



**HAL**  
open science

# Nanomécanique aux interfaces : Applications à l'étude de couches de phospholipides et à l'interface air-liquide.

Cédric Jai

## ► To cite this version:

Cédric Jai. Nanomécanique aux interfaces : Applications à l'étude de couches de phospholipides et à l'interface air-liquide.. Physique [physics]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00201126

**HAL Id: tel-00201126**

**<https://theses.hal.science/tel-00201126>**

Submitted on 24 Dec 2007

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

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

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Cédric Jai**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPÉCIALITÉ: LASERS ET MATIÈRE DENSE

---

Nanomécanique aux interfaces :

*Applications à l'étude de couches de phospholipides et à l'interface  
air-liquide.*

---

Soutenue le : Lundi 5 Novembre 2007

Après avis de :

<b>J. CHEVRIER</b>	Professeur Université Joseph Fourier (Grenoble)	Rapporteur
<b>P. SILBERZAN</b>	Directeur de Recherche (Institut Curie, Paris)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>F. GALLET</b>	Professeur (Université Denis Diderot, Paris)	Président
<b>J. CHEVRIER</b>	Professeur (Université Joseph Fourier, Grenoble)	Rapporteur
<b>P. SILBERZAN</b>	Directeur de Recherche (Institut Curie, Paris)	Rapporteur
<b>J.-P. AIMÉ</b>	Directeur de Recherche (CPMOH, Bordeaux)	Examineur
<b>F. BERTIN</b>	Ingénieur CEA (CEA LETI, Grenoble)	Examineur
<b>L. BUCHAILLOT</b>	Directeur de Recherche (IEMN, Lille)	Examineur
<b>T. COHEN-BOUHACINA</b>	Professeur (Université Bordeaux 1)	Directeur de Thèse
<b>R. BOISGARD</b>	Maître de conférences (Université Bordeaux 1)	Directeur de Thèse

# Table des matières

<b>Avant propos</b>	iv
<b>Introduction</b>	vi
<b>I Microscopie de force dynamique</b>	<b>1</b>
<b>1 Microscopie à force dynamique</b>	<b>2</b>
1.1 Description du microscope . . . . .	2
1.2 Modulation d'Amplitude . . . . .	8
1.3 Modulation de fréquence . . . . .	10
<b>2 De la poutre aux oscillateurs</b>	<b>15</b>
2.1 Motivations de l'étude . . . . .	15
2.2 Déformation statique . . . . .	16
2.3 Modes dynamiques . . . . .	16
2.4 Interactions ponctuelles et distribuées . . . . .	21
<b>3 Oscillateur harmonique en interaction</b>	<b>24</b>
3.1 Motivations de l'étude . . . . .	25
3.2 Oscillateur harmonique . . . . .	25
3.3 Oscillateur harmonique en interaction . . . . .	26
3.4 Forces à l'échelle du nanomètre . . . . .	31
3.5 Dynamique de l'oscillation - Granulation . . . . .	41
<b>II Phospholipides</b>	<b>47</b>
<b>4 Les phospholipides</b>	<b>48</b>
4.1 Motivations de l'étude . . . . .	48
4.2 Structure et composition des membranes biologiques . . . . .	49
4.3 Un lipide membranaire : Les phospholipides . . . . .	50
4.4 Les monocouches lipidiques à l'interface air-eau . . . . .	53
4.5 Transfert de monocouches et multicouches sur support solide . . . . .	58
<b>5 Etude de couches phospholipidiques</b>	<b>62</b>
5.1 Etude de monocouches . . . . .	62
5.2 Etude de tricouches . . . . .	74

<b>6 Insertion de peptides dans une matrice de phospholipide</b>	<b>85</b>
6.1 Le peptide de syntaxyne . . . . .	85
6.2 Insertion de peptides dans une monocouche . . . . .	86
6.3 Insertion de peptides dans une tricouche . . . . .	91
<b>III Hydrodynamique d'un micro levier oscillant</b>	<b>95</b>
<b>7 Hydrodynamique des leviers</b>	<b>96</b>
7.1 Position du problème . . . . .	96
7.2 Hydrodynamique loin de la surface : Vibration d'un ruban . . . . .	97
7.3 Hydrodynamique proche d'une surface . . . . .	103
<b>IV Interface air-liquide : Dynamique d'un nanoménisque</b>	<b>111</b>
<b>8 Mouillage d'une nanopointe oscillante</b>	<b>112</b>
8.1 Mouillage d'une goutte . . . . .	112
8.2 Mouillage d'une fibre par un réservoir infini . . . . .	114
<b>9 L'AFM dynamique pour l'étude aux interfaces</b>	<b>121</b>
9.1 Interface air-glycérol . . . . .	121
9.2 Interface air-eau . . . . .	127
9.3 Manipulations complémentaires . . . . .	132
<b>Conclusion</b>	<b>136</b>
<b>Annexes</b>	<b>140</b>
<b>A Instrumentation</b>	<b>140</b>
A.1 Détails du dispositif expérimental . . . . .	140
A.2 Les céramiques piézoélectriques haute-tension . . . . .	143
A.3 Système pointe-levier . . . . .	144
<b>B Mécanique des nanotubes de carbone</b>	<b>147</b>
B.1 Nanotubes de carbone . . . . .	147
B.2 Modulation de fréquence avec un nanotube de carbone . . . . .	148
<b>C Hydrodynamique à 2 dimensions d'un système oscillant</b>	<b>151</b>
C.1 Oscillations transverses d'un cylindre rigide vibrant . . . . .	151
C.2 Fibre oscillante . . . . .	155
<b>Bibliographie</b>	<b>167</b>



# Avant propos

Ce travail a été réalisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université Bordeaux I. Je remercie son directeur, Monsieur Eric Freysz, de m'y avoir accueilli.

Ce travail a conjointement été encadré par Touria Cohen-Bouhacina, Rodolphe Boisgard et Jean-Pierre Aimé qui ont su, grâce à leurs qualités propres, donner un équilibre à ce travail sur ces trois ans. La disponibilité, la patience et la gentillesse de Touria m'auront appris à dompter expérimentalement la "machine" et à en connaître les moindres éléments; Rodolphe a, quant à lui, été un guide précieux, pour la compréhension théorique de la stabilité des oscillateurs jusqu'aux domaines, souvent "hors limite", des phénomènes physiques que je devais rencontrer, même dans l'enseignement. La complémentarité de Rodolphe et de Touria aura sans doute été un des points clés de ma formation tant au niveau expérimental que théorique. Merci donc, à tous les deux, de m'avoir dirigé vers cette voie que je regardais d'un air curieux.

Je ne saurais trop remercier, également, Jean-Pierre Aimé, pour l'acharnement dont il a fait preuve, pour trouver un lien entre fréquence et dissipation, quand je m'essouffais, sûrement beaucoup trop vite, devant les données accumulées. L'enthousiasme, souvent débordant, dont il faisait preuve devant les manips, a fait qu'il était toujours agréable de tourner les manivelles.

Ma gratitude va également à Abdelhamid Maali, pour m'avoir d'une part associé à son travail sur l'hydrodynamique des leviers, et d'autre part, pour m'avoir présenté une autre façon de voir la recherche. Nos discussions, de temps en temps mouvementées, sur de nombreux thèmes, m'ont permis de porter un autre regard sur le monde, parfois surprenant, de la recherche scientifique française.

Je remercie aussi chaleureusement Christine Grauby-Heywang et Bernard Desbat pour leurs formations sur les cuves de Langmuir et l'étude des phospholipides; leurs expériences mutuelles m'auront permis de donner le maximum sur ces manipulations. Ma reconnaissance va aussi aux biochimistes, Jochen Lang, Reiko Oda et Wissam Yacine, pour les échanges que nous avons eu à l'Institut Européen de Chimie et de Biologie et pour m'avoir fourni leurs *nerfs de la guerre*, ces microgrammes de peptide purifié. Une pensée aussi pour le bûcheron à l'échelle du micron voire du nanomètre, Denis Mariolle, sans qui la plupart de ces expériences n'auraient pas pu voir le jour, mais aussi à son fidèle compagnon, François Bertin, qui m'a donné le virus des fonctions de Bessel modifiées.

Je remercie aussi tous les membres du groupe *Nanophysique sur Matériaux Mous & Nano-systèmes*: Gérard et Jean, les deux irréductibles gaulois du premier harmonique, Sophie et Charlotte, pour avoir sacrifié quelques nanotubes, sans oublier les deux grands, Cédric et Pascal, qui sont partis et m'ont rendu d'innombrables services. Merci aussi à l'équipe de "champions" père et fils du quatrième que l'on entend 4 bureaux plus loin.

