particulier toute représentation de la force visqueuse (ou de l'amortissement visqueux) directement en fonction de la distance favorise la divergence du facteur de Reynolds au contact et est susceptible d'entraîner des erreurs dans la détermination de b .

Nous illustrons quantitativement l'importance des erreurs possibles sur les effets de glissement en utilisant la méthode d'analyse préconisée par Granick *et al.* méthode qu'ils ont utilisée dans leurs propres expériences ainsi que dans leur comment sur nos résultats expérimentaux.

3.1 La méthode d'analyse des données de Granick *et al.*

La méthode d'analyse des données préconisée par S. Granick et son équipe est la suivante. La force visqueuse expérimentale F_{mes} associée à un écoulement de drainage

dynamique entre une sphère de rayon R et un plan est normalisée par la force de Reynolds $F_{Reynolds}$, associée à une condition de non glissement sur les surfaces. En l'absence de toute erreur expérimentale, ce rapport correspond au facteur correctif $f^*(D/b)$. Les données expérimentales sont alors analysées point à point : pour chaque valeur de la distance mesurée D , ils cherchent la valeur de b pour laquelle

$$f^*(D/b) = \frac{F_{mes}(D)}{F_{Reynolds}(D)}, \quad (\text{III.6})$$

où $F_{mes}(D)$ est la force visqueuse mesurée à la distance D et $F_{Reynolds}(D)$ est la force de Reynolds calculée pour une distance D selon l'expression (II.2). Ils dérivent donc autant de valeurs de longueur de glissement b qu'il y a de points expérimentaux.

3.2 Effet d'une erreur δ sur la distance

Imaginons que l'expérimentateur ait commis une erreur δ sur la position de l'origine des distances. La vraie distance entre les plans de référence de la sphère et du plan n'est donc pas D , valeur mesurée par l'expérimentateur, mais $D + \delta$. Imaginons de plus qu'il n'y ait pas d'autres incertitudes expérimentales, et que la force visqueuse mesurée soit rigoureusement égale à la force théorique correspondant à une condition limite de glissement partiel b_{vrai} sur le plan, et à une condition limite de glissement nul sur la sphère. La force mesurée à la distance mesurée D est donc

$$F_{mes}(D) = \frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D + \delta} f^*\left(\frac{D + \delta}{b_{vrai}}\right), \quad (\text{III.7})$$

puisque $D + \delta$ est la vraie distance sphere-plan.

L'expérimentateur ignorant qu'il y a une erreur δ sur la distance et voulant appliquer la méthode d'analyse de Granick et son équipe, détermine donc b en résolvant l'équation III.6 pour chaque valeur de D . Dans l'hypothèse où le préfacteur $6\pi\eta R^2 \dot{D}$ est parfaitement connu, cela revient à chercher pour chaque valeur de D la valeur de b telle que

$$f^*(D/b) = \frac{D}{D + \delta} f^*\left(\frac{D + \delta}{b_{vrai}}\right). \quad (\text{III.8})$$

A cause de l'erreur δ sur la distance, l'expérimentateur trouve alors une valeur de b différente pour chaque valeur de D .

Pour illustrer ceci, nous avons tracé sur la figure III.15 le rapport $(D/D + \delta)f^*((D + \delta)/b_{vrai})$ en fonction de D pour une erreur $\delta = 1$ nm et une longueur de glissement $b_{vrai} = 15$ nm. Nous avons superposé à cette courbe l'évolution de $f^*(D/b)$ en fonction de D pour trois valeurs de b différentes. L'expérimentateur trouve $b = 20$ nm pour $D = 9$ nm et $b = 130$ nm pour $D = 2$ nm : la longueur de glissement *apparente* diverge aux petites distances. Notons que la courbe correspondant à $b = b_{vrai}$, qui correspond à la courbe qu'on obtiendrait pour $\delta = 0$, n'intersecte jamais la courbe obtenue pour $\delta \neq 0$.

Nous avons également représenté sur la figure III.16 les longueurs de glissement b déterminées à partir de cette méthode d'analyse en fonction de la distance D , pour plusieurs valeurs supposées de δ . A grande distance, les longueurs de glissement mesurées

convergent vers $b = b_{\text{vrai}} + \delta$. A petite distance, l'erreur δ sur la distance est susceptible d'amplifier dramatiquement l'erreur commise sur la détermination de b par cette méthode, illustrant ainsi l'instabilité de la méthode d'analyse de Granick et son équipe dans la limite des petites distances.

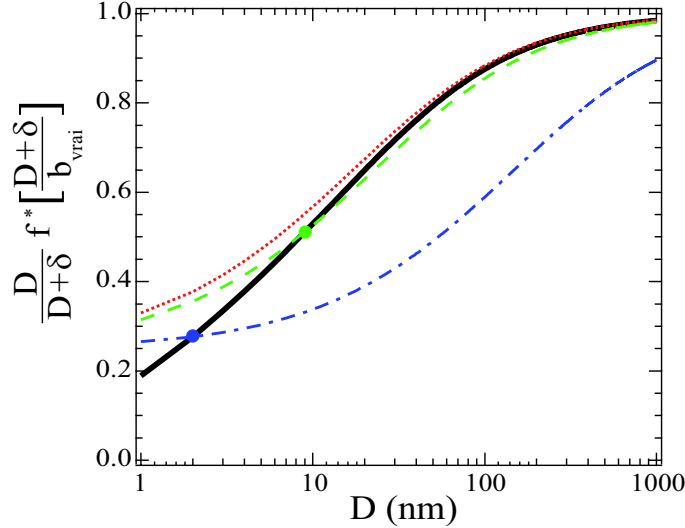


FIG. III.15 : En trait plein : évolution du rapport $(D/(D + \delta))f*((D + \delta)/b_{\text{vrai}})$ en fonction de la distance D pour une erreur $\delta = 1$ nm sur l'origine de la distance et une longueur de glissement $b_{\text{vrai}} = 15$ nm. Nous avons également représenté l'évolution de $f*(D/b)$ en fonction de D pour différentes valeurs de b . Pointillés : $b = b_{\text{vrai}} = 15$ nm. Tirets : $b = 20$ nm. Traits mixtes : $b = 130$ nm. L'expérimentateur trouve $b = 20$ nm pour $D = 9$ nm et $b = 130$ nm pour $D = 2$ nm.

3.3 Conclusion

De façon générale, une méthode d'analyse qui surinterprète les résultats obtenus à petite distance peut amplifier les erreurs expérimentales d'un facteur mille et doit être considérée avec la plus grande prudence. En effet, à un tel niveau de sensibilité, des effets non pris en compte dans l'équation (III.6), comme par exemple la déformation élasto-hydrodynamique des surfaces, doivent être soigneusement pris en compte (on le montrera plus précisément dans la partie II).

Toute la difficulté des méthodes de dissipation pour la détermination de la condition limite hydrodynamique est de mesurer très précisément les paramètres géométriques (ici la distance sphère-plan) ainsi que les forces. Rappelons que la détermination de l'origine des distances est toujours un point délicat dans les expériences de nanorhéologie, que ce soit par SFA ou par AFM à sonde colloïdale. En effet, la distance d'intérêt est la distance entre les plans de références où s'applique la condition hydrodynamique sur les deux surfaces, et non la distance statique déterminée à partir du profil de force statique (c'est la méthode que nous utilisons, c'est aussi la méthode utilisée dans la plupart des expériences d'AFM à sonde colloïdale), ni même la distance optique mesurée par la méthode FECO (utilisée dans la plupart des SFA) ou par diffraction d'une onde évanescente (utilisée dans les expériences d'AFM à sonde colloïdale dans l'équipe de Ducker).

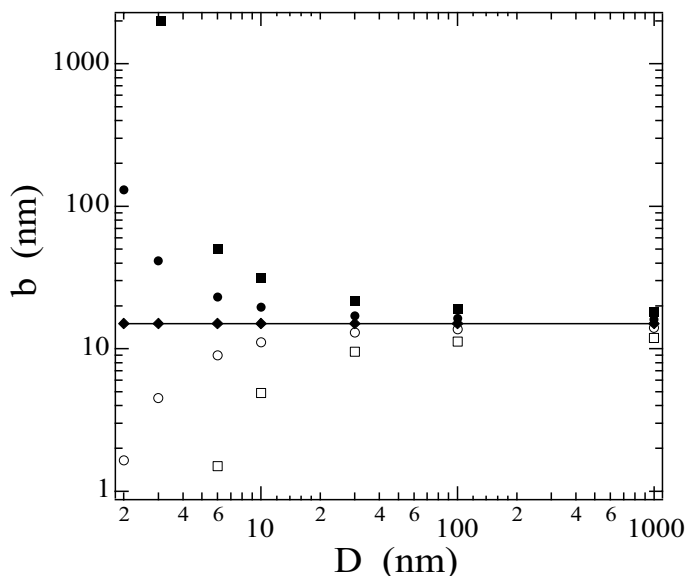


FIG. III.16 : Effet d'une erreur δ dans la mesure de la distance D sur la détermination de la longueur de glissement b par la méthode d'analyse des données proposée par S. Granick et son équipe, pour $b_{\text{vrai}} = 15$ nm (matérialisé par la ligne en trait plein). (■) $\delta = 1$ nm, (●) $\delta = 3$ nm, (◆) $\delta = 0$, (○) $\delta = -3$ nm, (□) $\delta = -1$ nm. A grande distance, les longueurs de glissement mesurées convergent vers $b = b_{\text{vrai}} + \delta$. A petite distances, l'erreur δ fait dramatiquement diverger les longueurs de glissement mesurées.

On note que le groupe de S. Granick [77] a récemment reporté la contamination par des nanoparticules de platine des surfaces de mica utilisées pour leur précédentes études. En particulier, cette contamination a probablement affecté la mesure de distance –et donc les résultats annoncés– dans [139, 140, 51].

Rappelons enfin qu'avec la méthode d'analyse que nous utilisons, basée sur la représentation de l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance D , l'erreur commise sur la longueur de glissement b n'est pas plus grande que l'erreur δ commise sur la détermination de l'origine des distance.

4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les développements que nous avons réalisés au niveau de l'instrumentation, du traitement et de l'analyse des données.

Les développements instrumentaux que nous avons effectués visant à élargir la gamme de mesures réalisables avec notre dSFA. Nous avons conclu que la conception d'un nouveau dispositif expérimental est nécessaire.

Nous avons proposé une méthodologie de correction de dérives pour le traitement des données. Nous verrons par la suite, et en particulier dans le chapitre V que son application permet de réaliser une correction de grandes qualité, donnant ainsi accès à des détails fins du comportements des systèmes étudiés.

Enfin, nous montrons que certaines méthodes d'analyse des données - en particulier celle utilisée par S. Granick et son équipe - sont dangereuses parce qu'elles sont susceptibles d'amplifier considérablement des incertitudes expérimentales même minimales, entachant ainsi sévèrement la détermination de la condition limite hydrodynamique.

Chapitre IV

Glissement sur surfaces lisses : effet du mouillage et perspectives

Sommaire

1	Bilan des expériences de nanorhéologie sur surfaces lisses .	94
1.1	Systèmes étudiés	94
1.1.1	Les liquides utilisés	94
1.1.2	Les surfaces	94
1.2	Exemple : eau/Pyrex et eau/OTS	98
1.3	Bilan des résultats : effet du mouillage	100
2	Etude en fonction de la viscosité	102
2.1	Résultats expérimentaux	102
2.2	Bilan : pas d'effet de la viscosité du liquide sur le glissement .	104
3	Conclusion et perspectives	105

Dans la première partie ce chapitre, je fais le bilan des résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe quant au glissement de liquides simples sur des surfaces lisses. Ces résultats expérimentaux ont tous été obtenus par des expériences de nanorhéologie réalisées à l'aide du dSFA décrit dans le chapitre II. Je montre que cet ensemble de résultats met clairement en évidence l'influence de l'interaction solide-liquide sur le glissement, en accord avec les prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque sur des surfaces lisses.

Dans le but de confronter plus avant nos résultats expérimentaux avec les deux approches théoriques actuellement en présence, l'approche moléculaire et le modèle « macroscopique » de glissement sur une couche de gaz, j'ai également étudié l'influence de la viscosité du liquide sur la condition limite hydrodynamique. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la deuxième partie de ce chapitre.

1 Bilan des expériences de nanorhéologie sur surfaces lisses

Cette section fait le bilan des expériences de nanorhéologie étudiant la condition limite hydrodynamique sur des surfaces lisses, effectuées au sein de notre équipe dans le cadre des thèses de C. Cottin-Bizonne [24] et B. Cross [29]. J'ai personnellement participé aux expériences ayant conduit aux publications [26] et [30].

1.1 Systèmes étudiés

Nous avons travaillé avec des systèmes liquide-solide, totalement mouillant, partiellement mouillants et non mouillants.

1.1.1 Les liquides utilisés

Ces expériences ont été réalisées pour différents liquides :

- Du dodécane pur à 99 % (Acros Organics). Sa viscosité est de $1,35 \cdot 10^{-3}$ Pa · s à 25°C.
- De l'eau ultra-pure, traitée par osmose inversée (système Millipore Direct-Q TM.3) et filtrée par un filtre particulaire à $0,22 \mu\text{m}$; sa résistivité est de 18,2 MΩcm. Sa viscosité est de $0,89 \cdot 10^{-3}$ Pa · s à 25°C.
- Du glycérol pur à 99,5 %, normapur pour analyse, obtenu chez Prolabo. Sa viscosité à 25°C est de 0,954 Pa · s.

1.1.2 Les surfaces

Nous avons utilisé des surfaces de Pyrex (borosilicate) nu ou de Pyrex silanisé. Ces surfaces sont préparées selon le protocole développé par Cécile Cottin-Bizonne [24]. Nous allons maintenant décrire ce protocole, ainsi que les caractéristiques des surfaces obtenues.

a. Les surfaces de Pyrex

La préparation des surfaces constitue une étape cruciale. La sphère est réalisée par fusion sous rotation lente de l'extrémité d'une tige en Pyrex. Les tiges en Pyrex et les plans en Pyrex flotté sont achetées chez un verrier (Pignat, Vaulx-en-Velin), spécialiste du verre flotté. Les plans sont d'abord grossièrement nettoyés avec un détergent, avant de subir le protocole de nettoyage suivant. Le plan et la sphère sont immergés dans un mélange d'eau ultra-pure et d'un savon spécifique au verre (Micro90) pendant une demi-heure dans une cuve à ultra-sons à 60°C. L'eau ultra-pure utilisée est traitée par osmose inversée (système Millipore Direct-Q TM.3) et passe à travers un filtre particulaire à $0,22 \mu\text{m}$. Sa résistivité est de 18,2 MΩcm. Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure pendant cinq minutes, et nettoyées à nouveau pendant 30 minutes selon la même procédure. Elles sont finalement rincées pendant 5 minutes à l'eau ultra-pure, puis à

l'isopropanol filtré pour les expériences avec du dodécane. On laisse ensuite sécher ces surfaces sous une hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à $0,5 \mu\text{m}$ d'efficacité 99,999%.

Les pièces en Dural permettant de fixer les échantillons sont nettoyées pendant 30 mn aux ultrasons dans de l'alcool. Les surfaces sont ensuite fixées sur ces pièces, sous la hotte à flux laminaire. Tous les outils nécessaires à la mise en place des surfaces (pinces, tournevis, clefs allen...) sont stockés en permanence sous la hotte à flux laminaire. Les pièces sont finalement transportées dans une boîte jusqu'à la machine de force.

L'état de surface des plans est vérifié par des mesures d'AFM. La figure IV.1 représente une image d'AFM typique d'une surface de Pyrex nettoyée selon le protocole indiqué. Les rugosités mesurées sont de l'ordre de 1 nm pic-à-pic.

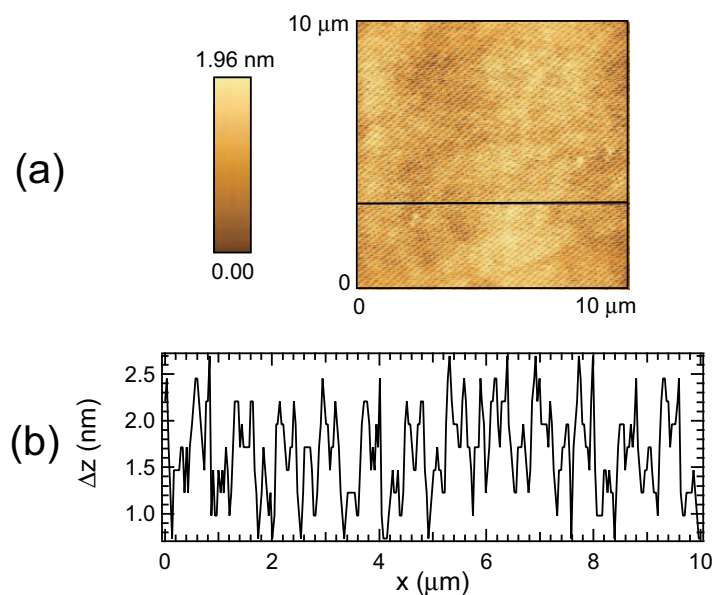


FIG. IV.1 : (a). Image topographique obtenue par AFM d'une surface de Pyrex nettoyée selon le protocole présenté. (b). Profil en z selon la ligne indiquée en (a). (d'après [24])

Liliane Léger et Raymond Ober ont par ailleurs caractérisé la rugosité des plans de Pyrex utilisés, après les avoir soumis à différentes procédures de nettoyage, par réflectivité de rayons X. Cette technique est en effet complémentaire des mesures par AFM car elle possède une très bonne résolution spatiale, tandis que les mesures AFM sont limitées par la taille de la pointe. On note cependant que les mesures effectuées sont très locales, et ne détectent pas les défauts à grande échelle.

Les mesures réalisées sur les surfaces ayant subi un nettoyage de type ultraviolet/ozone (pour plus de détails, se reporter à la thèse de T. Schmatko [113]) révèlent des surfaces très lisses, avec une rugosité rms de 0,45 nm. Toutefois, les surfaces ayant subi la procédure de nettoyage présentée ci-dessus montrent une rugosité légèrement supérieure de 0,70 nm rms. Il semble donc que la procédure présentée attaque légèrement la surface, augmentant ainsi sa rugosité. Enfin les mesures semblent montrer la présence d'un faible dépôt (moins d'une monocouche) sur la surface après nettoyage. Ce dépôt disparaît après une nuit d'immersion dans de l'eau ultra-pure Millipore.

surfaces à traiter (afin que l'action du silane se concentre sur ces dernières).

Procédure de greffage

- Les surfaces doivent être nettoyées selon le protocole indiqué précédemment, et bien séchées avant de passer à la silanisation ;
- la préparation de la solution de silane se fait à l'intérieur d'une boîte à gants dans laquelle on a préalablement abaissé le taux d'humidité de l'air en dessous de 2% à l'aide d'un flux d'azote (une trop grande quantité d'eau peut entraîner la polymérisation du silane en solution) ;
- on mélange dans la boîte à gants 60 mL de toluène et 100 μ L d'OTS. La bouteille d'OTS est ouverte et refermée uniquement dans la boîte à gants lorsque le taux d'humidité est suffisamment faible. Elle est ensuite conservée au réfrigérateur, dans un récipient dans lequel se trouve un dessiccateur. Ces précautions sont nécessaires pour éviter toute polymérisation de la solution « mère » de silane ;
- hors de la boîte à gants, les échantillons sont immergés dans le mélange réactionnel (toluène+OTS). L'ensemble est recouvert d'une cloche en Pyrex en présence d'un dessiccateur. On laisse alors réagir le milieu pendant une heure à température ambiante ;
- les échantillons sont enfin rincés plusieurs fois aux ultrasons dans du chloroforme.

Ce protocole a été validé par Cécile Cottin-Bizonne dans le cadre de sa thèse [24]. Nous rappelons ici les méthodes employées et les résultats obtenus. L'état de surface des plans silanisés a tout d'abord été vérifié par des mesures d'AFM (voir figure IV.3). La rugosité varie de 1 à 2 nm rms selon la surface. Sur les images d'AFM réalisées, un greffage homogène a toujours été observé.

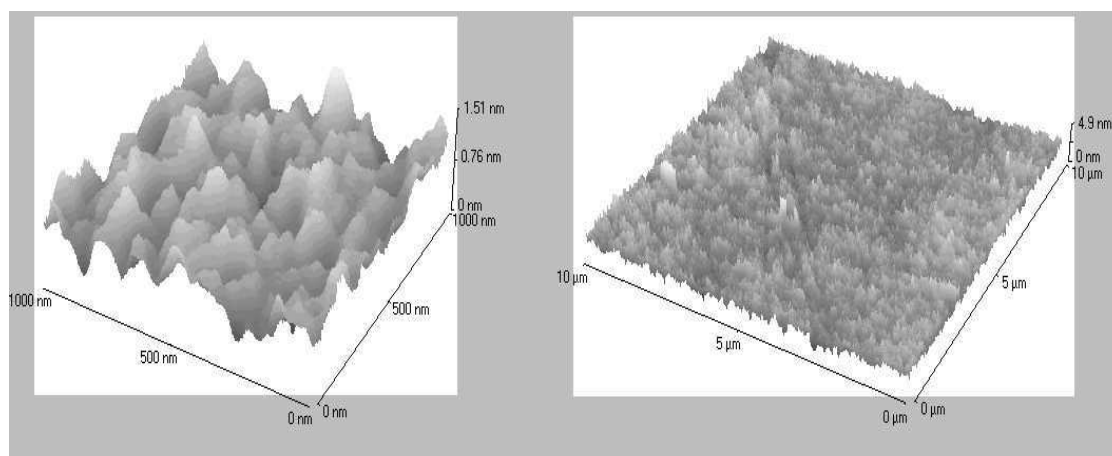


FIG. IV.3 : Image d'AFM d'une surface de Pyrex silanisée à l'OTS (d'après [24]).

L'efficacité de la silanisation a par ailleurs été vérifiée par une technique de mesure d'angle de contact : une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface traitée. L'angle d'avancée et l'angle de recul de cette goutte sont mesurés. On parle d'angle d'avancée (ou de recul) lorsque la ligne de contact de la goutte d'eau avance (ou recule). Ces angles sont mesurés à partir d'une acquisition sur ordinateur à l'aide d'une caméra filmant la goutte déposée, puis d'un traitement d'images. Nous obtenons

pour une goutte d'eau sur les surfaces silanisées à l'OTS un angle d'avancée $\theta_a = 105^\circ$ et un angle de recul $\theta_r = 100^\circ$.

c. Les plans en silicium

Quelques expériences ont été réalisées sur des plans lisses en silicium, en collaboration avec une équipe du LETI de Grenoble. Les plans de silicium sont préparés en salle blanche, à Grenoble, puis transportés sous vide jusqu'à la machine de force. Précisons le protocole utilisé pour la préparation des plans : les échantillons sont d'abord immergés pendant 10 mn dans un mélange Caro (2/3 de H_2SO_4 et 1/3 de H_2O_2), puis rincés pendant 10 mn à l'eau désionisée. Enfin, pour enlever la couche d'oxyde, ils sont immergés pendant 30 secondes dans de l'acide fluorhydrique à 49 %. Les échantillons ainsi préparés ont été observés par AFM sur de grandes zones pour vérifier qu'il n'y ait pas de poussière. La rugosité, déterminée à partir d'images réalisées sur de plus petites zones, est de 0,15 nm rms.

d. Les couches supportées de phospholipides

Avec B. Cross, nous avons réalisé des expériences sur des couches supportées de phospholipides (DPPC) déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett. La préparation et la caractérisation de ces surfaces, ainsi que les résultats obtenus, sont détaillés dans le chapitre V.

1.2 Exemple : eau/Pyrex et eau/OTS

Nous comparons ici les résultats d'une expérience réalisée pour de l'eau confinée entre des surfaces en Pyrex (hydrophiles) et d'une expérience réalisée pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex (hydrophile) et un plan en Pyrex silanisé à l'OTS (hydrophobe). La figure IV.4 représente l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance pour ces deux systèmes. L'origine des distances est déterminée à partir de la position du contact statique. L'incertitude sur la position du plan de référence (et donc sur la longueur de glissement) est estimée à ± 2 nm dans ces expériences.

Pour le système hydrophile Pyrex/Pyrex, le signal expérimental varie linéairement avec la distance entre les surfaces et ce, jusqu'à une distance de 5 nm du contact.

- Ceci confirme que on peut appliquer les lois de l'hydrodynamique pour un liquide confiné jusqu'à quelques nanomètres du contact.
- La condition limite hydrodynamique associée au système eau/Pyrex est une condition limite de non glissement.
- La condition limite est linéaire en taux de cisaillement : nous avons vérifié que l'amortissement visqueux ne dépend pas de l'amplitude de l'excitation dynamique dans toute la plage de distances explorées.

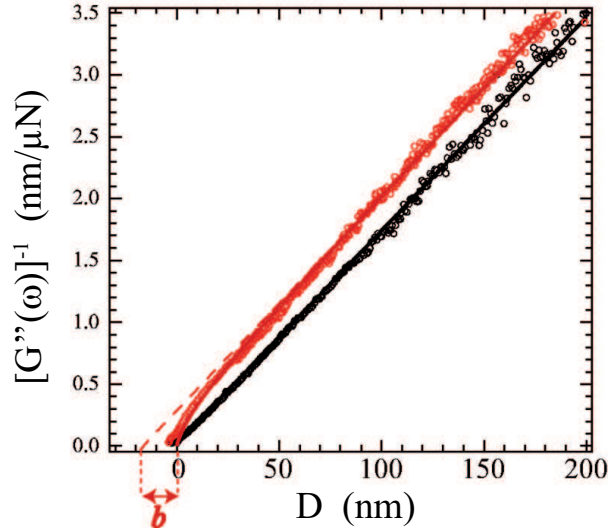


FIG. IV.4 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre des surfaces de Pyrex (en gris), et de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé à l'OTS (en noir). La droite en trait plein correspond à la courbe théorique pour une condition limite de non glissement aux surfaces. La courbe en trait plein correspond à la courbe théorique pour une longueur de glissement $b = 17$ nm sur le plan, d'après l'expression établie par Vinogradova. Nous avons également représenté en pointillés l'extrapolation linéaire de l'asymptote à cette courbe, qui coupe l'axe des abscisses à une distance $b = 17$ nm de l'origine.

- La pente de la droite, égale à $1/6\pi\eta R^2\omega$, permet de mesurer la viscosité de l'eau, connaissant la pulsation d'excitation ω et le rayon R de la sphère.

Pour le système asymétrique Pyrex/OTS

- Le signal expérimental présente une nette courbure pour des distances inférieures à 20 nm. Ceci indique la présence d'un glissement à l'interface liquide-solide. Comme la condition limite associée au système eau/Pyrex est une condition limite de non glissement, le glissement se produit uniquement sur le plan silanisé à l'OTS.
- Un excellent ajustement des points expérimentaux est obtenu sur toute la plage de distances avec l'expression théorique (II.6) établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm sur le plan non mouillant. En tenant compte de l'incertitude sur la position du plan de référence, La longueur de glissement associée au système eau/OTS est donc $b = 17 \pm 2$ nm.
- La condition limite est linéaire en taux de cisaillement : nous avons vérifié que l'amortissement visqueux ne dépend pas de l'amplitude de l'excitation dynamique dans toute la plage de distances explorées.
- La pente de la droite asymptote, égale à $1/6\pi\eta R^2\omega$, permet de déterminer la viscosité de l'eau, connaissant la pulsation d'excitation ω et le rayon R de la sphère.

Dans ces deux expériences, nous mesurons une viscosité de $0,83 \pm 0,06$ mPa · s, à comparer à la viscosité de l'eau à 27°C : $\eta = 0,85$ mPa · s. La plus grande incertitude vient de la détermination de la courbure de la sphère. Celle-ci n'est déterminée qu'à environ 3 % par une mesure avec un pied à coulisse. Cette mesure de la viscosité est indépendante de la mesure de la longueur de glissement b en machine à force de surface.

Soulignons que les résultats expérimentaux obtenus dans chacune de ces deux expériences sont très bien modélisés par une condition limite unique pour des distances de séparation variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

1.3 Bilan des résultats : effet du mouillage

L'ensemble des résultats obtenus sur des surfaces lisses dans notre équipe sont récapitulés dans le tableau IV.1. Dans toutes les expériences dont nous présentons les résultats dans ce chapitre, la sphère est en Pyrex nu. Par contre nous avons utilisé plusieurs types de plans. Comme une condition limite de non glissement a été trouvée dans tous les systèmes symétriques Pyrex/Pyrex, une condition de non glissement s'applique sur la sphère pour tous les liquides étudiés, et le glissement détecté pour certains systèmes se produit au niveau du plan.

Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
dodécane	Pyrex	total	0,7 nm rms	$10^2 - 10^4$ s ⁻¹	non (< 2 nm)	L
eau	"	total	"	"	non (< 2 nm)	L
eau+glycérol (*)	"	total	"	"	non (< 2 nm)	L
dodécane	silicium	total	0,15 nm rms	$10^2 - 10^4$ s ⁻¹	non (< 2 nm)	L
eau+glycérol (**)	"	total	"	"	non (< 2 nm)	L
dodécane	Pyrex+OTS	30 °	1-2 nm rms	"	non (< 2 nm)	L
eau	"	100 – 105 °	"	"	17±2 nm	L
eau	bicouche DPPC	total	0,1 nm rms	non (< 2 nm)		
eau	monocouche DPPC fraîche	80 – 95 °	0,1 nm rms	10 ± 2 nm		

TAB. IV.1 : Résultats expérimentaux obtenus par SFA dans notre équipe [24, 29, 26, 30]. OTS : octadécyltrichlorosilane. (*) viscosité $\eta = 350 \pm 40$ mPa · s. (**) viscosité $\eta = 38 \pm 2$ mPa · s. Dans la colonne « Mouillage », sont indiqué successivement l'angle de recul et l'angle d'avancée ; la mention « total » indique des angles de contact < 5 °.

Les résultats que nous avons obtenus mettent clairement en évidence l'importance des propriétés de mouillage, autrement dit de l'interaction solide-liquide, sur le glissement de liquides simples sur des surfaces lisses. Une condition aux limites de non glissement a été systématiquement obtenue dans le cas où le liquide mouille totalement ou partiellement les surfaces. En revanche, une condition aux limites de glissement partiel a été obtenue dans les cas non mouillants (eau/OTS et eau/monocouche de DPPC fraîche), avec des longueurs de glissement de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La figure IV.5 représente la longueur de glissement b en fonction de l'angle de contact θ du liquide sur le solide, pour les systèmes étudiés dans notre équipe. Nous avons également représenté sur cette figure les prédictions de simulations de dynamique moléculaire pour des surfaces lisses à l'échelle atomique [2, 3, 31], en considérant un diamètre moléculaire

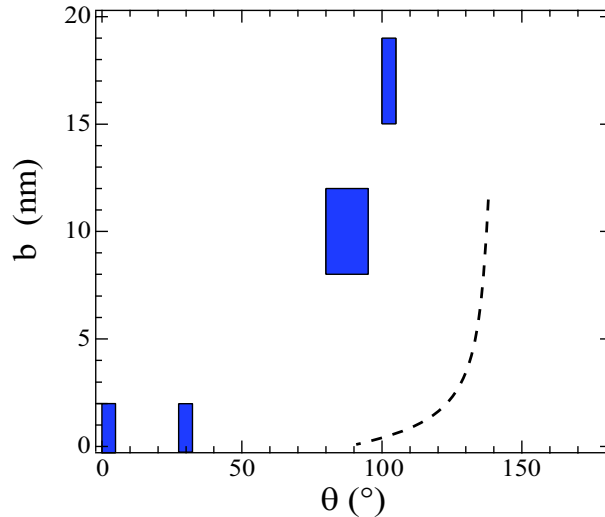


FIG. IV.5 : Évolution de la longueur de glissement b en fonction de l'angle de contact θ du liquide sur le solide. Les rectangles correspondent à nos résultats expérimentaux. La ligne en pointillés représente les prédictions des simulations de dynamique moléculaire pour des surfaces lisses à l'échelle atomique, avec un diamètre moléculaire de 3 Å [2, 3, 31].

de 3 Å (c'est-à-dire environ la taille d'une molécule d'eau). L'évolution de la longueur de glissement avec l'angle de contact des résultats expérimentaux est tout à fait similaire à celle des prédictions théoriques. Bien que les prédictions théoriques soient systématiquement inférieures aux résultats expérimentaux, les ordres de grandeur mis en évidence restent comparables (rappelons que la simplicité des modèles moléculaires utilisés limite la possibilité de comparaison quantitative des prédictions théoriques avec les résultats expérimentaux).

Il ressort de ces résultats que la longueur maximum de glissement que nous avons trouvée sur des surfaces « lisses », est de l'ordre de 20 nm, obtenus pour de l'eau sur une surface hydrophobe avec un angle de contact de 105°.

Plusieurs questions se posent face à ces résultats. La première est de savoir si les amplitudes de glissement mesurées sont les plus grandes que l'on puisse obtenir pour un glissement intrinsèque, ou bien si elles sont limitées par la rugosité résiduelle de nos surfaces – qui ne sont pas rigoureusement lisses à l'échelle atomique, et ont tendance à être plus rugueuses lorsqu'elles sont hydrophobes – et dans ce cas, de combien, et à quel prix, peut-on espérer augmenter le glissement intrinsèque.

Un projet d'expériences en collaboration avec L. Léger et F. Restagno devra permettre de confronter les méthodes dSFA et VLCP pour déterminer la condition limite de l'hexadécane sur saphir lisse (pour lequel l'équipe de L. Léger observe un glissement important) ainsi que celle de l'eau sur des surfaces silanisées de très faible rugosité.

Une seconde question est de savoir si ces résultats peuvent permettre de confronter les théories quantitatives existantes pour le glissement intrinsèque de liquides simples. Comme exposé au chapitre I, les deux principales théories quantitatives du glissement

sont la théorie moléculaire et le modèle de glissement sur une couche de gaz. Leur principale différence est que la viscosité du liquide n'intervient pas dans la théorie moléculaire alors qu'elle joue un rôle direct dans celle de la couche de gaz. Pour confronter plus avant nos résultats expérimentaux avec les modèles théoriques pour le glissement sur des surfaces lisses et homogènes, nous avons étudié l'influence de la viscosité du liquide sur la condition limite hydrodynamique.

2 Etude en fonction de la viscosité

Afin d'étudier l'influence de la viscosité du liquide sur la longueur de glissement, nous avons réalisé des expériences avec des solutions aqueuses de glycérol (ce dernier est totalement miscible à l'eau). L'utilisation de solutions aqueuses de glycérol permet de faire varier considérablement la viscosité du liquide tout en modifiant très peu ses propriétés de mouillage, comme le montre le tableau IV.2. La tension de surface des mélanges eau-glycérol reste environ égale à $70 \cdot 10^{-3}$ N/m).

Système	Angle d'avancée	Angle de recul
Glycérol/Pyrex	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Eau/Pyrex	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Glycérol/Pyrex silanisé OTS	95°	90°
Eau/Pyrex silanisé OTS	105°	100°

TAB. IV.2 : Comparaison des angles de contact de l'eau et du glycérol sur les surfaces étudiées.

Présentons maintenant les résultats obtenus pour deux solutions aqueuses de glycérol de viscosités différentes, confinées entre une sphère en Pyrex (mouillante) et un plan en Pyrex silanisé à l'OTS (non mouillant). La condition limite sur la sphère mouillante est une condition limite de non glissement, comme le montre les résultats indiqués au paragraphe précédent pour des mélanges eau-glycérol dans des configurations mouillantes.

2.1 Résultats expérimentaux

Sur la figure IV.6 nous avons représenté l'évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D pour une solution aqueuse de glycérol de viscosité $\eta = (4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ Pa · s. La viscosité de la solution est déterminée expérimentalement à partir de la pente $1/6\pi\eta R^2\omega$ de l'asymptote à la courbe pour D grand. La fréquence de travail est 69 Hz et le rayon de la sphère est $1,35 \pm 0,05$ mm. L'agrandissement pour les faibles valeurs de D met en évidence la courbure caractéristique de l'apparition de glissement. L'ajustement obtenu dans le cadre du modèle de Vinogradova conduit à une détermination de la longueur de glissement de l'ordre de 14 nm.

Compte tenu de l'incertitude sur la détermination de l'origine des distances et de la légère dispersion des points expérimentaux, ces ajustements conduisent à l'encadrement suivant pour la détermination de la longueur de glissement : $12 \text{ nm} < b < 16 \text{ nm}$, pour une solution de viscosité $\eta = (4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ Pa · s.

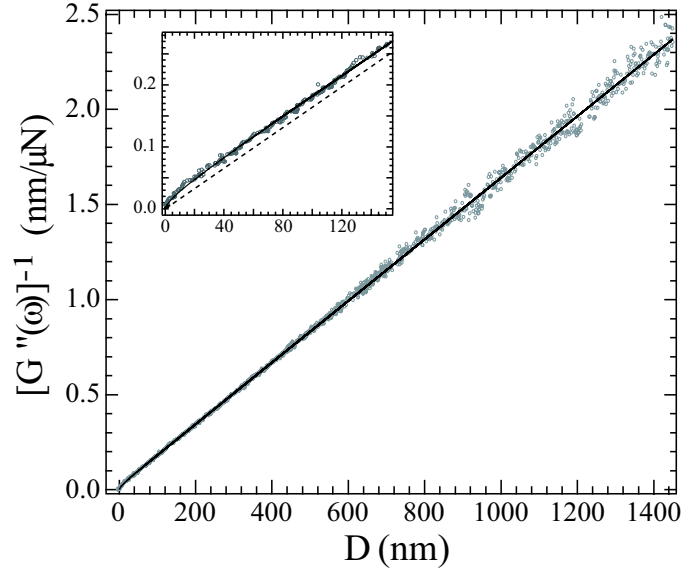


FIG. IV.6 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D pour un mélange d'eau et de glycérol de viscosité $\eta = (4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, confiné entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous avons aussi représenté la courbe théorique, d'après l'expression (II.6) établie par Vinogradova, pour une longueur de glissement de 14 nm. L'insert correspond à un agrandissement entre 0 et 140 nm. La droite en pointillés dans l'insert correspond à la réponse visqueuse que l'on obtiendrait pour une condition limite de non glissement.