Je tiens à remercier tous les membres, permanents et non-permanents, chercheurs comme personnels,

du CPMOH pour la gentillesse et le dynamisme dont ils ont pu tous faire preuve pendant 3 ans, avec une pensée amicale pour le schtroumpf grognon du cinquième et le schtroumpf à lunettes, et tuteur, du second pour les bons moments que nous avons passés ensemble et les joies associées de nos paternités respectives (mais pas tous au même stade et au même âge; et toc!).

Comment oublié les deux rapporteurs de ce manuscrit, Joël Chevrier et Pascal Silberzan qui ont du, lire ce manuscrit avec autant d'attention, sinon plus, que celle avec laquelle je l'ai écrit. L'honneur m'a été fait d'avoir François Gallet pour président de jury, qu'il en soit remercié pour avoir accepté.

Un grand merci, plus personnel, à tous les anciens de "Gustave", Brice, probablement le seul notaire du monde à savoir changer un moteur de ford en moins d'une demi journée, Alexandra, pour avoir toujours une longueur d'avance et pour toutes les discussions du mercredi sur la pédagogie du secondaire et Sophie et Didou, pour les visites de Paris à la parisienne (c'est à dire dans la voiture). Merci à Virginie et Vanessa, mes deux petites soeurs, pour tous les repas qui ont suivis mes séances rue Lamartine et les barres de rire associées mais surtout pour avoir relevé la tête dans les moments les moins faciles de la vie. Merci aussi à mon comique du samedi matin, milou "le gleuton", pour qui l'exponentielle est quand même marrante puisqu'elle est aussi égale à sa dérivée, et encore, je n'ai pas assez de place pour tout raconter. Et une mention spéciale à la fan de Claude François et de Mike Brant parce qu'il fait toujours bon vivre dans la maison de Valérie.

Talence, le 1 septembre 2007

Cédric

*Pour celle sans qui de tout cela n'aurait été possible et qui me supporte (dans les deux sens du terme) depuis plus de dix ans et au petit Thomas qui a suivi.... "Semper Fi", promis, cette fois c'est la dernière! Les effets non linéaires ont fini par avoir raison du terme de dispersion sur le soliton que je suis.....*

# Introduction

Quelles sont les informations que peut apporter le physicien au biologiste sur les propriétés des membranes ou d'autres objets biologiques ? Comment peut-il élaborer des mesures qui soient, le plus fidèlement possible, proches des conditions biologiques en ayant pour autant la précision nécessaire dans les mesures auxquelles il veut accéder ? De nombreuses thèses et publications de Physique [1, 2, 3], voire de Chimie [4], s'efforcent de réaliser un compromis entre les exigences des biologistes sur la biocompatibilité naturelle des systèmes et les mesures physiques qui nécessitent un système aussi clair que possible. C'est ce compromis, qui a guidé ce travail de thèse tout au long de ces trois années.

Lorsque l'on veut réaliser des mesures mécaniques à l'échelle locale, on ne travaille pas directement sur la cellule ou des organites, qui possèdent de nombreux constituants différents, mais plutôt sur des systèmes modèles ou biomimétiques. Cette méthode permet d'extraire des réponses mécaniques homogènes et d'identifier les différentes phases qui composent l'échantillon. Les systèmes choisis dans ce travail de thèse sont des monocouches ou tricouches supportées, connus depuis les travaux de I. Langmuir, et qui présentent l'intérêt d'avoir une rugosité adaptée à l'outil que l'on utilise ici : la microscopie de force dynamique.

La microscopie à force atomique (M.F.A. ou A.F.M. en anglais) fut mise au point par Binnig en 1986 [5], juste après l'élaboration, par le même auteur, du microscope à effet tunnel en 1982 [6]. Cette élaboration combla la lacune importante du microscope à effet tunnel de ne pouvoir uniquement faire des mesures que sur des matériaux conducteurs. Peu de temps après ces publications, de nombreux auteurs ont compris l'intérêt que pouvait avoir cet instrument pour la biologie, en obtenant les premières images, en milieu liquide et en mode contact, des membranes de phospholipides et de l'A.D.N [7, 8]. Dès lors, de nombreuses publications utilisant la microscopie de force en mode contact portant sur des objets biologiques virent le jour. L'idée de travailler sur des objets biologiques uniques était née.

La mise au point de la modulation d'amplitude [9] puis de fréquence [10] donna un second souffle à la microscopie de force. Il s'agissait maintenant de faire osciller le levier pour réduire les forces de cisaillement exercées par la pointe sur l'objet. Cette technique issue du développement d'une autre microscopie de champ proche, la microscopie de champ proche optique, permis en premier lieu d'imager des matériaux mous comme les polymères. Très vite, les applications des modes dynamiques se tourneront à nouveau vers la biologie où la plupart des systèmes imagés, mis à part quelques systèmes cristallisés, ont des réponses mécaniques inférieures à quelques piconewtons. La facilité d'obtention des images en modulation d'amplitude en fait un mode répandu dans la communauté scientifique, cependant, contrairement au mode statique, le développement de l'A.F.M. dynamique pour la biologie se heurta à quelques difficultés au cours de ces dix dernières années : la première est que l'interprétation des courbes de force obtenues est moins aisée qu'en mode contact, ce qui en fait un mode de fonctionnement moins utilisé en mode non asservi (courbes d'approche-retrait), par les biologistes ; la seconde est que la force hydrodynamique qui apparaît lors de la mise en oscillation d'un levier en milieu liquide, s'ajoute à la réponse du système étudié et peut

même la dépasser de plusieurs ordres de grandeurs. De plus, cette force hydrodynamique diminue drastiquement le facteur de qualité qui, comme nous allons le voir, est un paramètre essentiel en mode dynamique. Suivront au cours de ces quinze dernières années, de nombreux développements instrumentaux [11, 12] pour obtenir des informations sur l'interaction protéine-protéine [13] ou la résolution atomique sur des matériaux mous [14].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse : Suite aux thèses de L. Nony [15] visant à comprendre la dynamique de l'oscillateur en modulation d'amplitude et à préparer des couches susceptibles de recevoir des échantillons biologiques tels que l'A.D.N., et celle de F. Dubourg [16], dont l'objectif était de sonder les propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques modèles (polymères), principalement en modulation de fréquence, les activités du groupe se sont naturellement tournées vers la biologie, ou, au moins, des échantillons modèles associés à ce domaine : nous étudierons ici des couches de phospholipides qui pourront servir de matrice d'insertion à des peptides membranaires.

Dans ce travail, les propriétés mécaniques des couches de phospholipides seront étudiées à l'échelle du nanomètre à l'aide d'un microscope à force atomique, dont l'utilisation se fera tout d'abord dans l'air, puis totalement immergé et enfin partiellement immergé. Le manuscrit se décompose en quatre parties :

- La première partie est consacrée à la présentation de la technique que nous avons utilisée : la microscopie de force atomique en mode dynamique (M.FA. ou A.F.M.). Bien que nous utilisons un module commercial, celui-ci a été modifié pour passer alternativement du mode modulation d'amplitude au mode modulation de fréquence que nous détaillerons dans le premier chapitre. Dans un second temps, une description de la micropoutre, ainsi que la réduction de son oscillation à celle d'un oscillateur harmonique seront précisées. Enfin, dans un troisième chapitre, nous développerons les différentes interactions que peut subir l'oscillateur à l'échelle du nanomètre et le formalisme utilisé pour décrire l'évolution des observables.
- Dans la seconde partie, nous présenterons les systèmes étudiés : les monocouches et multicouches de phospholipides supportées. Nous présenterons l'élaboration de celles-ci et nous ferons un état des lieux des techniques et informations accessibles sur de tels systèmes. Ensuite, nous présenterons l'étude expérimentale réalisée sur ces systèmes modèles pour enfin les utiliser comme matrice d'insertion d'un résidu peptidique hydrophobe de la protéine de syntaxine.
- La troisième partie est en fait chronologiquement les premiers instants de ce travail de thèse. Elle a été placée entre l'étude des couches de phospholipides/peptides et l'étude de l'interface air liquide pour montrer quelles sont les difficultés associées à l'immersion totale de l'oscillateur. Cette étude de la microscopie de force en milieu liquide est *de facto* une étude hydrodynamique de l'oscillation de la micropoutre dans un liquide visqueux, proche ou non d'une surface que l'on veut étudié.
- Enfin, avant de conclure, nous présenterons une nouvelle technique de microscopie de force où l'oscillateur utilisé, est partiellement immergé afin de conserver un facteur de qualité satisfaisant, tout en mesurant des forces à l'interface d'une solution et de l'air. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord quelles sont les forces accessibles à l'A.F.M. dans cette configuration, puis, nous confronterons les données expérimentales à l'analyse que l'on obtient sur une interface air-eau et eau-glycérol.