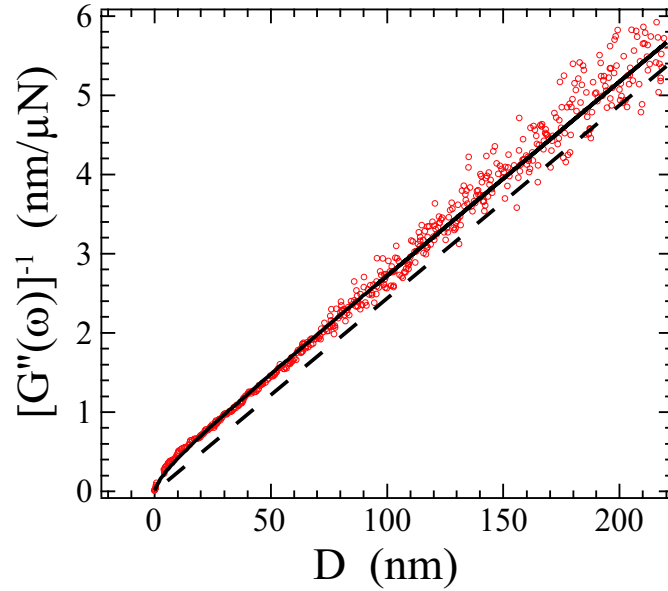


FIG. IV.7 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D pour un mélange d'eau et de glycérol de viscosité $\eta = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, confiné entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. En noir, la courbe théorique, d'après l'expression (II.6) établie par Vinogradova, pour une longueur de glissement de 13 nm. La droite en pointillés correspond à une condition limite de non glissement.

Nous avons également réalisé des expériences de nanorhéologie avec une solution aqueuse de glycérol de viscosité $\eta = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. La figure IV.7 représente l'évolution de $G'''(\omega)^{-1}$ en fonction de D . Nous avons superposé aux points expérimentaux la courbe théorique obtenue à partir de l'équation (??) pour une longueur de glissement de 13 nm. La viscosité de la solution est à nouveau déterminée expérimentalement à partir de la pente $1/6\pi\eta R^2\omega$ de l'asymptote à la courbe pour D grand. La fréquence de travail est 69 Hz et le rayon de la sphère est $1,35 \pm 0,05 \text{ mm}$.

Compte tenu de l'incertitude sur la détermination de l'origine des distances et de la dispersion des points expérimentaux, l'ajustement des données expérimentales à partir du modèle de Vinogradova conduit à l'encadrement suivant pour la longueur de glissement : $11 \text{ nm} < b < 15 \text{ nm}$.

2.2 Bilan : pas d'effet de la viscosité du liquide sur le glissement

La figure IV.8 récapitule les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'influence de la viscosité sur le glissement à la paroi pour des liquides confinés entre une sphère en Pyrex (mouillante) et un plan silanisé à l'OTS (non mouillant). On peut noter une très légère tendance à la diminution de la longueur de glissement lorsque la concentration en glycérol augmente. Cependant, les variations de longueurs de glissement observées restent dans la barre d'erreur de la longueur de glissement pour notre détermination expérimentale. Il n'y a donc pas d'effet significatif de la viscosité sur la longueur de glissement, même pour une augmentation de la viscosité d'un facteur cinquante.

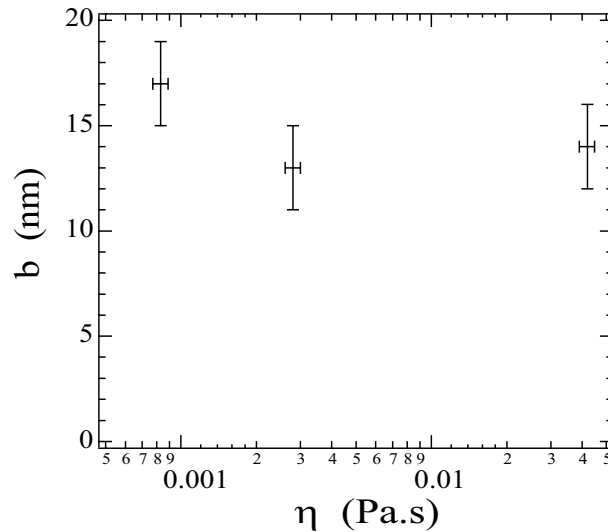


FIG. IV.8 : Bilan des résultats expérimentaux obtenus pour de l'eau et des solutions aqueuses de glycérol, confinés entre une sphère en Pyrex et un plan en pyrex silanisé à l'OTS : la longueur de glissement b est représentée en fonction de la viscosité η du liquide.

Ces résultats sont conformes aux prédictions théoriques pour le glissement moléculaire présentées dans le chapitre I, puisque que la condition limite hydrodynamique ne dépend pas de la viscosité du liquide. Par contre, ils ne correspondent pas au prédictions

pour un glissement sur un film de gaz dissous.

3 Conclusion et perspectives

Les résultats expérimentaux obtenus dans notre équipe pour le glissement de liquides simples sur des surfaces lisses montrent clairement l'importance cruciale de l'interaction liquide-solide pour le glissement. Dans les situations mouillantes ou partiellement mouillantes, nous obtenons une condition limite de non glissement à l'interface liquide-solide, en revanche dans les situations non mouillantes, nous obtenons une longueur de glissement qui augmente avec l'angle de contact du liquide sur le solide. L'ordre de grandeur des longueurs de glissements mesurées est de la dizaine de nanomètres.

Ces résultats expérimentaux sont accord qualitatifs avec les prédictions de l'approche moléculaire pour le glissement intrinsèque sur des surfaces atomiquement lisses. Bien que les longueurs de glissement expérimentales soient systématiquement supérieures aux prédictions théoriques, elles restent d'un ordre de grandeur similaire.

Nous n'observons pas d'évolution significative de la condition limite hydrodynamique avec la viscosité du liquide, ce qui indique que les résultats que nous avons obtenus ne correspondent pas à un glissement sur une couche de gaz.

Pour aller plus loin, et étudier de façon systématique l'influence de la pression hydrostatique et des gaz dissous sur le glissement interfacial, il est nécessaire de pouvoir contrôler l'atmosphère dans laquelle ont lieu les expériences de nanorhéologie, ce qui est impossible avec notre dispositif expérimental actuel. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, nous prévoyons de construire un nouveau dispositif expérimental permettant un tel contrôle environnemental.

Par ailleurs, l'étude de l'interface liquide-solide par réflectivité de neutrons peut permettre de détecter la présence d'une couche de déplétion du liquide à la paroi solide, et de mesurer son épaisseur. Ainsi Doshi *et al.* [36] ont détecté une couche de déplétion à l'interface entre de l'eau lourde (D_2O) et une couche d'OTS. L'épaisseur de cette couche varie avec la nature et la quantité des gaz dissous, et est comprise entre 5 et 10 Å. Il serait particulièrement intéressant de combiner des expériences de nanorhéologie en environnement contrôlé à des expériences de réflectivité de neutrons pour déterminer à la fois la condition limite hydrodynamique et le profil de densité du liquide sur un même système. Pour ce faire, une collaboration est prévue avec Max Wolf de l'ILL à Grenoble.

Enfin, pour étudier l'influence de la présence de poches de gaz à l'interface liquide-solide sur la condition limite hydrodynamique, nous avons utilisé des surfaces superhydrophobes. Les résultats que nous avons obtenu sur ces systèmes sont présentés et discutés dans la deuxième partie de cette thèse.

Chapitre V

Surfaces d'intérêt biologique : membranes supportées de phospholipides

Sommaire

1	Vieillissement d'une monocouche hydratée	109
1.1	Dépôt d'une monocouche de DPPC – méthode de Langmuir-Blodgett	109
1.2	Évolution de l'état de surface d'une monocouche hydratée . .	111
1.2.1	Mesure d'angles de contact	111
1.2.2	Topographie AFM	112
1.2.3	Bilan	113
1.3	Mesures de nanorhéologie	114
1.4	Conclusion	115
2	Bicouches en phase gel	115
2.1	Bicouche de DPPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett	115
2.1.1	Préparation et caractérisation de la surface	115
2.1.2	Mesures de nanorhéologie	116
2.2	Bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules	118
2.2.1	Préparation et caractérisation de la surface	118
2.2.2	Mesures de nanorhéologie	120
2.3	Bilan et discussion	124
3	Bicouche en phase fluide	125
3.1	Dépôt d'une bicouche de DOPC par coadsorption de micelles mixtes	125
3.2	Mesures de nanorhéologie	127
3.3	Discussion	130
4	Conclusion et perspectives	133

Les phospholipides sont des molécules amphiphiles, constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une double chaîne aliphatique hydrophobe. Ce sont les constituants principaux des membranes cellulaires. Les bicouches supportées de phospholipides constituent

un système modèle pour les membranes cellulaires [111]. Leur morphologie et leur stabilité sont bien caractérisées [40, 6], et les interactions d'équilibre entre membranes ont été abondamment étudiées, notamment en machine à force de surfaces par Marra et Israelachvili [82, 81].

Nous avons étudié l'écoulement d'eau sur des couches supportées de phospholipides déposées sur des surfaces en Pyrex. Déterminer la condition limite hydrodynamique sur des membranes lipidiques est en effet intéressant du point de vue biologique, parce qu'elle gouverne les interactions hydrodynamiques qui interviennent dans de nombreux processus biologiques comme par exemple l'écoulement de globules rouges dans des capillaires, l'adhésion de monocytes dans les cellules endothéliales [74] ou la lubrification du cartilage des articulations [5]. C'est aussi très important dans le domaine des biocapteurs : la réponse des microbalances à cristal de quartz, souvent recouvertes de membranes lipidiques pour la détection de réactions biochimiques, est extrêmement sensible à la c.l.h. lorsqu'elles travaillent en milieu liquide [43]. Enfin, nous avons cherché à déterminer si l'hydrodynamique interfaciale pouvait permettre de sonder d'autres propriétés de ce type de surfaces, comme la structure d'une monocouche immergée ou les propriétés tribologiques d'une bicouche.

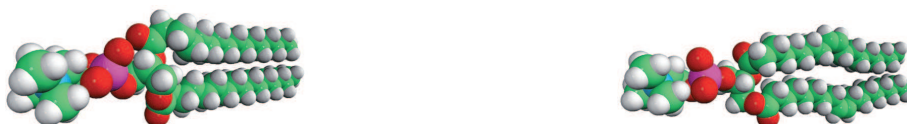


FIG. V.1 : A gauche : structure du DPPC. A droite : structure du DOPC.

Les phospholipides que nous avons utilisés sont le DPPC (1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine) et le DOPC (1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine). Ces phospholipides possèdent deux chaînes carbonées symétriques, c'est-à-dire identiques. La structure de ces deux molécules est représentée sur la figure V.1.

Le DPPC est un phospholipide dont les chaînes carbonées sont saturées, c'est à dire il n'y a pas de liaisons covalentes multiples dans les chaînes aliphatiques. Il y a 16 atomes de carbones dans chacune des chaînes carbonées. Les couches de DPPC supportées que nous avons étudiées sont toutes en phase gel.

Le DOPC est un phospholipide dont les chaînes carbonées présentent une insaturation, c'est à dire il y a une double liaison dans chacune des chaînes aliphatiques, qui comptent 18 atomes de carbone. Les chaînes du DOPC ne présentent pas tous les degrés de liberté : il n'y a pas de libre rotation autour d'une liaison double. Ceci garantit que les couches supportées de DOPC restent en phase fluide.

Nous nous sommes intéressés à trois types de surfaces : des monocouches de DPPC hydratées, des bicouches de DPPC (en phase solide), et des bicouches de DOPC (en phase fluide). Nous avons de plus testé l'influence de la méthode de dépôt sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des bicouches de DPPC. Présentons maintenant les résultats que nous avons obtenus pour ces différents systèmes.

1 Vieillessement d'une monocouche hydratée

Après avoir décrit le dépôt d'une monocouche de DPPC sur un plan de Pyrex par la méthode de Langmuir-Blodgett, nous allons montrer qu'une monocouche immergée dans l'eau se réorganise lentement. Nous présenterons alors les résultats des expériences de nanorhéologie que nous avons menées afin de déterminer comment l'hydrodynamique interfaciale est affectée par l'évolution de la structure du film lipidique.

1.1 Dépôt d'une monocouche de DPPC – méthode de Langmuir-Blodgett

Nous décrivons dans ce paragraphe le dépôt d'une monocouche de DPPC sur un plan de Pyrex par la méthode de Langmuir-Blodgett, selon le protocole mis au point par B. Cross [29]. La surface de Pyrex est nettoyée au préalable selon le protocole décrit page 94.

Nous commençons par remplir une cuve de Langmuir (Nima, modèle 611) par de l'eau ultrapure (Millipore, MilliQ, résistivité $18,2\text{ M}\Omega$). La cuve est placée sous une hotte à flux laminaire. Elle dispose de deux barrières mobiles qui isolent une partie de la surface de la sous-phase aqueuse. La pression de surface est mesurée par une balance de Wilhemy avec une résolution de 0.1 mN/m , tandis que l'aire de la surface est mesurée grâce à la distance entre les barrières mobiles. Afin de s'assurer de la non pollution de la surface de l'eau, nous vérifions que la pression de surface ne varie pas lorsque l'on comprime la surface en rapprochant les barrières¹. Cette étape nous permet d'être confiant sur l'état de propreté de la surface d'eau.

Dans cette phase liquide, nous introduisons un plan de Pyrex propre tenu par une pince métallique. Ce plan est solidaire d'un bras (plongeur) assurant une translation verticale dont la vitesse est réglable. Ce plan va servir au dépôt de la monocouche de DPPC.

Environ $50\text{ }\mu\text{L}$ d'une solution diluée et homogène de 1 mmol/L de DPPC (Avanti Polar Lipids) dans un mélange de chloroforme et d'éthanol (9 :1 en volume) sont épanchés goutte à goutte à la surface de l'eau, entre les barrières mobiles. Les phospholipides, insolubles dans l'eau, forment un film de Langmuir à la surface de l'eau (voir figure V.2). Nous attendons alors 45 minutes afin que le solvant organique s'évapore et que la couche soit homogène. Nous réalisons alors une isotherme de cette monocouche (figure V.3). Cette isotherme nous permet de valider le dépôt à la surface de l'eau. L'isotherme obtenue est reproductible : la monocouche est à l'équilibre avec la sous-phase aqueuse. Nous disposons donc, à la surface de l'eau d'une monocouche bien caractérisée et à l'équilibre thermodynamique.

Le dépôt d'une monocouche de DPPC sur le plan de Pyrex hydrophile est réalisé en remontant le plan à travers la monocouche de DPPC située à l'interface eau-air à une vitesse de 5 mm/mn , avec une pression de surface de 40 mN/m . La pression de surface est maintenue constante au cours du dépôt grâce à l'asservissement en pression des barrières mobiles. Lorsque le plan de Pyrex traverse l'interface, les molécules de

¹De manière générale, rien n'est introduit dans la phase aqueuse sans vérification de la propreté de la surface liquide par compression et mesure de pression

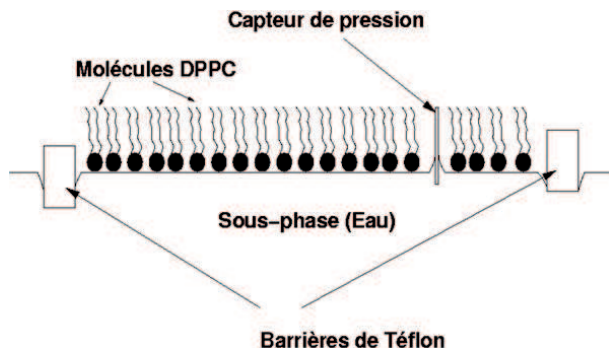


FIG. V.2 : Les phospholipides forment une monocouche à la surface de l'eau entre les barrières mobiles de la cuve de Langmuir.

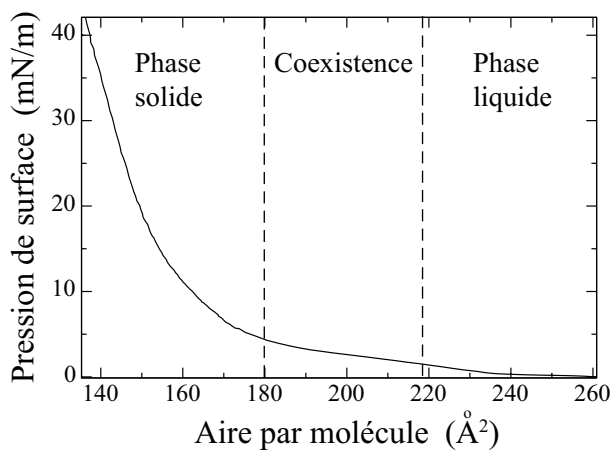


FIG. V.3 : Isotherme d'une monocouche de DPPC à la surface de l'eau. La température de la sous-phase aqueuse est maintenue à 19°C. Les phases liquide et solide coexistent lorsque la pression de surface présente un plateau. Ce plateau n'est pas rigoureusement à pression constante (comme ici entre les droites en pointillés) à cause d'impuretés et d'autres raisons pas toujours bien élucidées [70].

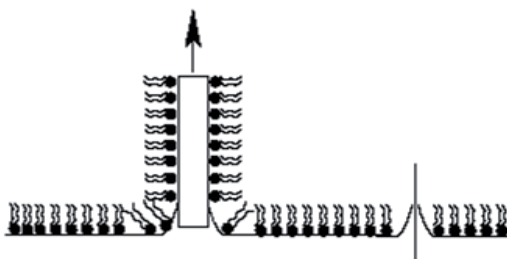


FIG. V.4 : Dépôt d'une monocouche de DPPC par la méthode de Langmuir-Blodgett : un plan de Pyrex passe à travers un film de Langmuir à l'interface eau-air.

tensioactifs s'adsorbent de part et d'autre du plan, comme le montre schématiquement la figure V.4. Le taux de transfert est de 98%.

1.2 Évolution de l'état de surface d'une monocouche hydratée

Nous avons préparé une monocouche supportée de DPPC dont les chaînes carbonées hydrophobes sont tournées vers l'extérieur. Une telle monocouche n'est pas stable dans l'eau. Nous avons suivi l'évolution des propriétés des monocouches hydratées par des mesures macroscopiques d'angles de contact et par topographie AFM. Nous allons montrer que lorsqu'elles sont immergées dans l'eau, les monocouches de DPPC se réorganisent lentement.

1.2.1 Mesure d'angles de contact

Une monocouche fraîchement préparée est hydrophobe. Pour le vérifier, nous avons déposé une goutte de quelques microlitres sur la monocouche, et nous avons mesuré les angles de contact θ_a à l'avancée (le volume de la goutte augmente) et θ_r au recul (le volume de la goutte diminue). La différence entre ces angles est une image de l'état de surface : défauts chimiques et topographiques [64]. Pour des surfaces idéales parfaitement lisses et chimiquement homogènes, ces deux angles sont égaux. À l'avancée, l'angle est de l'ordre de 95° (figure V.5) et de l'ordre de 80° au recul (non représenté). Cette valeur élevée d'angle de contact confirme le caractère hydrophobe de cette monocouche.

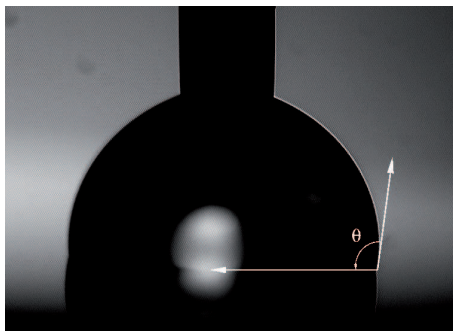


FIG. V.5 : L'eau ne mouille que partiellement une monocouche de DPPC. L'angle formé par la goutte d'eau sur cette surface est de l'ordre de 95° .

Nous avons refait la mesure après immersion de la monocouche pendant quelques minutes dans de l'eau (figure V.6). On mesure, sur différentes zones de l'échantillon, un angle de contact à l'avancée de 93° et à la reculée de 80° , soit une hystérésis de 13° . La surface garde son caractère hydrophobe et les phospholipides déposés restent sur la surface même totalement immergée.

Sur ces mêmes monocouches hydratées pendant 24 h, nous avons relevé une série d'angles de contact que forme une goutte d'eau déposée sur la surface. Les mesures sont représentées sur la figure V.7. On mesure, sur différentes zones de l'échantillon, un angle de contact à l'avancée de 80° et à la reculée de 63° , soit une hystérésis de 17° . Le caractère hydrophobe de la monocouche diminue. L'hystérésis de l'angle de contact augmente :

des hétérogénéités chimiques ou topographiques apparaissent. Cette augmentation est la signature d'une surface plus hétérogène en termes de rugosité et/ou de nature chimique.

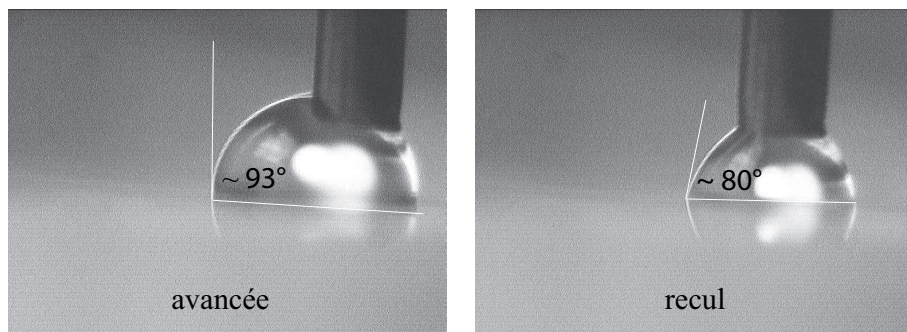


FIG. V.6 : Angles de contact mesurés sur une monocouche hydratée pendant cinq minutes.

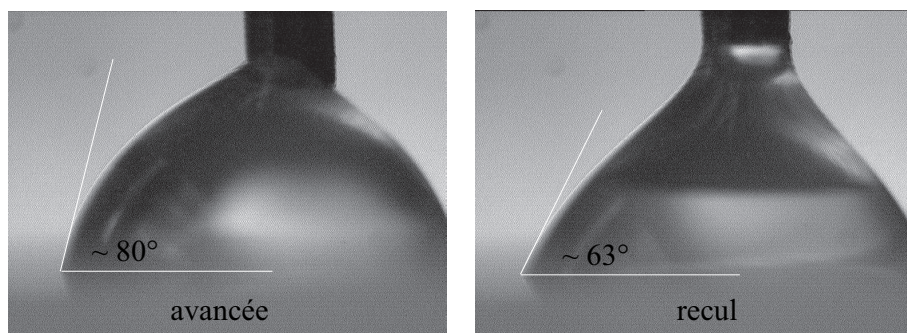


FIG. V.7 : Angles de contact mesurés sur une bicouche de DPPC hydratée pendant 24 h.

1.2.2 Topographie AFM

Nous avons d'abord imagé par AFM une monocouche à l'air, avant immersion dans l'eau. La monocouche est parfaitement lisse (image non représenté).

Nous avons alors imagé par AFM la monocouche immergée dans l'eau. Nous avons représenté sur la figure V.8 la topographie de la surface après 2, 7 et 24 heures d'hydratation.

Après 2 heures d'immersion dans l'eau, la structure en monocouche est globalement conservée. On observe cependant l'apparition de trous sur la surface. La profondeur de ces trous (3 nm) correspond à la hauteur d'une monocouche de DPPC en phase gel. La présence de ces trous résulte très probablement de la désorption d'un certain nombre de lipides, exposant la surface de Pyrex sous-jacente.

Après 7 heures d'immersion, la structure en monocouche est toujours visible, mais on trouve également sur tout l'échantillon des îlots arrondis de largeur supérieure à 100 nm, avec une densité moyenne de de l'ordre de 1 défaut par μm^2 . La hauteur de la plupart de ces défauts correspond à la hauteur d'une bicouche.

Après plus d'un jour d'immersion, une fraction importante de la surface est recouverte par des portions de bicouche séparées par des trous, dont la profondeur de 7 ± 1 nm correspond à la hauteur d'une bicouche.

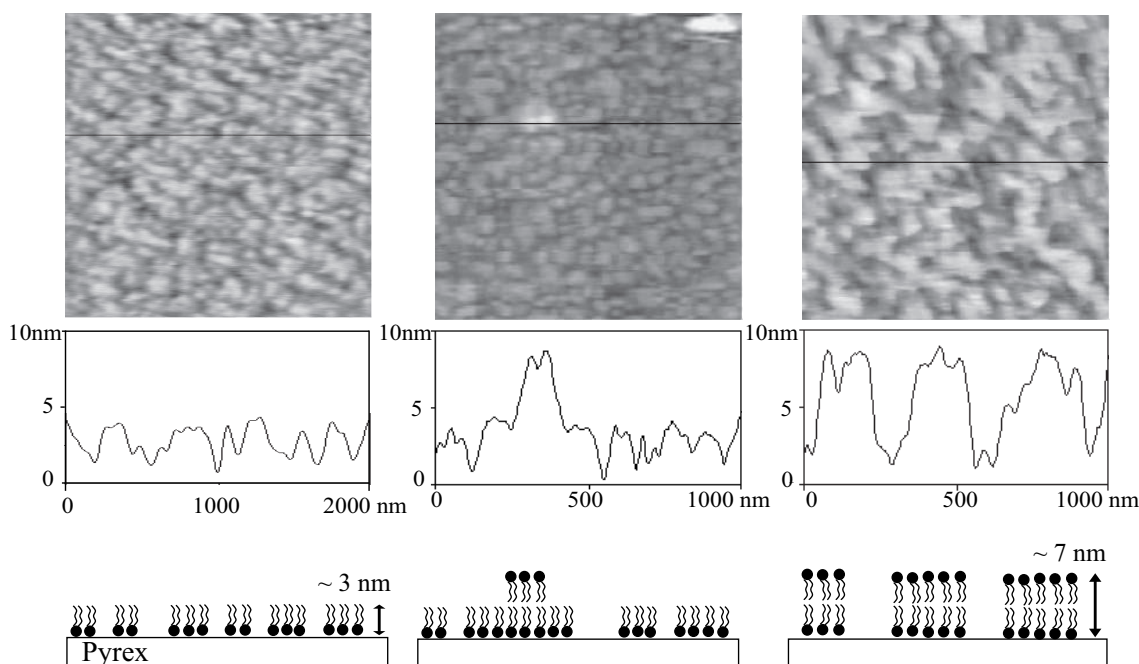


FIG. V.8 : Images de topographie AFM, réalisées en mode contact, d'une monocouche de DPPC immergée dans l'eau. Pour chaque image, nous avons représenté au dessous un profil de hauteur caractéristique et une représentation schématique de l'arrangement des lipides correspondant à ce profil. A gauche : après 2 heures dans l'eau. Au centre : après 7 heures dans l'eau. A droite : après 1 jour dans l'eau.

1.2.3 Bilan

Une monocouche de DPPC immergée dans l'eau se réorganise lentement. Malgré une phase de désorption rapide d'une fraction des lipides, elle conserve sa structure de monocouche, et donc son caractère hydrophobe, pendant plusieurs heures. Les lipides désorbés s'auto-assemblent progressivement au dessus des lipides restant adsorbés, pour former des portions de bicouche après un jour d'immersion. En minimisant les interactions énergétiquement défavorables entre les chaînes aliphatiques et l'eau, la formation de ces portions de bicouche réduit l'énergie de l'interface. L'angle de contact entre une goutte d'eau et une monocouche vieillie diminue, tandis que l'hystérésis de l'angle de contact augmente du fait de la présence accrue d'hétérogénéités chimiques et topographiques. Un scénario similaire a été observé sur du mica pour une monocouche de DPPE par Benz *et al.* [6], pour une monocouche de DODA par Meyer *et al.* [85], et pour une monocouche de CTAB par Perkin *et al.* [95], mais avec des temps de réorganisation plus courts.

1.3 Mesures de nanorhéologie

Nous allons suivre l'évolution de la dissipation induite par l'écoulement d'eau confinée au voisinage d'une monocouche de DPPC.

Nous montons habituellement les surfaces sur notre dSFA sous flux d'air filtré. Ce flux d'air n'est pas à la température d'équilibre de la pièce. Il s'ensuit une longue relaxation thermique des pièces et des composants électroniques. Typiquement, après arrêt de ce flux, nous devons attendre une nuit avant de pouvoir commencer les expériences de nanorhéologie. Pour pouvoir réaliser une expérience pendant les premières heures d'hydratation d'une monocouche, nous avons procédé autrement. Nous avons déposé dans la salle d'expérience, sous flux, l'ensemble des pièces et un réservoir fermé d'eau ultra pure. Nous avons alors stoppé le flux d'air afin de laisser toutes les pièces se thermaliser. Le lendemain, nous avons déposé une monocouche de DPPC sur un plan en Pyrex, puis nous avons monté ce plan et une sphère en Pyrex sur la machine, en l'absence de flux d'air. Les surfaces ont été fixées le plus rapidement possible et immédiatement immergées afin de réduire au maximum les risques de contamination. Ce protocole nous permet de réduire significativement le temps d'attente avant la première expérience : elle peut avoir lieu dans l'heure. Son principal inconvénient est l'arrêt du flux d'air filtré, qui accroît significativement le risque de contamination des surfaces.

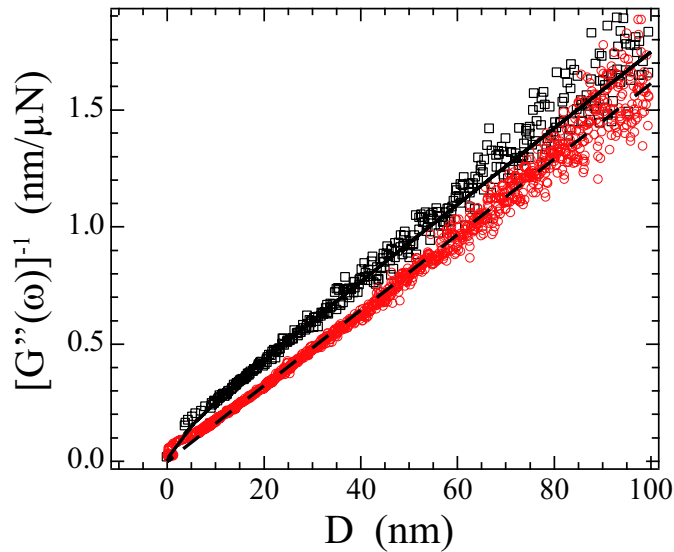


FIG. V.9 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une monocouche de DPPC après moins de deux heures d'immersion (\square), et après un jour d'immersion (\circ). La droite en pointillés correspond à la courbe théorique pour une condition limite de non glissement aux surfaces. La courbe en trait plein correspond à la courbe théorique pour une longueur de glissement $b = 10$ nm sur le plan, d'après l'expression (II.6) établie par Vinogradova [131].

Sur la figure V.9, nous comparons l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D pour une monocouche fraîchement hydratée (moins de deux heures d'immersion dans l'eau) et une monocouche immergée

depuis un jour :

- pour la monocouche fraîchement hydratée, nous obtenons un très bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique correspondant à une longueur de glissement $b = 10 \pm 2$ nm sur le plan d'après l'expression (II.6).
- pour la monocouche immergée depuis un jour, les points expérimentaux s'alignent sur une droite passant par l'origine des distances, ce qui indique une condition limite de non glissement sur la monocouche vieillie ($b < 2$ nm).

Ces deux expériences ont été réalisées avec une fréquence d'excitation de 69 Hz. Le rayon de la sphère est $R = 2,8 \pm 0,1$ mm. La pente des meilleurs ajustements des points expérimentaux donne alors une viscosité $\eta = 0,96 \pm 0,07$ mPa · s, en accord avec la viscosité de l'eau à 25° C, la température ambiante pendant les expériences : $\eta = 0,89$ mPa · s

1.4 Conclusion

L'évolution de la structure d'une monocouche immergée dans l'eau s'accompagne d'une évolution des propriétés de friction de l'eau sur la couche lipidique supportée caractérisées par la condition limite hydrodynamique effective² sur la surface. Sur une monocouche fraîchement hydratée, lisse et hydrophobe, nous avons mesuré une longueur de glissement $b = 10 \pm 2$ nm, tandis que le glissement disparaît sur une monocouche vieillie, dont l'hydrophobicité moyenne a diminué et la rugosité a augmenté.

Ce comportement est en accord avec la compréhension actuelle de l'hydrodynamique interfaciale, qui prévoit que le glissement à l'interface liquide-solide diminue avec l'énergie d'interaction liquide-solide, et que la rugosité nuit au glissement (voir chapitre I, section 1).

L'étude de l'hydrodynamique interfaciale permet de suivre l'évolution de la topographie d'une monocouche hydratée.

2 Bicouches en phase gel

Nous avons étudié l'écoulement d'eau sur des bicouches supportées de DPPC en phase gel. Nous avons comparé les propriétés de bicouches déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett et par adsorption de vésicules.

2.1 Bicouche de DPPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett

2.1.1 Préparation et caractérisation de la surface

Après avoir déposé une monocouche de DPPC sur un plan en Pyrex selon le protocole décrit au paragraphe 1.1, la surface est à nouveau plongée dans l'eau, à une vitesse de 5 mm/mn, la pression de surface étant maintenue à 40 mN/m. Une deuxième monocouche de DPPC se dépose alors par dessus la première, formant une bicouche, comme

²*i.e.* moyennée sur la zone de mesure

le montre schématiquement la figure V.10. Le taux de transfert de la deuxième couche de lipide est d'environ 70%.

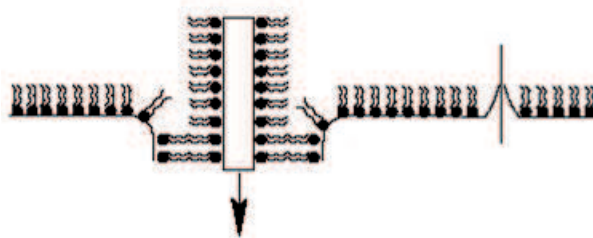


FIG. V.10 : Dépôt d'une bicouche de DPPC par la méthode de Langmuir-Blodgett : un plan de Pyrex sur lequel a été déposé une monocouche de DPPC passe à travers un film de DPPC à l'interface air-eau.

Une fois la bicouche déposée, elle est placée dans une petite boîte au fond de la cuve de Langmuir, qui permet de retirer la surface de la cuve de Langmuir sans démoiller la bicouche.

La figure V.11 montre une image AFM d'une bicouche préparée selon ce protocole, toujours immergée dans l'eau. L'image a été réalisée en mode contact. La bicouche est très lisse, avec une rugosité rms de 0,1 nm et une rugosité pic-à-pic de 0,7 nm.

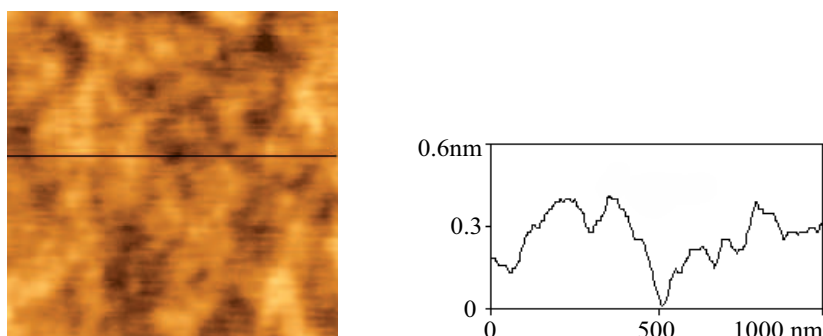


FIG. V.11 : Image de topographie AFM, réalisée en mode contact, d'une bicouche de DPPC déposée sur un plan en Pyrex par la méthode de Langmuir-Blodgett. La bicouche est immergée dans l'eau. Nous avons également représenté un profil de hauteur typique.

2.1.2 Mesures de nanorhéologie

Pour réaliser des expériences de nanorhéologie sur une bicouche supportée, le montage de la surface se fait en immersion : la bicouche étudiée n'est jamais démoillée. Après dépôt, la surface est transférée dans sa boîte dans un cristallisateur propre et rempli d'eau ultra-pure³. Nous montons le plan sur le porte-plan dans ce cristallisateur, à l'aide de pinces propres. Le porte-plan est alors fixé sur le dSFA sans que la bicouche ne soit

³La surface de l'eau est aspirée après chaque transfert d'un objet dans le cristallisateur

jamais sortie de l'eau. Nous montons une sphère en Pyrex en face de ce plan. La surface de l'eau est à nouveau aspirée juste avant l'immersion de la sphère.

La figure V.12 représente la force statique normalisée par le rayon de la sphère en fonction de la distance entre les surfaces. Les forces statiques à l'aller et au retour sont superposées : nous n'observons pas d'adhésion à la séparation des surfaces. Nous observons uniquement une répulsion stérique due à la mise au contact des surfaces.

Nous nous servons de cette répulsion stérique pour positionner le contact statique. Le positionnement du contact statique ($D=0$) peut se faire selon plusieurs critères. Le premier est l'augmentation importante et rapide de la force mesurée (figure V.12, trait plein), comme indiqué page 65. Un critère un peu plus raffiné est de modéliser le contact par une raideur statique. Il suffit alors de rechercher à quelle position cette raideur ne produit plus de force (figure V.12, pointillés). Ici, le contact statique est positionné à 2 nm près. Ce contact statique correspond à l'interface eau-bicouche⁴. L'épaisseur d'une bicouche de DPPC est de six nanomètres.

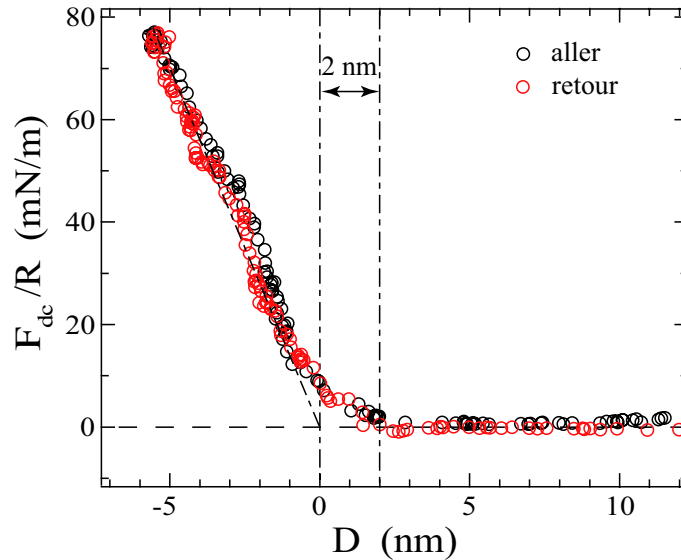


FIG. V.12 : Force statique normalisée par le rayon de la sphère, en fonction de la distance D entre une sphère en Pyrex et une bicouche supportée de DPPC déposée sur un plan en Pyrex par la méthode de Langmuir-Blodgett.

La figure V.13 représente l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance D entre les surfaces. La vitesse de déplacement quasi-statique des surfaces est de 5 \AA/s . Les points expérimentaux s'alignent sur une droite passant l'origine des distances. La paroi hydrodynamique coïncide avec le contact statique à deux nanomètres près, donc $b < 2 \text{ nm}$. L'eau ne glisse pas sur la bicouche de DPPC.

⁴La force nécessaire pour écraser une bicouche supportée en phase solide est beaucoup plus importante que les charges appliquées dans nos expériences. Par AFM, nous avons appliqué des charges F/R supérieures à 2 N/m sans pénétrer les bicouches de DPPC. Des études en SFA ont montré qu'il n'y avait pas de dégradation de bicouches supportées pour des charges supérieures à celles de nos expériences [138, 54, 55].

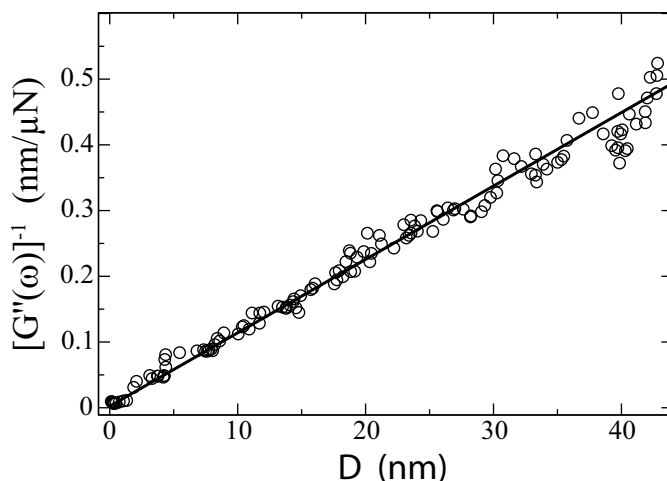


FIG. V.13 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DPPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett. La droite en trait plein correspond au meilleur ajustement linéaire de points expérimentaux.

Nous allons maintenant comparer ces résultats avec les résultats obtenus pour une bicouche supportée de DPPC déposée par fusion de vésicules. Cette bicouche est également en phase gel, mais est probablement moins dense qu'une bicouche préparée par dépôt Langmuir-Blodgett haute pression.

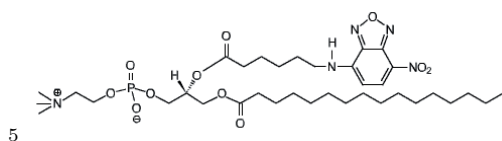
2.2 Bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules

2.2.1 Préparation et caractérisation de la surface

Nous décrivons dans ce paragraphe la protocole que nous avons suivi pour déposer une monocouche de DPPC sur un plan en Pyrex par fusion de petites vésicules. Pour obtenir un dépôt homogène, il est nécessaire de réaliser le dépôt en phase fluide, au dessus de la température de fusion des chaînes carbonées du DPPC.

Nous préparons une solution diluée et homogène de 2 mg/mL DPPC dans un mélange de chloroforme et d'éthanol (9 :1 en volume). Nous rajoutons 1% de lipides fluorescents à cette solution afin de pouvoir vérifier par la suite la qualité et l'homogénéité du dépôt à grande échelle. Nous avons utilisé du 16 :0-06 :0-N-NBD PC⁵ (1-Palmitoyl-2-[6-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]hexanoyl]-sn-Glycero-3-Phosphocholine, Avanti Polar Lipids), un lipide dont la partie fluorescente se situe à l'extrémité de l'une des chaînes carbonées.

La solution est placée dans un tube à essai. Le solvant est évaporé sous flux d'azote. Les lipides se déposent alors sur les parois du tube à essai.



Les lipides sont resolubilisés dans de l'eau ultra-pure, à une concentration de 2 mg/mL de DPPC. La solution est trouble parce qu'il se forme des phases oignons (bicouches concentriques).

Les oignons sont cassés en petites vésicules unilamellaires (diamètre typique 50 nm) par sonication pendant 15 mn. Lorsque les oignons sont cassés, la solution redevient limpide.

Une surface en Pyrex nettoyée selon le protocole décrit page 94 est montée sur la pièce porte-plan, également nettoyée. Pour éviter au maximum la formation de bulles au moment du dépôt et lors des expériences en dSFA, l'ensemble est immergé dans de l'eau ultra-pure et dégazé dans une cloche à vide afin d'évacuer tout l'air coincé entre le plan et le porte-plan, dans les anfractuosités de la pièce porte-plan... Par précaution, nous dégazons également toute l'eau utilisée par la suite.

Après dégazage, la surface montée sur son porte-échantillon est insérée dans un petit bécher de 5 mL, et immédiatement recouverte de la solution de vésicules. On mélange à cette solution du chlorure de calcium, en concentration 2 mM. On laisse incuber pendant 5 mn. Pour que le dépôt soit réalisé en phase fluide, les solutions ont été préchauffées à 45°C, et l'incubation a lieu dans l'étuve, à 45°C. Pendant l'incubation, les vésicules s'adsorbent, fusionnent et s'étalent sur la paroi pour former une bicouche très lisse. Après l'incubation, la solution est lentement diluée avec de l'eau dégazée pour ôter les vésicules en excès. Cette étape de rinçage est effectuée à température ambiante. Lorsque la température passe en dessous de la température de fusion des chaînes carbonées, la bicouche supportée passe en phase gel.

Après dépôt, nous vérifions de manière systématique l'homogénéité des bicouches supportées de DPPC en microscopie de fluorescence. La figure V.14 représente deux images de fluorescence typiques d'une bicouche déposée selon le protocole décrit ci-dessus. La majeure partie de la surface est très homogène (image de gauche), mais certaines zones présentent des inhomogénéités (image de droite). Quelques vésicules sont restées accrochées sur la surface.

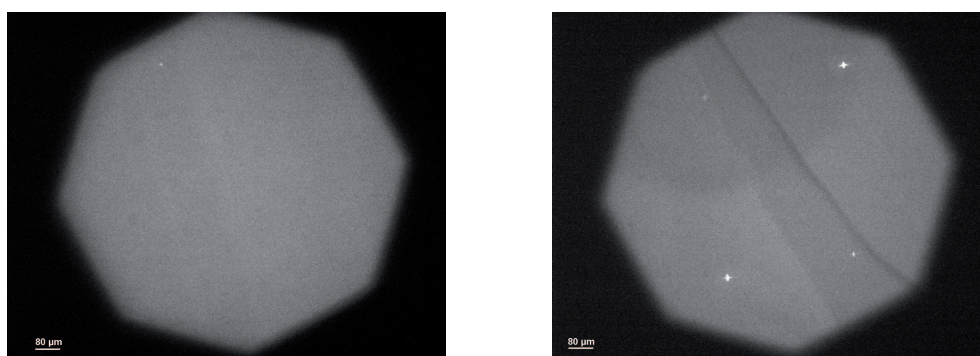


FIG. V.14 : Images de fluorescence d'une bicouche de DPPC déposée sur un plan en Pyrex par fusion de vésicules. La bicouche est immergée dans l'eau. A gauche : zone homogène. A droite : zone présentant un défaut. Les points brillants sont des vésicules restées accrochées sur la surface.

Nous avons caractérisé la rugosité des bicouches supportées de DPPC déposées selon ce protocole par AFM. La figure V.15 représente une image de topographie AFM, réalisée dans l'eau et en mode contact, d'une bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules. Cette bicouche est un peu plus rugueuse que les bicouches déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett, bien qu'en principe cette méthode par fusion de vésicules doit donner des résultats équivalents; sa rugosité est de 0,2 nm rms et 2 nm pic à pic.

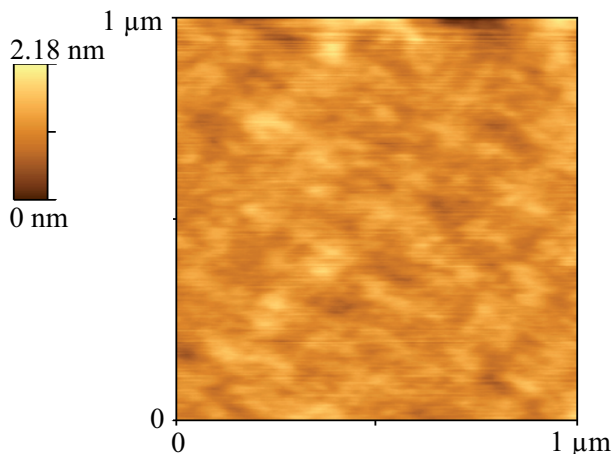


FIG. V.15 : Image de topographie AFM, réalisée en mode contact, d'une bicouche de DPPC déposée sur un plan en Pyrex par fusion de vésicules. La bicouche est immergée dans l'eau.

2.2.2 Mesures de nanorhéologie

Une fois l'étape de dépôt terminée, la bicouche supportée est montée sur la machine à forces en prenant garde à ce qu'elle ne soit jamais démouillée.

Nous avons étudié l'écoulement d'eau confinée entre une bicouche déposée sur un plan en Pyrex par fusion de vésicules et une sphère en Pyrex de rayon $R = 3,19 \pm 0,05$ mm. Lors des expériences, nous avons effectué plusieurs cycles d'approche et de séparation des surfaces afin de pouvoir appliquer la méthode de correction des dérives statiques décrite dans la section 2 du chapitre III. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse d'approche et de séparation de la sphère de 5 Å/s. la température ambiante était de 26°C.

La figure V.16 représente l'évolution de la force statique normalisée par le rayon de la sphère en fonction de la distance entre les surfaces, pour une expérience au cours de laquelle nous avons effectué deux aller-retours successifs au contact. On observe une adhésion à la sortie du contact, qui semble dépendre légèrement de la force de charge et/ou du temps d'attente dans le contact. Plus intrigant, les courbes aller et retour ne se superposent pas dans le contact. Nous avons choisi de positionner le contact statique ($D = 0$) à partir des courbes aller. Le contact statique qu'on définirait à partir des courbes retour se situe alors à $D = 1$ nm.

La figure V.17 représente l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D entre les surfaces au cours de la même expérience. On re-

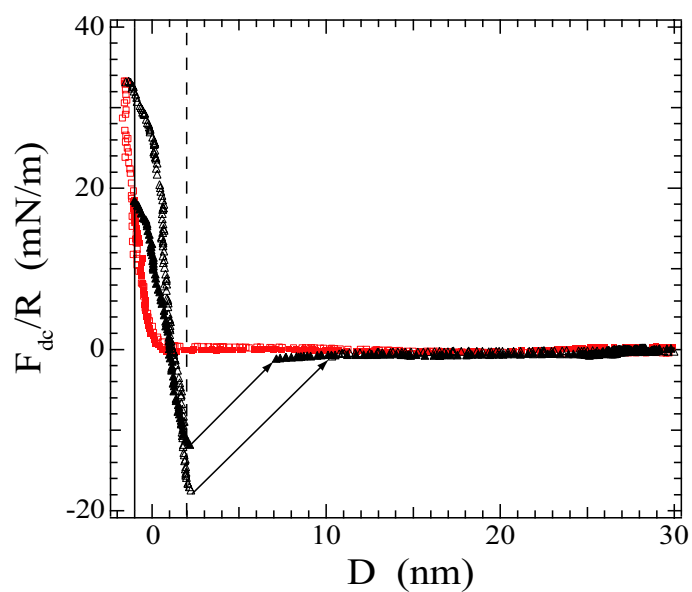


FIG. V.16 : Force statique normalisée par le rayon de la sphère, en fonction de la distance D entre une sphère en Pyrex et une bicouche supportée de DPPC déposée sur un plan en Pyrex par adsorption de vésicules. Deux aller-retours successifs au contact sont représentés. Symboles vides : 1er cycle, symboles pleins : 2e cycle. Carrés : allers, triangles : retours. Les flèches matérialisent l'instabilité mécanique due à une variation de force supérieure à la raideur des lames du dSFA. La droite en trait plein repère la position du contact hydrodynamique à l'aller. La droite en pointillés repère la position du contact hydrodynamique au retour.

trouve une hystérésis entre l'approche et la séparation sur les signaux dynamiques, sur l'ensemble de la plage de distances étudiée :

- à l'aller : les points expérimentaux s'alignent très bien sur une droite qui coupe l'axe des abscisses à la distance $D = -1$ nm. Ceci indique une condition limite de non glissement qui s'applique sur un plan hydrodynamique situé 1 nm *sous* le contact statique défini à partir de la force statique à l'aller.
- au retour⁶ : les points expérimentaux s'alignent sur une droite parallèle à celle de la branche aller, mais qui coupe l'axe des abscisses à une distance $D = +2$ nm. Ceci indique une condition limite de non glissement qui s'applique sur un plan hydrodynamique situé 1 nm *au dessus* du contact statique défini à partir de la force statique au retour, et 3 nm au dessus de la position du plan hydrodynamique à l'aller.

La pente des ajustements des points expérimentaux permet de plus de déterminer la viscosité du liquide, connaissant le rayon de la sphère et la fréquence de l'excitation dynamique ($f = 19$ Hz). On trouve une viscosité $\eta = 0,87 \pm 0,03$ mPa · s, en excellent accord avec la viscosité de l'eau à 26°C : $\eta = 0,87$ mPa · s.

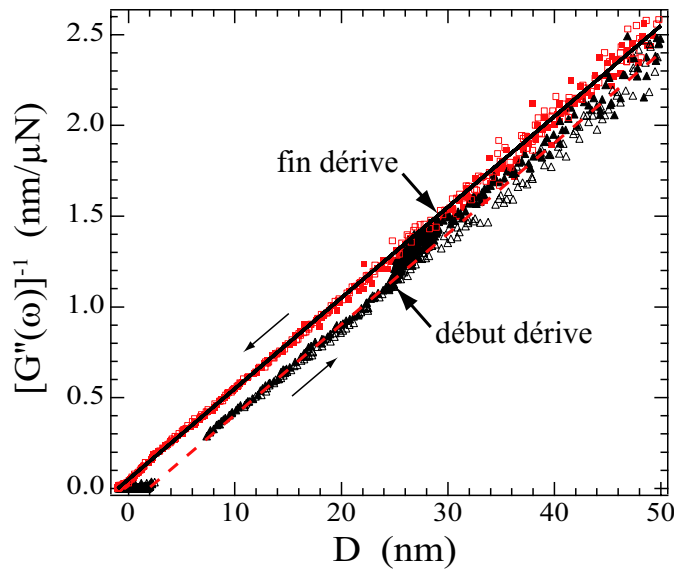


FIG. V.17 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules. Deux cycles d'aller-retours successifs à 5 Å/s sont représentés. Symboles vides : 1er cycle, symboles pleins : 2e cycle. Carrés : allers, triangles : retours. Au deuxième retour (triangles pleins), on a stoppé le recul de la sphère pendant 290 s et laissé dériver la distance (vitesse de dérive 0,15 Å/s), avant de reprendre le recul à 5 Å/s de la sphère. En trait plein : meilleur ajustement des points expérimentaux par une droite pour les deux approches. En pointillés : meilleur ajustement des points expérimentaux par une droite pour les deux séparations.

⁶nous ne disposons pas l'intégralité de la branche retour à cause du saut hors du contact.

Afin de tester l'origine de cette hystérésis aller-retour, nous avons stoppé le recul de la sphère au deuxième retour, à $D \simeq 25$ nm. Nous avons laissé dériver la distance entre les surfaces pendant 290 s avant de reprendre le recul de la sphère. La vitesse de dérive de la distance était de $0,15 \text{ \AA/s}$. Au cours de cette dérive, les points expérimentaux correspondant au signal hydrodynamique sont venus se placer entre les branches aller et retour, plutôt du côté de la branche aller, comme on peut le voir sur la figure V.17. Lorsque nous avons à nouveau imposé une vitesse de séparation de 5 \AA/s à la sphère, nous observons que les points expérimentaux ont progressivement rejoint les points du premier retour (effectué à une vitesse constante de 5 \AA/s).

Nous avons réalisé une deuxième expérience sur ce système, pendant laquelle nous avons effectué trois cycles d'aller-retour successifs (avec une vitesse de 5 \AA/s et une fréquence d'excitation dynamique de 19 Hz). Lors du premier et du dernier cycles, nous sommes allés jusqu'au contact mécanique, tandis que lors du cycle intermédiaire, nous n'avons pas laissé les surfaces entrer en contact. L'évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D au cours de cette expérience est représentée sur la figure V.18. Nous obtenons à nouveau une branche retour distincte de la branche aller. Cette hystérésis est de plus très reproductible d'une expérience à l'autre. Les points expérimentaux correspondant à la deuxième séparation, effectuée avant que les surfaces ne rentrent en contact, vont progressivement rejoindre les points expérimentaux correspondant aux deux séparations qui ont eu lieu après contact adhésif.

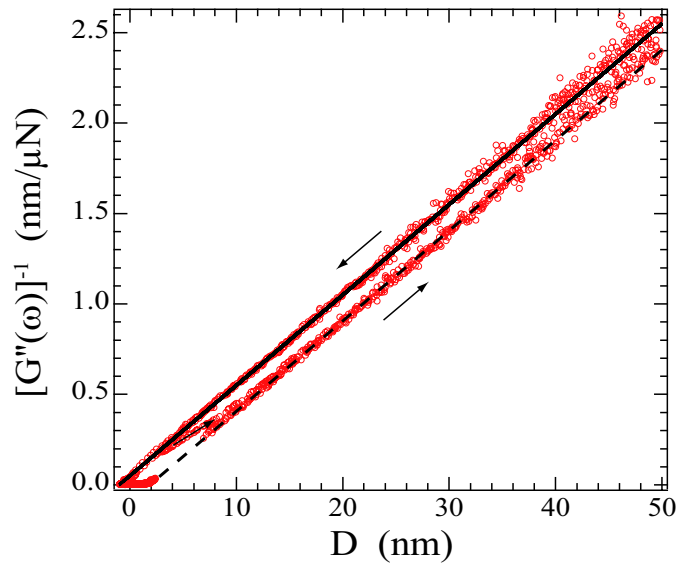


FIG. V.18 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules. Trois cycles d'aller-retours successifs à 5 \AA/s sont représentés. Au deuxième cycle, nous avons séparé les surfaces avant l'entrée dans le contact statique. En trait plein : meilleur ajustement des points expérimentaux par une droite pour les trois allers. En pointillés : meilleur ajustement des points expérimentaux par une droite pour les trois retours. Les deux droites obtenues sont identiques aux droites indiquées sur la figure V.17.

Nous concluons de cet ensemble d'observations que l'hystérésis aller-retour que nous observons sur les courbes expérimentales ne résulte pas d'une réorganisation de la couche lipidique pendant le contact mécanique. Elle semble plutôt résulter d'un effet dynamique lié à l'écoulement de drainage moyen du fluide, qui change de sens entre l'approche et la séparation.

2.3 Bilan et discussion

- **Adhésion** : nous observons une adhésion pour la bicouche supportée de DPPC préparée par adsorption de vésicules, mais pas pour celle préparée par la méthode de Langmuir-Blodgett, *a priori* plus dense. Nous pouvons relier cette observation à celles de Helm *et al.* [55] et Benz *et al.* [6] : l'adhésion augmente lorsque les chaînes carbonées hydrophobes sont davantage exposées à cause de la présence de défauts.
- **Glissement** : nous obtenons une condition limite de non glissement sur les bicouches supportées de DPPC en phase gel. Par ailleurs, nous observons une différence de position du plan hydrodynamique à l'approche et au recul des surfaces sur les bicouches *a priori* moins denses déposées par adsorption de vésicules.

Cette hystérésis n'est pas due à une réorganisation des lipides pendant le contact mécanique, mais à l'inversion de la vitesse moyenne d'approche (ou de séparation) des surfaces. Il semble que la contrainte de cisaillement appliquée aux lipides par cet écoulement moyen modifie l'organisation de la bicouche et la friction bicouche-eau qui en résulte. Nous pouvons imaginer deux mécanismes :

- L'orientation des lipides par rapport à la surface est modifiée par la contrainte de cisaillement, ce qui se traduit par une variation d'épaisseur de la bicouche lorsque le signe de cette contrainte s'inverse. L'inconvénient de ce mécanisme est qu'il n'explique pas pourquoi la bicouche est plus épaisse au recul qu'à l'avancée des surfaces.
- les bicouches fluides déposées par fusion de vésicules sont légèrement rugueuses à l'équilibre (ce que nous observons par AFM) ce qui correspond à une aire réelle de bicouche légèrement supérieure à l'aire du support solide. A l'approche des surfaces, la contrainte tangentielle divergente tend à lisser la bicouche, dont l'épaisseur apparente diminue, alors qu'au recul la contrainte est convergente et tend à « froisser » la bicouche, ce qui l'épaissit.

Il serait extrêmement intéressant d'étudier cet effet de façon systématique pour tenter de préciser le mécanisme à l'œuvre. Quelle est la dépendance de cet effet par rapport à l'amplitude de la vitesse d'approche ou de la contrainte tangentielle (on peut utiliser une solution aqueuse de glycérol pour augmenter significativement cette dernière)? Quelle est l'influence de la présence de fluorophores parmi les lipides? Quel est le rôle du calcium, absolument nécessaire pour la technique de fusion des vésicules et absent de nos dépôts obtenus par Langmuir-Blodgett (on peut rajouter du calcium lors des dépôts par la méthode de Langmuir-Blodgett)? Nous n'avons pas eu le temps de mener cette étude systématique dans le cadre de cette thèse.

On retiendra que globalement, les effets observés sont inférieurs à 3 nm, et que l'écoulement d'eau sur les bicouches de DPPC supportées peut être rangé dans la catégorie « condition limite hydrodynamique de non-glissement » à 3 nm près.

3 Bicouche en phase fluide

Nous nous sommes intéressés aux propriétés de friction d'une bicouche en phase fluide. Comme notre dispositif expérimental ne dispose pas encore d'un contrôle en température, il n'est pas possible de faire transiter une bicouche de DPPC d'une phase gel à une phase fluide afin de comparer les propriétés d'une même bicouche dans les deux phases. Nous avons donc étudié une bicouche d'un autre phospholipide : le DOPC. Les bicouches de DOPC sont toujours en phase fluide, à cause des insaturations présentes sur les chaînes aliphatiques de ce lipide.

3.1 Dépôt d'une bicouche de DOPC par coadsorption de micelles mixtes

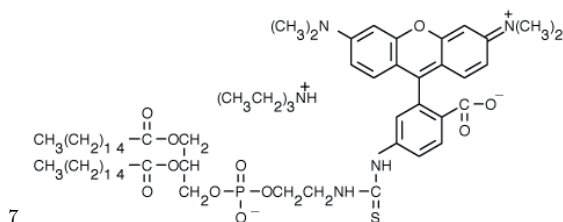
Une monocouche de DOPC a été déposée sur un plan en Pyrex propre par coadsorption de micelles mixtes DOPC-détergent selon la méthode développée par Grant et Tiberg [52, 122]. Nous avons utilisé cette méthode car elle donne des résultats robustes et est moins coûteuse en lipides.

Nous préparons une solution diluée et homogène de 2 mg/mL DOPC dans un mélange de chloroforme et d'éthanol (9 :1 en volume). 5% de lipides fluorescents ont été rajoutés à cette solution afin de pouvoir vérifier par la suite la qualité et l'homogénéité du dépôt à grande échelle. Nous avons utilisé du TRITC DHPE⁷ (N-(6-tetramethylrhodaminethiocarbonyl)-1,2-dihexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine, triethylammonium salt, T-1391, Molecular Probes), un lipide dont la partie fluorescente est accrochée sur la tête polaire.

La solution est placée dans un tube à essai. Le solvant est évaporé sous flux d'azote. Les lipides se déposent alors sur les parois du tube à essai.

Les lipides sont alors resolubilisés dans de l'eau ultra-pure, en présence de DDM (n-dodecyl- α -maltoside), un surfactant non ionique, pour former une solution contenant 0.114 mg/mL d'un mélange de DOPC/DDM dans un rapport de 1 molécule de DOPC pour 6 molécules de DDM. La solution obtenue est limpide ; elle contient des micelles mixtes DOPC/DDM de 4 nm de diamètre.

La surface est recouverte de la solution de micelles mixtes. On mélange à cette solution du chlorure de calcium en concentration 1 mM. On laisse incuber pendant 5 mn ; les micelles mixtes s'adsorbent et fusionnent sur le verre. La bicouche de DOPC ainsi formée contient du DDM. Après l'incubation, le surfactant, beaucoup plus soluble que le



DOPC, est lentement retiré de la bicouche de DOPC par dilution douce : la surface est rincée au goutte à goutte avec de l'eau dégazée pendant deux heures. Après cette étape de rinçage, des surfactants sont toutefois susceptibles d'être restés dans la bicouche à l'état de traces.

L'homogénéité des bicouches déposées est systématiquement vérifiée en microscopie de fluorescence. La figure V.19 présente une image de fluorescence typique d'une bicouche de DOPC déposée selon le protocole décrit ci-dessus. La bicouche est très homogène.

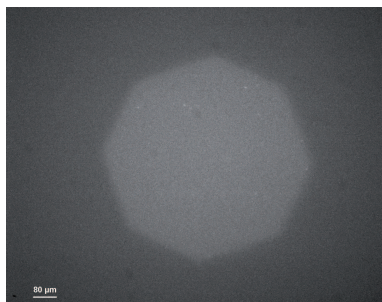


FIG. V.19 : Image de fluorescence d'une bicouche de DOPC déposée sur un plan en Pyrex par coadsorption de micelles mixtes. La bicouche est immergée dans l'eau. La bicouche est très homogène.

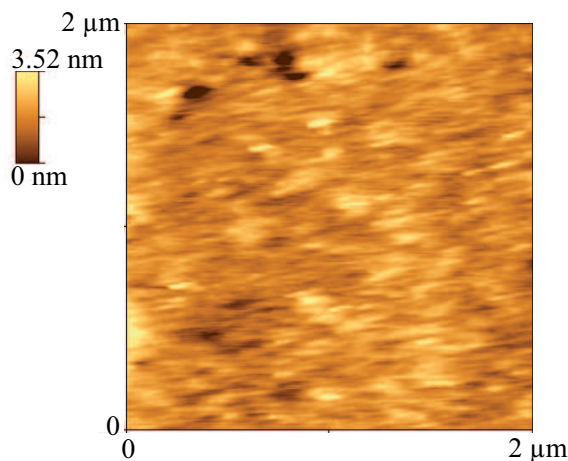


FIG. V.20 : Image de topographie AFM, réalisée en mode contact, d'une bicouche de DOPC déposée sur un plan en Pyrex par coadsorption de micelles mixtes. La bicouche est immergée dans l'eau.

La figure V.20 représente une image de topographie AFM, réalisée dans l'eau et en mode contact, d'une bicouche de DOPC déposée par coadsorption de micelles mixtes. La rugosité moyenne de cette bicouche est de 0,5 nm rms et 1,5 nm pic à pic. Sur cette image, la présence de quelques trous permet de déterminer l'épaisseur de la bicouche, qui est d'environ 3,5 nm, en accord avec l'épaisseur généralement mesurée sur des bicouches de DOPC [110].

3.2 Mesures de nanorhéologie

Nous avons étudié l'écoulement d'eau entre une bicouche de DOPC (jamais dé-mouillée) et une sphère en Pyrex. Nous avons pris garde à ce que les surfaces ne soient jamais entrées en contact avant le premier cycle d'approche et de séparation. Ce premier cycle, au cours duquel les surfaces sont entrées pour la première fois en contact, diffère significativement des cycles suivants. Après la première séparation, les résultats deviennent extrêmement reproductibles.

An niveau de la force statique, il n'y a pas de saut au contact lors de la première approche (voir figure V.22). Par contre, un saut au contact se produit lors de toutes les approches suivantes dès que la force statique devient de l'ordre de 10 nN (voir figure V.23). La largeur de ce saut au contact, 3,6 nm, correspond à l'épaisseur de la bicouche de DOPC mesurée en AFM. Nous observons une forte adhésion lors de toutes les séparations.

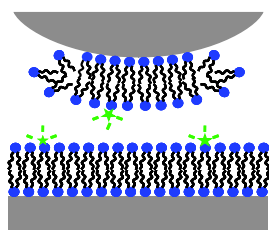


FIG. V.21

Le saut au contact de 3,6 nm correspond à l'éjection d'une bicouche hors du contact. Comme il n'y a pas eu de saut lors du premier du contact, cette éjection ne reflète probablement pas la mise à nu de la surface de Pyrex. Nous pensons qu'elle est plutôt la signature de la présence d'une portion de bicouche sur la sphère comme représenté schématiquement sur la figure V.21. Cette portion de bicouche est probablement restée accrochée à la sphère lors de la première séparation. Le saut au contact observé à partir de la deuxième approche correspond vraisemblablement à l'hémifusion de la portion de bicouche supportée par la sphère avec celle supportée par le plan.

La figure V.24 représente l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance D entre les surfaces, au cours du premier cycle d'approche et de séparation. Lors de cette première approche où la sphère est encore vierge, l'origine des distances (donnée par la force statique avec une incertitude de 3 nm) correspond au contact sphère nue/sommet de la bicouche de DOPC. Le meilleur ajustement avec une courbe théorique sans glissement sur la sphère et avec glissement partiel à l'interface eau-bicouche de DOPC, donne la valeur $b = 3$ nm. Nous avons donc $b = 3 \pm 3$ nm à l'interface eau-bicouche de DOPC. Lors de ce premier cycle, l'écart observé entre les signaux hydrodynamiques à l'aller et au retour n'est pas significatif. En effet, la condition limite hydrodynamique est susceptible d'avoir évolué entre l'aller et le retour, à cause du dépôt probable d'une portion de bicouche sur la sphère lors de la sortie du contact, et nous n'avons effectué qu'un seul aller-retour dans cette expérience. C'est une situation où on n'est pas en droit d'appliquer la méthode de correction de la dérive en distance présentée au chapitre III. Nous n'avons donc pas pu corriger la dérive en distance dans cette expérience.

La figure V.25 représente l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance D entre les surfaces, au cours des sept cycles d'approche et de séparation suivants. Après correction de la dérive en distance, nous observons une parfaite superposition des points expérimentaux. En particulier, nous n'observons pas d'écart entre allers et retours comme celle que nous avons observée dans le cas de la bicouche de DPPC déposée par

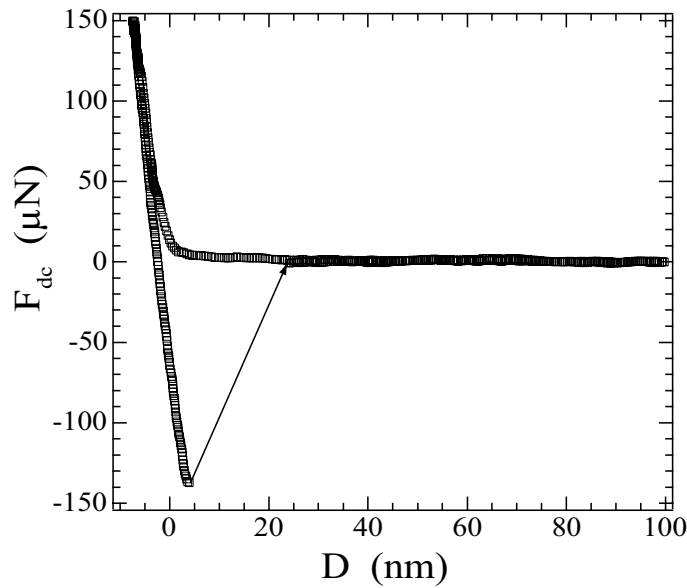


FIG. V.22 : Force statique F_{dc} en fonction de la distance D entre une sphère en Pyrex et une bicouche supportée de DOPC lors du premier cycle d'aller-retour au contact. La flèche matérialise l'instabilité mécanique due à une variation de force supérieure à la raideur des lames du dSFA.

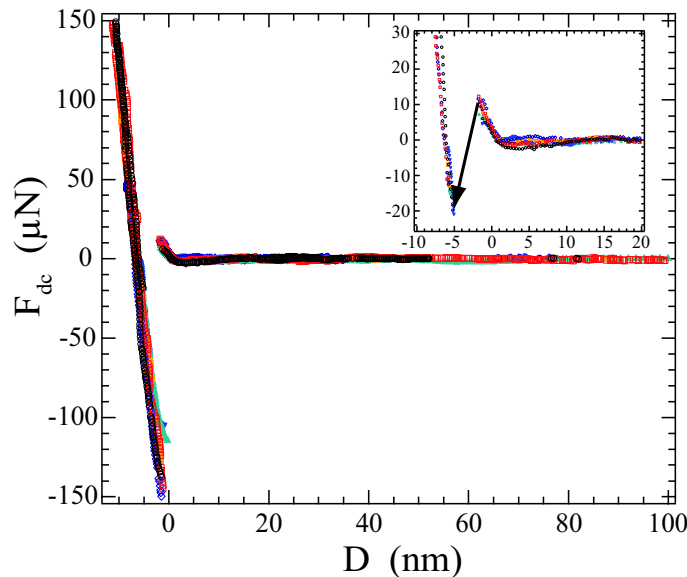


FIG. V.23 : Force statique F_{dc} en fonction de la distance D entre une sphère en Pyrex et une bicouche supportée de DOPC lors des cycles ultérieurs. Sept cycles d'aller-retours successifs sont superposés. L'insert correspond à un agrandissement entre -10 et 20 nm, pour les forces statiques à l'aller uniquement. La flèche matérialise un saut au contact de 3,6 nm, l'épaisseur d'une bicouche de DOPC.

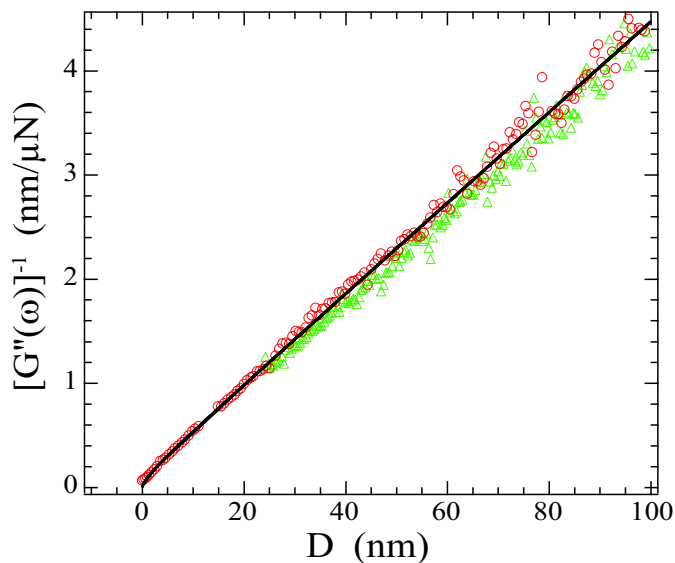


FIG. V.24 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DOPC lors du premier cycle d'aller-retour au contact. Cercles : aller. Triangles : retour. Nous avons également représenté en trait plein la courbe théorique d'après l'expression (II.5) pour une longueur de glissement de 3 nm sur le plan et une condition limite de non glissement sur la sphère.

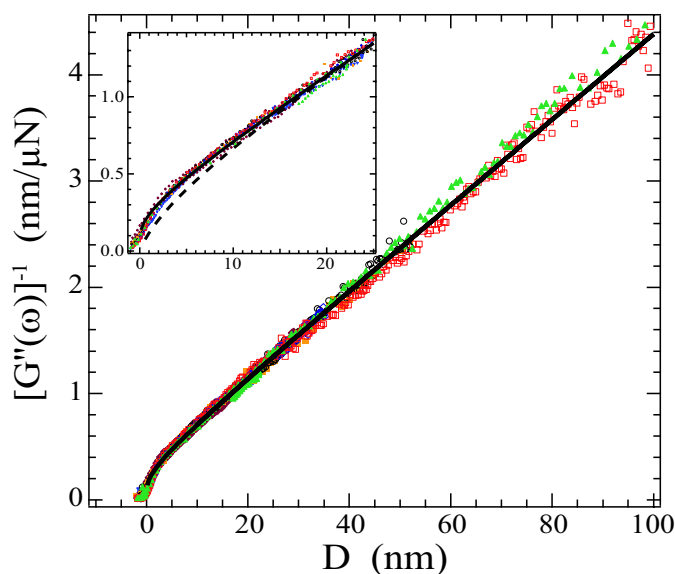


FIG. V.25 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DOPC lors des cycles ultérieurs. Sept cycles d'aller-retours successifs sont superposés. Nous avons représenté en trait plein la courbe théorique avec un glissement de 5 nm sur le plan **et** sur la sphère. L'insert correspond à une agrandissement entre -1 et 25 nm. La courbe en pointillés dans l'insert correspond à la courbe théorique sans glissement sur la sphère et avec un glissement 12 nm sur le plan ; il s'agit du meilleur ajustement des points expérimentaux avec une condition limite de non glissement sur la sphère.

fusion de vésicule. L'origine des distances a été posée à partir du contact statique précédant l'éjection d'une bicouche. Si une bicouche est effectivement présente du côté de la sphère, cela correspond au contact entre les deux bicouches, avec une incertitude de 2 nm sur la position du contact entre les deux bicouches.

Les points expérimentaux ne s'alignent pas sur une droite, ce qui implique la présence d'un glissement. Dans toutes les autres expériences présentées dans cette thèse, nous considérons qu'une condition limite de non glissement s'applique sur la sphère en Pyrex, mouillante pour tous les liquides utilisée. Or, ici, la longueur de glissement sur la sphère peut ne pas être nulle si, comme nous le pensons, une portion de bicouche s'est déposée sur la sphère. Nous avons donc testé deux types de conditions limites pour modéliser les signaux expérimentaux :

- une condition limite de glissement partiel sur le « plan » (dans la suite nous appellerons « plan » le haut de la bicouche de DOPC supportée par le plan en Pyrex) et une condition limite de non glissement sur la « sphère » (ou quoi que ce soit qui la recouvre). D'après les expressions (II.6) et (II.5), le meilleur ajustement est réalisé pour $b = 12$ nm avec une barre d'erreur de 2 nm ;
- une condition limite de glissement partiel identique sur le « plan » et sur la « sphère », avec une longueur de glissement b de chaque côté. Il faut alors remplacer f^* par

$$f_{sym}^*(D/b) = \frac{D}{3b} \left[\left(1 + \frac{D}{6b}\right) \ln\left(1 + \frac{6b}{D}\right) - 1 \right]. \quad (\text{V.1})$$

Le meilleur ajustement est alors obtenu pour $b = 5$ nm de chaque côté.