Le lecteur intéressé par des aspects plus spécifiques de ce travail pourra se reporter dans les annexes où sont développés la description, module par module, de l'appareillage utilisé ; le modèle retenu pour la réponse mécanique des nanotubes de carbone et enfin, l'hydrodynamique associé à des systèmes cylindriques oscillants perpendiculairement ou suivant son axe, dans un milieu infini ou non, et avec des conditions aux limites de non glissement et de glissement.

Pour retenir les points essentiels de ce travail, nous tenterons donc, dans un premier temps, de savoir quelles sont les informations que peut apporter l'utilisation du mode dynamique sur des membranes et systèmes biologiques à l'air ou dans le vide. Ensuite, nous essayerons de faire cette même étude dans l'eau et répertorierons les difficultés auxquelles nous nous sommes confrontés. Enfin, nous dégagerons quelques pistes expérimentales pour l'utilisation de la microscopie de force avec une phase liquide.

*Bonne lecture....*

Première partie

**Microscopie de force dynamique**

# Chapitre 1

## Microscopie à force dynamique

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps décrire le microscope à force atomique utilisé au cours de cette thèse. La particularité du montage expérimental utilisé est de pouvoir passer alternativement du mode de détection modulation d'amplitude à celui de modulation de fréquence, que nous décrirons successivement. Enfin, nous nous attarderons sur la description de l'interaction pointe-surface qui pilote le contenu des images ou des courbes d'approche retrait. Cependant, nous présenterons uniquement, dans ce chapitre, les concepts généraux nécessaires à la compréhension des manipulations ; le lecteur familier avec la microscopie de force et ses différents modes trouvera une analyse plus détaillée au chapitre 2 et 3, et pour une description plus technique liée à l'instrumentation, le lecteur pourra consulter l'annexe A.

### Sommaire

---

<b>1.1 Description du microscope</b> . . . . .	<b>2</b>
1.1.1 Principe général . . . . .	3
1.1.2 Le système pointe-levier . . . . .	3
1.1.3 Bruit en Microscopie de force . . . . .	5
1.1.4 Interaction Pointe-surface . . . . .	5
1.1.5 Courbe d'approche-retrait - images . . . . .	7
<b>1.2 Modulation d'Amplitude</b> . . . . .	<b>8</b>
1.2.1 Signaux de mesure . . . . .	8
1.2.2 Temps de réponse de l'oscillateur . . . . .	9
<b>1.3 Modulation de fréquence</b> . . . . .	<b>10</b>
1.3.1 Signaux de mesure . . . . .	10
1.3.2 Liens avec la physique de l'interaction . . . . .	11
1.3.3 Comparaison des sensibilités des 2 modes . . . . .	13

---

### 1.1 Description du microscope

La microscopie à force atomique est articulée autour d'une pointe aux dimensions nanométriques montée sur une poutre, ou levier, aux dimensions micrométriques. Le caractère local, de l'ordre du nanomètre, est assuré par le fait, d'une part que le substrat est maintenu à proximité de la pointe et d'autre part qu'il interagit essentiellement avec celle-ci. Nous allons voir dans cette partie la réalisation pratique de telles conditions.

### 1.1.1 Principe général

La poutre supportant la pointe est solidaire d'un chassis placé en contact avec un actionneur piézoélectrique de quelques millimètres. Ce piézoélectrique est alimenté par une tension, dite tension d'excitation, de l'ordre du millivolt, à une fréquence proche ou égale à une des fréquences propres de la poutre,  $a_{exc}(t) = a_{exc}^0 \cos(2\pi f.t)$ , permettant ainsi de la faire osciller avec une amplitude  $z(t) = A(f) \cos(2\pi f.t + \phi)$ . Le mouvement de la poutre est détecté par une méthode optique du type Poggendorff qui permet de mesurer des variations d'angles pouvant aller jusqu'à  $10^{-6}$  radians. La relation linéaire liant l'angle de la poutre avec le déplacement vertical de la flèche nous permet de remonter à l'amplitude d'oscillation (bien qu'en pratique, une telle calibration absolue n'est jamais nécessaire). Le faisceau issu d'une diode laser de quelques milliwatts est focalisé à l'extrémité du levier, puis réfléchi sur une photodiode 4 quadrants, dont la différence des courants collectés pourra nous renseigner sur la déflexion voire la torsion de la poutre.

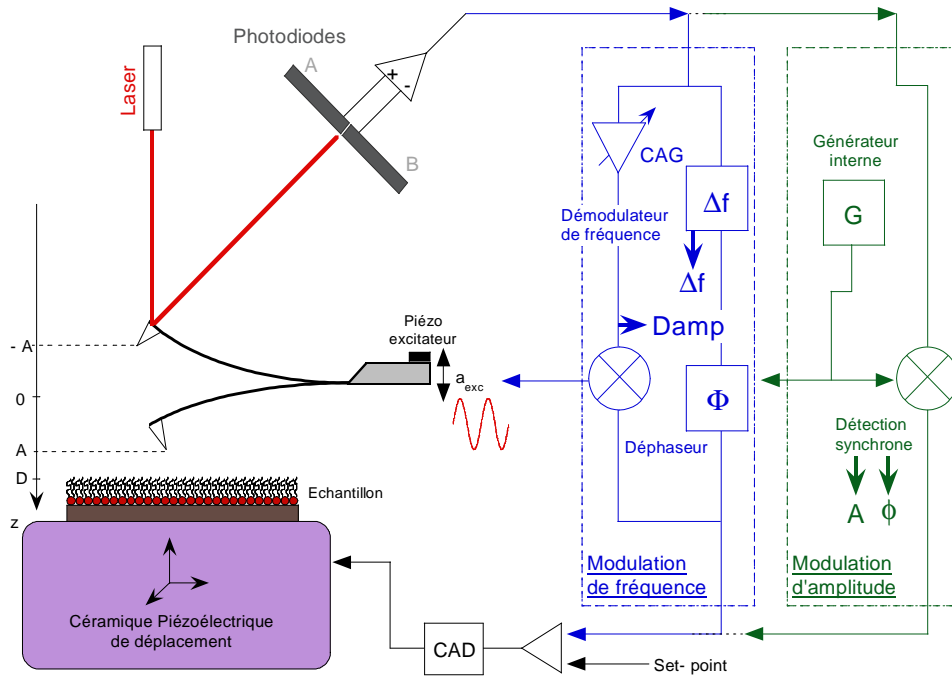


FIG. 1.1: Diagramme schématisé d'un microscope à force atomique dynamique opérant en modulation d'amplitude ou en modulation de fréquence. Le contrôle automatique de déplacement (CAD) permet d'asservir la position de l'échantillon pour maintenir un signal constant, l'amplitude  $A$  ou la phase  $\phi$  pour la modulation d'amplitude, le déplacement de fréquence  $\Delta f$  ou la dissipation  $Damp$  pour la modulation de fréquence.

L'échantillon est quant à lui déposé sur une céramique piézoélectrique permettant des déplacements latéraux ( $x,y$ ) et verticaux ( $z$ ) de la dizaine de nanomètres à la dizaine de micromètres, suivant la céramique préalablement choisie. L'approche grossière de l'échantillon est réalisée par des vis micrométriques dépendant de l'habileté de l'expérimentateur puis par un moteur pas à pas (pas de 50 nm minimum).

### 1.1.2 Le système pointe-levier

Point central du microscope, il existe maintenant une diversité de système pointe-levier égale à celle des échantillons à étudier et des modes de fonctionnement choisis. La pointe est un cône de hauteur  $h$  avec  $3 \mu\text{m} < h < 20 \mu\text{m}$  et d'angle d'ouverture  $\alpha$  ( $10^\circ < \alpha < 45^\circ$ ) dont le sommet est généralement terminé par un rayon de courbure de 2 à 15 nm. Les leviers sont eux des micropoutres parallépipédiques en silicium ou en nitrure de silicium, dont les dimensions, *i.e.* la longueur  $l \sim 200 \mu\text{m}$ , la largeur  $w \sim 20 \mu\text{m}$  et l'épaisseur  $t \sim 7 \mu\text{m}$ , permettent d'utiliser une modélisation mécanique du type Euler-Bernoulli pour en trouver les fréquences propres, qui peuvent aller de 6 kHz à 300 kHz pour le premier mode.



Les raideurs associées vont dépendre du type de levier mais aussi du mode propre d'oscillation de la poutre choisi ; pour la plupart des cas, elle se situe pour le mode fondamental aux environs de  $30 \text{ N.m}^{-1}$ . Cependant, la dépendance de la raideur avec le cube de l'épaisseur ( $k \sim t^3$ ) entraîne une incertitude relative sur la raideur du levier qui peut aller jusqu'à 50 %. Comme l'interprétation des données est souvent dépendante de la raideur, il existe une littérature abondante sur la calibration des raideurs des leviers, où des approches technologiques [17], hydrodynamiques [18, 19], thermodynamiques [20, 21] voire numériques [22] peuvent être utilisées. Quelques méthodes plus singulières utilisent des pendules [23] ou des leviers auxiliaires [24]. Le tableau suivant résume les quelques systèmes pointe-levier utilisés au cours de ce travail de thèse.