Un bien meilleur ajustement des points expérimentaux est obtenu lorsqu'on considère un cas symétrique. Ceci confirme la présence d'une portion de bicouche greffée sur la sphère. Nous obtenons une longueur de glissement $b = 5 \pm 1$ nm sur les bicouches de DOPC, ce qui est en accord avec la valeur trouvée lors de la première approche.

3.3 Discussion

Un premier résultat des mesures de nanorhéologie est de confirmer la symétrie des surfaces constituant la sphère et le plan. Le phénomène observé sur la force statique correspond effectivement à l'hémifusion de deux bicouches. Par la suite, il serait néanmoins préférable de réaliser dès le départ un dépôt symétrique sur la sphère et sur le plan. Un protocole de dépôt et de montage des surfaces est en cours de mise au point.

La condition limite de glissement partiel que nous avons obtenue pour l'eau sur une bicouche fluide montre qu'il y a une vitesse limite non nulle de l'eau à l'interface eau-bicouche. On ignore cependant si la vitesse limite détectée correspond vraiment à un glissement de l'eau sur la surface de la bicouche de DOPC, ou bien à la mise en mouvement des lipides du feuillet supérieur ou de toute la bicouche. Dans cette situation, une quantité plus pertinente que la longueur de glissement est le coefficient de friction interfacial, qu'on peut caractériser quelque soit le mouvement au-dessous de l'interface eau-DOPC.

Nous pouvons relier la longueur de glissement b que nous avons mesurée à un coefficient de friction interfacial effectif λ , en écrivant la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface. Le liquide exerce sur la bicouche une contrainte visqueuse

$$\sigma_v = \eta \left. \frac{\partial v_t}{\partial z} \right|_{\text{sommet bicouche}},$$

où η est la viscosité du liquide, v_t est la composante de la vitesse parallèle à la paroi, et z l'axe normal à la paroi. La bicouche s'oppose au mouvement du liquide sur sa surface par une contrainte de frottement

$$\sigma_f = \lambda v_g,$$

où v_g est la vitesse du fluide au niveau de la bicouche et λ est un coefficient de friction interfacial effectif. En régime stationnaire, ces deux contraintes se compensent, soit :

$$\lambda v_g = \eta \left. \frac{\partial v_t}{\partial z} \right|_{\text{sommet bicouche}}.$$

Par définition de la longueur de glissement b , b vaut :

$$b = \frac{\eta}{\lambda} \quad (\text{V.2})$$

En appliquant cette relation, on trouve un coefficient de friction effectif λ d'environ $2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s/m}$.

La question qui se pose est à quel niveau se situe le plan de glissement où s'exerce cette friction au niveau de la bicouche. Schématiquement, il y a trois possibilités, représentées sur la figure V.26 :

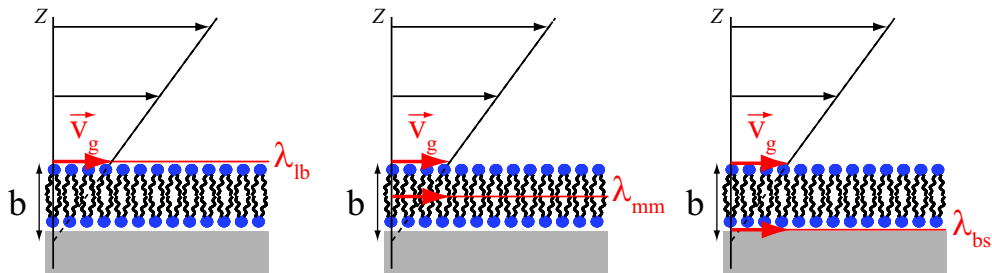


FIG. V.26 : Trois scénarios conduisant à la même condition limite hydrodynamique. A gauche : glissement du liquide sur la bicouche, associé au coefficient de friction λ_{lb} . Au centre : glissement d'une monocouche sur l'autre, associé au coefficient de friction λ_{mm} . A droite : glissement de la bicouche sur la paroi solide, associé au coefficient de friction λ_{bs} .

- La première possibilité est un glissement du liquide sur la bicouche, la bicouche restant immobile par rapport à la paroi solide sous-jacente, associée au coefficient de friction λ_{lb} de liquide sur la bicouche.

- La deuxième possibilité est que le liquide ne glisse pas sur le feuillet supérieur de la bicouche, mais que le feuillet supérieur glisse sur le feuillet inférieur de la bicouche, ce feuillet inférieur restant immobile par rapport à la paroi solide. Cette possibilité est associée au coefficient de friction λ_{mm} entre les deux monocouches de la bicouche.
- La troisième possibilité est que le liquide ne glisse pas sur la bicouche, mais que la bicouche glisse en bloc sur la paroi solide sous-jacente. Cette possibilité est associée au coefficient de friction λ_{bs} entre la bicouche et la paroi solide.

De ces trois scénarios, c'est le troisième qui paraît le moins probable : il impliquerait en effet que la friction de l'eau sur la bicouche soit supérieure à la friction de la paroi sur la bicouche, ce qui est peu vraisemblable sauf en cas de présence d'un film d'eau de quelques nanomètres d'épaisseur (épaisseur = b) entre la bicouche et la paroi solide, ce qui n'est pas le cas dans nos expériences.

Le deuxième scénario implique que $\lambda = \lambda_{mm}$. Or, le coefficient de friction effectif que nous avons obtenu est de trois ordres de grandeurs inférieurs aux coefficients de friction λ_{mm} qu'on peut trouver dans la littérature, qui sont de l'ordre de 10^8 Pa · /m. Ces coefficients de friction ont été estimés soit à partir de mesures de coefficients de diffusion [84], soit à partir de l'étude de la dynamique de déformation de vésicules [44, 105]. On note cependant que d'une part les systèmes étudiés dans ces expériences ne sont pas exactement équivalents au nôtre, et d'autre part la détermination des coefficients de frottements dans ces expériences est très indirecte et repose sur des interprétations des données expérimentales non triviales. On ne peut donc pas totalement éliminer la possibilité d'une friction monocouche/monocouche.

Le premier scénario implique que l'eau glisse sur la bicouche de DOPC. D'après la compréhension qu'on a de l'influence de l'interaction solide-liquide sur le glissement, il faudrait pour cela que la bicouche soit suffisamment peu dense pour que les chaînes carbonées ne soient pas complètement écrantées par les têtes polaires, conférant ainsi un caractère hydrophobe à la bicouche. Il serait intéressant de tester la stabilité d'une bicouche de DOPC démouillée par imagerie AFM, comme nous l'avons fait pour les monocouches de DPPC hydratées, et, si elle garde sa structure de bicouche aux temps courts, de mesurer l'angle de contact de l'eau sur une bicouche de DOPC fraîchement démouillée.

On peut bien sûr imaginer des combinaisons des trois scénarios proposés, en fonction des valeurs respectives de λ_{lb} , λ_{mm} et λ_{bs} . Dans le cas le plus général, le coefficient de friction effectif λ est tel que

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{lb}} + \frac{1}{\lambda_{mm}} + \frac{1}{\lambda_{bs}}.$$

C'est le coefficient de friction le plus faible qui domine et qui détermine le plan de glissement principal.

Il est possible de vérifier si le glissement se produit à l'interface liquide-bicouche ou entre les deux feuillets de la bicouche, en faisant varier la viscosité η du liquide et en mesurant la longueur de glissement b en fonction de la viscosité.

- Si la bicouche se comporte comme une paroi solide et le glissement se produit à l’interface liquide-bicouche, alors b ne dépend pas de la viscosité η du liquide. En effet, la longueur de glissement d’un liquide sur une paroi solide ne dépend pas de la viscosité du liquide : Barrat et Bocquet [9, 2, 3] ont montré de façon théorique que le coefficient de friction solide-liquide (ici λ_b) est proportionnel à η , et nous l’avons confirmé expérimentalement au chapitre précédent.
- Si le glissement se produit entre les deux feuillets de la bicouche, alors b est proportionnel à la viscosité η du liquide. En effet, il n’y a aucune raison à ce que le coefficient λ_{mm} soit proportionnel à la viscosité du liquide.

Du fait de la méthode de dépôt que nous avons employée, des traces de surfactants sont présents dans la bicouche de DOPC. La présence de surfactants étant susceptible d’augmenter la fluidité de la bicouche de DOPC, il serait intéressant d’étudier leur influence sur les propriétés de friction de la bicouche, par exemple en réalisant une expérience comparative avec un dépôt par fusion de vésicules. Il serait également intéressant d’étudier l’influence de la présence de calcium dans la solution d’incubation, celle de la présence des fluorophores. . .

4 Conclusion et perspectives

Le tableau V.1 récapitule les conditions limites hydrodynamiques que nous avons mesurées pour de l’eau sur des surfaces d’intérêt biologique à l’aide d’expériences de nanorhéologie.

Surface	Mouillage	Rugosité	Glissement
Monocouche DPPC fraîche	80 – 95 °	0,1 nm rms	$b = 10 \pm 2$ nm
Monocouche DPPC vieillie	63 – 80 °	6 nm pp	$B < 2$ nm
Bicouche DPPC dépôt Langmuir	total	0,1 nm rms	$b < 2$ nm
Bicouche DPPC dépôt vésicules	—	0,2 nm rms	$b < 2$ nm
Bicouche DOPC	—	0,5 nm rms	$b = 5 \pm 1$ nm $\lambda \sim 2 \cdot 10^5$ Pa · s/m

TAB. V.1 : Tableau récapitulatif des résultats des expériences de nanorhéologie menées pour étudier l’écoulement d’eau sur des surfaces d’intérêt biologique.

Nous avons montré que l’application de la méthode de correction des dérives en distance proposée au chapitre III, lorsqu’elle est justifiée, permet la détection de variations très fines de la rhéologie interfaciale comme celles observées sur les bicouches de DPPC déposées par fusion de vésicules, lors de l’approche et de la séparation des surfaces.

Nous avons montré que l’étude de l’hydrodynamique interfaciale peut permettre de sonder les propriétés des surfaces : nous pouvons détecter l’évolution de la structure d’une monocouche hydratée, et nous pouvons étudier les propriétés tribologiques d’une

bicouche sous écoulement.

Les résultats que nous avons obtenus soulèvent des questions intéressantes. Quelle est l'origine de l'hystérésis aller-retour observée sur la bicouche de DPPC déposée par fusion de vésicules ? Où se situe le plan de glissement sur une bicouche de DOPC ? L'existence d'un coefficient de friction fini conduisant à une longueur de glissement non nulle est-il une caractéristique des bicouches en phase fluide ? Si oui, quelle est l'influence de la température, et que se passe-t-il à la transition entre phase gel et phase fluide ? Que se passe-t-il si on insère des protéines dans la membrane ? Ces premières expériences de nanorhéologie sur des systèmes d'intérêt biologique ouvrent ainsi un vaste champ d'investigations.

Dans ce chapitre, nous avons évoqué la notion de glissement *effectif* au sujet des monocouches vieilles, parce qu'elles présentent une structure hétérogène. Dans la partie suivante, nous allons présenter un état de l'art sur l'influence de hétérogénéités de condition limite sur le glissement effectif. Nous nous intéresserons plus particulièrement au glissement effectif sur un autre type de surfaces complexes : les surfaces superhydrophobes.

Deuxième partie
Surfaces texturées

Chapitre I

Glissement sur une interface composite : état de l'art

Sommaire

1	Un coussin d'air pour réduire la friction ?	137
2	Rappel sur les surfaces superhydrophobes	138
3	Glissement sur une surface hétérogène : la théorie hydro-dynamique	141
3.1	Le modèle : surface bidimensionnelle avec un motif de glissement local	141
3.2	Limites	145
4	Premières expériences sur surfaces superhydrophobes . . .	146
4.1	Expériences de Choi <i>et al.</i>	146
4.2	Expériences de Ou <i>et al.</i>	147
4.3	Bilan	148

1 Un coussin d'air pour réduire la friction ?

Sur des surfaces lisses et non mouillantes, nous avons mesuré des longueurs de glissement petites, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et indépendantes de la viscosité du liquide. Ces résultats sont en bon accord les prédictions théoriques pour le glissement moléculaire sur des surfaces lisses et homogènes (voir le chapitre IV de la partie précédente). Cependant, comme nous l'avons mentionné au chapitre I, les valeurs expérimentales de longueur de glissement reportées dans la littérature sur ce type de surface vont jusqu'à plusieurs micromètres [139], variant ainsi sur quatre ordres de grandeur.

D'importants efforts ont été réalisés au cours des dernières années afin de comprendre l'origine de ces valeurs importantes de glissement. La raison de ces efforts est double. D'une part, d'un point de vue fondamental, l'écart entre ces valeurs et les prédictions issues d'une théorie moléculaire du glissement, pourtant bien comprise, est extrêmement intrigant. D'autre part, du point de vue des applications microfluidiques, il serait très intéressant de pouvoir obtenir des glissements importants, et ce de manière contrôlée et

robuste.

Une explication couramment évoquée pour les valeurs importantes de glissement mesurées par certaines équipes sur des surfaces « lisses » est la présence de bulles de gaz ou d'un film de gaz lubrifiant l'interface solide-liquide dans ces expériences. De manière qualitative, on s'attend en effet à ce que le liquide puisse glisser très fortement sur une interface liquide-gaz. Cette explication des glissements « géants » en terme de présence d'une interface liquide-gaz semble corroborée par un certain nombre d'observations expérimentales [51, 127], qui montrent l'influence de la pression hydrostatique et de la nature des gaz dissous sur le glissement observé.

Une question importante est de déterminer si la présence de micro- ou nanobulles peut effectivement expliquer les longueurs de glissement importantes annoncées par certaines équipes pour des liquides simples sur des surfaces lisses (nous avons discuté du cas d'un film de gaz homogène dans le chapitre I de la partie précédente). Cependant, comme on ne sait contrôler jusqu'à présent ni la formation d'un film de gaz, ni l'apparition, la taille et la densité de nanobulles sur une surface, l'intérêt de tels films de gaz ou nanobulles reste limité pour les applications microfluidiques, parce qu'ils ne permettent pas d'obtenir des glissements reproductibles. Par conséquent, du point de vue des applications, une question encore plus intéressante est de savoir s'il est possible d'obtenir des glissements importants et robustes par structuration de surfaces hydrophobes. En effet, pour espérer obtenir des glissements qui soient à la fois grands et reproductibles, il faut être capable de créer une interface liquide-gaz de façon contrôlée et pour ce faire, l'idée est d'utiliser des surfaces texturées alliant rugosité et hydrophobicité : de telles surfaces peuvent conduire à une situation de mouillage composite, où le liquide ne pénètre pas dans les anfractuosités, mais repose au sommet de la rugosité, laissant ainsi place à une interface liquide-gaz. C'est l'état superhydrophobe, aussi connu sous le nom d'« effet fakir » [91, 104].

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur les surfaces superhydrophobes, nous présenterons les travaux théoriques qui ont étudié de manière quantitative la condition limite hydrodynamique *effective* sur une interface composite. Enfin, nous décrirons et discuterons les premières études expérimentales d'écoulements sur des surfaces superhydrophobes.

2 Rappel sur les surfaces superhydrophobes

Nous rappelons ici les propriétés de mouillage d'un liquide sur une surface hydrophobe texturée, et les conditions dans lesquelles des poches de gaz peuvent être stabilisées à l'interface liquide-solide. Pour une revue des travaux réalisés sur les propriétés de mouillage de ce type de système, on pourra se reporter à l'article de Quéré [104].

Il y a *a priori* deux façons pour un liquide de mouiller une surface texturée non mouillante. Soit le liquide imprègne la rugosité, soit il repose au sommet des rugosités, comme le montre la figure I.1.

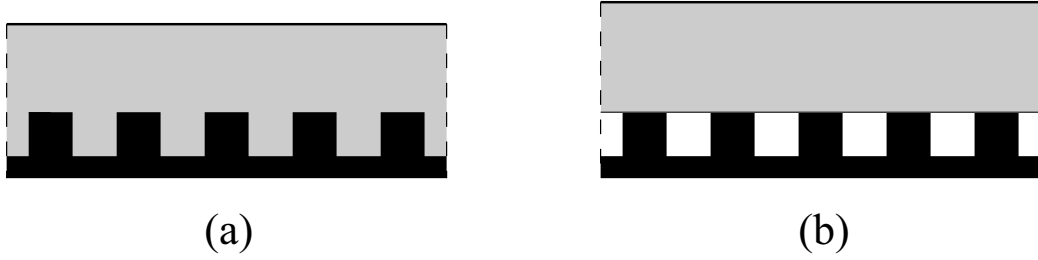


FIG. I.1 : Représentation schématique d'un liquide sur une surface structurée. Cas (a) : mouillage de Wenzel, le liquide occupe tout l'espace disponible. Cas (b) : mouillage composite ou de Cassie, le liquide repose sur les rugosités.

Dans le premier cas (figure I.1 a) , on parle de mouillage de Wenzel. L'angle de contact apparent d'une goutte sur la surface est prédit par la loi de Wenzel [136] :

$$\cos\theta_w = r\cos\theta, \quad (\text{I.1})$$

où θ est l'angle de contact à l'équilibre sur une surface lisse de même nature chimique que la surface texturée, et r est le facteur de rugosité de la surface, c'est à dire de rapport de l'aire réelle de la surface sur l'aire projetée. L'hystéresis de l'angle de contact est très grand car les bords de la goutte s'ancrent sur la rugosité de la surface.

Dans le second cas (figure I.1 b), le liquide est en contact à la fois avec le solide et avec des poches de gaz piégées au niveau des anfractuosités. On parle alors de mouillage composite, de mouillage de Cassie, ou encore, de façon imagée, d'« effet fakir ». L'angle de contact apparent d'une goutte sur la surface est prédit par la relation de Cassie-Baxter [15] :

$$\cos\theta_c = (1 - \zeta)\cos\theta - \zeta, \quad (\text{I.2})$$

où ζ est la fraction d'interface liquide-gaz. L'hystéresis de l'angle de contact est très faible. Le régime de Cassie est *a priori* celui qui nous intéresse pour augmenter le glissement interfacial. On note ici deux points d'intérêt pratique.

- L'angle de contact apparent θ_c augmente avec la fraction ζ d'interface liquide-gaz. Dans la mesure où cette interface possède un rôle lubrifiant, on peut penser que le glissement sur une surface hydrophobe texturée sera d'autant plus important que l'angle de contact est grand.
- L'hystéresis de l'angle de contact est beaucoup plus faible dans le régime de Cassie que dans le régime de Wenzel. La détermination de l'hystéresis de l'angle de contact est donc une façon simple de vérifier l'état de mouillage d'une surface texturée hydrophobe. C'est la méthode que nous utiliserons par la suite.

Lorsque le liquide et le gaz sont à la même pression, le régime de mouillage de Cassie est stable si les énergies capillaires par unité de surface projetée F_a et F_b de chacune des deux situations I.1 a et I.1 b sont telles que $F_a < F_b$. Avec :

cas (a) :

$$F_a = r\gamma_{SL}$$

cas (b) :

$$F_b = (1 - \zeta)\gamma_{SL} + (r + \zeta - 1)\gamma_{SV} + \zeta\gamma_{LV}$$

où γ_{LV} et γ_{SV} sont les tensions superficielles respectivement Liquide-Vapeur et Solide-Vapeur, et la relation d'Young

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

(avec γ_{SL} la tension superficielle solide-liquide et θ l'angle de contact du liquide considéré sur une surface lisse de même nature chimique que la surface texturée), on obtient :

$$r > 1 + \zeta \left(-\frac{1}{\cos\theta} - 1 \right) > 1. \quad (\text{I.3})$$

Le facteur de rugosité nécessaire pour obtenir un mouillage de Cassie stable est d'autant plus important que l'on souhaite une fraction d'interface liquide-gaz grande.

Dans le cas particulier, et qui nous ressortira par la suite, d'une surface structurée parsemée de trous cylindriques de rayon a et de profondeur h , cette expression se réduit à :

$$\frac{2h}{a} > -\frac{1}{\cos\theta} - 1 > 0. \quad (\text{I.4})$$

Cette condition met bien en évidence le rôle conjugué de la non mouillabilité et de la rugosité pour la situation de mouillage composite, puisqu'elle dépend à la fois des propriétés énergétiques interfaciales (par l'intermédiaire de $\cos(\theta)$) et de la géométrie de la rugosité de la surface étudiée.

En réalité, la stabilité de l'état superhydrophobe dépend également de la différence de pression entre les deux phases. De façon qualitative, on comprend en effet que si on impose une pression suffisamment grande au liquide, il finira par envahir la rugosité.

Lorsque le liquide est en équilibre à la pression extérieure imposée P , ce sont les enthalpies libres G_a et G_b des deux situations I.1 a et I.1 b qu'il faut comparer. Si on néglige la contribution du gaz à l'énergie libre volumique totale du système (b), la différence d'enthalpie libre entre les deux situations (a) et (b) s'écrit :

$$G_b - G_a = S(F_b - F_a) + P\Delta V,$$

où F_a et F_b sont les énergies capillaires par unité de surface apparente définies au paragraphe précédent, S est l'aire projetée et ΔV est la différence de volume occupé par le système dans les deux configurations (a) et (b). Pour un liquide incompressible, ΔV correspond simplement au volume des anfractuosités. Le mouillage composite sera favorisé lorsque la différence $G_b - G_a$ sera inférieure à zéro. Cela permet d'exprimer la pression $P_{transition}$ au delà de laquelle la configuration de mouillage composite cesse d'être stable.

Dans le cas particulier d'une surface structurée parsemée de trous cylindriques de rayon a et de profondeur h , le régime de Cassie sera stable pour des pressions *inférieures* à $P_{transition}$, où $P_{transition}$ s'écrit :

$$P_{transition} = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{a} - \frac{\gamma_{LV}}{h}[1 + \cos\theta] \quad (\text{I.5})$$

On remarque que pour $h \rightarrow \infty$ on retrouve bien l'expression de la pression capillaire, pression nécessaire pour envahir un pore de rayon a et de profondeur infinie :

$$\lim(P_{transition})_{h \rightarrow \infty} = \frac{-2\gamma_{LV}\cos\theta}{a} = P_{capillaire}$$

On peut donc réécrire $P_{transition}$ sous la forme :

$$P_{transition} = P_{capillaire} - \frac{\gamma_{LV}}{h}[1 + \cos\theta] < P_{capillaire}. \quad (I.6)$$

Notons que cette pression ne peut être positive que si la condition définie par l'équation I.4 est vérifiée. Retenons que cette condition dépend à la fois des propriétés de mouillage de la surface et de la géométrie de la surface étudiée.

3 Glissement sur une surface hétérogène : la théorie hydrodynamique

Dans le but de comprendre de façon quantitative l'influence de la présence de poches de gaz sur la c.l.h., s'est posée la question de l'écoulement sur une surface bidimensionnelle avec un motif de condition limite locale.

3.1 Le modèle : surface bidimensionnelle avec un motif de glissement local

Pour décrire l'effet lubrifiant des poches de gaz, la surface est modélisée comme une surface bidimensionnelle mais présentant une c.l.h. intrinsèque hétérogène, avec une alternance de zones faiblement glissantes (solide) et de zones très fortement glissantes (gaz). La longueur de glissement effective est alors déterminée à partir de la résolution des équations de l'hydrodynamique macroscopique pour un écoulement sur cette surface.

Le point important, c'est que la taille caractéristique L du motif de condition limite locale contrôle la longueur de glissement effective B , ceci parce que les corrugations du champ de vitesse induites par l'hétérogénéité de la surface s'évanouissent exponentiellement avec une longueur de décroissance contrôlée par L .

Considérons un liquide simple incompressible occupant le demi espace $z > 0$ soumis à l'infini à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et s'écoulant sur un plan solide fixe situé en $z = 0$ comme indiqué sur la figure I.2. On se place en régime stationnaire et à faible nombre de Reynolds de telle sorte que les équations de Navier-Stokes s'écrivent :

$$\begin{cases} \eta\Delta\vec{U} = \text{Grad}P \\ \text{div}(\vec{U}) = 0 \end{cases} \quad (I.7)$$

où \vec{U} représente le vecteur vitesse, P la pression et η la viscosité du liquide.

Considérons de plus les conditions limites suivantes :

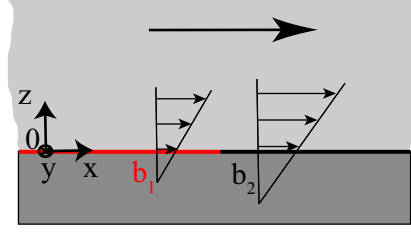


FIG. I.2 : Représentation schématique de la longueur de glissement microscopique $b(x,y)$. Ici il y a présence de deux longueurs de glissement b_1 et b_2 .

- en $z = 0$: présence d'un longueur de glissement $b(x,y)$ microscopique hétérogène dépendant de la position sur le plan, comme représenté sur la figure I.2, c'est la donnée du problème :

$$\begin{cases} b(x,y) \frac{\partial U_x}{\partial z} = U_x(x; y; z = 0) \\ b(x,y) \frac{\partial U_y}{\partial z} = U_y(x; y; z = 0) \\ U_z(x; y; z = 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.8})$$

- pour $z \rightarrow \infty$:

$$\vec{U} = (\alpha + \dot{\gamma}z)\vec{e}_x + \beta\vec{e}_y = \vec{U}_S + \dot{\gamma}z\vec{e}_x, \quad (\text{I.9})$$

où α et β désignent les composantes de la vitesse de glissement à la paroi \vec{U}_S « vues » de l'infini. \vec{U}_S est un vecteur vitesse indépendant de x et de y parallèle à la paroi, c'est la vitesse de glissement *effective* à la paroi. Les équations de l'écoulement et la condition limite étant linéaires, \vec{U}_S est proportionnel à $\dot{\gamma}$. ce qu'on cherche à déterminer, ce sont les longueurs de glissement *effectives* $B_x = \alpha/\dot{\gamma}$ et $B_y = \beta/\dot{\gamma}$ associées à un cisaillement dans la direction \vec{e}_x .

Pour résoudre ce problème et s'affranchir des divergences à l'infini nous définissons un nouveau vecteur :

$$\vec{V} = \vec{U} - \dot{\gamma}z\vec{e}_x \quad (\text{I.10})$$

auquel nous pouvons associer les conditions limites suivantes :

- en $z = 0$:

$$\begin{cases} b(x,y) \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \dot{\gamma} \right) = V_x(x; y; z = 0) \\ b(x,y) \frac{\partial V_y}{\partial z} = V_y(x; y; z = 0) \\ V_z(x; y; z = 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

- pour $z \rightarrow \infty$:

$$\vec{V} = \alpha\vec{e}_x + \beta\vec{e}_y = \vec{U}_S \quad (\text{I.12})$$

Pour s'affranchir de la dépendance en pression, on introduit la vorticité

$$\vec{\omega} = \text{Rot}(\vec{V}) \quad (\text{I.13})$$

et on se ramène alors au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \Delta \vec{\omega} = 0 \\ \text{div}(\vec{V}) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

avec les conditions aux limites (I.11), (I.12) et

$$\vec{\omega}(z = \infty) = \vec{0}. \quad (\text{I.15})$$

Pour un système périodique dans les directions Ox et Oy , avec les longueurs d'onde L_x et L_y , on utilise la transformée de Fourier selon x et y :

$$\text{T.F.}(\vec{V}) = \hat{V}(q_x; q_y; z) = \frac{1}{L_x L_y} \int \int_{L_x, L_y} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{V}(x; y; z) dx dy \quad (\text{I.16})$$

où \vec{q} est un vecteur d'onde à deux dimensions, $\vec{q} = q_x \hat{e}_x + q_y \hat{e}_y$.

On déduit de l'équation I.14 et de la nullité de $\vec{\omega}$ à l'infini que :

$$\begin{cases} \hat{\omega}_x\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}; z\right) = \underline{\hat{\omega}}_x\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}\right) e^{-qz} \\ \hat{\omega}_y\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}; z\right) = \underline{\hat{\omega}}_y\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}\right) e^{-qz} \\ \hat{\omega}_z\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}; z\right) = \underline{\hat{\omega}}_z\left(\frac{q_x}{L_x}; \frac{q_y}{L_y}\right) e^{-qz} \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

avec $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$.

A ce stade, on comprend alors que les longueurs d'onde L_x et L_y contrôlent la décroissance des corrugations du champ de vitesse selon la direction Oz , et vont également contrôler toutes les autres longueurs du problème, y compris les longueurs de glissement effectives B_x et B_y .

Dans le cas le plus général, ce problème ne peut se résoudre analytiquement. Cependant, des expressions analytiques des longueurs de glissement macroscopiques ont été obtenues pour certaines hétérogénéités particulières de longueur de glissement microscopique.

Philip [96, 97] a étudié le cas d'un écoulement dans une conduite circulaire de rayon R présentant des bandes parallèles à l'écoulement, alternativement non-glissantes ($b_1 = 0$) et parfaitement glissantes ($b_2 = \infty$), avec un motif de périodicité L . Lorsque $R \rightarrow \infty$ cette configuration revient à considérer un écoulement à l'infini au dessus d'un plan, avec $L_x = \infty$ et $L_y = L$. Il obtient l'expression suivante pour la longueur de glissement effective :

$$\frac{B_{//}}{L} = \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{1}{\cos\left(\zeta \frac{\pi}{2}\right)} \right) \quad (\text{I.18})$$

où ζ est la fraction de surface où le glissement est infini ($B_{//} = B_x, B_y = 0$). La longueur de glissement effective $B_{//}$ est entièrement contrôlée par la période L du motif et par la fraction de surface parfaitement glissante ζ . Pour illustration, l'évolution du rapport

$B_{//}/L$ en fonction de ζ d'après l'expression I.18 est tracée sur la figure I.3. En regardant ce graphique, on comprend tout de suite qu'il est difficile d'obtenir une longueur de glissement effective $B_{//} \geq L$: il faut pour cela un pourcentage de surface glissante ζ très élevé ($> 97\%$). Une texturation en bandes glissantes parallèles à l'écoulement est pourtant *a priori* la géométrie la plus favorable pour le glissement.

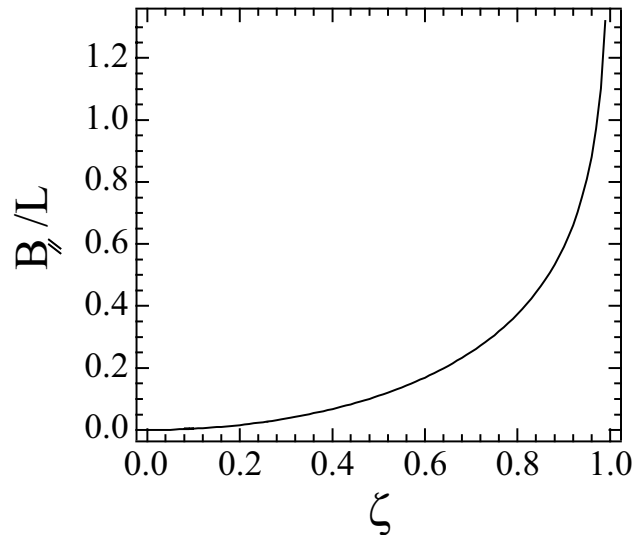


FIG. I.3 : Écoulement sur un plan présentant des bandes parallèles à l'écoulement, alternativement non-glissantes ($b_1 = 0$) et parfaitement glissantes ($b_2 = \infty$), de périodicité L : évolution de la longueur de glissement macroscopique $B_{//}$ adimensionnée par L en fonction de la fraction de surface parfaitement glissante ζ , d'après l'expression (I.18).

Ce calcul a été étendu au cas de bandes de glissement perpendiculaires à l'écoulement par Lauga et Stone [73]. Ils trouvent une longueur de glissement effective $B_{\perp} = B_{//}/2$. Le système d'équations (I.14) étant linéaire, la solution pour des bandes de glissement d'orientation quelconque par rapport à l'écoulement se ramène à une combinaison linéaire des solutions dans le cas parallèle et dans le cas perpendiculaire.

Cottin-Bizonne *et al.* [25, 24] ont résolu semi-analytiquement le cas plus général d'une surface plane pour un motif et des longueurs de glissement b_1 et b_2 arbitraires. La méthode développée permet de déterminer le glissement effectif pour des distances grandes devant l'échelle des corrugations de l'écoulement dues à l'hétérogénéité de la condition limite sur la surface¹. Cette méthode a en particulier été appliquée à une situation représentative d'une surface glissante recouverte de bulles. Dans ce cas la longueur de glissement sur la surface solide correspond à un glissement intrinsèque ($b_1 = b_0$ de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) ; en première approximation, la longueur de glissement b_2 sur l'interface liquide-gaz est choisie infinie. Il est montré que la longueur de glissement effective est alors limitée par la plus grande des longueurs b_0 et $L/2\pi$, où b_0 est la longueur de glissement finie sur le solide et $L/2\pi$ est l'inverse du vecteur d'onde du réseau de bulles.

¹Cette échelle est typiquement $L/2\pi$.

Plus récemment, Priezjev *et al.* [102] ont étudié l'influence du confinement sur le glissement moyen. La résolution est effectuée par éléments finis, à l'aide du logiciel Femlab 2.3. Ils déterminent la valeur du glissement moyen en fonction de la distance D entre une paroi présentant des bandes avec alternativement une longueur de glissement b_1 quelconque et un glissement b_2 infini, et une paroi présentant une longueur de glissement homogène et égale à b_1 . En « champ lointain », c'est à dire pour des distances D grandes devant $L/2\pi$, le glissement moyen devient le glissement effectif, indépendant de D , et ils retrouvent les résultats de Cottin-Bizonne *et al.* [25]. En « champ proche », c'est à dire pour des distances D petites devant $L/2\pi$, la longueur de glissement moyenne est proportionnelle à la distance D entre les surfaces. L'expression analytique du coefficient de proportionnalité est retrouvée dans cette limite à partir d'un calcul de lubrification.

En résumé

- Pour un réseau de poches d'air avec un glissement infini sur l'interface liquide-gaz et un glissement nul sur l'interface liquide-solide, le glissement effectif est contrôlé par la taille $L/2\pi$, inverse du vecteur d'onde du motif. C'est une fonction lentement variable de la fraction de surface parfaitement glissante ζ .
- Dans le cas d'un glissement partiel b_1 à l'interface liquide-solide, c'est la plus grande des longueurs b_1 et $L/2\pi$ qui contrôle le glissement.
- Par construction, la vitesse de glissement effective obtenue dans ce cadre est linéaire en taux de cisaillement.

3.2 Limites

Nous avons vu que la théorie hydrodynamique permet de dégager les paramètres géométriques importants qui contrôlent le glissement effectif sur une surface présentant des hétérogénéités de condition limite. Dans ce paragraphe, nous allons discuter de la validité de cette approche et en explorer les limites. En particulier, il est intéressant de confronter les résultats de l'approche macroscopique avec ceux d'une approche « microscopique » de type dynamique moléculaire.

Taille du motif

Priezjev *et al.* [102] ont comparé les résultats qu'ils ont obtenus dans le cadre de l'approche de type macroscopique avec des résultats de simulations de Dynamique Moléculaire sur des surfaces équivalentes (surfaces lisses avec des bandes de glissement partiel et de glissement infini). Ils trouvent un excellent accord entre les résultats de ces deux approches, pourvu que la taille de motif de c.l.h. soit plus grande qu'une dizaine de tailles moléculaires. Par contre, ils montrent que des motifs plus petits influencent la structure du fluide près de la paroi, ce qui modifie profondément les valeurs du glissement effectif. Or, l'approche macroscopique ne permet pas de tenir compte de ces effets de structuration.

Forme de l'interface liquide-gaz

Cottin-Bizonne *et al.* [25] ont effectué des simulations de dynamique moléculaire de surfaces hydrophobes et présentant une rugosité modèle sous forme de créneaux. Pour des

pressions inférieures à une pression capillaire, le liquide démouille les anfractuosités, conduisant à un mouillage de Cassie. Ils comparent alors les valeurs de glissement effectif obtenues dans ce mouillage de Cassie avec les résultats du calcul d'hydrodynamique macroscopique sur une surface plane dotée d'un motif de c.l.h. équivalent. Ils trouvent un excellent accord quantitatif entre ces deux approches dans une gamme de pressions faibles où l'interface liquide-vapeur est plane. Par contre, lorsque la pression du liquide augmente, les ménisques s'incurvent, ce qui induit une dissipation supplémentaire importante et donc diminue fortement le glissement effectif sur la surface superhydrophobe. Ceci souligne l'importance de la forme exacte de l'interface liquide-gaz sur la c.l.h. effective.

Friction sur la couche de gaz

Enfin, on peut discuter de l'hypothèse de glissement infini à l'interface liquide-gaz. En réalité comme nous l'avons vu page 19, la longueur de glissement sur cette interface est limitée par l'épaisseur de la couche de gaz et par le rapport des viscosités du liquide et du gaz. Dans le cas de bulles, le glissement est encore réduit par la recirculation du gaz au sein de la bulle. Que se passe-t-il lorsqu'on modélise la poche de gaz par un glissement local fini ? Cottin-Bizonne *et al.* apportent des éléments de réponse dans [25]. Ils résolvent le cas de bandes de glissement $b_1 = 0$ et b_2 quelconque sur une surface plane. Ils montrent que le glissement effectif est limité par la plus petite des deux longueurs b_2 et L , où b_2 est la longueur de glissement sur l'interface liquide-gaz et L est la taille caractéristique du réseau de bulles.

4 Premières expériences sur surfaces superhydrophobes

De premières expériences d'écoulement sur des surfaces superhydrophobes ont été réalisées par Ou *et al.* [92, 93] et Choi *et al.* [19]. Nous allons maintenant présenter les résultats qu'ils ont obtenus, et les comparer aux prédictions des travaux théoriques mentionnés ci-dessus.