	Constructeur	Ref.	Mat	$l$	$w$	$t$	$h$	$k$ ( $\text{N.m}^{-1}$ )	$f_0$ (kHz)	$Q_{0,air}$
1.	Nanosensors	PPP-NCL	Si	200	20	7	13	30	160	500
2.	Nanosensors	SSS-NCL	Si	225	38	7	13	40	190	500
3.	Nanosensors	T1L450	Si	520	47	1	11	0,023	6	16
4.	Olympus	OMCL-RC800	$\text{Si}_3\text{N}_4$	100	20	0,8	3	0,8	78	96
5.	Veeco	FIB4-200	Si	125	30	10	20	42	320	500

TAB. 1.1: Leviers utilisés au cours de cette thèse. Les dimensions sont données en micromètres.

Sans interaction, ce système se comporte pour de petites déformations, comme un oscillateur harmonique dont le facteur de qualité va dépendre lui aussi du levier et du mode choisi mais surtout du milieu dans lequel se fait l'oscillation : le vide primaire (10 mbars)  $Q \sim 2000$ , l'air  $Q \sim 500$  ou l'eau  $Q \sim 5$ . Les paramètres de l'oscillateur que sont la fréquence de résonance du mode choisi et le facteur de qualité sont obtenus en enregistrant une courbe de résonance à l'aide d'une détection synchrone Perkin-Elmer puis en effectuant un ajustement de l'amplitude avec une lorentzienne, caractéristique de la résonance d'un oscillateur harmonique [25] :

$$a(f) = \frac{A(f)}{A(f_0)} = \frac{1}{\sqrt{(1-u^2)^2 Q^2 + u^2}} \quad (1.1a)$$

$$\tan(\phi) = \frac{-u}{Q(1-u^2)} \quad (1.1b)$$

où  $u = f/f_0$  et  $Q = \frac{m^* \omega_0}{\gamma^*}$ . Le coefficient d'amortissement visqueux  $\gamma^*$  modélise les pertes d'énergie hydrodynamique et/ou thermoélastique de la poutre et donc de l'oscillateur harmonique équivalent ; il implique aussi un temps caractéristique de relaxation de l'oscillateur  $\tau = \frac{m^*}{\gamma^*}$  qui sera dans la plupart des cas de l'ordre de la milliseconde. La durée d'acquisition de la courbe de résonance sera donc choisie pour pallier le transitoire associé au balayage en fréquence. Excepté pour une oscillation en milieu liquide, le facteur de qualité sera suffisamment grand pour approcher la fréquence de résonance  $f_r = f_0 \sqrt{1 - 1/4Q^2}$ , pour laquelle l'amplitude  $A(f)$  est maximale, par la fréquence propre du levier  $f_0$ . Pour la plupart des cas en microscopie de force dynamique, le facteur de qualité de l'ordre de 100 permettra de confondre ces deux fréquences  $f_r \approx f_0$ .

Le facteur de qualité est aussi  $2\pi$  fois le rapport de l'énergie stockée par l'oscillateur sur l'énergie dissipée [26] :

$$Q = 2\pi \frac{E_{stockée}}{E_{dissipée}} \quad (1.2)$$

cette écriture permet de fixer les ordres de grandeurs sur les énergies associées à l'oscillateur et de montrer que l'on pourra traiter l'interaction comme une perturbation : l'énergie stockée pour une oscillation typique de 10 nm dans l'air est égale à  $k.A^2 \sim 10 \text{ keV}$ , ce qui conduit à une énergie dissipée par l'oscillateur à l'air de l'ordre de 100 eV. Dans le cas d'une interaction conservative de type van der Waals, l'énergie d'interaction évaluée à  $HR/6D \sim 1 \text{ eV}$ , avec  $H \sim 10^{-19} \text{ J}$  est la constante de Hamaker,  $R \sim 10^{-8} \text{ m}$  est le rayon de la pointe et  $D \sim 10^{-9} \text{ m}$  est la distance pointe échantillon ; ces valeurs

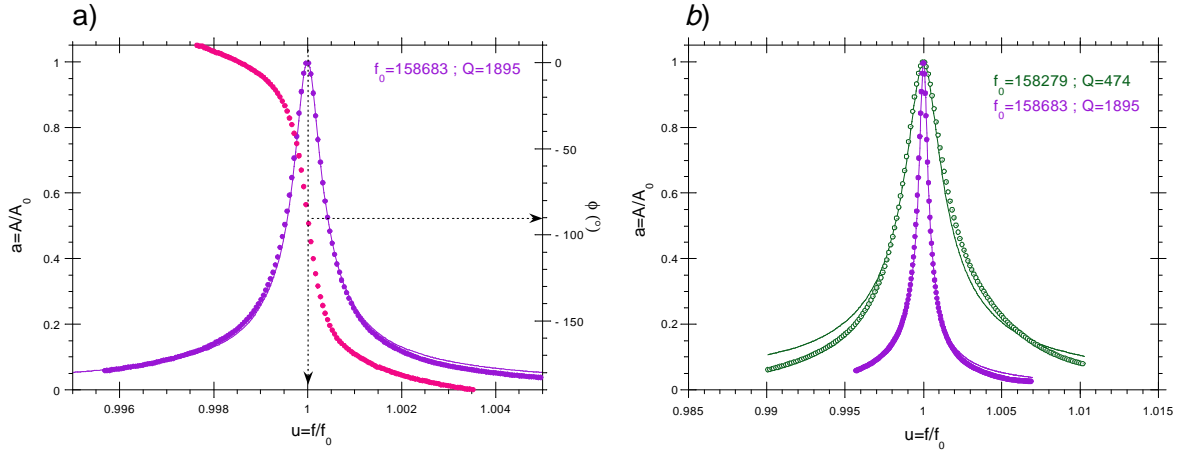


FIG. 1.2: **a)** Courbe de résonance (amplitude et phase) pour un levier de type 2 oscillant dans un vide de 10 mBars. Le meilleur ajustement (trait plein) donne  $f_0 = 158,683$  kHz et  $Q = 1895$ ; **b)** Comparaison des résonances (amplitude) pour un levier de type 2 oscillant dans un vide de 10 mBars et à l'air. Le meilleur ajustement (trait plein) pour l'air donne  $f_0 = 158,279$  kHz et  $Q = 474$ . La variation de fréquence est due à l'hydrodynamique associée à l'oscillation des leviers (Cf chapitre 7).

numériques confortent un traitement perturbatif.

### 1.1.3 Bruit en Microscopie de force

Le bruit en microscopie à force atomique a deux origines : mécanique et électronique ; on pourra citer entre autre, au niveau mécanique, le bruit thermique (mouvement brownien du déplacement du levier) et au niveau électronique, le bruit de grenaille dû au photodétecteur ("shot-noise"), le bruit numérique dû aux différents étages de numérisation des signaux, le bruit de Nyquist dû à la conversion courant-tension, le bruit électronique basse fréquence en  $1/f$  ou bruit de scintillement.... Le recensement des différents bruits dans un microscope à force atomique a fait l'objet de plusieurs études [27, 28, 29, 30] dont l'analyse y est faite en terme de limite de détection donc de nuisance à la mesure. En revanche, on peut tirer partie des fluctuations de déplacement du levier due à l'agitation thermique des molécules de son environnement. Facile à éliminer lors d'une mesure par détection synchrone puisque sa moyenne temporelle est nulle, il devient intéressant de l'utiliser pour exciter le levier comme une source de bruit blanc, c'est à dire comportant toutes les composantes spectrales. C'est alors l'écart quadratique moyen des fluctuations du déplacement qui sont mesurées puis comparées par détection synchrone à une fréquence donnée. Plusieurs auteurs l'ont utilisé pour comparer leurs systèmes d'excitation avec la résonance obtenue par la mesure de bruit thermique [31, 32]. La courbe de résonance (figure 1.3) obtenue avec des oscillations forcées et par mesure du bruit thermique donne les mêmes paramètres de l'oscillateur. Nous verrons au chapitre 7 qu'il en va tout autrement pour une oscillation en milieu liquide.

### 1.1.4 Interaction Pointe-surface

Si la clef de voûte expérimentale du microscope à force atomique est le système pointe-levier, celle de l'interprétation des images ou des courbes d'approche-retrait est l'interaction pointe-surface. Nous ne proposons pas ici une description exhaustive des effets des interactions au niveau de la pointe mais d'en dégager les principales tendances. Les équations régissant les différents types d'interactions seront développées ultérieurement.