4.1 Expériences de Choi *et al.*

Choi *et al.* [19] ont étudié le glissement effectif sur des surfaces superhydrophobes nanostructurées, constituées de pointes de silicium de 1 à 2 μm de haut, rendues hydrophobes par dépôt d'une couche de Teflon. La distance typique entre les pointes est de 1 μm . Pour ce faire, ils ont réalisé des mesures de couple de cisaillement sur un rhéomètre commercial en géométrie cône-plan (AR2000, TA Instruments). La surface texturée est placée sur un module Peltier afin de maintenir la température constante à $\pm 0,1$ °C pendant les mesures. La longueur de glissement est déduite de la comparaison entre les couples mesurés et le couple attendu en cas de non-glissement à la surface. Ils ont effectué des mesures avec deux liquides : de l'eau et un mélange eau-glycérol. Ils annoncent des longueurs de glissement proportionnelles à la viscosité du fluide, de 20 μm pour l'eau et de 50 μm pour le mélange eau-glycérol.

Ces résultats sont tout à fait inattendus. En effet, d'après la théorie hydrodynamique, dans la situation la plus favorable où l'on considère un glissement infini au dessus de l'interface liquide-gaz, la longueur de glissement effective attendue devrait rester de l'ordre

de la distance typique entre les pointes, soit de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

Ces résultats pourraient n'être que des artefacts. En effet, Bocquet *et al.* ont montré que le type d'expériences de rhéométrie utilisé ne permet pas de mesurer le glissement effectif dans les systèmes étudiés. Ils ont vérifié l'incertitude expérimentale en réalisant des mesures avec un rhéomètre identique et pour l'écoulement des mêmes liquides sur un plan lisse et mouillant. Ils montrent que l'incertitude sur la viscosité du fluide conduit à une erreur relative de 100 à 200% sur la détermination de la longueur de glissement effective par cette méthode. La résolution de ce type de mesures de rhéologie ne permet donc pas de mesurer des longueurs de glissement de façon concluante. Par ailleurs, un biais systématique est introduit dans les mesures du fait de la nature superhydrophobe des surfaces (l'aire de contact entre le liquide et la surface est réduite, à volume de liquide équivalent).

4.2 Expériences de Ou *et al.*

Ou *et al.* [92, 93] ont étudié l'écoulement d'eau dans des microcanaux rectangulaires (de hauteur $76\ \mu\text{m} \leq H \leq 254\ \mu\text{m}$ et de largeur $W = 20H$), dont la surface du bas est une surface hydrophobe structurée sous forme de créneaux orientés parallèlement à l'écoulement (voir figure I.4). Ces surfaces microstructurées ont été fabriquées par photolithographie à partir de wafers de silicium, puis ont été rendues hydrophobes par silanisation avec un organosilane pour lequel les angles de contact sur une surface de silicium lisse sont 118° à l'avancée et 100° au recul. Ou *et al.* ont effectué à la fois des mesures de perte de charge et des mesures de profils de vitesse par μ -PIV.

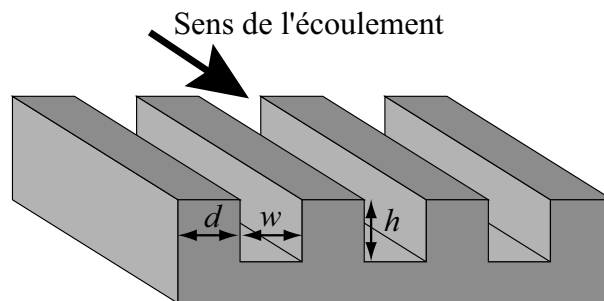


FIG. I.4 : (Représentation schématique des surfaces en créneaux utilisées par Ou *et al.* comme surfaces inférieures des microcanaux. Les plateaux ont une largeur d comprise entre 20 et 30 μm . Les rainures ont une largeur w comprise entre 20 et 120 μm , et une profondeur $h = 25\ \mu\text{m}$. La flèche indique le sens de l'écoulement

Les profils de vitesse mesurés par μ -PIV sont hétérogènes et en très bon accord avec des profils calculés par éléments finis dans le cadre de la théorie hydrodynamique (voir la section précédente), pour l'écoulement entre un plan non glissant et un plan comportant des bandes de non glissement de la largeur d des plateaux, et des bandes de glissement infini de la largeur w des rainures. Cet accord valide la modélisation de l'interface liquide-gaz par une interface plane infiniment glissante. Notons cependant que les longueurs de glissement effectives indiquées ne sont pas réellement mesurées, mais

déduites des résultats numériques.

Par des mesures de perte de charge, ils ont exploré l'influence des paramètres géométriques de la surface texturée en faisant varier la fraction de surface glissante $\frac{w}{w+d}$ et la périodicité $w + d$ de la structure, ainsi que l'influence de la hauteur H du canal. Dans ces expériences, l'existence d'une interface liquide-gaz au dessus des rainures a été vérifiée par microscopie confocale, technique qui permet également d'en mesurer la forme. Là encore, ils ne mesurent pas vraiment la longueur de glissement effective, mais la réduction de perte de charge par rapport à la perte de charge attendue pour un canal de même taille et des parois lisses non glissantes (la surface de référence se situant au sommet de la rugosité), à débit égal. Ils comparent leurs résultats à des prédictions issues du calcul analytique de Philip [96, 97]. A fraction de surface glissante fixée, les résultats expérimentaux dépassent systématiquement les prédictions théoriques.

Ou *et al.* proposent que cette différence pourrait provenir de la forme réelle de l'interface liquide-gaz : dans les expériences de perte de charge, les ménisques sont incurvés, et leur courbure s'accroît avec la pression. L'augmentation de débit résulte donc trivialement de l'augmentation de la section du canal accessible au fluide, et il n'est pas clair qu'on ait gagné à structurer la surface pour augmenter le glissement.

4.3 Bilan

Les expériences menées par Choi *et al.* ne sont pas concluantes.

Les expériences menées par Ou *et al.* valident la modélisation de l'interface composite par une interface à deux dimensions avec un motif de c.l.h., du moins dans le cas où les surpressions appliquées restent suffisamment faibles pour ne pas déformer l'interface liquide-gaz. Cela ouvre la voie à la conception de surfaces aux propriétés de glissement contrôlées. Cependant :

- On peut s'interroger sur la stabilité du mouillage composite sur les surfaces utilisées par Ou *et al.*. En effet, d'après I.3, pour des rainures de profondeur $h = 25 \mu\text{m}$ et un angle de contact de 118° , le mouillage composite n'est plus stable dès que la largeur des rainures dépasse $w = 44 \mu\text{m}$. Pour les rainures les plus étroites ($w = 20 \mu\text{m}$), l'état superhydrophobe cesse d'être stable dès que la surpression dépasse 2 kPa (voir la discussion sur l'effet de la pression dans la section 2). Étant donné les surpressions appliquées dans les expériences de perte de charge, il devrait y avoir des problèmes d'imbibition, et donc de reproductibilité des résultats, pour toutes les surfaces utilisées par cette équipe. La faible robustesse du mouillage composite pour ce type de surfaces, le rend peu intéressant du point de vue des applications.
- Les longueurs de glissement effectives ne sont jamais réellement mesurées. Il reste à vérifier expérimentalement qu'on peut contrôler le glissement effectif de façon quantitative en jouant sur la structure d'une surface texturée hydrophobe.
- L'effet de la compressibilité des poches d'air et de la courbure du ménisque sur la friction interfaciale n'est pas bien compris.

Dans ce contexte, nous avons entrepris d'effectuer des expériences de nanorhéologie sur des surfaces texturées dans un double but. Premièrement, mesurer la c.l.h. effective pour tester les prédictions théoriques sur des surfaces aux propriétés de mouillage plus robustes que celles étudiées par Ou *et al.*. Deuxièmement, explorer l'effet de la compressibilité des poches d'air sur les propriétés des surfaces superhydrophobes.

Chapitre II

Mesure de glissement sur des surfaces texturées

Sommaire

1	Choix du système expérimental	152
1.1	Choix des paramètres de la texture de la surface	152
1.1.1	Choix du type de texture	152
1.1.2	Choix de la taille de la texture	152
1.2	Description de la surface choisie	153
1.2.1	Géométrie	153
1.2.2	Propriétés de mouillage	154
1.3	Choix du liquide	155
2	Détermination de la condition limite hydrodynamique effective	156
2.1	Cas imbibé	157
2.1.1	Prédiction	157
2.1.2	Expérience de nanorhéologie sur une surface non silanisée	157
2.2	Cas superhydrophobe	160
2.2.1	Prédiction	160
2.2.2	Expérience de nanorhéologie sur une surface silanisée	160
2.3	Bilan	162

Nous avons effectué des expériences de nanorhéologie sur des surfaces texturées afin de vérifier s'il est possible de contrôler le glissement effectif de manière quantitative en jouant sur la texture des surfaces.

La première partie de ce chapitre explique le choix du système expérimental et en particulier le choix des paramètres de la texture des surfaces structurées. Dans la deuxième partie, nous allons présenter les résultats des expériences de nanorhéologie réalisées sur ces surfaces et les comparer aux prédictions issues de calculs numériques par éléments finis.

1 Choix du système expérimental

Nous voulons mesurer la condition limite effective sur des surfaces texturées par des expériences de nanorhéologie réalisées en dSFA. Dans ces expériences, on confine un liquide entre un plan et une sphère :

- le plan est une surface texturée,
- la sphère est une sphère en Pyrex nu,
- le liquide est une solution aqueuse de glycérol.

Les éléments qui ont guidé le choix des paramètres de la texture sont exposés dans le paragraphe 1.1. Les surfaces que nous avons choisies sont décrites en détail dans le paragraphe 1.2. Nous expliquerons le choix du liquide dans le paragraphe 1.3.

1.1 Choix des paramètres de la texture de la surface

1.1.1 Choix du type de texture

A l'origine, nous avons l'intention d'utiliser des surfaces structurées sous forme de piliers. Toutefois, après un test préliminaire de contact avec une surface en silicium microstructurée comportant des piliers de hauteur $3\ \mu\text{m}$ et de largeur $1\ \mu\text{m}$, disposés sur un réseau carré de période $1,6\ \mu\text{m}$, nous avons observé un impact au niveau de la zone de contact entre la sphère et le plan. Les piliers étaient tous cassés à leur base dans cette zone. Nous avons pensé que ce type de surfaces était trop fragile pour pouvoir supporter le contact mécanique nécessaire à la détermination du zéro des distances¹. Nous avons alors décidé d'utiliser des surfaces trouées, dans l'idée que des parois connectées seraient plus robustes que des piliers isolés.

1.1.2 Choix de la taille de la texture

La question se pose alors du choix de l'échelle de la texture pour ces surfaces trouées. Ce choix résulte d'un compromis entre augmentation du glissement effectif et robustesse de l'état superhydrophobe. En effet, la théorie hydrodynamique présentée dans la section 3 du chapitre précédent prévoit que la longueur de glissement effective sur une interface composite est limitée par la taille caractéristique L du motif de c.l.h. locale. Pour obtenir des longueurs de glissements importantes, il faut donc que la distance moyenne entre les trous L soit grande, mais cela ne suffit pas : la fraction de surface glissante ζ doit également être élevée. Pour ce faire, il faut que la largeur des trous soit de l'ordre de grandeur de la distance entre les trous. Or, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 2, la largeur de trous ne doit pas non plus être trop grande parce qu'elle limite la robustesse du mouillage composite face aux surpressions appliquées au liquide

¹Nous nous sommes aperçus ultérieurement que les piliers ne s'étaient probablement pas brisés lors du contact mécanique réalisé pendant l'expérience de machine de force, mais plutôt lors de l'ouverture de la boîte en Plexiglass qui entoure le dispositif expérimental. En effet, la porte de cette boîte était maintenue fermée par des aimants assez puissants, et son ouverture brutale provoquait une secousse qui projetait violemment les surfaces l'une contre l'autre. Depuis, nous avons remplacé ces aimants par du scotch. Cela permet d'ouvrir la boîte avec suffisamment de délicatesse pour ne pas abîmer nos surfaces.

lors de l'écoulement. Ces considérations nous ont amenés à travailler avec des surfaces trouées possédant des tailles caractéristiques de l'ordre du micron.

Ces surfaces microstructurées nous ont été fournies par P. Kleimann du LENAC². Elles ont été obtenues par photolithographie et gravure électrochimique à partir de wafers de silicium. La technique de gravure est décrite par Kleimann *et al.* dans l'article [67]. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser la gravure électrochimique est décrit dans [68]. Comme ces surfaces sont en silicium, elles peuvent être rendues hydrophobes par silanisation à l'OTS.

Nous avons obtenu deux types de surfaces trouées, qui diffèrent par leurs tailles caractéristiques. Les paramètres géométriques des masques de photolithographie correspondant à ces deux types de surfaces sont récapitulés dans le tableau II.1.

masque	réseau	pas	trou	largeur	ζ
1 ^{er} type	hexagonal	6 μm	carré	3 μm	29%
2 ^e type	carré	1,4 μm	carré	1,2 μm	74%

TAB. II.1 : Paramètres géométriques des masques de photolithographie correspondant aux deux types de surfaces trouées que nous avons obtenus.

Nous avons choisi de réaliser notre étude avec les surfaces du deuxième type, parce que leur géométrie permet *a priori*

- une plus grande robustesse de l'état superhydrophobe que les surfaces du premier type (trous plus petits),
- une plus grande longueur de glissement effective que les surfaces du premier type (ζ bien plus favorable, malgré le pas plus petit).

Nous avons toutefois utilisé les surfaces du premier type pour réaliser quelques tests préliminaires, par exemple le test de liquide décrit dans le paragraphe 1.3.

Décrivons maintenant plus en détails les surfaces que nous avons retenues (surfaces du deuxième type).

1.2 Description de la surface choisie

1.2.1 Géométrie

C'est une surface lisse percée de trous disposés en un réseau carré de pas $L = 1,4 \mu\text{m}$, comme le montre la figure II.1. La profondeur des trous est $h = 3,5 \mu\text{m}$. La forme des trous est oblongue, entre le carré et le rond. On détermine la fraction ζ d'aire occupée par les trous à partir d'une analyse des images II.1(a) et II.1(b). On obtient $\zeta = 68 \pm 6\%$ de l'aire de la surface. Connaissant le pas du réseau, on en déduit la surface occupée par un trou. On peut alors modéliser la forme de ce trou par une forme simple occupant une surface identique : soit un carré de largeur $l = 1,15 \pm 0,05 \mu\text{m}$, soit un rond de rayon $a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$.

²ainsi que les surfaces à piliers mentionnés au paragraphe 1.1.1

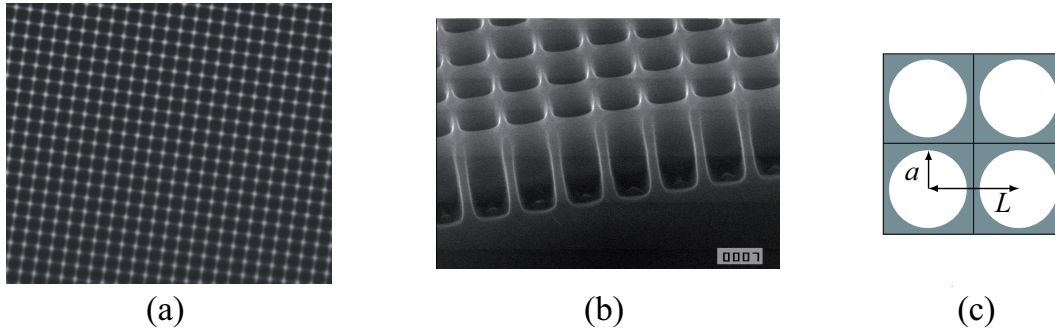


FIG. II.1 : (a) Image au microscope de la surface texturée, grossissement 100x. Les trous sont sombres, les parois claires. (b) Image MEB de la surface texturée, réalisée avec un angle de 45°. (c) Représentation schématique de la structure de la surface. Les trous sont modélisés par des trous circulaires de rayon $a = 0.65 \mu\text{m}$. Le réseau est carré, avec un pas $L = 1,4 \mu\text{m}$.

La figure II.2 montre une image de topographie AFM de la surface texturée, réalisée en mode tapping. Le haut des parois n'est pas parfaitement lisse, mais présente des aspérités de 20 à 40 nm de hauteur.

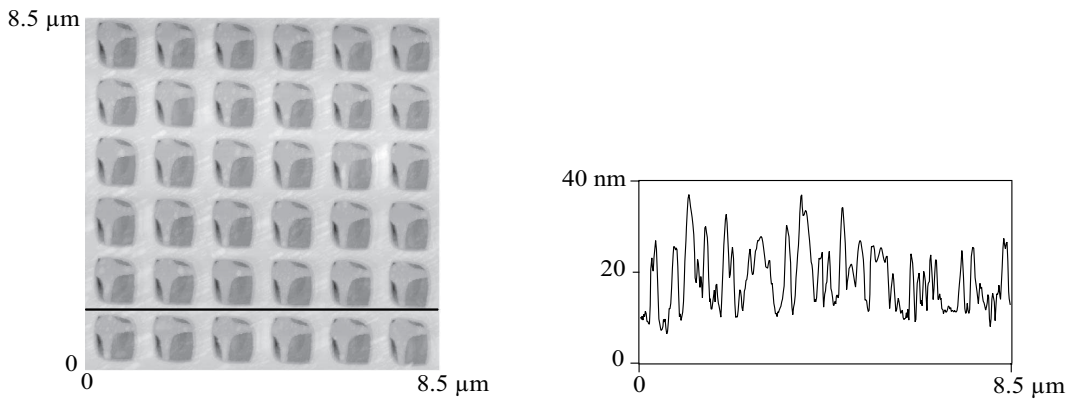


FIG. II.2 : Image de topographie AFM de la surface texturée, réalisée en mode tapping. A l'intérieur des trous, on observe un effet fantôme dû au levier. Nous avons également représenté un profil de hauteur typique sur le haut des parois.

1.2.2 Propriétés de mouillage

Ces surfaces sont en silicium recouvert d'une couche d'oxide SiO_2 (silice). Nues, elles sont hydrophiles, mais après silanisation à l'OTS, elles deviennent hydrophobes. Le traitement chimique se fait en appliquant la procédure décrite page b., après oxydation des surfaces au plasma O_2 pendant 2 mn30 s (l'oxydation sert à promouvoir le greffage d'OTS sur le substrat de silicium).

- Non silanisée, la surface est mouillante. L'eau imbibe la rugosité, tout comme la solution aqueuse de glycérol utilisée dans les expériences de nanorhéologie.
- Après silanisation à l'OTS, la surface devient superhydrophobe. Nous avons alors vérifié les propriétés de mouillage de la solution aqueuse de glycérol utilisée dans

les expériences de nanorhéologie sur cette surface par des mesures d'angles de contact (voir figure II.3). Les angles de contact sont très importants et la faible hystérésis entre avancée et recul indique que la surface est effectivement dans le régime de Cassie. De plus, la relation I.6 prévoit que l'état superhydrophobe reste stable jusqu'à des surpressions de l'ordre de 0,4 atm pour ce système.



FIG. II.3 : Angles de contacts sur une surface microstructurée silanisée à l'OTS, pour une goutte de la solution aqueuse de glycérol utilisée dans les expériences de nanorhéologie. A gauche : angle d'avancée $\theta_a = 155^\circ$. A droite : angle de recul $\theta_r = 144^\circ$.

1.3 Choix du liquide

Étant donné les tailles de texture que nous avons choisies, les longueurs de glissement effectives attendues sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Si on utilise comme liquide de l'eau, ces longueurs de glissements importantes conduisent à un problème de rapport signal sur bruit.

Pour illustrer ce propos, nous avons utilisé de l'eau lors d'un test réalisé sur une surface trouée de premier type (voir la discussion au paragraphe 1.1.2). La figure II.4 représente l'évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D . On observe une dispersion rapide des points expérimentaux, qui limite la résolution sur la mesure de la longueur de glissement dans cette expérience.

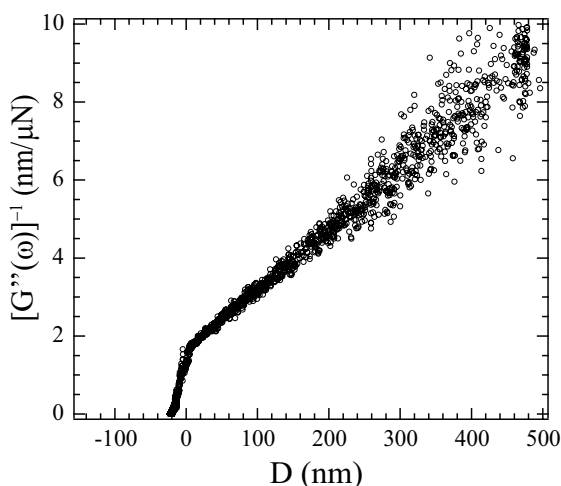


FIG. II.4 : Évolution de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D pour de l'eau confinée entre une surface microstructurée de premier type et une sphère en Pyrex nu. La résolution sur la mesure de la longueur de glissement est limitée par la dispersion des points expérimentaux.

La représentation de $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D , bien adaptée à la détermination de la longueur de glissement, amplifie l'effet du bruit expérimental sur la mesure de la force. A bruit constant, la dispersion des points expérimentaux augmente lorsque la force visqueuse diminue. C'est la raison pour laquelle la dispersion des points augmente avec la

distance. Cet effet est d'autant plus gênant que la longueur de glissement est grande, pour deux raisons. D'une part, la force visqueuse qui s'applique sur les surfaces est d'autant plus petite que le glissement est grand (à distance, viscosité, rayon de sphère, et vitesse d'excitation égaux par ailleurs). D'autre part, pour une bonne détermination de la longueur de glissement, la plage de mesure doit être au moins dix fois plus grande que cette longueur.

Afin de diminuer la dispersion des points expérimentaux et d'augmenter la plage de mesure, il faut augmenter la force visqueuse qui s'applique sur les surfaces. Cette force étant proportionnelle à $\eta R^2 \omega d_{ac}$, il y a *a priori* quatre paramètres sur lesquels on peut jouer : la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ et l'amplitude d_{ac} du déplacement dynamique, le rayon R de la sphère et la viscosité η du liquide. En pratique, on ne peut pas beaucoup augmenter la fréquence d'excitation (on est limité à des fréquences < 100 Hz), ni le rayon de la sphère (cela nécessiterait de concevoir de nouveaux portes échantillons). L'amplitude d'excitation ne peut être augmentée que d'un facteur 5 environ pour être assurés de rester dans un régime linéaire. Il est beaucoup plus intéressant de jouer sur la viscosité η du fluide en utilisant des solutions aqueuses de glycérol. En effet, les solutions aqueuses de glycérol possèdent des tensions de surface très similaires à l'eau, et nous avons montré que l'augmentation de la viscosité du fluide n'avait pas d'effet sur les c.l.h. mesurées sur des surfaces lisses (voir page ??). Nous avons par conséquent décidé d'utiliser de manière systématique des mélanges eau-glycérol lors des expériences de nanorhéologie effectuées sur les surfaces texturées.

2 Détermination de la condition limite hydrodynamique effective

Nous avons réalisé des expériences de nanorhéologie afin de déterminer la condition limite hydrodynamique effective sur des surfaces microstructurées, dans le cas mouillant où le liquide imbibe la texture, et dans le cas superhydrophobe en présence d'une interface composite. Pour chaque situation, nous allons comparer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les surfaces choisies à des prédictions issues de calculs numériques d'éléments finis réalisés à l'aide du logiciel Femlab3.1.

Les longueurs B que nous mesurons repèrent la position du plan hydrodynamique fictif, sur lequel s'applique une condition limite de non glissement du point de vue de l'écoulement à grande distance, par rapport au sommet de la texture de la surface solide. Dans les calculs numériques, ce sommet est parfaitement défini : il s'agit du sommet idéalement lisse des parois des trous. Dans les expériences, ce sommet est localisé à partir du contact statique qui nous permet de déterminer l'origine des distances. En toute rigueur, pour déterminer la longueur de glissement effective B_{eff} à partir de B , il faudrait de plus être capable de localiser précisément la position du plan de référence effectif par rapport au sommet de la texture de la surface. C'est pourquoi nous parlerons dans la suite de position du plan hydrodynamique plutôt que de longueur de glissement effective.

2.1 Cas imbibé

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus dans une configuration mouillante, indiquons tout d'abord les prédictions issues d'une résolution numérique dans le cas imbibé.

2.1.1 Prédiction

La surface est modélisée par un réseau carré de trous cylindriques de rayon $a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$ et de profondeur $h = 3,5 \mu\text{m}$, avec un pas $L = 1,4 \mu\text{m}$. Nous avons évalué la position du plan hydrodynamique par rapport au sommet de la texture de la surface dans le cas imbibé, avec une condition limite locale de non glissement sur la surface texturée, à l'aide d'un calcul d'éléments finis réalisé avec le logiciel Femlab3.1. Les détails techniques sont décrits dans l'annexe A. Brièvement, nous simulons un écoulement de type Couette entre la surface structurée immobile et une surface lisse non glissante se déplaçant à la vitesse U , située à une distance H du sommet des parois des trous. Nous calculons le débit de cet écoulement et nous cherchons la longueur B_{num} telle que ce débit soit égal au débit d'un écoulement de Couette entre deux surfaces lisses séparées d'une distance H , l'une avec une longueur de glissement B_{num} et immobile, l'autre non glissante et se déplaçant à la vitesse U . B_{num} est alors la distance entre le sommet de la texture et le plan hydrodynamique, comme représenté sur la figure II.5. Nous avons obtenu $B_{num} = 55 \pm 10 \text{ nm}$. La barre d'erreur indiquée provient de l'incertitude sur le rayon a .

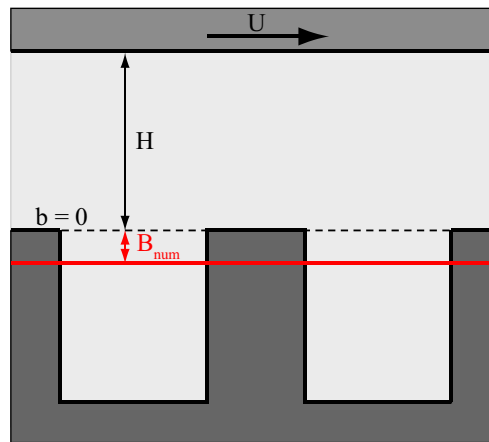


FIG. II.5 : Représentation schématique de la surface microstructurée imbibée. Une condition limite de non glissement s'applique sur la surface texturée. Le plan hydrodynamique fictif se situe à la distance B_{num} sous le sommet de la texture.

2.1.2 Expérience de nanorhéologie sur une surface non silanisée

Afin de déterminer la position du plan hydrodynamique sur une surface texturée dans le cas où le liquide imbibe la rugosité, nous avons réalisé une expérience de nanorhéologie dans une configuration mouillante : une solution aqueuse de glycérol sur une surface texturée non silanisée.

La figure II.6 représente la force statique F_{dc} normalisée par le rayon $R = 3,25 \pm 0,05$ mm de la sphère en fonction de la D entre les surfaces, pour trois cycles d'aller-retours successifs. La dérive en distance a été corrigée selon la procédure décrite page 83. On observe clairement un enfoncement plastique progressif du contact mécanique. Pour placer l'origine des distances, nous avons modélisé la partie linéaire de la courbe par une raideur statique et recherché la position pour laquelle cette raideur ne produit plus de force, comme indiqué par la ligne en trait plein sur la figure II.6.

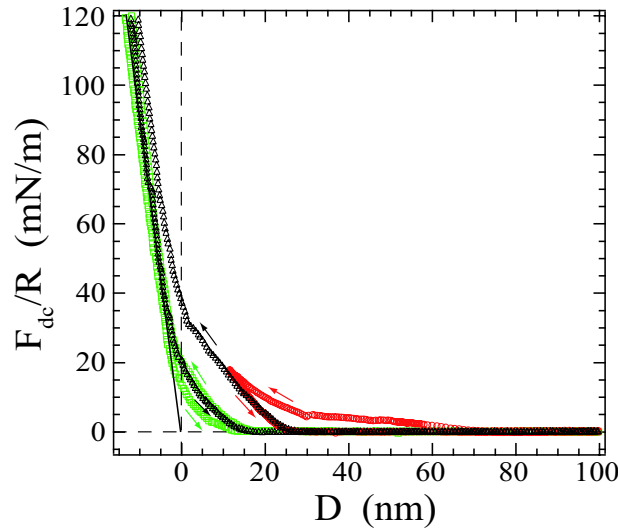


FIG. II.6 : Force statique F_{dc} normalisée par le rayon R de la sphère, en fonction de la distance D entre les surfaces. Le rayon de la sphère est $R = 3,25 \pm 0,05$ mm. Trois cycles d'aller-retours successifs sont représentés. Cercles : 1er cycle. Triangles : 2e cycle. Carrés : 3e cycles. On observe un enfoncement plastique de la surface.

La figure II.7 représente l'évolution de $[G''(\omega)]^{-1}$, l'inverse de la partie imaginaire, en fonction de la distance D entre les surfaces. Après correction de la dérive en distance, nous obtenons une parfaite superposition des points expérimentaux pour trois allers-retours successifs. Cette parfaite superposition observée alors que les surfaces ont évolué par déformation plastique peut surprendre au premier abord, mais rappelons que la force visqueuse mesurée « sonde » une distance latérale de l'ordre de \sqrt{RD} , ce qui correspond à 20 à 100 μm pour $D \geq 100$ nm, alors que l'extension spatiale de la zone déformée plastiquement est beaucoup plus localisée autour de l'apex sphère-plan.

- La pente de l'asymptote à grande distance permet de mesurer la viscosité η du mélange eau-glycérol, connaissant le rayon R de la sphère et la fréquence d'excitation $f = 19$ Hz. On obtient $\eta = 39 \pm 2$ mPa \cdot s.
- La position du plan hydrodynamique B est donnée par l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'asymptote avec l'axe des abscisses. Dans le cas imbibé, nous obtenons $B = 105 \pm 10$ nm par rapport à l'origine des distances, telle qu'elle a été posée à partir du signal de force statique. L'incertitude indiquée provient essentiellement de la légère dispersion des points expérimentaux.

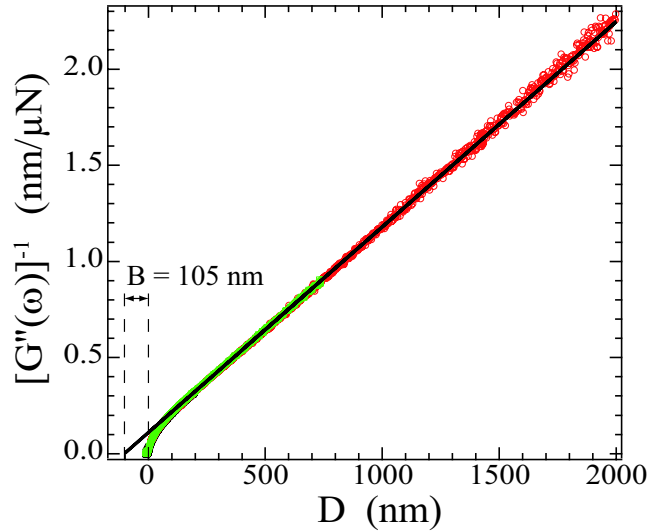


FIG. II.7 : Évolution de $[G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de la distance D pour un mélange eau-glycérol confiné entre une sphère en Pyrex nu et une surface texturée non silanisée (cas mouillant). La fréquence d'excitation est de 19 Hz. Trois cycles d'aller-retours successifs sont superposés. La droite en trait plein représente l'extrapolation linéaire de l'asymptote du signal expérimental. Elle coupe l'axe des abscisses à une distance $D = -105$ nm de l'origine des distances.

- La longueur B que nous mesurons ne dépend pas du taux de cisaillement : nous l'avons vérifié en changeant l'amplitude et la fréquence du déplacement dynamique de la sphère.

La profondeur $B = 105 \pm 10$ nm du plan hydrodynamique déterminée expérimentalement est supérieure à la profondeur attendue $B_{num} = 55 \pm 10$ nm.

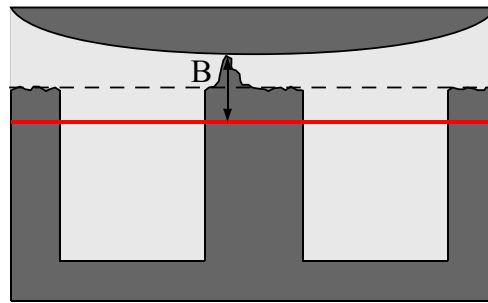


FIG. II.8 : Contact sur un défaut localisé du plan texturé, susceptible de subir une déformation plastique. Le plan hydrodynamique (en trait plein) est alors repéré par rapport au sommet de cette aspérité, et non par rapport au sommet « moyen » de la texture de la surface, repéré par la droite en pointillés.

La présence d'un enfoncement plastique de la position du contact statique lors des allers et retours successifs suggère une explication à cette différence. En effet, nous n'observons aucune déformation plastique dans les expériences réalisées dans le cas superhydrophobe (voir figure II.10), ce qui indique que la texture de la surface n'est pas endommagée par les charges appliquées lors des expériences de nanorhéologie, pourvu

que l'aire de contact entre la sphère et le sommet des parois soit suffisamment grande. Il est donc probable que le contact statique dans cette expérience ait été réalisé au sommet d'un défaut très localisé surplombant le sommet des parois comme schématisé sur la figure II.8. Le plan hydrodynamique est alors localisé par rapport au sommet de cette aspérité de taille inconnue, ce qui conduit à une surestimation de la longueur B expérimentale par rapport au sommet « moyen » de la texture de la surface (droite en pointillés sur la figure II.8).

2.2 Cas superhydrophobe

La surface texturée a été conçue pour devenir superhydrophobe après silanisation.

2.2.1 Prédiction

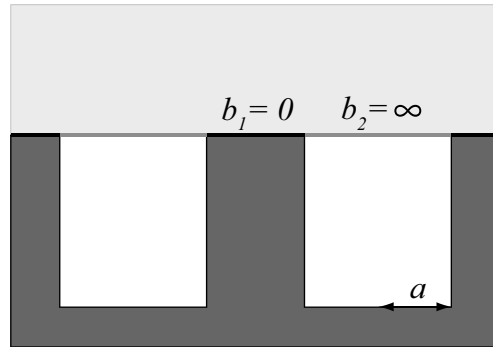


FIG. II.9 : Représentation schématique de la surface microstructurée, modélisée par une surface lisse située au sommet des trous, avec une longueur de glissement $b_1 = 0$ au dessus de la paroi solide et une longueur de glissement $b_2 = \infty$ au dessus des trous.

Si on modélise *a priori* la surface superhydrophobe par une surface plane située au sommet de la rugosité et possédant une longueur de glissement $b_1 = 0$ au dessus de la paroi solide et une longueur de glissement $b_2 = \infty$ au dessus des trous (voir figure II.9), pour un réseau carré de pas $1,4 \mu\text{m}$ et des trous de rayon $a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$, les calculs d'éléments finis sous Femlab3.1 (voir annexe A) localisent le plan hydrodynamique à une distance $B_{num} = 170 \pm 30 \text{ nm}$ sous la surface composite lisse. La barre d'erreur indiquée provient de la barre d'erreur sur a . Confrontons maintenant cette prédiction à nos résultats expérimentaux.

2.2.2 Expérience de nanorhéologie sur une surface silanisée

Afin de déterminer la position du plan hydrodynamique sur une surface superhydrophobe, nous avons étudié l'écoulement de solutions aqueuses de glycérol sur des surfaces texturée silanisées.

La figure II.10 représente la force statique F_{dc} normalisée par le rayon $R = 3,05 \pm 0,05 \text{ mm}$ de la sphère en fonction de la D entre les surfaces, pour deux cycles d'allers-retours successifs. La dérive en distance a été corrigée selon la procédure décrite page 83. On n'observe pas d'enfoncement progressif de la position du contact statique : la texture

de la surface n'est pas abîmée par le contact mécanique.

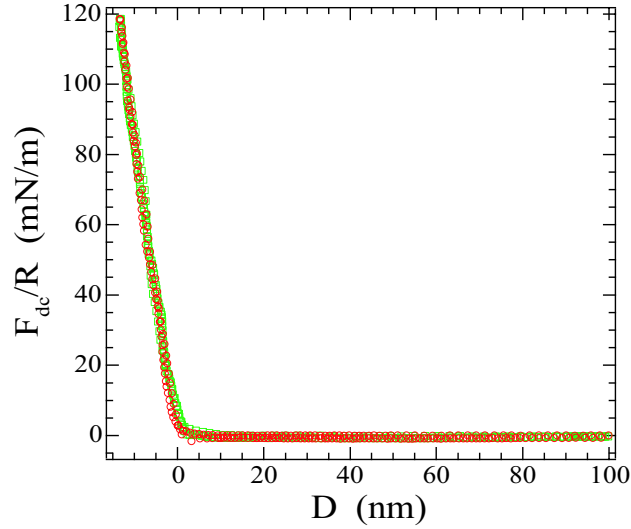


FIG. II.10 : Force statique F_{dc} normalisée par le rayon R de la sphère, en fonction de la distance D entre les surfaces. Le rayon de la sphère est $R = 3,05 \pm 0,05$ mm. Deux cycles d'aller-retours successifs sont représentés. Carrés : 1er cycle. Ronds : 2e cycle. On n'observe pas d'enfoncement plastique de la position du contact statique.

La figure II.11 représente $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de la distance D , pour une fréquence d'excitation de 19 Hz et plusieurs amplitudes d'excitation (de 0,9 à 3,2 nm).

- La c.l.h. est linéaire en taux de cisaillement, puisque les points expérimentaux pour des amplitudes d'excitation différentes se superposent.
- La pente de l'asymptote à grande distance permet de mesurer la viscosité η du mélange eau-glycérol. Le rayon de la sphère étant $R = 3,05 \pm 0,05$ mm, on obtient $\eta = 39 \pm 2$ mPa · s.
- L'extrapolation linéaire de cette asymptote donne la position du plan hydrodynamique : il se situe à une distance $B = 20 \pm 10$ nm sous la position du contact statique. L'incertitude indiquée provient essentiellement de la légère dispersion des points expérimentaux.
- L'amortissement visqueux atteint un plateau pour $D \leq 120$ nm. Soulignons que ce plateau ne provient pas d'une dépendance de B en taux de cisaillement, puisque la courbe expérimentale ne change pas lorsqu'on modifie l'amplitude de l'excitation et donc le taux de cisaillement.

Ces résultats sont très reproductibles : nous les avons répétés dans trois séries d'expériences.