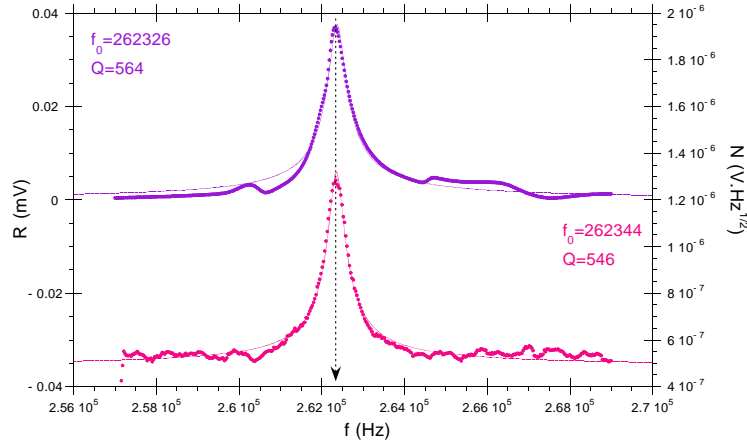


FIG. 1.3: Comparaison entre une courbe de résonance obtenue à l'air en mesurant le bruit thermique (*bas*) et en mode forcé (*haut*). L'écart entre les régressions par un lorentzienne n'excède pas 3 pour cent pour le facteur de qualité et 3 pour dix mille pour la fréquence de résonance.

### Temps de résidence

Lors de son oscillation, la pointe n'est pas toujours en interaction avec l'échantillon. En effet, pour les forces élastiques ou d'adhésion, seul le temps passé dans le matériau doit être intégré pour calculer la perturbation subie par l'oscillateur. Même pour les forces de van der Waals, on peut toujours définir une longueur de coupure au delà de laquelle les forces ne sont pas accessibles à la mesure. Ainsi, il est commode d'introduire le temps de résidence  $\tau_{res}$  durant lequel la pointe est en interaction.

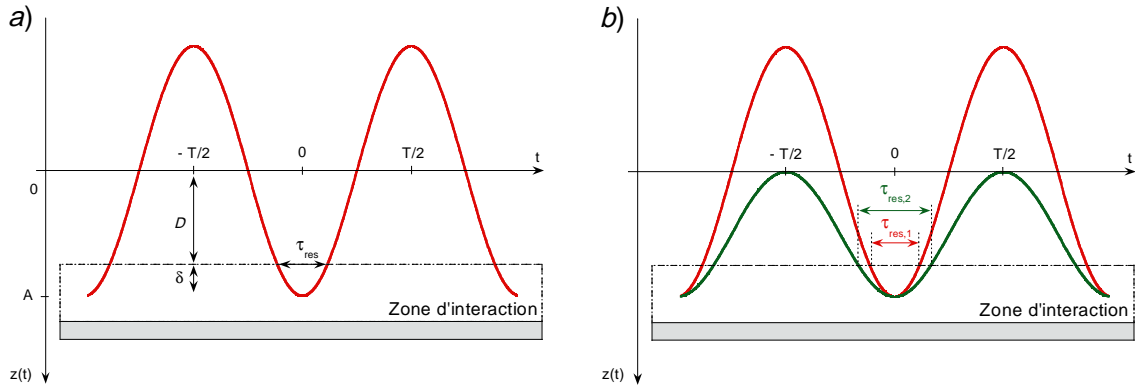


FIG. 1.4: *a)* Définitions de la distance pointe surface  $D$ , de l'indentation  $\delta$ , ainsi que du temps de résidence. *b)* Diminution du temps de résidence avec l'augmentation de l'amplitude d'oscillation pour une même indentation  $\delta$ .

Nous avons montré au paragraphe précédent, que le comportement de l'oscillateur reste harmonique même en interaction. En suivant les notations de la figure 1.4, le temps de résidence est :

$$\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \arccos\left(\frac{D}{A}\right) \quad (1.3)$$

Pour toutes les interactions, la contribution maximale est fournie lorsque l'élongation est maximale. Ainsi la longueur  $\delta = A - D$  pour laquelle la force produit une grande part de la perturbation (qui peut s'apparenter à l'indentation pour les matériaux mous) est petite devant l'amplitude d'oscillation  $A$  ou la distance  $D$ . Ainsi, on peut réécrire  $\tau_{res}$  au premier ordre :

$$\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \arccos\left(1 - \frac{\delta}{A}\right) \approx \frac{T}{\pi} \sqrt{2\delta/A} \quad (1.4)$$

Tant que cette approximation reste valable, on remarque que l'amplitude est un moyen en microscopie de force dynamique de contrôler le temps d'interaction qui varie en  $A^{-1/2}$  pour une "indentation" fixée (Fig. 1.4).

## Interaction

Comme son nom l'indique, le microscope à force atomique est sensible au champ de force dans lequel l'oscillateur évolue ; ce champ non constant tout au long de l'oscillation car dépendant de la distance pointe surface sera, par nature, non linéaire. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, les énergies mises en jeu lors de l'oscillation permettent de traiter l'interaction comme une perturbation, ainsi le caractère harmonique de l'oscillation ne sera pas perdu et l'interaction sera analysée comme faiblement non linéaire. Beaucoup de références [33, 34, 35] proposent des études numériques, alors que certaines proposent de garder l'analyticité des solutions en utilisant différentes techniques de perturbations [36, 37, 38]. Pour notre part, nous utilisons une approche variationnelle, que nous détaillerons au chapitre 3, qui permet dans les cas les plus simples, d'en extraire des expressions analytiques et dans les cas les plus complexes, de développer des schémas numériques particulièrement efficaces.

Les forces auxquelles est sensible l'oscillateur sont de deux ordres :

- *conservatives* : Elles ont pour effet de modifier la fréquence naturelle de l'oscillateur sans pour autant augmenter les pertes d'énergie associées à son oscillation (Il n'y a donc pas d'altération du facteur de qualité  $Q$ ). Quelques exemples de forces conservatives à l'échelle du nanomètre sont les forces de dispersion ou d'adhésion (van der Waals), les forces élastiques (élasticité du matériau, capillarité) et les effets de masse (hydrodynamique associée en phase avec l'oscillation). Les forces répulsives, en phase avec l'oscillation puisqu'elles sont maximales lorsque l'élongation de l'oscillateur est maximale, augmenteront la fréquence de résonance alors que les forces attractives auront tendance, au contraire, à la diminuer.
- *dissipatives* : L'énergie dissipée au cours de l'oscillation est alors augmentée par l'interaction. La conséquence principale est la diminution du facteur de qualité sans changer, au premier ordre, la fréquence naturelle de l'oscillation. La viscoélasticité d'un matériau ou l'hydrodynamique associée à l'oscillation du levier sont deux sources de production de force dissipatives. Il arrive aussi qu'une force conservative génère une dissipation par hystérésis, lorsqu'il y a par exemple, adhésion entre la pointe et l'échantillon.

Une illustration expérimentale de la déformation du pic de résonance de l'oscillateur en interaction est donnée dans les références [39, 40, 41, 42] mais une des plus précises reste encore la référence [43] où le régime attractif non linéaire est reporté dans la figure 1.5. On remarque que suivant le sens de balayage, l'oscillateur passe d'une région instable à une région stable. Cette étude théorique de stabilité a été indépendamment menée par Gauthier *et al.* [38] et Nony *et al.* [44].

La plupart du temps, l'oscillateur subit un mélange de toutes ces forces et le travail de l'analyse des données consiste à postuler une interaction pour regarder si les influences sont celles observées expérimentalement sur les quantités mesurables. Ce qui nous amène naturellement, dans les prochains paragraphes, à décrire les observables à notre disposition, suivant le mode de fonctionnement du microscope.

### 1.1.5 Courbe d'approche-retrait - images

Lors d'une courbe d'approche-retrait, le balayage horizontal de l'échantillon est arrêté et le déplacement vertical devient périodique à une fréquence  $f_{scan\ rate}$  :  $Z(t) = Z(t + 1/f_{scan\ rate})$ . L'oscillateur passe alors d'une zone sans interaction à une zone d'interaction dont la proportion dépend de l'amplitude de la courbe  $Z_{scan\ size}$  et du point de départ  $Z_{scan\ start}$  pour une position  $(x_0; y_0)$  de l'échantillon. On numérise alors à l'aide de convertisseurs 16 bits les signaux d'amplitude et de phase ou la fréquence de

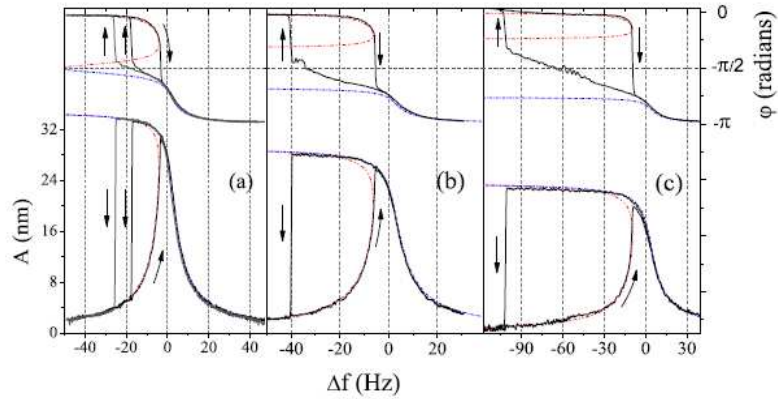


FIG. 1.5: Déformation du pic de résonance en amplitude et en phase d'un oscillateur harmonique en interaction attractive non linéaire. La distance à partir d'un déplacement de fréquence de -120 Hz est de 12 nm (a), 6 nm (b) et 0 nm (c). Figure reproduite à partir de [43] avec la permission de l'auteur.

résonance et la dissipation, suivant le mode de fonctionnement. Cette courbe permet de choisir une consigne nécessaire pour la formation des images. Il est important de souligner que chaque point de cette courbe est la moyenne de 1000 à 2000 oscillations, ce qui fournit une statistique suffisante pour obtenir un bon rapport signal/bruit mais qui oblige à raisonner, pour interpréter les signaux, en terme de force moyenne subie par l'oscillateur.

En mode image, le déplacement horizontal est périodique suivant une direction ( $x$  pour  $90^\circ$  ou  $y$  pour  $0^\circ$ ) et continu suivant la direction orthogonale, de la même façon que les images se forment sur un téléviseur. Le déplacement vertical est alors effectué pour l'asservissement d'un signal au choix - amplitude, phase, fréquence ou dissipation. Le déplacement vertical ainsi que le signal complémentaire non asservi sont enregistrés et forment une image dans le plan ( $x; y$ ).

Quel que soit le mode de fonctionnement du microscope, modulation d'amplitude ou de fréquence, la micropoutre est toujours en oscillation durant une image ou une courbe d'approche-retrait mais les observables dépendent de la méthode de détection choisie.

## 1.2 Modulation d'Amplitude

En modulation d'amplitude ou "tapping"<sup>1</sup>, le piézoélectrique à la base de la micropoutre impose un déplacement sinusoïdal de celle-ci avec une amplitude et une fréquence  $f$  fixée :  $a_{exc}(t) = a_{exc}^0 \cos(2\pi f \cdot t)$ . Le système pointe-levier répond alors à cette sollicitation mécanique avec un déplacement en bout de levier  $z(t) = A(f) \cos(2\pi f \cdot t + \phi)$  qui est converti en une tension de même forme. Une détection synchrone avec l'excitation permet alors de mesurer l'amplitude  $A(f)$  et le retard de phase  $\phi$  du déplacement par rapport à l'excitation.

### 1.2.1 Signaux de mesure

Comme nous l'avons vu aux paragraphes précédents, le système pointe levier se réduit à un oscillateur harmonique qui est amené à interagir avec l'échantillon. L'interaction va alors modifier la fréquence naturelle et le facteur de qualité de l'oscillation et, par là même, l'amplitude et la phase mesurée à la fréquence de travail choisie; ainsi, en modulation d'amplitude, un seul point de la courbe de résonance est sondé et sera un paramètre expérimental ajustable permettant de se placer sur un domaine stable de l'oscillation où les contributions seront majoritairement attractives ou répulsives. Pour une fréquence  $f < f_0$ , les forces de van der Waals et la stabilité intrinsèque de l'oscillateur produisent une bifurcation qui

<sup>1</sup>Cette dernière dénomination ne sera pas utilisée puisque l'oscillateur peut ne pas toucher la surface mais elle reste cependant fortement utilisée dans les laboratoires pour des raisons historiques.

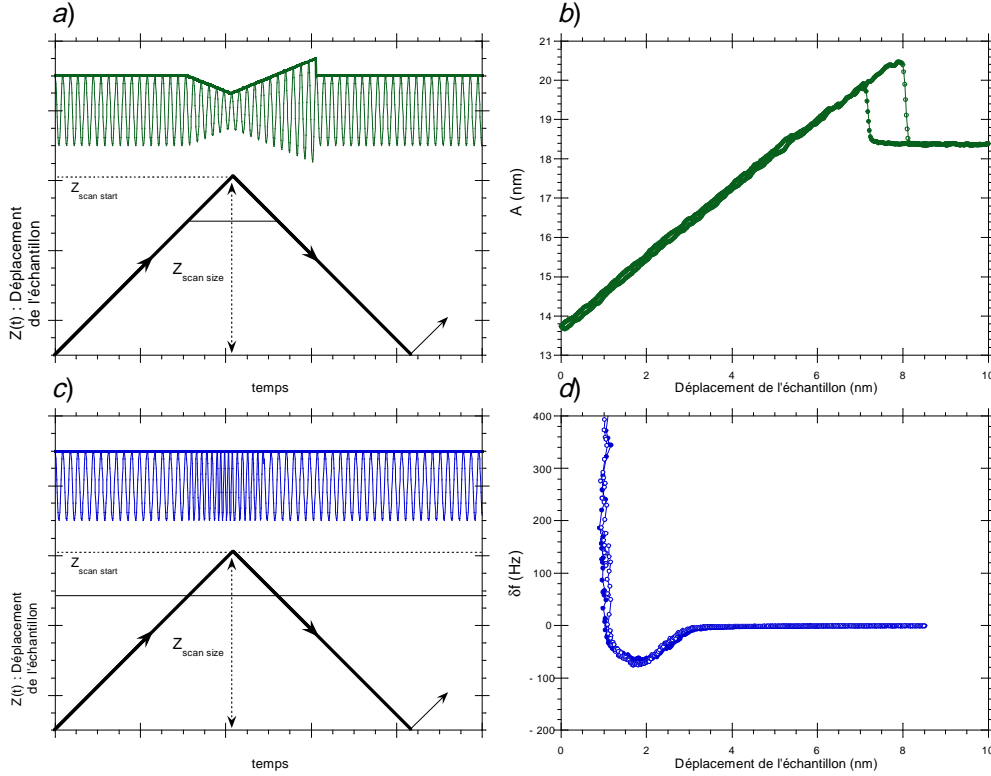


FIG. 1.6: Schéma d'une courbe d'approche-retrait en modulation d'amplitude (a) et modulation de fréquence (c). (b) et (d) sont des courbes d'approche-retrait expérimentales obtenues sur une surface de mica en modulation d'amplitude et de fréquence. Les paramètres du levier sont  $f_0=156000$  Hz et  $Q=500$ . Pour garder le même ordre de grandeur d'interaction, l'amplitude d'oscillation libre en modulation d'amplitude est égale à celle fixée par la modulation de fréquence ( $A=19$  nm).

se traduit par un saut d'amplitude et de phase au moment où la pointe vient au contact de l'échantillon, permettant ainsi de déterminer la position de la surface à quelques Ångströms près. Ainsi, la fréquence de travail choisie sera souvent celle pour laquelle  $A(f) = A(f_0) / \sqrt{2}$  et  $\phi = -45^\circ$ , permettant de profiter de ce cycle tout en conservant une grande sensibilité aux forces conservatives puisque la variation d'amplitude associé à un déplacement de fréquence donné par un gradient  $\delta a / \delta u \sim Q$  maximal. Dans la plupart des cas, nous nous placerons donc dans cette situation où le cycle d'hystérésis généré sera une source d'information supplémentaire pour la détermination de l'interaction.

Une conséquence de ce système de détection est le mélange de la nature des forces subies sur les observables ; par exemple, une réduction d'amplitude peut être associée à un effet conservatif (déplacement de la fréquence de résonance) ou à un effet dissipatif (diminution du facteur de qualité). Ainsi, les effets des forces conservatives et dissipatives se traduiront par l'évolution des deux observables  $A$  et  $\phi$ , ce qui rend plus difficile leurs interprétations.

### 1.2.2 Temps de réponse de l'oscillateur

Une des grandes forces de la modulation d'amplitude est sa sensibilité au facteur de qualité  $Q$  de l'oscillateur. Cet état de fait peut se comprendre facilement en théorie linéaire, pour un déplacement de fréquence naturelle donné, la variation d'amplitude et de phase correspondante seront dépendantes du facteur de qualité. Comme nous le verrons en détail au chapitre 2, ce paramètre dynamique vient pondérer toutes les interactions conservatives et ainsi exhalter leurs effets. Ainsi un matériau élastique mou pourra apparaître comme "dur" puisque les effets ne se réduiront pas à l'élasticité de l'échantillon  $k_s$  mais au produit  $Qk_s$ , ce qui a été illustré expérimentalement par Dubourg *et al.* [45].