La profondeur $B = 20 \pm 10$ nm du plan hydrodynamique déterminée expérimentalement est très inférieure à la profondeur attendue $B_{num} = 170 \pm 30$ nm. Elle est même légèrement inférieure la valeur attendue dans le cas imbibé (à savoir $B_{num} = 55 \pm 10$ nm),

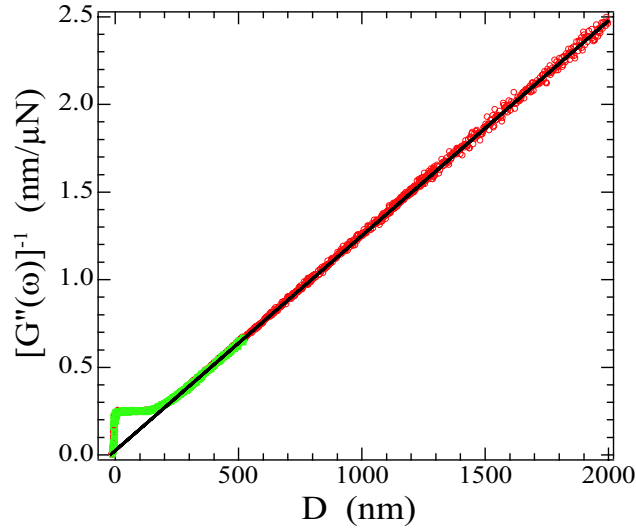


FIG. II.11 : Évolution de $[G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de D pour un mélange eau-glycérol confiné entre une sphère en Pyrex nu et une surface microstructurée silanisée à l'OTS (cas superhydrophobe). Deux cycles d'aller-retours successifs sont représentés. Carrés : 1er cycle. Ronds : 2e cycle. La fréquence d'excitation est 19 Hz. La droite en trait plein représente l'extrapolation linéaire de l'asymptote du signal expérimental. Elle coupe l'axe des abscisses à une distance $D = -20$ nm de l'origine des distances.

ce qui paraît assez surprenant à première vue. Nous reviendrons sur ce résultat dans les chapitres suivants.

2.3 Bilan

Les longueurs de glissement effectives obtenues dans les expériences de nanorhéologie sur des surfaces structurées, ainsi que les prédictions issues de calculs numériques par éléments finis, sont récapitulées dans le tableau II.2. Le pas du réseau de trous est $L = 1,4 \mu\text{m}$. La fraction de surface occupée par les trous est $\zeta = 68 \pm 6\%$. Le rayon des trous est $a = 0.65 \pm 0.03 \mu\text{m}$.

	B_{num}	B expérimental
Cas imbibé	55 ± 10 nm	105 ± 10 nm
Cas superhydrophobe	170 ± 30 nm	20 ± 10 nm

TAB. II.2 : Bilan des expériences de nanorhéologies sur les surfaces microstructurées : position du plan hydrodynamique par rapport au sommet de la texture de la surface.

Dans le cas imbibé, la profondeur B expérimentale du plan hydrodynamique par rapport au sommet de la rugosité de la surface est supérieure à la valeur prédite par le calcul numérique pour une texture modèle de surface. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une aspérité locale dans la zone de contact sphère-plan.

Dans le cas superhydrophobe, la profondeur B expérimentale du plan hydrodynamique par rapport au sommet de la rugosité de la surface est très inférieure à la valeur

prédite par le calcul numérique pour une surface plane située au sommet de la rugosité, et possédant une longueur de glissement $b_1 = 0$ au dessus de la paroi solide et une longueur de glissement $b_2 = \infty$ au dessus des trous. Le point le plus surprenant dans ce résultat est que le glissement observé est même inférieur à celui observé sur la surface hydrophile. On ne peut donc pas expliquer ce faible glissement simplement par le fait que les surfaces superhydrophobes étaient dans une configuration de Wenzel et non de Cassie lors des expériences de nanorhéologie.

Avant de proposer une explication à ce résultat très surprenant, nous allons d'abord montrer, en nous appuyant sur la partie réelle de la fonction de réponse dynamique du système, que les surfaces superhydrophobes étaient bien dans le régime de Cassie lors de nos expériences de nanorhéologie.

Chapitre III

Écoulement de drainage sur surfaces élastiques

Sommaire

1	Les surfaces superhydrophobes sont élastiques !	165
2	Hydrodynamique sur surfaces élastiques	166
2.1	Le modèle élasto-hydrodynamique	166
2.2	Résolution approchée	168
2.2.1	Loi d'échelle	168
2.2.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . .	169
2.3	Résolution numérique	170
2.3.1	Principe de la résolution	171
2.3.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . .	172
2.4	Bilan	172
3	Raideur d'un élément de surface contenant une bulle	175
3.1	Déformation d'une bulle	176
3.2	Raideur du ressort équivalent	177
4	Conclusion	180

1 Les surfaces superhydrophobes sont élastiques !

Lors des expériences de nanorhéologie réalisées sur les surfaces texturées silanisées (superhydrophobes), nous avons mesuré une partie réelle $G'(\omega)$ non nulle (voir figure III.1).

C'est la première fois que nous détectons une composante élastique dans la force exercée sur les parois lors de l'écoulement de drainage d'un liquide simple. Cette composante élastique provient clairement de la réponse élastique des poches de gaz soumises à des variations de pression dynamiques lors des expériences de nanorhéologie. Elle confirme la présence de bulles de gaz sur les surfaces texturées silanisées, même si le glissement mesuré sur ces surfaces est très faible.

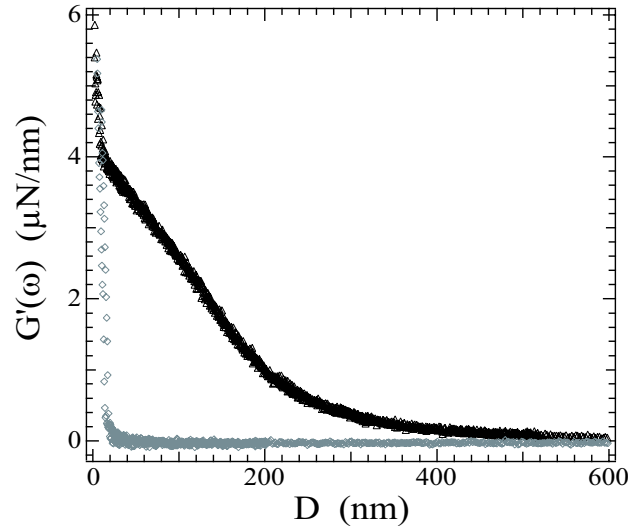


FIG. III.1 : Évolution de la partie réelle $G'(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces. En noir : expérience de nanorhéologie sur une surface silanisée (superhydrophobe). En gris : expérience de nanorhéologie sur une surface non silanisée (cas mouillant).

Dans ce chapitre, nous allons développer une théorie quantitative de la réponse élastique liée à la déformabilité des poches de gaz, pour tenter de relier cette réponse élastique à la réponse individuelle des bulles piégées.

2 Hydrodynamique sur surfaces élastiques

2.1 Le modèle élasto-hydrodynamique

Le modèle que nous avons développé est basé sur une réponse élastique locale et linéaire de la surface superhydrophobe et des poches de gaz qu'elle contient.

Nous allons étudier l'écoulement de drainage pour un liquide newtonien et incompressible de viscosité η confiné entre un plan déformable uniforme et une sphère infiniment rigide de rayon R , animée d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude d_{ac} et de pulsation ω .

Dans ce modèle, nous considérons des déformations locales et instantanées du plan : le déplacement moyen du plan $\nu(r,t)$, à une distance r de l'axe sphère plan et à l'instant t , ne dépend que de la surpression $p(r,t)$ appliquée au même point et au même instant. On suppose de plus que le déplacement $\nu(r,t)$ dépend linéairement de $p(r,t)$:

$$\nu(r,t) = \mathcal{K}^{-1}p(r,t).$$

Le coefficient \mathcal{K}^{-1} est positif parce qu'on compte $\nu > 0$ lorsque le plan s'enfonce, et il caractérise la compliance de la surface. \mathcal{K} est homogène à une raideur par unité de surface. Cela revient à modéliser l'interface composite constituée par un ensemble de bulles piégées dans des trous, avec une densité surfacique Φ ($\Phi = 1/L^2$ pour un réseau carré de pas L), comme un tapis de ressorts indépendants et identiques de raideur k , de même densité surfacique, et « vu de loin ». Alors $\mathcal{K} = \Phi k$.

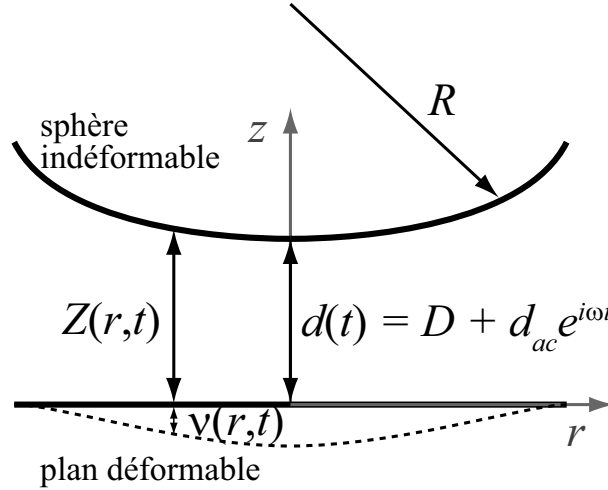


FIG. III.2

Comme ce système possède une symétrie de révolution, nous travaillons dans les coordonnées cylindriques définies dans la figure III.2. En r , la distance entre la sphère et le plan non déformé est $Z(r,t) = D + d_{ac}e^{i\omega t} + \frac{r^2}{2R}$, où D est la distance moyenne entre la sphère et le plan non déformé en $r = 0$.

Le fluide étant incompressible, le débit Q est égal à l'opposé de la variation de volume. Cette variation de volume a deux origines : le déplacement de la sphère et la déformation du plan. L'équation de conservation écrite sous forme locale donne :

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} = -2\pi r \left(\frac{dD}{dt} + \frac{\partial \nu}{\partial t} \right)$$

soit encore

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} = -2\pi r \left(\frac{dD}{dt} + \mathcal{K}^{-1} \frac{\partial p}{\partial t} \right). \quad (\text{III.1})$$

Nous nous plaçons dans l'approximation de lubrification :

- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds,
- l'épaisseur du film (dans la direction z perpendiculaire au plan) est faible devant les autres dimensions c'est à dire $D \ll R$.

Alors la composante radiale de la vitesse du fluide \vec{v} est très grande devant la composante verticale de la vitesse : $v_r \gg v_z$, et les gradients de vitesse autres que $\partial v_r / \partial z$ sont négligeables. On a de plus $\partial p / \partial z = 0$, et l'équation de Navier-Stokes se réduit à

$$\eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial r}.$$

Dans cette approximation, le débit $Q(r,t)$ est proportionnel à $-\frac{2\pi r}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial r}$, et peut s'écrire sous la forme :

$$Q(r,t) = -\frac{2\pi r}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial r} * g(Z(r,t) + \mathcal{K}^{-1}p(r,t)). \quad (\text{III.2})$$

L'expression de la fonction g dépend de la distance totale entre les parois $Z(r,t) + \nu(p) = Z(r,t) + \mathcal{K}^{-1}p(r,t)$ et de la condition limite hydrodynamique sur les parois.

En reportant l'expression de $Q(r,t)$ dans l'équation III.1, on obtient une équation différentielle pour la pression. Du fait de la dépendance en pression de la fonction $g(r,t)$, cette équation est non linéaire.

Dans la limite des faibles déformations ($\mathcal{K}^{-1}p \ll D$), on linéarise cette équation en négligeant le déplacement du plan devant la distance sphère-plan. On cherche alors une solution pour la pression sous la forme $p(r,t) = \tilde{p}_{ac}(r)e^{i\omega t}$. Le tilde indique que \tilde{p}_{ac} est *a priori* un nombre complexe¹.

- Pour une c.l.h. de non glissement sur les parois, on obtient l'équation :

$$\frac{d}{dr} \left[r Z^3 \frac{d\tilde{p}_{ac}}{dr} \right] = 12\eta r i \omega (d_{ac} + \mathcal{K}^{-1}\tilde{p}_{ac}). \quad (\text{III.3})$$

- Pour une c.l.h. de non glissement sur la sphère et de glissement partiel sur le plan caractérisée par une longueur de glissement b ($v_r(z=0) = b \frac{\partial v_r}{\partial z}$), on obtient l'équation :

$$\frac{d}{dr} \left[r \frac{Z^3(Z+4b)}{Z+b} \frac{d\tilde{p}_{ac}}{dr} \right] = 12\eta r i \omega (d_{ac} + \mathcal{K}^{-1}\tilde{p}_{ac}). \quad (\text{III.4})$$

Pour pouvoir comparer les résultats de cette modélisation aux résultats des expériences de nanorhéologie réalisées en dSFA, nous voulons calculer la fonction de réponse dynamique associée à l'écoulement, $\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}(\omega)}{d_{ac}}$, où la force dynamique F_{ac} est

$$\tilde{F}_{ac} = \int_0^\infty \tilde{p}_{ac}(r) 2\pi r dr.$$

2.2 Résolution approchée

Nous n'avons pas trouvé de solution analytique exacte pour la fonction de réponse dynamique à partir des équations III.3 et III.4, mais dans le cas non glissant on peut trouver une solution approchée à partir d'un développement perturbatif de la pression $\tilde{p}_{ac}(r)$ en ordres de \mathcal{K}^{-1} .

2.2.1 Loi d'échelle

Si $\mathcal{K}^{-1}\tilde{p}_{ac} \ll d_{ac}$, *i.e.* la déformation du plan est petite devant le déplacement de la sphère, alors on peut chercher la solution de l'équation III.3 sous la forme d'un développement en puissances de \mathcal{K}^{-1} :

$$\tilde{p}_{ac}(r) = \tilde{p}_0(r) + \tilde{p}_1(r) + \dots,$$

où $\tilde{p}_n(r)$ est d'ordre n en \mathcal{K}^{-1} .

A l'ordre 0 en \mathcal{K}^{-1} , l'équation III.3 se réécrit :

$$\frac{d}{dr} \left[r Z^3 \frac{d\tilde{p}_0}{dr} \right] = 12\eta r i \omega d_{ac}. \quad (\text{III.5})$$

¹ d_{ac} n'est pas tildé parce qu'on l'a choisi réel, autrement dit le déplacement dynamique de la sphère fixe l'origine de la phase

C'est tout simplement l'équation qu'on obtiendrait pour des surfaces infiniment rigides. La solution de cette équation est :

$$\tilde{p}_o(r) = -\frac{3\eta Ri\omega d_{ac}}{Z^2(r)}. \quad (\text{III.6})$$

On injecte alors l'expression III.6 dans l'équation III.3 écrite à l'ordre 1 en \mathcal{K}^{-1} :

$$\frac{d}{dr}\left[rZ^3\frac{d\tilde{p}_1}{dr}\right] = 12\eta ri\omega\mathcal{K}^{-1}\tilde{p}_o(r). \quad (\text{III.7})$$

La solution de cette équation est :

$$\tilde{p}_1(r) = -\frac{6(\eta Ri\omega)^2 d_{ac}}{DZ^3(r)}\mathcal{K}^{-1}. \quad (\text{III.8})$$

Le développement en puissances de \mathcal{K}^{-1} est justifié si $\frac{\eta R\omega}{D^2}\mathcal{K}^{-1} \ll 1$.

On remarque que $\tilde{p}_o(r)$ est imaginaire et $\tilde{p}_1(r)$ est réelle. A l'ordre 0 la réponse est donc purement visqueuse, ce qui est normal, et la première perturbation est purement élastique. Si on continuait le processus, on trouverait que les $\tilde{p}_n(r)$ sont alternativement imaginaires (ordres pairs) et réels (ordres impairs). L'intégration de la somme des ordres pairs de la pression donne donc la force visqueuse $\Im(\tilde{F}_{ac})$ exercée sur les parois, tandis que l'intégration de la somme des ordres impairs de la pression donne une composante élastique $\Re(\tilde{F}_{ac})$ non nulle à la force exercée sur les parois.

La partie imaginaire de la fonction de réponse est :

$$G''(\omega) = \frac{\Im(\tilde{F}_{ac})}{d_{ac}} = -\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} + \mathcal{O}[(\mathcal{K}^{-1})^2] \quad (\text{III.9})$$

En première approximation, l'amortissement visqueux n'est pas modifié par la présence d'une interface élastique faiblement déformable : c'est toujours l'amortissement visqueux donné par la force de Reynolds.

La partie réelle de la fonction de réponse est non nulle. Son expression est :

$$G'(\omega) = \frac{\Re(\tilde{F}_{ac})}{d_{ac}} = -\frac{6\pi\eta^2 R^3\omega^2\mathcal{K}^{-1}}{D^3} + \mathcal{O}[(\mathcal{K}^{-1})^3] \quad (\text{III.10})$$

En première approximation, la composante élastique est proportionnelle à \mathcal{K}^{-1} , et varie en D^{-3} .

2.2.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous allons maintenant confronter cette prédiction à la composante élastique mesurée dans le cas superhydrophobe.

Comme l'amortissement visqueux $G''(\omega)$ suit un comportement asymptotique en $D + B$, où $D + B$ est la distance entre la sphère et le plan hydrodynamique fictif sur lequel s'applique une condition limite de non glissement du point de vue de l'écoulement

à grande distance avec $B = 20 \pm 10$ nm (voir page 160), il faut remplacer D par $D + B$ dans l'expression (III.10). On compare alors la partie réelle expérimentale à l'expression :

$$G'(\omega) = -\frac{6\pi\eta^2 R^3 \omega^2 \mathcal{K}^{-1}}{(D + B)^3}. \quad (\text{III.11})$$

Pour vérifier la loi d'échelle en $(D + B)^{-3}$, nous avons tracé l'évolution de la partie réelle $G'(\omega)$ en fonction de la distance $H = D + B$ en échelle log-log sur la figure III.3. A grande distance, les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite de pente -3 , ce qui confirme la loi d'échelle.

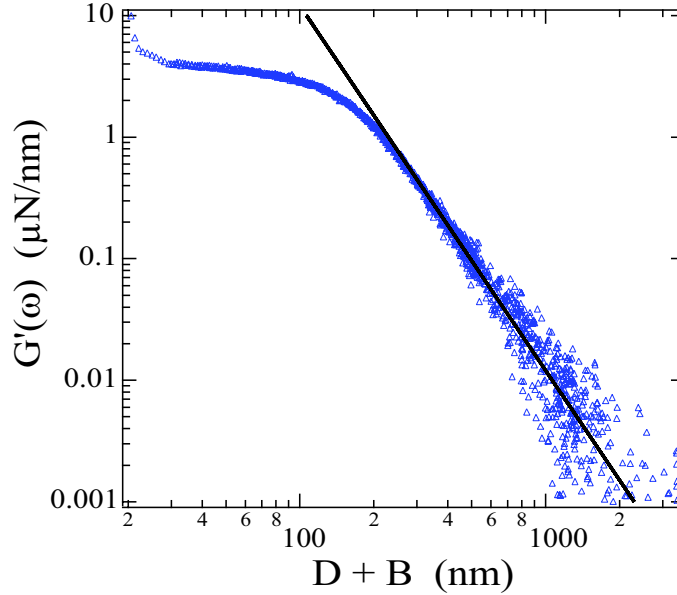


FIG. III.3 : Évolution de la partie réelle $G'(\omega)$ en fonction de la distance $H = D + B$, avec $B = 20$ nm. Les axes sont en échelle logarithmique. En trait plein : droite de pente -3 . La fréquence d'excitation est $\frac{\omega}{2\pi} = 19$ Hz. Le rayon de la sphère est $R = 3,05 \pm 0,05$ mm.

Nous avons également représenté sur la figure III.4 l'évolution $[G'(\omega)]^{-1/3}$ en fonction de la distance D . Dans cette représentation, le modèle prévoit que les points s'alignent sur une droite coupant l'axe des abscisses à une distance B de l'origine des distances. Nous obtenons à nouveau un très bon accord entre les résultats expérimentaux à grande distance et ceux du modèle d'interface déformable que nous avons développé.

Le très bon accord du comportement asymptotique de la partie réelle expérimentale avec la loi d'échelle en $(D + B)^{-3}$ valide le modèle que nous avons développé. En outre, dans chacune de ces deux représentations, l'ajustement des points expérimentaux par une droite asymptote permet de déterminer la valeur du coefficient \mathcal{K}^{-1} , connaissant le rayon de la sphère $R = 3,05 \pm 0,05$ mm et la fréquence d'excitation $\frac{\omega}{2\pi} = 19$ Hz. On obtient $\mathcal{K}^{-1} = (10,5 \pm 1,0)10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$.

2.3 Résolution numérique

Le développement en loi d'échelle ne permet pas de rendre compte de l'évolution de la fonction de réponse expérimentale pour les petites distances : lorsque la pression

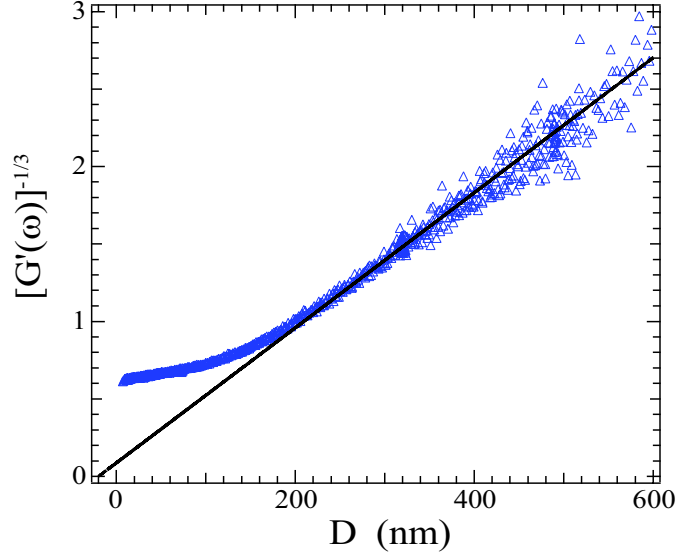


FIG. III.4 : Évolution de $[G'(\omega)]^{-1/3}$ en fonction de la distance D . La droite en trait plein est le meilleur ajustement du signal expérimental par une droite coupant l'axe des abscisses à une distance $D = -B = -20$ nm de l'origine des distances. La fréquence d'excitation est $\frac{\omega}{2\pi} = 19$ Hz. Le rayon de la sphère est $R = 3,05 \pm 0,05$ mm.

hydrodynamique (et donc la déformation du plan) devient trop importante, le développement en puissances de \mathcal{K}^{-1} n'est plus valide.

Dans le but de rendre compte de l'évolution de la fonction de réponse expérimentale sur une gamme de distances plus étendue, nous avons calculé de manière numérique la fonction de réponse dynamique associée au système décrit dans 2.1, dans le cas général d'une c.l.h. de glissement partiel sur le plan caractérisée par une longueur de glissement b . Nous restons dans la limite des faibles déformations où le déplacement du plan $\mathcal{K}^{-1}\tilde{p}_{ac}$ est négligeable devant la distance sphère-plan D (c'est le cas pour des distance $D > 30$ nm dans nos expériences), mais nous relaxons la condition supplémentaire imposée pour effectuer le développement en puissances de \mathcal{K}^{-1} : le déplacement du plan n'est plus nécessairement négligeable devant le déplacement de la sphère d_{ac} .

2.3.1 Principe de la résolution

Nous voulons calculer $\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}(\omega)}{d_{ac}}$, où $\tilde{F}_{ac} = \int_0^\infty \tilde{p}_{ac}(r)2\pi r dr$.

On part de l'équation de conservation du volume du fluide écrite sous forme intégrale :

$$\frac{2\pi r}{12\eta} \frac{Z^3(Z+4b)}{Z+b} \frac{d\tilde{p}_{ac}}{dr} = i\omega d_{ac}\pi r^2 + i\omega\mathcal{K}^{-1} \int_0^r \tilde{p}_{ac}(\varrho)2\pi\varrho d\varrho.$$

On pose $\tilde{F}_{ac}(r) = \int_0^r \tilde{p}_{ac}2\pi\varrho d\varrho$. C'est la force exercée sur la surface de rayon r . La force totale \tilde{F}_{ac} est la limite de $\tilde{F}_{ac}(r)$ lorsque $r \rightarrow \infty$. $\tilde{F}_{ac}(r=0) = 0$ On effectue de plus le changement de variable $r \rightarrow Z$, avec $Z = D + \frac{r^2}{2R}$. Alors

$$2\pi r \frac{d\tilde{p}_{ac}}{dr} = 2 \frac{Z-D}{R} \frac{d^2\tilde{F}_{ac}}{dZ^2},$$

et on obtient l'équation différentielle suivante pour $\tilde{F}_{ac}(Z)$:

$$\frac{1}{6\eta R} \frac{Z^3(Z+4b)(Z-D)}{Z+b} \frac{d^2\tilde{F}_{ac}}{dZ^2} - i\omega\mathcal{K}^{-1}\tilde{F}_{ac}(Z) - i\omega d_{ac}2\pi R(Z-D) = 0 \quad (\text{III.12})$$

C'est l'équation que nous avons résolue numériquement pour obtenir la force totale \tilde{F}_{ac} dans la limite où $r \rightarrow \infty$ (en pratique pour $r = 10^5 D$). La résolution est faite avec le logiciel Mathematica. La fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$ s'obtient simplement en divisant le résultat par d_{ac} . Nous avons estimé l'erreur numérique en comparant les résultats du calcul numérique dans le cas où $\mathcal{K}^{-1} = 0$, c'est à dire pour des surfaces infiniment rigides, avec la solution exacte donnée par l'expression analytique de Vinogradova [131] pour les mêmes paramètres. L'erreur relative reste inférieure à 0,04% pour $D < 5 \mu\text{m}$.

2.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats du modèle d'écoulement sur une interface déformable sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas superhydrophobe sur les figures III.6 et III.5. Les paramètres expérimentaux sont $f = 19 \text{ Hz}$, $R = 3,05 \pm 0,05 \text{ mm}$, et d'après le comportement asymptotique de la fonction de réponse du système on a de plus $\eta = 39 \pm 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $B = 20 \text{ nm}$, $\mathcal{K}^{-1} = (10,5 \pm 1,0)10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. Les paramètres du calcul numérique sont $\omega = 2\pi f = 2\pi \cdot 19 \text{ rad/s}$, $R = 3,05 \text{ mm}$, $\eta = 39 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $b = 20 \text{ nm}$ et $\mathcal{K}^{-1} = 10,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. La résolution est faite pour des distances comprises entre 10 et 5000 nm.

La figure III.5 représente $[G'(\omega)]^{-1/3}$ en fonction de la distance D . On obtient un excellent accord entre les points expérimentaux et le résultat du calcul numérique (en trait plein) sur toute la plage de distances explorée.

La figure III.6 représente l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux $[G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de la distance D . On obtient à nouveau un excellent accord entre les points expérimentaux et le résultat du calcul numérique (trait plein) sur toute la plage de distances explorée. En particulier, le modèle d'écoulement sur une interface déformable que nous avons développé permet bien d'expliquer la présence d'un plateau aux petites distances. Ce plateau provient de la réponse élastique locale et linéaire de la surface superhydrophobe : celle-ci « encaisse » l'essentiel du déplacement de la sphère, et le drainage du liquide devient négligeable. Notons qu'une mauvaise prise en compte les propriétés élastiques des surfaces dans les expériences de nanorhéologie peut conduire à faussement interpréter l'évolution de l'amortissement visqueux en fonction de la distance en terme de glissement apparent divergeant lorsque la distance D diminue (voir annexe B).

Remarquons que pour des distances $D > 300 \text{ nm}$, la fonction de réponse dynamique suit le comportement prévu par les relations (III.9) et (III.10), en remplaçant D par $D + B$, avec $B = 20 \text{ nm}$.

2.4 Bilan

Pour un écoulement sur une surface déformable avec une condition de glissement partiel caractérisée par b , la fonction de réponse dynamique suivra le comportement

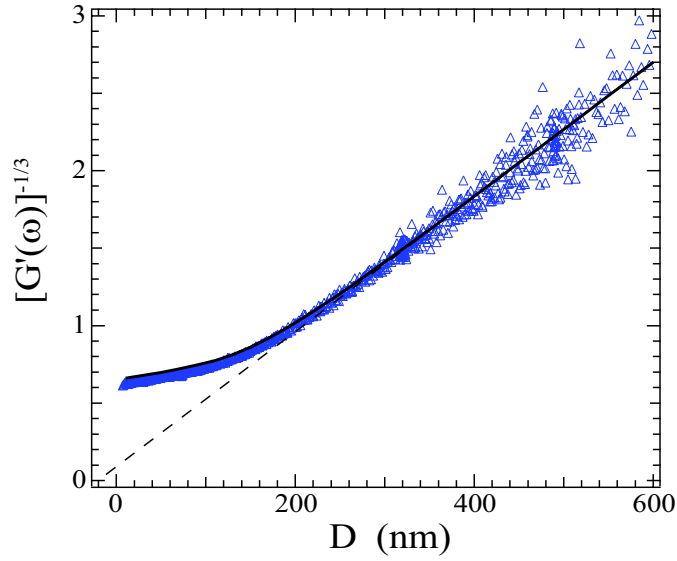


FIG. III.5 : Évolution de $[G'(\omega)]^{-1/3}$ en fonction de la distance D . Triangles : points expérimentaux pour $f = 19$ Hz, $R = 3,05 \pm 0,05$ mm et $\eta = 39 \pm 2$ mPa · s. Trait plein : résultat du calcul numérique pour $b = 20$ nm, et les paramètres $\omega = 2\pi f = 2\pi \cdot 19$ rad/s, $R = 3,05$ mm, $\eta = 39$ mPa · s, et $\mathcal{K}^{-1} = 10,5 \cdot 10^{-13}$ m³/N. Pointillés : comportement asymptotique en $(D + B)^{-3}$ III.11, avec $B = 20$ nm et les mêmes paramètres.

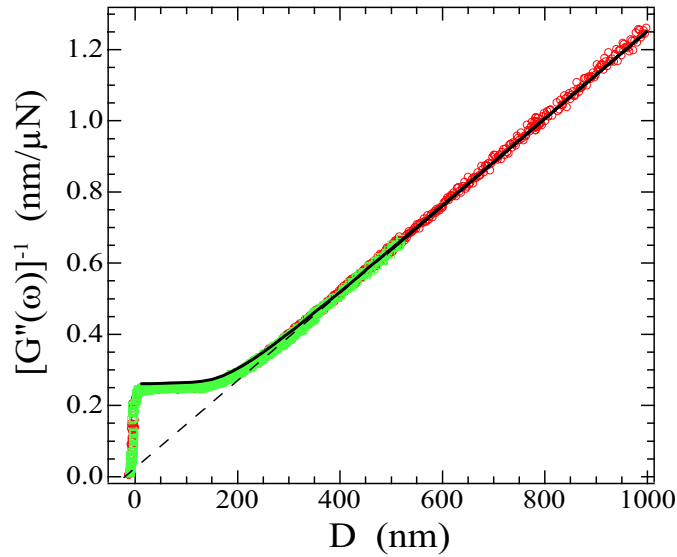


FIG. III.6 : Évolution de $[G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de la distance D . Cercles et carrés : points expérimentaux pour $f = 19$ Hz, $R = 3,05 \pm 0,05$ mm et $\eta = 39 \pm 2$ mPa · s, pour deux cycles d'aller-retours successifs. Trait plein : résultat du calcul numérique pour $b = 20$ nm, et les paramètres $\omega = 2\pi f = 2\pi \cdot 19$ rad/s, $R = 3,05$ mm, $\eta = 39$ mPa · s, et $\mathcal{K}^{-1} = 10,5 \cdot 10^{-13}$ m³/N. Pointillés : comportement asymptotique en $(D + B)^{-1}$, avec $B = 20$ nm et les mêmes paramètres.

asymptotique prévu par les lois d'échelle (III.9) et (III.10), en remplaçant D par $D + B$, pour des distances D obéissant simultanément aux deux conditions suivantes :

- $D \gg b$, pour que l'amortissement visqueux $G''(\omega)$ suive son comportement asymptotique en $(D + b)^{-1}$,
- et $D \gg D_c = \sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}$, pour que le développement en puissances de \mathcal{K}^{-1} soit justifié. D_c est la distance pour laquelle la déformation du plan devient de l'ordre de grandeur du déplacement de la sphère (D_c est typiquement égal à 120 nm dans nos expériences.).

Aux petites distances, la valeur et la largeur du plateau dans l'amortissement visqueux dépend *a priori* de la compliance \mathcal{K}^{-1} , mais aussi de la pulsation d'excitation ω , de la viscosité η du liquide et du rayon R de la sphère. On peut estimer de façon simple la manière dont les caractéristiques de ce plateau évoluent en fonction de ces paramètres :

- La largeur du plateau varie comme la distance critique $D_c \sim \sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}$.
- Pour les distances inférieures à D_c , c'est l'élasticité de la surface qui domine : les déformations du plan permettent de compenser la variation de volume accessible au fluide due au déplacement de la sphère. La dissipation visqueuse sature, à une valeur de l'ordre de la dissipation visqueuse à la distance D_c , soit :

$$G''(\omega)|_{\text{plateau}} \sim \frac{\eta R^2 \omega}{D_c} = \sqrt{\frac{\eta R^3 \omega}{\mathcal{K}^{-1}}}. \quad (\text{III.13})$$

Pour vérifier la dépendance de la distance critique et du plateau dans l'amortissement visqueux par rapport à la compliance \mathcal{K}^{-1} , nous avons calculé l'amortissement visqueux pour différentes valeurs de \mathcal{K}^{-1} ($\mathcal{K}^{-1} = 4 \cdot 10^{-13}$, $8 \cdot 10^{-13}$ et $10 \cdot 10^{-13}$ m³/N), tous les autres paramètres étant gardés constants avec en particulier $b = 0$. Les résultats obtenus se superposent parfaitement sur une courbe maîtresse dans la représentation de $[G''(\omega)]^{-1}/\sqrt{\mathcal{K}^{-1}}$ en fonction de $D/\sqrt{\mathcal{K}^{-1}}$ (voir figure III.7, à gauche), ce qui confirme la dépendance prévue en \mathcal{K}^{-1} .

Nous avons également vérifié la dépendance de la distance critique et du plateau dans l'amortissement visqueux par rapport à la pulsation ω en calculant l'amortissement visqueux pour différentes valeurs de $\omega = 2\pi f$ ($f = 2, 20, 70$ et 100 Hz), tous les autres paramètres étant gardés constants avec en particulier $b = 0$. A nouveau, les résultats obtenus se superposent parfaitement sur une courbe maîtresse dans la représentation de $\sqrt{\omega}[G''(\omega)]^{-1}$ en fonction de $D/\sqrt{\omega}$ (voir figure III.7, à droite), ce qui confirme la dépendance prévue en ω .

D'une façon générale, nous prévoyons donc que l'amortissement visqueux de ce modèle élasto-hydrodynamique, en cas de glissement nul, est donné par la courbe maîtresse

$$G''(\omega) = \sqrt{\frac{\eta R^3 \omega}{\mathcal{K}^{-1}}} \mathcal{F} \left(\frac{D}{\sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}} \right) \quad (\text{III.14})$$

avec $\mathcal{F}(x) \rightarrow 1/x$ lorsque $x \rightarrow \infty$ et $\mathcal{F}(x) \rightarrow \text{constante}$ lorsque $x \rightarrow 0$.

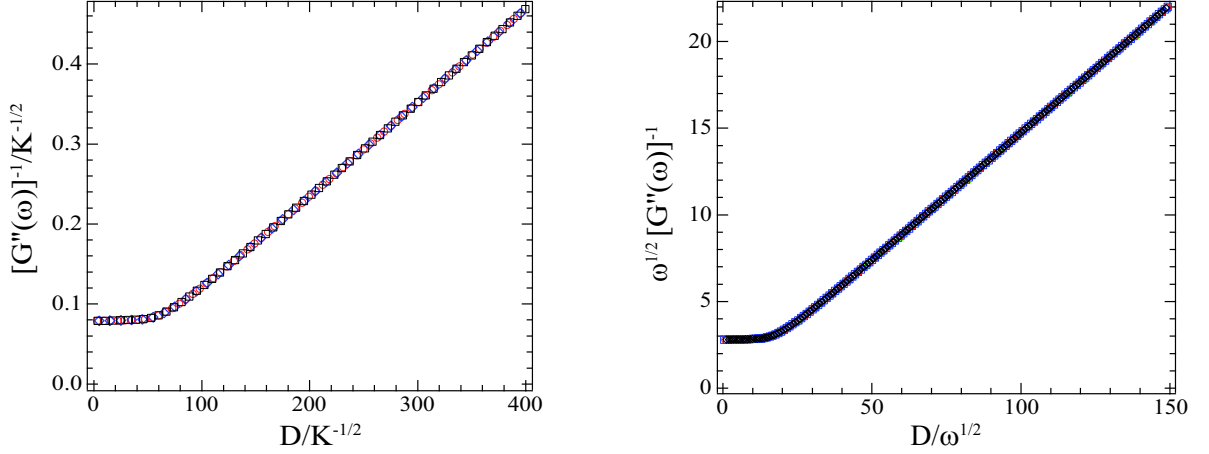


FIG. III.7 : Courbes maîtresses obtenues numériquement pour l'amortissement visqueux. A gauche : vérification de la dépendance en \mathcal{K}^{-1} , $[G''(\omega)]^{-1}/\sqrt{\mathcal{K}^{-1}}$ est tracé en fonction de $D/\sqrt{\mathcal{K}^{-1}}$. Ronds : $\mathcal{K}^{-1} = 10 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. Carrés : $\mathcal{K}^{-1} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. Diamants : $\mathcal{K}^{-1} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. Les autres paramètres du calcul numérique sont $b = 0$, $R = 3 \text{ mm}$, $\eta = 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ et $\omega = 2\pi \cdot 20 \text{ rad/s}$. A droite : vérification de la dépendance en $\omega = 2\pi f$, $\sqrt{\omega}[G''(\omega)]^{-1}$ est tracé en fonction de $D/\sqrt{\omega}$. Triangles : $f = 2 \text{ Hz}$. Ronds : $f = 20 \text{ Hz}$. Carrés : $f = 70 \text{ Hz}$. Diamants : $f = 100 \text{ Hz}$. Les autres paramètres du calcul numérique sont $b = 0$, $R = 3 \text{ mm}$, $\eta = 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ et $\mathcal{K}^{-1} = 10 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$

Si on ne prend pas correctement en compte les propriétés élastiques des surfaces, cette courbe maîtresse conduit à faussement annoncer une longueur de glissement b_{app} divergeant en dessous de la distance critique D_c (voir annexe B). En particulier, les longueurs de glissement divergeant en dessous d'une distance critique reportées par l'équipe de S. Granick dans [139, 141, 140, 51] pourraient résulter *ou résultent probablement ?* d'une mauvaise prise en compte d'effets élasto-hydrodynamiques dus à la présence de nanobulles sur les surfaces et/ou à la colle servant à fixer les surfaces sur les portes-échantillons dans les expériences réalisées par cette équipe².

3 Raideur d'un élément de surface contenant une bulle

Nous avons mesuré une compliance $\mathcal{K}^{-1} = (10,5 \pm 1) \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$ dans les expériences de nanorhéologie réalisées sur une surface texturée superhydrophobe. Pour un tapis de ressorts indépendants et identiques de densité surfacique $\Phi = 1/L^2$, avec $L = 1,4 \mu\text{m}$, cette valeur correspond à une raideur de ressort $k = L^2\mathcal{K} = 1,9 \pm 0,2 \text{ N/m}$.

Nous allons maintenant étudier la compliance d'une poche de gaz piégée dans un trou de rayon a et de profondeur h puis calculer la raideur équivalente k de l'élément de surface d'aire L^2 comprenant une bulle afin de comparer cette valeur à la valeur

²ce type d'artefact et l'apparition d'une raideur non nulle ont déjà été suggérés par Lauga *et al.* dans [71], où ils étudient l'effet de la présence de nanobulles sur la fonction de réponse dynamique dans les expériences de nanorhéologie. Cependant, suite à une mauvaise prise en compte de la variation radiale de la pression et de l'effet de la compliance des bulles sur le débit, les résultats annoncés diffèrent des nôtres. Ils prédisent par exemple un comportement asymptotique de la raideur G' en $1/D^2$, alors que nous trouvons à la fois théoriquement et expérimentalement un comportement asymptotique en $1/D^3$.

expérimentale. Dans le modèle que nous allons développer, on considère que la pression du liquide en écoulement est homogène à l'échelle de la surface élémentaire.

3.1 Déformation d'une bulle

Le rayon de l'anfractuosité étant très inférieur à la longueur capillaire, l'interface liquide-gaz est une calotte sphérique.

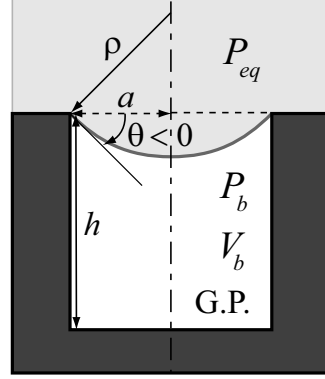


FIG. III.8 : Poche de gaz à l'équilibre dans un trou cylindrique de rayon a et de profondeur h . Le ménisque forme un angle θ avec le sommet de la texture. Sur le schéma, $\theta < 0$.

A l'équilibre, le ménisque forme un angle θ avec le sommet de la texture, comme représenté sur la figure III.8. L'angle θ est compte positif si $P_b > P_{eq}$, négatif dans le cas contraire. Il est tel que $\sin \theta = a/\rho$, où ρ est le rayon de courbure du ménisque. La valeur de l'angle θ est donnée la loi de Laplace :

$$P_{eq} = P_b - \frac{2\gamma \sin \theta}{a}. \quad (\text{III.15})$$

où P_{eq} est la pression à l'équilibre du liquide, P_b la pression à l'équilibre à l'intérieur de la bulle, et γ est la tension de surface liquide-gaz. Comme $P_b \geq 0$, avec $P_{eq} = 1 \text{ atm}$, $\theta \geq -30^\circ$.

Le volume de la bulle, V_b , est la somme du volume du trou $\pi a^2 h$ et du volume de la calotte sphérique³ $V_{calotte}(\theta)$, avec

$$V_{calotte}(\theta) = \frac{\pi a^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{3 \sin^3 \theta}. \quad (\text{III.16})$$

On a donc :

$$V_b(\theta) = \pi a^2 h + \frac{\pi a^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{3 \sin^3 \theta}. \quad (\text{III.17})$$

On cherche une **relation entre la variation du volume de la bulle et la variation de la pression du liquide** au dessus de la bulle. La variation de la pression du liquide dP_{eq} est la surpression p .

En différenciant la relation III.15, on obtient :

$$p = dP_{eq} = dP_b - \frac{2\gamma \cos \theta}{a} d\theta. \quad (\text{III.18})$$

³on remarque que $V_{calotte}(\theta) < 0$ si $\theta < 0$

L'expression de $d\theta$ en fonction la variation du volume de la bulle $dV_b = dV_{calotte}$ est trouvée en différenciant la relation III.16.

$$d\theta = \frac{(1 + \cos \theta)^2}{\pi a^3} dV_b. \quad (\text{III.19})$$

Il reste à étudier la variation de pression à l'intérieur de la bulle dP_b . On suppose que le gaz à l'intérieur de la bulle se comporte comme un gaz parfait. Alors $P_b V_b = nk_B T$. La transformation est isotherme⁴. On néglige les effets diffusifs⁵. On obtient alors la relation suivante entre dP_b et dV_b :

$$dP_b = -\frac{P_b}{V_b} dV_b = -\frac{P_{eq} + \frac{2\gamma \sin \theta}{a}}{V_b} dV_b. \quad (\text{III.20})$$

En injectant les expressions III.19 et III.20 dans l'équation III.18, on obtient la relation suivante entre la variation de pression dans le liquide p , et la variation de volume de la bulle dV_b :

$$p = -\left[\frac{P_{eq} + \frac{2\gamma \sin \theta}{a}}{V_b(\theta)} + \frac{2\gamma}{\pi a^4} \cos \theta (1 + \cos \theta)^2 \right] dV_b. \quad (\text{III.21})$$

3.2 Raideur du ressort équivalent

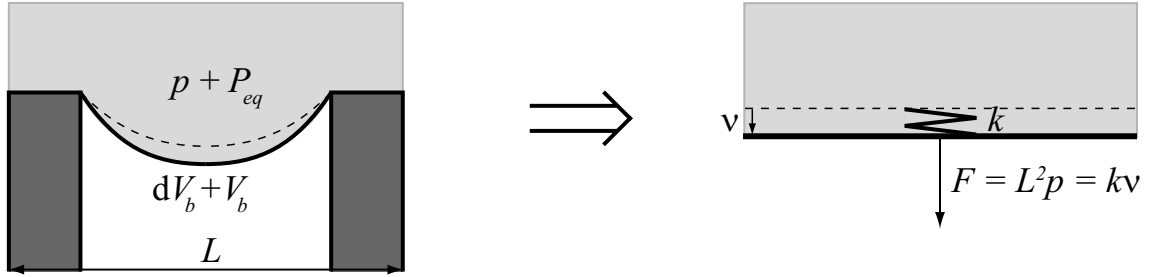


FIG. III.9 : Modélisation d'une surface élémentaire d'aire L^2 contenant une bulle par un ressort de raideur k .

La surface élémentaire d'aire L^2 comprenant une bulle est modélisée par un ressort de raideur k . La raideur k est le rapport entre la force exercée sur l'élément de surface, $F = pL^2$, et son déplacement moyen, ν , tel que défini au paragraphe 2.1. $\nu = -\frac{dV_b}{L^2}$.

⁴Dans les expériences de nanorhéologie, la pression varie à une fréquence $f < 100$ Hz. Lors d'un cycle, la chaleur a le temps de diffuser sur une distance $d = \sqrt{\lambda/f}$, où λ est le coefficient de diffusivité thermique. λ étant de l'ordre de 10^{-7} m²/s pour l'eau et 10^{-5} m²/s pour l'air, $d > 10$ μ m dans l'eau et $d > 100$ μ m dans l'air.

⁵En fait, on est pratiquement à l'équilibre diffusif (le coefficient de diffusion de l'air dans l'eau est de l'ordre de 10^{-9} m²/s, celui de l'eau dans l'air de l'ordre de 10^{-6} m²/s). En toute rigueur, $P_b = p_i^* + P_g$, où p_i^* est la pression de vapeur saturante du liquide, et $P_g = n_g k_B T / V_b$ est la pression partielle du gaz dans la bulle. p_i^* (de l'ordre de quelques kPa) reste constant au cours de la transformation. dn_g est pilotée par la variation de concentration en gaz dissous dans le volume de liquide situé au dessus d'une surface élémentaire L^2 , donnée par la loi de Henry $dc = c_{eq} \frac{dP_b}{P_b}$, avec $c_{eq} \sim 5 \cdot 10^{17}$ atomes/m³. On obtient alors $dP_b = -\frac{P_{eq} - p_i^* + \frac{2\gamma \sin \theta}{a}}{V_b} \frac{1}{1 + \frac{c_{eq} z L^2}{n_g}} dV_b$. Nous avons vérifié que la correction reste toujours négligeable.

Le signe négatif vient du fait que le déplacement ν est compté positif lorsque le plan s'enfonce, comme sur la figure III.9. On a donc :

$$k = -L^4 \frac{p}{dV_b} = L^4 \frac{P_{eq} + \frac{2\gamma \sin \theta}{a}}{V_b(\theta)} + L^4 \frac{2\gamma}{\pi a^4} \cos \theta (1 + \cos \theta)^2 \quad (\text{III.22})$$

Il y a deux contributions à la raideur :

- une contribution venant de la raideur du ménisque, proportionnelle à la tension de surface γ et variant comme a^{-4} :

$$k_{menisque} = L^4 \frac{2\gamma}{\pi a^4} \cos \theta (1 + \cos \theta)^2,$$

- une contribution venant de la compressibilité du gaz présent dans la bulle :

$$k_{GP} = L^4 \frac{P_{eq} + \frac{2\gamma \sin \theta}{a}}{\pi a^2 h + V_{calotte}(\theta)}.$$

La contribution principale à la raideur vient de la raideur du ménisque, comme le montre la figure III.10. Sur cette figure, on a représenté l'évolution de k , $k_{menisque}$ et k_{GP} en fonction de l'angle à l'équilibre θ , pour $L = 1,4 \mu\text{m}$, $a = 0,65 \mu\text{m}$, $h = 3,5 \mu\text{m}$, une pression à l'équilibre du liquide $P_{eq} = 1 \text{ atm}$, et une tension de surface de $\gamma = 63 \text{ mN/m}$ (la tension de surface des solutions aqueuses de glycérol utilisées dans les expériences de nanorhéologie est $\gamma = 63 \pm 3 \text{ mN/m}$). Rappelons que les angles $\theta < -30^\circ$ ne sont pas physiques, parce qu'ils correspondent à des pressions $P_b < 0$, le liquide étant à la pression atmosphérique.

Une incertitude sur la raideur k provient de l'incertitude sur le rayon des trous ($a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$) et sur la tension de surface des solutions aqueuses de glycérol utilisées dans les expériences de nanorhéologie ($\gamma = 63 \pm 3 \text{ mN/m}$). Cette incertitude est représentée sur la figure III.11.

La raideur $k_{exp} = 1,9 \pm 0,2 \text{ N/m}$ mesurée sur les surfaces superhydrophobes n'est pas compatible avec la raideur prévue par le modèle de déformation d'une bulle pour un angle d'équilibre $\theta = 0^\circ$, c'est à dire une interface plane. Par contre, elle correspond à la raideur prédite par le modèle pour des bulles bombées, avec un angle θ compris entre 32° et 57° .

On peut de plus évaluer la densité maximale de bulles piégées sur la surface texturée hydrophile. L'enveloppe de la partie réelle $G'(\omega)$ mesurée sur la surface hydrophile, représentée sur la figure III.1, permet d'estimer une borne supérieure pour la compliance de la surface : la compliance de la surface est inférieure à $\mathcal{K}_{max}^{-1} = 0,25 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{N}$. S'il n'y a qu'une bulle tous les n trous (ce qui correspond à une densité de bulles égales à $1/n$), l'aire de la surface élémentaire comprenant une bulle est nL^2 , et non plus L^2 . Cette surface élémentaire est modélisée par un ressort de raideur $k_n = n^2 k$, où $k = k_1$ est la raideur associée au cas où tous les trous sont occupés par des bulles. La compliance \mathcal{K}_n^{-1} associée à une densité de bulles de $1/n$ est alors

$$\mathcal{K}_n^{-1} = \frac{nL^2}{k_n} = \frac{L^2}{nk}.$$

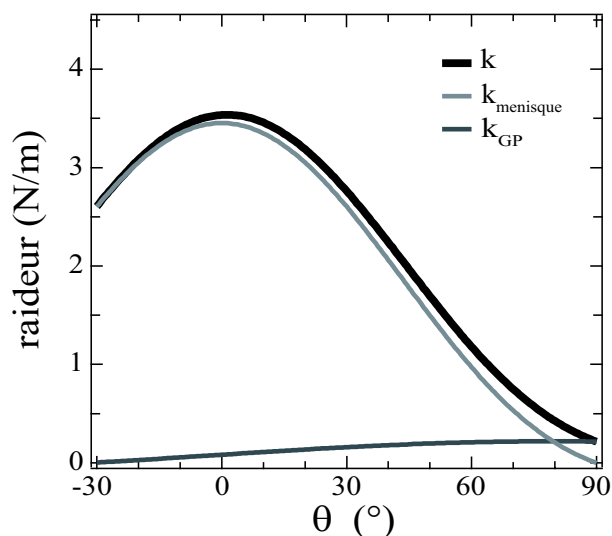


FIG. III.10 : En noir : évolution de la raideur k du ressort modélisant une surface élémentaire d'aire L^2 comprenant une bulle piégée dans un trou cylindrique de rayon $a = 0,65 \mu\text{m}$ et de profondeur $h = 3,5 \mu\text{m}$ en fonction de l'angle θ à l'équilibre, pour $P_{eq} = 1 \text{ atm}$, et $\gamma = 63 \text{ mN/m}$. La contribution de la raideur du ménisque $k_{menisque}$ est représentée en gris clair, et la contribution de la compressibilité du gaz k_{GP} en gris foncé.

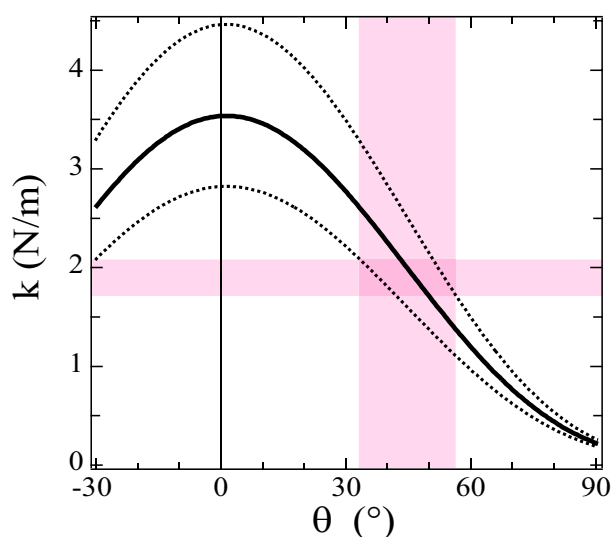


FIG. III.11 : En trait plein : évolution de la raideur k du ressort modélisant une surface élémentaire d'aire L^2 comprenant une bulle piégée dans un trou cylindrique de rayon $a = 0,65 \mu\text{m}$ et de profondeur $h = 3,5 \mu\text{m}$ en fonction de l'angle θ à l'équilibre, pour $P_{eq} = 1 \text{ atm}$, et $\gamma = 63 \text{ mN/m}$. En pointillés : barre d'erreur prenant en compte l'incertitude sur le rayon des trous ($a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$) et l'incertitude sur la tension de surface du liquide ($\gamma = 63 \pm 3 \text{ mN/m}$). Les bandes colorées repèrent les résultats expérimentaux obtenus sur les surfaces superhydrophobes.

Si on considère la raideur maximale $k_{max} = 4,5 \text{ N/m}$ (voir figure III.11), la densité maximale de bulles sur la surface hydrophile est inférieure à $k_{max}\mathcal{K}_{max}^{-1}/L^2 = 6\%$. En conclusion, la surface texturée hydrophile est bien dans l'état imbibé.

4 Conclusion

La présence de poches de gaz confère des propriétés élastiques aux surfaces superhydrophobes dans le régime de Cassie.

Nous avons ainsi pu vérifier que les surfaces texturées hydrophiles sont bien dans l'état imbibé et les surfaces superhydrophobes sont bien dans le régime de Cassie lors de nos expériences de nanorhéologie.

Les expériences de nanorhéologie permettent non seulement de mesurer quantitativement la condition limite hydrodynamique, mais aussi de mesurer quantitativement et à distance les propriétés élastiques des surfaces.

Cette capacité quantitative nous a permis de déterminer la forme des ménisques des poches de gaz sur les surfaces superhydrophobes.

Cela ouvre des perspectives pour l'étude à distance des propriétés mécaniques de surfaces (films de polymères...).

La non prise en compte des déformations élastiques de surface dans l'analyse des expériences de nanorhéologie peut conduire à des interprétations fortement erronées en matière de condition aux limites, avec annonce d'un glissement non linéaire au delà d'un seuil critique.

Nous suggérons que les effets non linéaires reportés dans [139, 141, 140, 51] sont probablement dus à une mauvaise prise en compte des effets élasto-hydrodynamiques dans les machines à lame de mica (voir annexe B).

Chapitre IV

Glissement effectif sur des bulles bombées

Sommaire

1	Glissement effectif sur des bulles bombées	181
2	Conclusion	183

1 Glissement effectif sur des bulles bombées

La partie réelle de la fonction de réponse dynamique mesurée lors des expériences de nanorhéologie réalisées sur les surfaces superhydrophobes indique que les bulles piégées sont bombées, et forment un angle θ compris entre 32° et 57° avec le sommet des parois des trous. Se pose alors la question de savoir quel est le glissement effectif sur des surfaces superhydrophobes présentant des bulles bombées et comment ce glissement évolue avec la courbure de la bulle, caractérisée par l'angle θ .

Nous avons déterminé la position du plan hydrodynamique fictif par rapport au sommet de la texture d'une surface superhydrophobe, en fonction de l'angle θ que forme le ménisque avec le sommet des parois, au moyen de calculs numériques d'éléments finis avec le logiciel Femlab3.1. La surface superhydrophobe modèle est constituée d'un réseau carré de bulles *indéformables*, de pas $L = 1,4 \mu\text{m}$. Les bulles sont piégées dans des trous de rayon $a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$, et leur ménisque forme un angle θ par rapport au sommet des parois des trous. Les détails techniques sont décrits dans l'annexe A.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1 et schématisés sur la figure IV.2. La longueur B repère la position du plan hydrodynamique par rapport au sommet des parois des trous ; elle est comptée positivement lorsque le plan hydrodynamique se situe en dessous du sommet des parois, négativement lorsqu'il se situe au dessus du sommet des parois. Les angles $\theta < -30^\circ$ ne sont pas physiques : ils correspondraient à des pressions négatives à l'intérieur de la bulle. Les barres d'erreur indiquées sont issues de l'incertitude sur le rayon des trous. La ligne en pointillés sur les figures IV.1 et IV.2 repère la position B_{imbibe} du plan hydrodynamique dans la configuration imbibée, pour

comparaison.

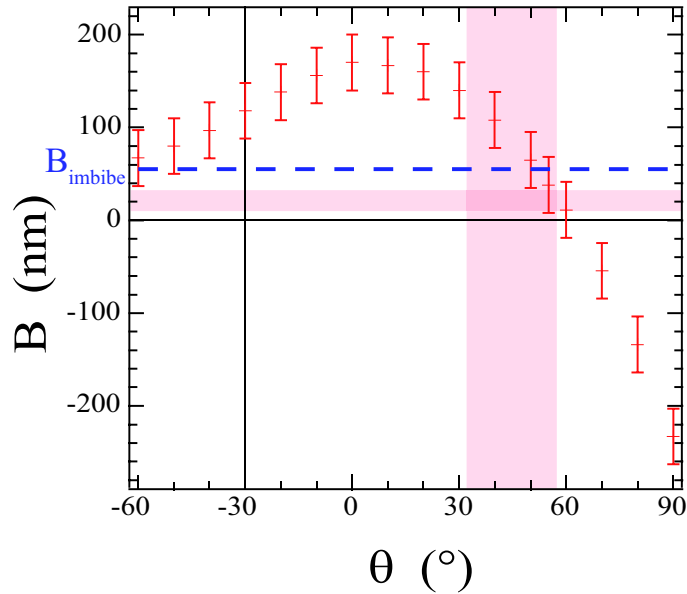


FIG. IV.1 : Profondeur B du plan hydrodynamique par rapport au sommet des parois, obtenue par éléments finis, en fonction de l'angle θ que forment les bulles par rapport au sommet des parois, pour une surface constituée d'un réseau carré de pas $L = 1,4 \mu\text{m}$ de bulles indéformables piégées dans des trous de rayon $a = 0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$. Les angles $\theta < -30^\circ$ ne sont pas physiques. La ligne en pointillés repère la position B_{imbibe} du plan hydrodynamique dans la configuration imbibée. Les bandes colorées repèrent les résultats obtenus lors des expériences de nanorhéologie réalisées sur les surfaces super-hydrophobes.

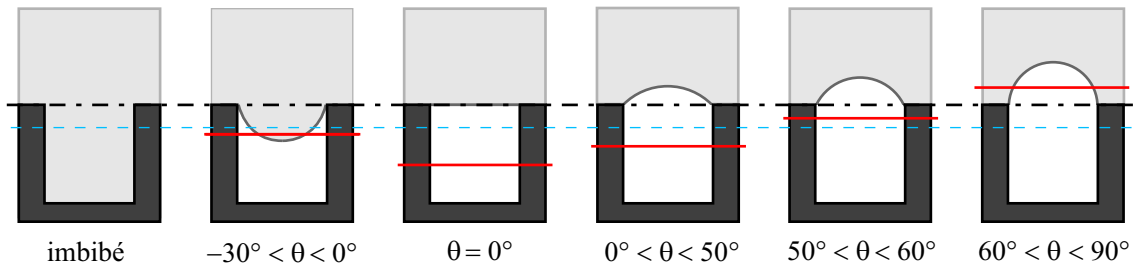


FIG. IV.2 : Représentation schématique des résultats obtenus par éléments finis pour différentes plages d'angles θ formés par les bulles sur les surfaces. En trait plein rouge : position du plan hydrodynamique en présence de bulles bombées. En pointillé bleu : position du plan hydrodynamique dans le cas imbibé. En trait mixte noir : position du sommet des parois, plan par rapport auquel la valeur numérique de B est définie dans la figure IV.1. On remarque que pour $50^\circ < \theta < 60^\circ$ le liquide glisse moins en présence de bulles que dans le cas imbibé, et que pour $\theta > 60^\circ$, les bulles contribuent effectivement à « immobiliser » une couche de liquide au dessus de la surface.

- Pour $\theta = 0$, l'interface est lisse, et B est maximal. On retrouve les résultats annoncés page 160.

- Pour $\theta < 0$, B diminue lorsque le ménisque s'incurve vers le bas, et va tendre vers B_{imbibe} . On retrouve qualitativement les résultats obtenus par dynamique moléculaire par Cottin-Bizonne *et al.* [25].
- Pour $\theta > 0$, B diminue lorsque le ménisque s'incurve vers le haut, jusqu'à devenir inférieur à B_{imbibe} , et même négatif pour des ménisques suffisamment bombés. Le plan hydrodynamique est alors situé au dessus du sommet des parois, mais en dessous du sommet des bulles.

Pour le glissement sur des surfaces présentant des bulles bombées, il y a compétition entre la réduction de friction interfaciale due à la présence d'une interface liquide-gaz dans le système, et l'augmentation de friction due à la rugosité introduite par la présence de bulles. Pour des bulles très bombées, c'est la rugosité qui l'emporte.

Les résultats expérimentaux obtenus lors des expériences de nanorhéologie réalisées sur les surfaces superhydrophobes pour B et pour θ sont représentés par les bandes colorées sur la figure IV.1. Ils recourent les résultats des calculs numériques. La courbure des bulles permet donc d'expliquer les faibles valeurs de B obtenues dans ces expériences.

2 Conclusion

Contrairement à une idée communément admise, les surfaces superhydrophobes ne permettent pas toujours de réduire la friction interfaciale.

La forme des ménisques est très importante : seules des bulles très plates favorisent effectivement le glissement interfacial. Si les ménisques sont creusés vers l'intérieur de la texture, on gagne très peu par rapport au cas imbibé, et autant ne pas texturer la surface et travailler avec une surface lisse située au niveau du plan hydrodynamique dans le cas imbibé. Si les ménisques sont trop bombés vers l'extérieur, c'est encore pire : on immobilise une couche de liquide entre les bulles.

Du point de vue des applications, pour espérer obtenir des glissements importants et reproductibles sur des surfaces superhydrophobes, il faut être capable de contrôler la forme des ménisques ou de s'affranchir de leur effet. Pour ce faire, il est intéressant de travailler avec des systèmes présentant une invariance par translation dans le sens de l'écoulement. Ainsi, des surfaces présentant une rugosité sous forme de rainures dans le sens de l'écoulement (du type de celles utilisées par Ou *et al.* [92, 93]), ou bien sous forme de piliers organisés dans le sens de l'écoulement sont en pratique plus avantageuses que des surfaces présentant une rugosité sous forme de trous.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'interaction entre les propriétés de surfaces et l'hydrodynamique interfaciale à l'aide d'expériences de nanorhéologie réalisées avec une machine à forces de surface dynamique développée au sein de notre équipe. Dans les expériences de nanorhéologie, l'hydrodynamique interfaciale est sondée à partir de la fonction de réponse dynamique associée à l'écoulement de drainage d'un liquide confiné entre une sphère et un plan. D'une part, nous avons étudié l'influence des propriétés de surface sur la condition limite hydrodynamique d'un liquide simple à l'interface liquide-solide. D'autre part nous avons montré qu'il est possible d'utiliser l'hydrodynamique interfaciale afin de sonder d'autres propriétés de surface (structure, tribologie, élasticité).

Nous avons étudié le glissement *intrinsèque* d'un liquide simple sur des surfaces lisses, et le glissement *effectif* d'un liquide simple sur des surfaces texturées sous forme de trous.

Nous avons clairement mis en évidence l'influence cruciale des propriétés de mouillage sur le glissement intrinsèque d'un liquide simple sur une surface lisse. Tandis qu'une condition limite de non glissement est systématiquement respectée dans les situations mouillantes et partiellement mouillantes, nous obtenons une condition limite de glissement partiel dans les situations non mouillantes. Dans ce dernier cas, les longueurs de glissement mesurées sont de faible amplitude, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, et sont indépendantes du taux de cisaillement sur toute la gamme de taux de cisaillement explorée. Nous avons montré en outre que les longueurs de glissement ne dépendent pas de la viscosité du liquide, ce qui indique que nos résultats expérimentaux ne se placent pas dans le cadre d'un modèle de glissement sur une couche de gaz. En revanche, nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions de l'approche théorique « moléculaire » du glissement sur des surfaces lisses et homogènes.

Il est communément admis que la présence de bulles de gaz à l'interface liquide solide réduit la friction interfaciale, et que l'utilisation de surfaces superhydrophobes dans le régime de Cassie permet d'obtenir des glissements effectifs importants de manière contrôlée. Nous avons montré que ce n'est pas nécessairement le cas. Bien au contraire la friction du liquide peut être plus importante sur une surface superhydrophobe en régime de Cassie que sur une surface imbibée de texture identique, voire même que sur une surface lisse non glissante située au sommet de la texture. En réalité, la forme des ménisques est très importante : il y a compétition entre la réduction de friction due à la présence d'une interface liquide-gaz et l'augmentation de friction due à la rugosité introduite par des ménisques bombés. Une conséquence pratique pour l'ingénierie des surfaces est que, pour obtenir des glissements importants et reproductibles sur des surfaces superhydrophobes, il faut utiliser des textures permettant un contrôle fin de la

forme des ménisques ou qui minimisent leur effet. Ainsi, nous prévoyons que des textures sous formes de piliers ou de rainures orientées dans le sens de l'écoulement sont préférables aux textures sous forme de trous.

Nous avons en outre identifié deux sources possibles d'artefacts dans la détermination de la condition limite hydrodynamique à partir des méthodes de nanorhéologie en géométrie sphère-plan, que ce soit en SFA ou en AFM à sonde colloïdale. D'une part, certaines méthodes d'analyse des données sont susceptibles d'amplifier dramatiquement des erreurs expérimentales mêmes minimales, par exemple sur la mesure de la distance sphère-plan, toujours délicate dans les expériences de nanorhéologie. D'autre part, une mauvaise prise en compte des déformations élastiques des surfaces dans l'analyse des résultats peut conduire à des interprétations fortement erronées en terme de condition limite, avec annonce d'un glissement apparent non linéaire en dessous d'un seuil critique. En particulier, nous suggérons que les effets non linéaires reportés dans la littérature pour la condition limite de liquides simples sur des surfaces lisses, obtenus à partir d'expériences de nanorhéologie réalisées à l'aide d'un dSFA à lames de mica, étaient probablement un artefact dû à une mauvaise prise en compte des effets élasto-hydrodynamiques dans ces expériences.

Nous avons montré que les expériences de nanorhéologie permettent non seulement de mesurer la condition limite hydrodynamique, mais aussi de sonder d'autres propriétés de surface. Ainsi, nous avons pu détecter le vieillissement de la structure d'une monocouche de phospholipides hydratée, et étudier les propriétés tribologiques d'une bicouche lipidique. L'amélioration du traitement des données grâce à la mise au point d'une procédure de correction des dérives des capteurs de mesure nous permet d'accéder à des détails très fins de la rhéologie interfaciale. Enfin, nous avons montré que les expériences de nanorhéologie permettent aussi de mesurer quantitativement et à distance les propriétés élastiques des surfaces. Nous avons ainsi pu sonder la forme des ménisques associés aux poches de gaz piégées dans les anfractuosités de la surface superhydrophobe dans le régime de Cassie.

Pour terminer, voici quelques perspectives et directions d'études s'inscrivant dans le prolongement de cette thèse. On peut globalement distinguer deux types de perspectives : la poursuite de l'étude du glissement interfacial, et l'exploration des nouveaux champs d'investigation que nous avons ouverts au cours de ce travail.

Afin d'aller plus loin dans l'étude quantitative du glissement intrinsèque, il est nécessaire de contrôler l'environnement dans lequel ont lieu les expériences de nanorhéologie afin de pouvoir explorer de manière systématique l'effet de paramètres tels que la température, la pression hydrostatique et la nature des gaz dissous. Ceci étant impossible avec notre dispositif expérimental actuel, il est prévu de construire un nouveau dispositif expérimental permettant un tel contrôle environnemental.

Au niveau du glissement effectif sur des surfaces superhydrophobes, il serait intéressant d'effectuer des expériences de nanorhéologie sur des surfaces superhydrophobes présentant une texture en piliers. En particulier, la comparaison des glissements effectifs mesurés sur une surface à piliers et une surface à trous possédant le même pourcentage de surface glissante et la même périodicité, pour lesquelles la théorie hydrodynamique prévoit un glissement similaire dans la situation idéale ou les ménisques seraient plats,

permettrait de vérifier notre prédiction quant à l'importance pratique du type de texture sur le glissement effectif.

Les premières expériences que nous avons menées sur des surfaces d'intérêt biologique sont très prometteuses en ce sens qu'elles mettent en évidence une grande richesse de comportements de ce type de surfaces sous écoulement, et soulèvent de nombreuses questions intéressantes. Ces premières expériences ouvrent ainsi un vaste champ d'investigations.

Enfin, la possibilité de mesurer quantitativement et à distance les propriétés élastiques des surfaces en dSFA ouvre des perspectives pour l'étude à distance des propriétés mécaniques de surfaces (élasticité de films de polymères...).

Annexe A

Détermination de la position du plan hydrodynamique sur surfaces texturées par éléments finis

Afin de déterminer la position du plan hydrodynamique par rapport au sommet de la rugosité d'une surface texturée dans le cas imbibé et dans le cas superhydrophobe, nous avons réalisé des calculs numériques d'éléments finis avec le logiciel Femlab3.1 (Comsol).

Nous avons simulé un écoulement de Couette entre une surface texturée modèle immobile (surface inférieure) et une surface plane non glissante animée d'une vitesse U selon l'axe x (surface supérieure). La surface texturée modèle est constituée de trous cylindriques de rayon a et de profondeur h disposés en un réseau carré de pas L . La distance H entre la surface supérieure et le sommet des parois de la surface texturée est choisie suffisamment grande pour que la position du plan hydrodynamique par rapport au sommet des parois soit indépendante de H ; en pratique $H = 1,5 \cdot L$. Nous avons étudié deux types de situations, schématisées sur la figure A.1 :

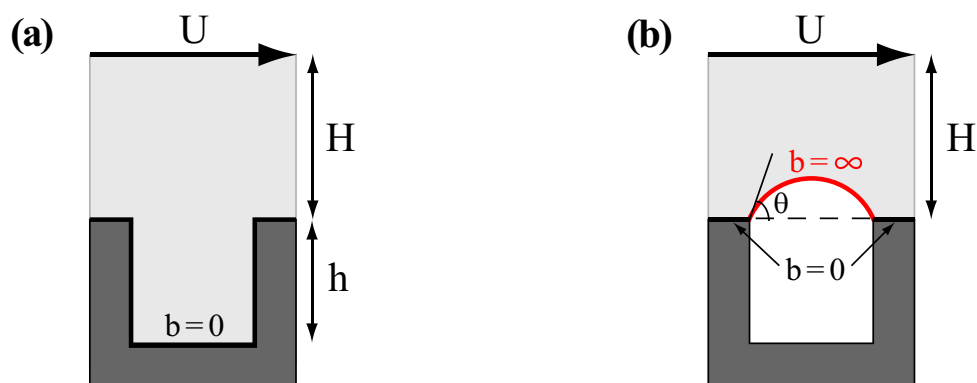


FIG. A.1 : H est la distance entre la surface animée d'une vitesse U selon l'axe x et le sommet des parois de la surface texturée modèle. **(a)** Cas imbibé. On applique une condition limite de non glissement sur la surface structurée. **(b)** Cas superhydrophobe. On applique une condition limite de non glissement au sommet des parois, et une condition limite de glissement infinie sur l'interface liquide-gaz (calotte sphérique). Sur le schéma, la calotte sphérique forme un angle $\theta > 0$ avec le sommet des parois.

- (a) dans le cas où le liquide imbibe la surface texturée modèle, on applique une condition limite de non glissement sur les parois de la surface texturée ($\vec{v}|_s = \vec{0}$);
- (b) dans le cas superhydrophobe, l'interface liquide-gaz forme une calotte sphérique au dessus du trou avec un angle θ par rapport au sommet des parois. Dans nos simulations, cette calotte est indéformable. Le cas particulier $\theta = 0$ correspond à une interface composite plane. On applique une condition limite de non glissement au sommet des parois et une condition limite de glissement infini, c'est à dire de contrainte tangentielle nulle, sur l'interface liquide-gaz ($\nabla_{\perp} \vec{v}_{\parallel}|_{lg} = \vec{0}$; $v_{\perp}|_{lg} = 0$).

Nous avons utilisé les symétries spatiales pour réduire au maximum le volume du domaine maillé; ainsi, la base de la cellule de simulation est constituée par un quart de la maille élémentaire du réseau carré, comme représenté sur la figure A.2. La surface supérieure de la cellule de simulation se déplaçant selon l'axe x , les surfaces latérales de la cellule de simulation perpendiculaires à l'axe x sont des plans d'antisymétrie, tandis que les surfaces latérales perpendiculaires à l'axe y sont des plans de symétrie.

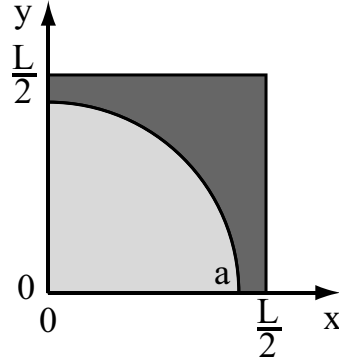


FIG. A.2 : Les symétries spatiales permettent de réduire la base de la cellule de simulation à un quart de la maille élémentaire du réseau carré de la surface structurée.

À bas nombre de Reynolds, l'écoulement du liquide autour de la sphère est gouverné par l'équation de Stokes :

$$\eta \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} p, \quad (\text{A.1})$$

où \vec{v} représente le champ de vitesse, p le champ de pression, et η la viscosité du liquide. De plus, pour un liquide incompressible l'équation de continuité s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0. \quad (\text{A.2})$$

D'un point de vue technique, le module de dynamique des fluides de Femlab3.1 résout les équations de Stokes sous la forme :

$$\begin{cases} -\vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\Pi} = \mathbf{0}, \\ -\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

$\boldsymbol{\Pi} = -p\mathbf{I} + \eta (\vec{\nabla} \vec{v} + {}^t \vec{\nabla} \vec{v})$ est le tenseur des contraintes dans le liquide.

Après avoir calculé le champ de vitesse pour l'écoulement de Couette sur la surface texturée, on intègre la vitesse selon x sur la surface définie par $(x = L/2, 0 \leq y \leq L/2, 0 \leq z \leq H)$ pour obtenir le débit Q_{num} . On compare alors ce débit Q_{num} au débit qu'on obtiendrait pour un écoulement de type Couette entre deux surfaces planes séparées par la distance H , la surface supérieure étant non glissante et animée d'une vitesse U selon l'axe x , et la surface inférieure immobile possédant une longueur de glissement B_{num} , comme représenté sur la figure A.3. La longueur B_{num} pour laquelle ces deux débits sont égaux donne alors la position du plan hydrodynamique fictif associé à l'écoulement sur la surface texturée par rapport au sommet des parois. On distingue trois possibilités.

- Si $Q_{num} = HLU/4$,

$$B_{num} = 0.$$

Le plan hydrodynamique se situe au sommet de la rugosité

- Si $Q_{num} > HLU/4$,

$$B_{num} = H \frac{\frac{4Q_{num}}{HLU} - 1}{2 - \frac{4Q_{num}}{HLU}}.$$

$B_{num} > 0$, et le plan hydrodynamique se situe en dessous du sommet des parois de la surface texturée.