Le prix à payer pour une telle dépendance est l'augmentation du temps caractéristique de l'oscillateur

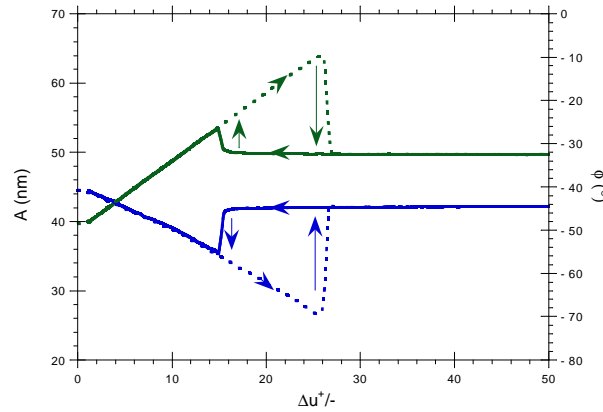


FIG. 1.7: Courbe d'approche-retrait expérimentale en amplitude et en phase en modulation d'amplitude (Les flèches décrivent le sens de parcours du cycle). Les paramètres de l'oscillateur sont  $f_0 = 160,350$  kHz et  $Q = 1410$ .

$\tau$  (1 ms pour  $Q = 500$  et 20 ms pour  $Q = 20000$ ) traduisant la durée des transitoires dus à un changement d'interaction. Hors, pour une description quantitative des variations des observables  $A$  et  $\phi$ , le régime stationnaire doit être atteint; expérimentalement, les fréquences des courbes d'approche-retraits et les fréquences du balayage des images sont alors diminuées afin d'éviter ces effets transitoires lors d'une variation d'interaction trop brusque; cette méthode reste toutefois limitée par les dérives thermiques des céramiques piézoélectriques qui viendront s'ajouter aux déplacements imposés.

### 1.3 Modulation de fréquence

Afin de contourner le problème du transitoire correspondant à la bande passante du levier et d'augmenter la sensibilité de détection, Albrecht et ses collaborateurs [46] mettent en place en 1991 une autre façon de mesurer l'interaction entre la pointe et l'échantillon : la modulation de fréquence. Le levier est inséré dans une boucle électronique d'auto-oscillation dans laquelle la fréquence d'oscillation et le gain pour maintenir l'amplitude constante sont détectées. Nous verrons dans cette partie quels sont les avantages et les inconvénients d'un tel dispositif.

#### 1.3.1 Signaux de mesure

Bien que le dispositif initial est évolué depuis 1991, le principe reste toujours le même (Fig. 1.8). L'oscillateur est bouclé avec une rétroaction positive ce qui a pour conséquence de le faire osciller à sa fréquence propre, où les pertes intrinsèques sont minimales puisque le déphaseur produit un retard de phase de  $\pi/2$ , d'où un déphasage total nul. Lorsque l'oscillateur entre en interaction, sa fréquence initiale est modifiée et des pertes supplémentaires en énergie viennent s'ajouter à la dissipation naturelle de l'oscillation.

Afin que la boucle électronique délivre une tension d'excitation déchargée d'un maximum de bruit, un oscillateur commandé en tension (O.C.T. ou V.C.O. en anglais) est piloté par un signal proportionnel à la différence de fréquence d'oscillation de la boucle et la nouvelle fréquence propre du levier (figure 1.8). La poutre est ainsi excitée par le V.C.O. à sa nouvelle fréquence de résonance et la tension qui commande le V.C.O. est proportionnelle au déplacement de fréquence induit par l'interaction. C'est le principe d'une boucle à verrouillage de phase (P.L.L. pour Phase Locked Loop) aussi utilisée en télécommunication, qui permet à la fois de filtrer le signal mais aussi de procéder à une démodulation par boucle à verrouillage de phase. Enfin, un déphaseur est réglé préalablement pour compenser la quadrature de phase existant entre l'excitation et l'amplitude d'oscillation à la résonance.

Les pertes d'énergie supplémentaires dues à l'interaction ont pour conséquence de baisser le facteur de

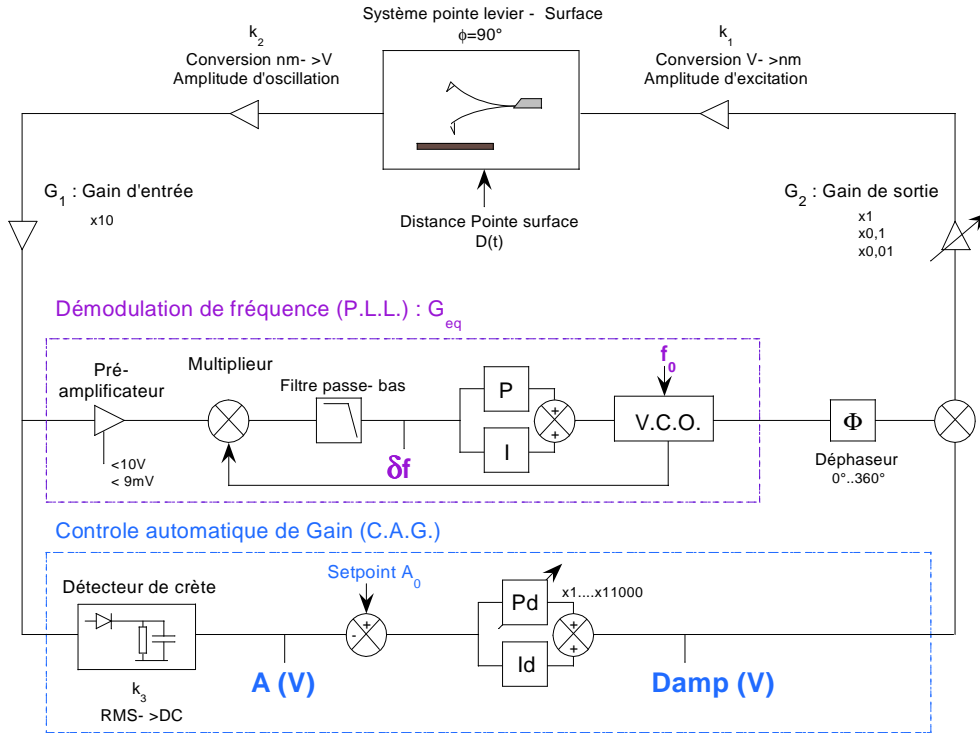


FIG. 1.8: Synoptique de la modulation de fréquence utilisée en AFM. L'autooscillation du levier est assurée par une boucle de rétroaction où les conditions de Barkausen (amplitude et phase identiques à elles mêmes pour un tour de boucle) sont réalisées à l'aide d'une boucle à verrouille de phase (PLL) pour la phase et d'un contrôle automatique de gain (CAG) pour l'amplitude.

qualité du levier et donc de réduire le gain de la boucle. Pour compenser cet effet, un contrôle automatique de gain (C.A.G. ou A.G.C. en anglais) boucle aussi le levier : il s'agit d'une correction proportionnel-intégrale (P-I) pilotée par la différence entre une tension (dite tension de consigne : "Setpoint") et une tension proportionnelle à l'amplitude du levier. Le verrouillage de la phase à  $-90^\circ$  par la P.L.L. entraîne que la perte d'amplitude liée à l'abaissement du facteur de qualité du levier (le levier oscille à sa nouvelle fréquence propre) n'est associée qu'à la partie dissipative de l'interaction. Une des conséquences de ce mode de détection est que l'amplitude d'oscillation  $A$  reste maintenue constante, ce qui facilite la modélisation puisque si la position de l'échantillon reste constante, on connaît à tout instant la distance minimale entre la pointe et l'échantillon. Après leurs descriptions en terme d'instrumentation, nous allons maintenant relier les deux signaux, fréquence et "Damping" à la physique de l'interaction.