- Si $Q_{num} < HLU/4$,

$$B_{num} = H \left(\frac{4Q_{num}}{HLU} - 1 \right).$$

$B_{num} > 0$, et le plan hydrodynamique se situe au dessus du sommet des parois de la surface texturée.

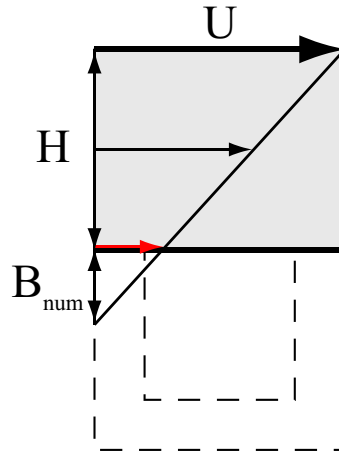


FIG. A.3 : Le débit de l'écoulement de type Couette sur la surface texturée est comparée au débit d'un écoulement similaire sur une surface lisse possédant une longueur de glissement B_{num} , située au sommet des parois de la surface texturée.

Annexe B

Glissement apparent sur surfaces élastiques

Si on ignore les effets élasto-hydrodynamiques dus aux propriétés élastiques de surface dans les expériences de nanorhéologie, et qu'on interprète l'évolution de l'amortissement visqueux en fonction de la distance D uniquement en terme de glissement interfacial, alors on est amené à annoncer faussement des longueurs de glissement *apparentes* b_{app} divergeant en dessous d'une distance critique.

Pour illustrer ceci, nous avons résolu numériquement l'équation III.12 décrivant l'écoulement de drainage d'un fluide newtonien de viscosité η confiné entre une sphère rigide de rayon R et un plan déformable caractérisé par une compliance \mathcal{K}^{-1} , avec une condition limite hydrodynamique de *non glissement* sur le plan et sur la sphère. Les paramètres du calcul numérique sont $R = 3$ mm, $\eta = 40$ mPa · s, $b = 0$ et $\mathcal{K}^{-1} = 10^{-12}$ m³/N. Nous avons effectué les calculs pour quatre pulsations d'excitation $\omega = 2\pi f$ différentes ($f = 2, 20, 70$ et 100 Hz). La résolution est faite pour des distances D comprises entre 10 et 5000 nm.

L'amortissement visqueux calculé pour chaque fréquence d'excitation dans ce modèle élasto-hydrodynamique est alors analysé uniquement en terme de c.l.h., c'est à dire on attribue faussement les déviations de l'amortissement visqueux par rapport à l'amortissement visqueux (II.3), donné par la force de Reynolds, à un glissement *apparent* b_{app} au niveau du plan. Concrètement, l'amortissement visqueux est analysé point à point à l'aide de la méthode décrite page 88 : pour chaque valeur de la distance D , on cherche la valeur de b_{app} pour laquelle

$$f^* \left(\frac{D}{b_{app}} \right) = \frac{G''_{num}(D)}{G''_{Reynolds}(D)} = G''_{num}(D) \frac{D}{6\pi\eta R^2\omega}, \quad (\text{B.1})$$

où

$$f^* \left(\frac{D}{b_{app}} \right) = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{6D}{4b_{app}} \left[\left(1 + \frac{D}{4b_{app}} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{D} \right) - 1 \right] \right)$$

est le facteur correctif introduit dans l'équation (II.4). Cette procédure est illustrée sur la figure B.1. Les longueurs de glissement apparentes b_{app} ainsi obtenues sont représentés en fonction de la distance D sur la figure B.2. On remarque que, pour chaque valeur de ω , b_{app} varie comme D^{-3} sur une large plage de distance.

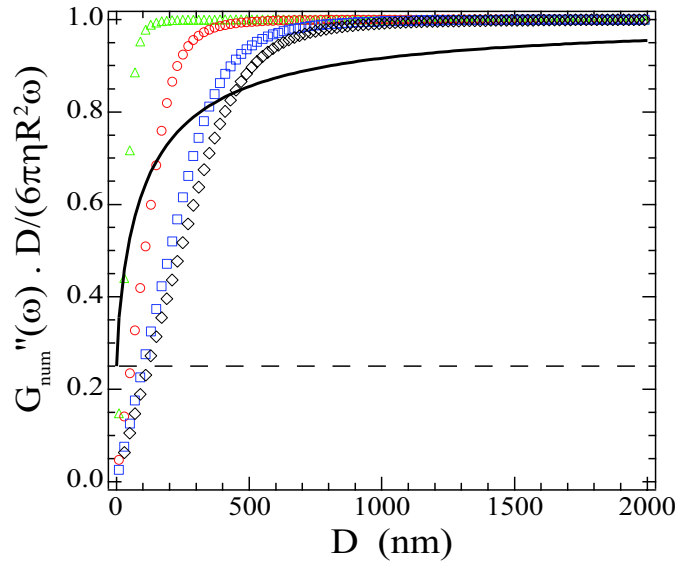


FIG. B.1 : Évolution $G''_{num}(\omega) \cdot \frac{D}{6\pi\eta R^2\omega}$ en fonction de D . Triangles : $f = 2$ Hz. Ronds : $f = 20$ Hz. Carrés : $f = 70$ Hz. Diamants : $f = 100$ Hz. Les autres paramètres du calcul numérique sont $b = 0$, $R = 3$ mm, $\eta = 40$ mPa \cdot s et $\mathcal{K}^{-1} = 10 \cdot 10^{-13}$ m³/N. Nous avons également représenté en trait plein l'évolution du rapport $f^*(D/b_{app})$ en fonction de D pour $b_{app} = 100$ nm. La ligne en pointillés matérialise la valeur 0,25 : le rapport f^* n'étant jamais inférieur à 0,25, on ne peut pas trouver des valeurs de b_{app} rendant compte des valeurs de $G''_{num}(\omega) \frac{D}{6\pi\eta R^2\omega}$ inférieures à 0,25.

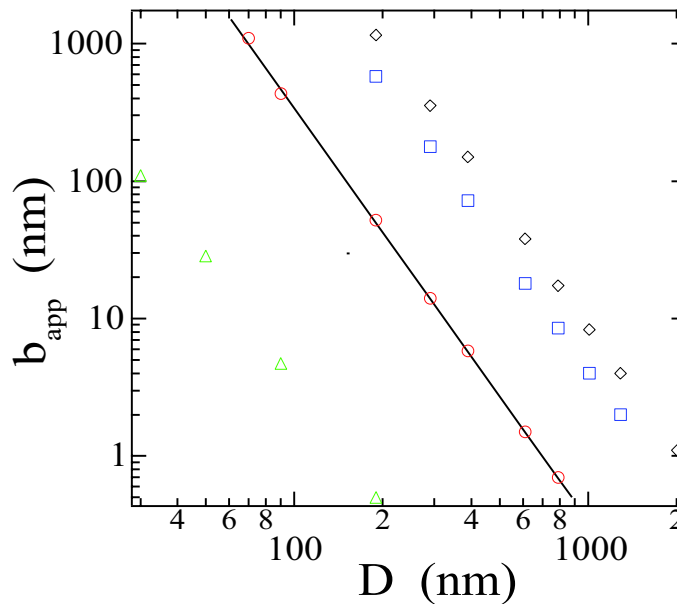


FIG. B.2 : Longueurs de glissement apparentes b_{app} en fonction de D . Triangles : $f = 2$ Hz. Ronds : $f = 20$ Hz. Carrés : $f = 70$ Hz. Diamants : $f = 100$ Hz. Les axes sont en échelle logarithmique. En trait plein : droite de pente -3.

De façon générale, nous prévoyons que l'amortissement visqueux de ce modèle élasto-hydrodynamique, en cas de glissement nul, est donné par la courbe maîtresse (III.14). Le rapport $G''_{num} G''_{reynolds}$ est alors donné par la courbe maîtresse

$$\frac{G''_{num}}{reynolds} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{D}{\sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}} \mathcal{F} \left(\frac{D}{\sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}} \right) = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{D}{D_c} \mathcal{F} \left(\frac{D}{D_c} \right) \quad (\text{B.2})$$

On peut alors donner une loi d'évolution pour b_{app} en fonction de D et D_c . En effet, comme b_{app} est déterminé par la relation (B.1) :

$$f^* \left(\frac{D}{b_{app}} \right) = \frac{G''_{num}}{G''_{Reynolds}} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{D}{D_c} \mathcal{F} \left(\frac{D}{D_c} \right),$$

on en déduit que b_{app} doit varier selon la courbe maîtresse

$$b_{app} = D \cdot \mathcal{G} \left(\frac{D}{\sqrt{\eta R \omega \mathcal{K}^{-1}}} \right) = D \cdot \mathcal{G} \left(\frac{D}{D_c} \right). \quad (\text{B.3})$$

Or, on a remarqué que b_{app} varie comme D^{-3} sur une large plage de distance. On prévoit donc que

$$b_{app} \propto \frac{D_c^4}{D^3} = \frac{(\eta R \omega \mathcal{K}^{-1})^2}{D^3} \quad (\text{B.4})$$

sur une large plage de distance. Pour vérifier cette prédiction, nous avons tracé b_{app} en fonction de ω^2/D^3 sur la figure B.3 : les longueurs de glissement apparentes b_{app} obtenues pour différentes fréquences se superposent bien sur une même droite dans cette représentation.

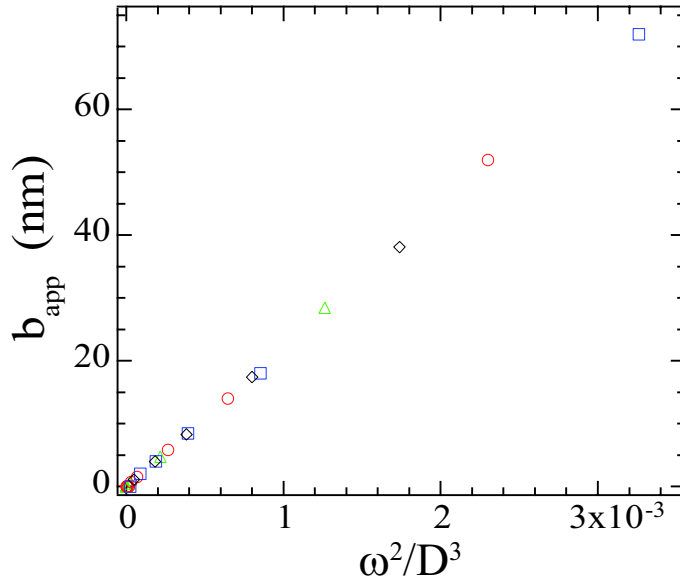


FIG. B.3 : Longueurs de glissement apparentes b_{app} en fonction de ω^2/D^3 . Triangles : $f = 2$ Hz. Ronds : $f = 20$ Hz. Carrés : $f = 70$ Hz. Diamants : $f = 100$ Hz.

Cette dépendance de b_{app} en ω^2/D^3 peut être confondue avec une dépendance de b_{app} en taux de cisaillement. En effet, le taux de cisaillement maximal pour un écoulement

de drainage en géométrie sphère-plan, pour des surfaces rigides et non glissantes, s'écrit

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{\sqrt{R}d_{ac}\omega}{D^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{B.5})$$

où d_{ac} est l'amplitude de l'excitation dynamique. On peut alors annoncer

$$b_{app} \propto \dot{\gamma}^2$$

si on ne fait varier que D et ω . Toutefois, la ressemblance s'arrête là : les dépendances en R et en d_{ac} de b_{app} et de $\dot{\gamma}^2$ sont différentes (en particulier b_{app} ne dépend pas du tout de d_{ac}).

Notons qu'aux très petites distances, lorsque le rapport $G''_{num}/G''_{Reynolds}$ devient inférieur à 0,35, la loi simple (B.4) cesse d'être valide, et lorsque le rapport $G''_{num}/G''_{Reynolds}$ devient inférieur à 0,25, il devient impossible d'égaliser ce rapport à l'aide d'un glissement b_{app} sur le plan ($f^* \geq 0,25$). Si on veut absolument continuer à interpréter faussement l'amortissement visqueux en terme de c.l.h., il faut alors faire intervenir de plus un glissement non nul sur la sphère.

Soulignons encore que les valeurs de glissement $b_{app} \neq 0$ ne correspondent qu'à un glissement *apparent* dû aux effets élasto-hydrodynamiques et ne reflètent ici en aucun cas la condition limite hydrodynamique réelle au niveau du plan, puisque les calculs ont été effectués en appliquant une c.l.h. de non glissement sur les surfaces.

Il est intéressant de discuter les résultats obtenus dans l'équipe de S. Granick à la lumière des résultats du modèle élasto-hydrodynamique. Rappelons que cette équipe annonce des longueurs de glissement divergeant en dessous d'une distance critique [139, 141, 140, 51]. Ces longueurs de glissement sont dérivées à partir de leurs résultats expérimentaux, en appliquant la méthode décrite page 88.

La figure B.4 représente des résultats expérimentaux typiques obtenus par cette équipe. Ces résultats ressemblent très fortement à ceux que nous avons obtenus dans le cadre du modèle élasto-hydrodynamique¹.

Par ailleurs, il est fortement vraisemblable que les surfaces présentent des propriétés élastiques dans ces expériences, ne serait-ce qu'à cause de la compliance de la colle servant à fixer les surfaces de mica sur les supports cylindriques [35, 141]. Cette compliance de colle est en principe prise en compte dans le traitement des résultats, elle représente même une correction majeure au signal expérimental. Or, il est certain que la correction utilisée ne peut correctement prendre en compte les effets élastohydrodynamiques : en effet, la raideur de la colle est traitée de façon globale (de type raideur en série), alors

¹avec peut être une différence : nous montrons qu'on obtient une courbe maîtresse dans la représentation de $G''/G''_{reynolds}$ en fonction de $\sqrt{\omega}/D$. Or, dans les résultats obtenus par l'équipe de Granick, les courbes expérimentales correspondant à ce rapport se superposeraient plutôt dans une représentation en fonction de ω/D . Ce point n'est toutefois pas très clair, étant donné qu'ils annoncent également que les courbes expérimentales se superposent dans une représentation en fonction de $\omega/D^{3/2}$ (taux de cisaillement), et de ω/D^2 (pression maximale)...

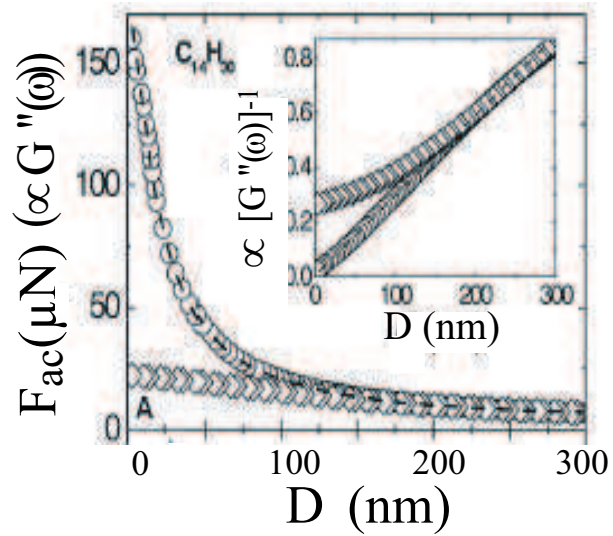


FIG. B.4 : De Zhu *et al.* [139] : évolution de F_{ac} en fonction de la distance D pour du tétradécane confiné entre des surfaces de mica (\circ) ou des surfaces partiellement non mouillantes recouvertes d'OTE (\diamond). Pour ces expériences F_{ac} est proportionnel à $G''(\omega)$ puisque d_{ac} est constant. L'encart représente un signal proportionnel à $G''(\omega)^{-1}$ en fonction de D pour les mêmes systèmes.

que les effets élastohydrodynamiques dépendent de façon cruciale du profil de pression.

Nous suggérons par conséquent que les longueurs de glissement divergeant dessous d'une distance critique annoncés par cette équipe ne correspondent qu'à un glissement apparent dû à une mauvaise prise en compte des effets élastohydrodynamiques dans leurs expériences.

Bibliographie

- [1] A.A. ALEXEYEV et O.I. VINOGRADOVA. *Colloids Surf. A*, 108 :173, 1996.
- [2] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET. *Faraday Discuss.*, 112 :119, 1999.
- [3] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4671, 1999.
- [4] J. BAUDRY, E. CHARLAIX, A. TONCK, et D. MAZUYER. *Langmuir*, 17 :5232, 2001.
- [5] M. BENZ, N.H. CHEN, et J. ISRAELACHVILI. « Lubrication and wear properties of grafted polyelectrolytes, hyaluronan and hylan, measured in the surface forces apparatus ». *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 71, 2004.
- [6] M. BENZ, T. GUTSMANN, N.H. CHEN, R. TADMOR, et J. ISRAELACHVILI. « Correlation of AFM and SFA measurements concerning the stability of supported lipid bilayers ». *Biophysical Journal*, 86(2) :870 – 879, 2004.
- [7] D. BERNOULLI. *Hydrodynamica*. 1738.
- [8] T.D. BLAKE. *Colloids Surf.*, 47 :135, 1990.
- [9] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT. *Phys. Rev. E*, 49 :3079, 1994.
- [10] L. BOCQUET, P. TABELING, et S. MANNEVILLE. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :109601, 2006.
- [11] E. BONACCURSO, H.-J. BUTT, et V.S.J. CRAIG. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :144501, 2003.
- [12] E. BONACCURSO, M. KAPPL, et H.-J. BUTT. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :076103, 2002.
- [13] L. BOYER, F. HOUZÉ, A. TONCK, J.-L. LOUBET, et J.-M. GEORGES. « The influence of surface roughness on the capacitance between a sphere and a plane ». *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27 :1504–1508, 1994.
- [14] H. BRENNER. « The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface ». *Chem. Eng. Sci.*, 16 :242–251, 1961.
- [15] A. B. D. CASSIE et S. BAXTER. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546, 1944.
- [16] D.Y.C. CHAN et R.G. HORN. *J. Chem. Phys.*, 83 :5311, 1985.
- [17] J.T. CHENG et N. GIORDANO. *Phys. Rev. E*, 65(031206), 2002.
- [18] J.H. CHO, B.M. LAW, et F. RIEUTORD. *Phys. Rev. Lett.*
- [19] C.H. CHOI et C.J. KIM. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :066001, 2006.
- [20] C.H. CHOI, K.J.A. WESTIN, et K.S. BREUER. *Phys. Fluids*, 15 :2897, 2003.
- [21] N.V. CHURAEV, V.D. SOBOLEV, et A.N. SOMOV. *J. Colloid Int. Sci.*, 97 :574, 1984.
- [22] M. CIEPLAK, J. KOPLICK, et J.R. BANAVAR. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :803, 2001.

- [23] S.C. CLARK, J.Y. WALZ, et W.A. DUCKER. « Atomic force microscopy colloid-probe measurements with explicit measurement of particle-solid separation ». *Langmuir*, 20 :7616, 2004.
- [24] C. COTTIN-BIZONNE. « *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.
- [25] C. COTTIN-BIZONNE, C. BARENTIN, E. CHARLAIX, L. BOCQUET, et J.-L. BARRAT. *Eur. Phys. J. E*, 15 :427, 2004.
- [26] C. COTTIN-BIZONNE, B. CROSS, A. STEINBERGER, et E. CHARLAIX. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056102, 2005.
- [27] C. COTTIN-BIZONNE, S. JURINE, J. BAUDRY, J. CRASSOUS, F. RESTAGNO, et E. CHARLAIX. « Nanorheology : an investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces ». *Eur. Phys. J. E*, 9 :47, 2002.
- [28] V. CRAIG, C. NETO, et D. WILLIAMS. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :054504, 2001.
- [29] B. CROSS. « *Etude expérimentale des propriétés mécaniques de membranes supportées et en phase lamellaire* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2004.
- [30] B. CROSS, A. STEINBERGER, C. COTTIN-BIZONNE, J.-P. RIEU, et E. CHARLAIX. « Boundary flow of water on supported phospholipid films ». *Europhys. Lett.*, (73) :390, 2006.
- [31] S.M. DAMMER et D. LOHSE. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :206101, 2006.
- [32] P.-G. DE GENNES. *Langmuir*, 18 :3413, 2002.
- [33] A. Levent DEMIREL et S. GRANICK. « Glasslike transition of a confined simple fluid ». *Phys. Rev. Lett.*, 77(11) :2261–2264, 1996.
- [34] B.V. DERJAGUIN. « Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion ». *Kolloid Zeits*, 69 :155–164, 1934.
- [35] A. DHINOJWALA et S. GRANICK. « Surface forces in the tapping mode : solvent permeability and hydrodynamic thickness of asorbed polymer brushes ». *Macromolecules*, 30 :1079–1085, 1997.
- [36] D.A. DOSHI, E.B. WATKINS, J.N. ISRAELACHVILI, et J. MAJEWSKI. « Reduced water density at hydrophobic surfaces : effect of dissolved gases ». *PNAS*, 102 :9458, 2005.
- [37] J. DUCHET. « *Système modèle polyéthylène/verre : rôle de chaînes connectrices greffées sur l'adhésion* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 1996.
- [38] J. DUCHET, B. CHABERT, J.-P. CHAPEL, J.-F. Gérard and J. M. CHOVELON, et N. JAFFREZIC-RENAULT. *Langmuir*, 13 :2271, 1997.
- [39] J. DUCHET, J.-P. CHAPEL, B. CHABERT, et J.-F. GERARD. *Macromolecules*, 31 :8264, 1998.
- [40] Y. F. DUFRENE et G. U. LEE. « Advances in the characterization of supported lipid films with the atomic force microscope ». *Biochimica et Biophysica Acta*, 1509 :14–41, 2000.
- [41] E. DURAND. *Electrostatique*, volume 2. Masson, Paris, 1966.

-
- [42] S. ECKE, R. RAITERI, E. BONACCURSO, C. REINER, H.-J. DEISEROTH, et H.-J. BUTT. « Measuring normal and friction forces acting on individual fine particles ». *Rev. Sci. Instrum.*, 72(11) :4164, 2001.
- [43] J.S. ELLIS et M. THOMPSON. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(21) :4928 – 4938, 2004.
- [44] E. EVANS et A. YEUNG. *Chemistry and Physics of Lipids*, 73(1-2) :39 – 56, 1994.
- [45] T.M. GALEA et P. ATTARD. *Langmuir*, 20 :3477, 2004.
- [46] J. GAO, W.D. LUEDTKE, et U. LANDMAN. *J. Chem. Phys.*, 106 :4309, 1997.
- [47] J.-M. GEORGES, S. MILLOT, J.-L. LOUBET, et A. TONCK. *J. Chem. Phys.*, 98 :7345, 1993.
- [48] P.S. GIRARD. *Mémoires de L'Académie royale des Sciences de l'Institut de France*, 1 :235, 1816.
- [49] S. GOLDSTEIN. *Modern Developments in Fluid Dynamics, vol. II*. Clarendon Press, Oxford, 1938.
- [50] S. GRANICK et H.-W. HU. « Nanorheology of confined polymer melts. 1. Linear shear response at strongly adsorbing surfaces ». *Langmuir*, 10 :3857–3867, 1994.
- [51] S. GRANICK, Y. ZHU, et H. LEE. *Nature Mat.*, 2 :221, 2003.
- [52] L.M. GRANT et F. TIBERG. *Biophysical Journal*, 82 :1373, 2002.
- [53] S.A. GUPTA, H.D. COCHRAN, et P.T. CUMMINGS. *J. Chem. Phys.*, 107 :10316, 1997.
- [54] C.A. HELM, J.N. ISRAELACHVILI, et P.M. MCGUIGGAN. « Molecular mechanisms and forces involved in the adhesion and fusion of amphiphilic bilayers ». *Science*, 246 :919–922, 1989.
- [55] C.A. HELM, J.N. ISRAELACHVILI, et P.M. MCGUIGGAN. « Role of hydrophobic forces in bilayer adhesion and fusion ». *Biochemistry*, 31 :1794–1805, 1992.
- [56] C.L. HENRY, C. NETO, D.R. EVANS, S. BIGGS, et V.S.J. CRAIG. *Physica A*, 339 :60, 2004.
- [57] N. ISHIDA, T. INOUE, M. MIYAHARA, et K. HIGASHITANI. *Langmuir*, 16 :6377, 2000.
- [58] J.N. ISRAELACHVILI. *J. Colloid Interface Sci.*, 44 :259, 1973.
- [59] J.N. ISRAELACHVILI. *J. Colloid Int. Sci.*, 110 :263, 1986.
- [60] J.N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular Surface Forces*. Academic Press, London, second édition, 1992.
- [61] J.N. ISRAELACHVILI et G.E. ADAMS. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74 :975, 1978.
- [62] J.N. ISRAELACHVILI, P.M. MCGUIGGAN, et A.M. HOMOLA. « Dynamic properties of molecularly thin liquid-films ». *Science*, 240 :189–191, 1988.
- [63] A. JABBARZADEH, J.D. ATKINSON, et R.I. TANNER. *Phys. Rev. E*, 61 :690, 2000.
- [64] J.F. JOANNY et P.G. de GENNES. « A model for contact angle hysteresis ». *J. Chem. Phys.*, 81 :552, 1984.
- [65] L. JOLY, C. YBERT, et L. BOCQUET. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :046101, 2006.

- [66] P. JOSEPH et P. TABELING. *Phys. Rev. E*, 71 :035303, 2005.
- [67] P. KLEIMANN, X. BADEL, et J. LINNROS. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :183108, 2005.
- [68] P. KLEIMANN, J. LINNROS, et R. JUHASZ. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :1727, 2001.
- [69] J. KLEIN et E. KUMACHEVA. « Confinement-induced phase-transitions in simple liquids ». *Science*, 269 :816, 1995.
- [70] C.M. KNOBLER et R.C. DESAI. « Phase Transitions in Monolayers ». *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43 :207–236, 1992.
- [71] E. LAUGA et M.P. BRENNER. *Phys. Rev. E*, 70 :026311, 2004.
- [72] E. LAUGA, M.P. BRENNER, et H.A. STONE. Microfluidics : the no-slip boundary condition. Dans C. Tropea J. FOSS et A. YARIN, éditeurs, *Handbook of Experimental Fluid Dynamics*, Chapitre 15. Springer, 2006. À paraître, cond-mat/0501557.
- [73] E. LAUGA et H.A. STONE. *J. Fluid Mech.*, 489 :55, 2003.
- [74] M.B. LAWRENCE et T.A. SPRINGER. *Cell*, 65 :859, 1991.
- [75] N. LECOQ, R. ANTHORE, B. CICHOCKI, P. SZYMCZAK, et F. FEUILLEBOIS. *J. Fluid Mech.*, 513 :247, 2004.
- [76] B. LEFEVRE. « Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans les systèmes solides poreux/liquides non mouillants ». Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2002.
- [77] Z. LIN et S. GRANICK. *Langmuir*, 19 :7061, 2003.
- [78] D. LUMMA, A. BEST, A. GANSEN, F. FEUILLEBOIS, J.O. RÄDLER, et O.I. VINOGRADOVA. *Phys. Rev. E*, 67 :056313, 2003.
- [79] A. MAALI, T. COHEN-BOUHACINA, G. COUTURIER, et J.-P. AIMÉ. « Oscillatory dissipation of a simple confined liquid ». *Phys. Rev. Lett.*, 96(8) :086105, 2006.
- [80] A. MAALI, C. HURTH, T. COHEN-BOUHACINA, G. COUTURIER, et J.-P. AIMÉ. « Improved acoustic excitation of atomic force microscope cantilevers in liquids ». *Appl. Phys. Lett.*, 88 :163504, 2006.
- [81] J. MARRA. « Direct measurements of attractive van der Waals and adhesion forces between uncharged lipid bilayers in aqueous solutions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 109 :11–20, 1986.
- [82] J. MARRA et J.N. ISRAELACHVILI. « Direct measurements of forces between phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine bilayers in aqueous electrolyte solutions ». *Biochemistry*, 24 :4608–4618, 1985.
- [83] M.E. MCGOVERN, K.M.R. KALLURY, et M. THOMPSON. *Langmuir*, 10 :3607, 1994.
- [84] R. MERKEL, E. SACKMANN, et E. EVANS. *Journal de Physique*, 50(12) :1535 – 1555, 1989.
- [85] E.E. MEYER, Q. LIN, T. HASSENKAM, E. OROUDJEV, et J.N. ISRAELACHVILI. *PNAS*, 102 :6839, 2005.
- [86] C.L.M.H. NAVIER. « Mémoire sur les lois du mouvement des fluides ». *Mémoires de L'Académie royale des Sciences de l'Institut de France*, 6 :389, 1823.
- [87] C. NETO, V.S.J. CRAIG, et D.R.M. WILLIAMS. *Eur. Phys. J. E*, 12 :S71, 2003.

-
- [88] C NETO, DR EVANS, E BONACCURSO, HJ BUTT, et VSJ CRAIG. « Boundary slip in Newtonian liquids : a review of experimental studies ». *Reports on Progress in Physics*, 68(12) :2859 – 2897, 2005.
- [89] G. NOMARSKI. « Microinterférométrie Différentiel À Ondes Polarisées ». *J. Phys. Radium*, pages 9S–13S, 1955.
- [90] S.M. NOTLEY, S. BIGGS, et V.S.J CRAIG. « Calibration of colloid probe cantilevers using the dynamic viscous response of a confined liquid ». *Rev. Sci. Instrum.*, 74(9) :4026, 2003.
- [91] T. ONDA, S. SHIBUICHI, N. SATO, et K. TSUJII. « Super-water-repellent fractal surfaces ». *Langmuir*, 12 :2125–2127, 1996.
- [92] J. OU, B. PEROT, et J.P. ROTHSTEIN. *Phys. Fluids*, 16 :4635, 2004.
- [93] J. OU et J.P. ROTHSTEIN. *Phys. Fluids*, 17 :103606, 2005.
- [94] A.N. PARIKH, D.L. ALLARA, I. BEN AZOUZ, et F. RONDELEZ. *J. Phys. Chem.*, 98 :7577, 1994.
- [95] S. PERKIN, N. KAMPF, et J. KLEIN. *J. Phys. Chem. B*, 109 :3832, 2005.
- [96] J.R. PHILIP. *Z. Angew. Math. Phys.*, 23 :353, 1972.
- [97] J.R. PHILIP. *Z. Angew. Math. Phys.*, 23 :960, 1972.
- [98] R. PIT. « *Mesure locale de la vitesse à l'interface solide-liquide simple : glissement et rôle des interactions* ». Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 1999.
- [99] R. PIT, H. HERVET, et L. LÉGER. *Tribol. Lett.*, 7 :147, 1999.
- [100] R. PIT, H. HERVET, et L. LÉGER. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5) :980, 2000.
- [101] S.D. POISSON. *Mémoires de L'Académie royale des Sciences de l'Institut de France*, 11 :539, 1832.
- [102] N.V. PRIEZJEV, A.A. DARHUBER, et S.M. TROIAN. *Phys. Rev. E*, 71 :041608, 2005.
- [103] N.V. PRIEZJEV et S.M. TROIAN. *J. Fluid Mech.*, 554 :25, 2006.
- [104] D QUERE. « Non-sticking drops ». *Reports on Progress in Physics*, 68(11) :2495 – 2532, 2005.
- [105] R.M. RAPHAEL et R.E. WAUGH. « Accelerated interleaflet transport of phosphatidylcholine molecules in membranes under deformation ». *Biophysical Journal*, 71(3) :1374 – 1388, 1996.
- [106] F. RESTAGNO. « *Interactions Entre Contacts Solides et Cinétique de la Condensation Capillaire. Aspects Macroscopiques et Aspects Microscopiques.* ». Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2000.
- [107] F. RESTAGNO, J. CRASSOUS, E. CHARLAIX, et M. MONCHANIN. « A new capacitive sensor for displacement measurements in a surface-force apparatus ». *Meas. Sci. Tech.*, pages 16–22, 2001.
- [108] S. RICHARDSON. *J. Fluid Mech.*, 49 :327, 1971.
- [109] S. RICHARDSON. *J. Fluid Mech.*, 59 :707, 1973.
- [110] R. RICHTER, A. MUKHOPADHYAY, et A. BRISSON. *Biophysical Journal*, 85 :3035, 2003.

- [111] E. SACKMANN. « Supported membranes : Scientific and practical applications ». *Science*, 271 :43, 1996.
- [112] A. SAUGEY, L. JOLY, C. YBERT, J.-L. BARRAT, et L. BOCQUET. *J. Phys. Condens. Matter*, 17 :S4075, 2005.
- [113] T. SCHMATKO. « *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique* ». Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2003.
- [114] T. SCHMATKO, H. HERVET, et L. LÉGER. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :244501, 2005.
- [115] T. SCHMATKO, H. HERVET, et L. LÉGER. *Langmuir*, 22 :6843, 2006.
- [116] E. SCHNELL. *J. Appl. Phys.*, 27(10) :1149, 1956.
- [117] R. STEITZ, T. GUTBERLET, T. HAUSS, B. KLÖSGEN, R. KRASTEV, S. SCHEM-MEL, A.C. SIMONSEN, et G.H. FINDENEGG. *Langmuir*, 19 :2409, 2003.
- [118] G. SUN, E. BONACCURSO, V. FRANZ, et H.-J. BUTT. *J. Chem. Phys.*, 117(22) :10311, 2002.
- [119] P. TABELING. « Slip phenomena at liquid-solid interfaces. ». *Comptes Rendus Physique*, 5(5) :531 – 537, 2004.
- [120] P.A. THOMPSON et M.O. ROBBINS. *Phys. Rev. A*, 41 :6830, 1990.
- [121] P.A. THOMPSON et S.M. TROIAN. *Nature*, 389 :360, 1997.
- [122] F. TIBERG, I. HARWIGSSON, et M. MALMSTEN. *Eur. Biophys. J.*, 29 :196, 2000.
- [123] D.M. TOLSTOI. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 85 :1089, 1952. en Russe.
- [124] A. TONCK. « *Développement d'un appareil de mesure des forces de surface et de nanorhéologie* ». Thèse de Doctorat, École Centrale de Lyon, Lyon, 1989.
- [125] D.C. TRETHERWAY et C.D. MEINHART. *Phys. Fluids*, 14 :9, 2002.
- [126] D.C. TRETHERWAY et C.D. MEINHART. *Phys. Fluids*, 16 :1509, 2004.
- [127] D.C. TRETHERWAY, S. STONE, et C.D. MEINHART. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 49 :215, 2004.
- [128] C.P. TRIPP et M.L. HAIR. *Langmuir*, 8 :1120, 1992.
- [129] J.W.G. TYRRELL et P. ATTARD. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :176104, 2001.
- [130] J.W.G. TYRRELL et P. ATTARD. *Langmuir*, 18 :160, 2002.
- [131] O.I. VINOGRADOVA. *Langmuir*, 11 :2213, 1995.
- [132] O.I. VINOGRADOVA. *Int. J. Mineral Process.*, 56 :31, 1999.
- [133] O.I. VINOGRADOVA, N.F. BUNKIN, N.V. CHURAEV, O.A. KISELEVA, A.V. LO-BEYEV, et B.W. NINHAM. *J. Colloid Interface Sci.*, 173 :443, 1995.
- [134] O.I. VINOGRADOVA et G.E. YAKUBOV. *Langmuir*, 19 :1227, 2003.
- [135] O.I. VINOGRADOVA et G.E. YAKUBOV. *Phys. Rev. E*, 73 :045302, 2006.
- [136] R. N. WENZEL. *Ind. Eng. Chem.*, 28 :988–994, 1936.
- [137] K.J.A. WESTIN, C.H. CHOI, et K.S. BREUER. *Experiments in Fluids*, 34 :635, 2003.
- [138] J.Y. WONG, C.K. PARK, M. SEITZ., et J.N. ISRAELACHVILI. « Polymer-Cushioned Bilayers. II. An Investigation of Interaction Forces and Fusion Using the Surface Forces Apparatus ». *Biophys J.*, 77 :1458–1468, 1999.

- [139] Y. ZHU et S. GRANICK. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :096105, 2001.
- [140] Y. ZHU et S. GRANICK. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :106102, 2002.
- [141] Y. ZHU et S. GRANICK. *Langmuir*, 18 :10058, 2002.
- [142] Y. ZHU et S. GRANICK. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :096101, 2004.

Résumé :

Ce travail étudie l'influence des propriétés de surface sur l'écoulement limite de liquides simples aux parois solides, à l'aide d'expériences de nanorhéologie réalisées avec une machine à forces de surfaces dynamique. Nous mettons d'abord en évidence l'influence du mouillage sur la condition limite hydrodynamique *intrinsèque* s'appliquant sur des surfaces lisses à l'échelle nanométrique. Nous montrons en revanche que le glissement interfacial ne dépend pas de la viscosité du liquide. Nous étudions ensuite l'écoulement limite et la friction sur des interfaces complexes d'intérêt biologique solide/bicouche de phospholipides/eau. Enfin nous étudions l'écoulement de mélanges eau-glycérol sur des surfaces texturées et superhydrophobes. Nous mesurons à distance les propriétés élastiques de ces surfaces dues aux poches de gaz piégées. Nous montrons que contrairement à une idée répandue, ces poches de gaz ne sont pas toujours lubrifiantes et peuvent augmenter significativement la friction interfaciale.

Mots-clés : condition limite hydrodynamique, glissement liquide-solide, liquides confinés, nanorhéologie, machine à forces de surface (SFA), membranes, surfaces superhydrophobes.

Nanorheology : boundary flow and friction at liquid-solid interfaces

Abstract :

This work addresses the interplay between surface properties and the interfacial flow of simple liquids in the vicinity of solid surfaces. We have performed nanorheology experiments on various systems using a dynamic Surface Force Apparatus.

Firstly, we have shown that the intrinsic boundary condition on smooth surfaces depends on the wetting properties of the solid surfaces, but not on the liquid viscosity. We have also studied the boundary flow and interfacial friction of water on supported phospholipid layers, which are surfaces of biological interest.

Secondly, we have investigated the drainage flow of water-glycerol mixtures on superhydrophobic surfaces. We have been able to detect and measure the elastic properties of such surfaces due to the entrapped bubbles. Finally, we have shown that, contrary to conventional notions, the presence of gas pockets on a liquid-solid interface can significantly increase the interfacial friction.

Key-words : hydrodynamic boundary conditions, liquid/solid slippage, confined liquids, nanorheology, Surface Force Apparatus (SFA), membranes, superhydrophobic surfaces.