### 1.3.2 Liens avec la physique de l'interaction

#### Déplacement de fréquence

Si l'interaction conservative qui agit sur la pointe n'est pas trop intense, il est possible de traiter l'interaction comme une perturbation de l'oscillation naturelle du levier. Typiquement, l'énergie stockée par l'oscillateur  $kA^2 \approx 5 - 10 \text{ keV}$  est à comparée à une interaction pouvant aller jusqu'à la dizaine d'eV pour les forces conservatives. Le déplacement de fréquence qui en résulte est alors proportionnel à la transformée de Fourier de la force intégrée le temps d'un cycle, c'est l'approximation du premier harmonique. On lie alors le déplacement de fréquence à la force par [47, 48] :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA_0T} \cdot \int_{-T/2}^{T/2} F_{int}(D + A_0 \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt \quad (1.5)$$



La pointe évoluant dans un champ de force non linéaire, il n'est pas aisé dans le cas général, de revenir à la force à partir du déplacement de fréquence à une position  $D$  donnée : c'est ce que l'on appelle "le problème inverse". Pourtant, lorsque l'amplitude de l'oscillation est grande devant la portée de l'interaction (ou le contraire), des comportements asymptotiques peuvent être calculés. Si le déplacement du levier est négligeable par rapport à la variation d'interaction, la linéarisation de la force autour de  $D$  conduit à [47, 49]  $\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{int}(D)}{\partial z}$ , soit<sup>2</sup>

$$F_{int}(z = D - A) = 2k \int_z^\infty \frac{\Delta f(u)}{f_0} du \quad (1.6)$$

Cette approche dite de "gradient de force" était déjà donnée dans les travaux initiaux d'Albrecht et de ses collaborateurs. Lorsque au contraire, l'excursion de la pointe est grande devant la longueur caractéristique de variation de la force, la linéarisation de la force n'est plus exacte et on traite le problème en perturbation en ne prenant en compte que les termes dominants [50, 51, 52], où les contributions au déplacement de fréquence seront maximales. L'inversion donne alors :

$$F_{int}(z = D - A) = \sqrt{2} \frac{kA^{3/2}}{f_0} \int_z^\infty \frac{d\Delta f(u)}{du} \frac{du}{\sqrt{u-z}} \quad (1.7)$$

Enfin, on pourra noter qu'une étude numérique proposée par J.E. Sader [53, 54] permet d'unifier les deux approches. En exprimant l'intégrale 1.5 sous forme d'une transformée de Laplace, il arrive à donner une formule analytique de la force en fonction du déplacement de fréquence se raccordant asymptotiquement aux deux cas limites précédent :

$$F_{int}(z = D - A) = \frac{2k}{f_0} \int_z^\infty \left[ \left( 1 + \frac{A^{1/2}}{8\sqrt{\pi(u-z)}} \right) \Delta f(u) - \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2(u-z)}} \frac{d\Delta f(u)}{du} \right] du \quad (1.8)$$

## Damping

Le signal de "Damping" ou de dissipation est le signal d'erreur issu de la régulation d'amplitude d'oscillation. Cependant, le fait de boucler un système d'ordre 2, avec une rétroaction positive, peut engendrer des instabilités [55]. De plus, bien qu'il soit essentiellement lié à la perte d'énergie de l'oscillateur, ce signal est toujours soumis à controverse quant à la contribution de l'instrument sur des mesures de dissipation à l'échelle atomique [56, 57, 58]. Il s'agit ici de dégager les tendances principales de l'observation de ce signal puisque les dissipations mesurées seront bien supérieures à la correction que pourrait amener de telles études (de l'ordre de 1 pour 1000).

En appliquant les conditions d'oscillation (Barkhausen) en module sur la boucle, on obtient que :

$$Damp = \frac{1}{G_{eq}G_1G_2k_1k_2k_3Q} \propto \frac{1}{Q} \quad (1.9)$$

où  $G_{eq}$  est le gain équivalent pour les éléments rencontrés dans la P.L.L. Comme déjà mentionné plus haut, ce signal est inversement proportionnel au facteur de qualité, soit proportionnel au coefficient de friction de l'oscillateur ponctuel associé. La relation entre le signal de dissipation et l'amplitude se calcule quant à elle en remarquant que pour toute valeur d'amplitude en entrée de la P.L.L., la sortie est constante, ainsi  $G_{eq} = \frac{B}{k_2A(nm)}$  où  $B$  est une constante quelque soit  $A(nm)$ , donc

$$Damp = \frac{A(nm)}{BG_1G_2k_1k_3Q} \propto A(nm) \quad (1.10)$$

<sup>2</sup>Ici  $u$  est une variable muette et non un rapport de fréquence.

Le signal de Damping est donc proportionnel à l'amplitude d'oscillation. Il n'est ni une image de l'énergie dissipée  $\Delta E = \gamma A^2$  ni une image du coefficient de friction équivalent  $\gamma$ . Afin d'éviter la dépendance intrinsèque de ce signal avec l'amplitude, une façon commode de présenter les données de dissipation est de normer la dissipation obtenue en interaction par celle obtenue sans interaction, on a alors

$$\frac{Damp}{Damp_0} = 1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} \quad (1.11)$$

La relation 1.11 permet d'extraire le coefficient de friction dû à l'interaction sans être gêné par la dépendance en amplitude du signal de dissipation. Cette formulation est donc utile lorsqu'on cherche à trouver une dépendance de  $\gamma_{int}$  avec l'amplitude d'oscillation sans se soucier de la dissipation intrinsèque de l'oscillateur. En revanche, lorsque l'on veut revenir à des quantités absolues ou que l'on veut comparer les résultats obtenus avec différents oscillateurs, il faut alors évaluer de manière absolue en utilisant la relation  $\gamma_0 = \frac{k}{\omega_0 Q}$ .

Enfin, certains auteurs calibrent l'amplitude d'excitation nécessaire pour maintenir une amplitude d'oscillation constante et relie celle-ci à l'énergie dissipée en utilisant le principe de la conservation de l'énergie sur une période [59, 60]

$$\Delta E = \pi k \left( A a_{exc}^{int} - \frac{A^2}{Q} \right) \quad (1.12)$$

où  $a_{exc}^{int}$  est l'amplitude d'excitation nécessaire pour conserver une amplitude d'oscillation  $A$  lorsque l'oscillateur se trouve en interaction. Cette écriture présente l'avantage de faire apparaître les quantités physiques mais reste peu commode pour la présentation des données.

### 1.3.3 Comparaison des sensibilités des 2 modes

Pour comparer la sensibilité de ces 2 modes afin de connaître la plus petite force mesurable, il suffit d'exprimer le gradient de force minimal détectable en modulation de fréquence et d'amplitude. En faisant l'hypothèse simplificatrice que seul le bruit thermique viendra perturber la mesure, celui-ci est calculé en égalant la variation d'amplitude au bruit thermique pour la modulation d'amplitude [61] et en calculant le déplacement de fréquence généré par le bruit de phase issu du bruit thermique [46] pour la modulation de fréquence<sup>3</sup>. On montre qu'ils diffèrent seulement d'un facteur  $\sqrt{2}$  avec

$$\delta F_{\min} \sim \sqrt{\frac{k k_B T \mathcal{B}}{\omega_0 Q \langle A^2 \rangle}} \quad (1.13)$$

où  $k$  est la raideur du levier,  $k_B T$  l'énergie thermique à la température  $T$ ,  $\mathcal{B}$  la bande passante de la mesure,  $\omega_0$  la pulsation de l'oscillation et  $\langle A^2 \rangle$  l'écart quadratique moyen du déplacement de l'oscillateur. Bien que pour un levier donné, la plupart de ces caractéristiques soient les mêmes, la bande passante dépend quant à elle du mode de détection choisie : pour le mode modulation d'amplitude, celle-ci est pilotée par le temps caractéristique intrinsèque de l'oscillateur qui augmente lorsque le facteur de qualité augmente ; en modulation de fréquence, elle est simplement liée au démodulateur de fréquence permettant la mesure et reste constante à quelques millisecondes. Ainsi, en augmentant le facteur de qualité du résonateur en modulation de fréquence, on augmente d'une part le minimum de gradient de force mesurable et d'autre part, le minimum de dissipation mesurable puisque l'on diminue les pertes intrinsèques de l'oscillation. Pour conclure, la comparaison donne à un facteur numérique près, le même gradient de force minimum détectable, de l'ordre du  $\mu\text{N}/\text{m}$ , mais la modulation de fréquence permet de conserver cette sensibilité avec une bande passante constante de l'ordre de la milliseconde et donc d'atteindre un régime permanent de manière plus rapide.

<sup>3</sup>Un détail plus complet de ce calcul est donné dans la référence [62]

## Conclusion

Ce chapitre nous aura permis d'introduire les différents concepts nécessaires à l'interprétation des courbes d'approche-retrait et des images obtenues en microscopie à force atomique. La différence entre la modulation d'amplitude et de fréquence réside principalement dans les observables détectées et leurs liens avec le type de force agissant sur l'oscillateur ; ce qui peut se résumer dans le tableau suivant

	Modulation d'amplitude		Modulation de fréquence	
Signaux fixes	$u = f/f_0, a_{exc}$		$A, \phi = 90^\circ$	
Observables	$A$	$\phi$	$\delta f$	$Damp \sim a_{exc}$
Forces	Conservatives et dissipatives		Conservatives	Dissipatives

Une étude plus quantitative des deux modes sera développée aux chapitres suivants où nous commencerons par réduire l'oscillateur distribué qu'est la poutre à un oscillateur à un degré de liberté. Nous traiterons alors en détails l'interaction que peut sonder un microscope à force atomique et quelles seront les influences sur les observables que sont le déplacement de fréquence et la dissipation pour la modulation de fréquence et sur l'amplitude et la phase pour la modulation d'amplitude.

# Chapitre 2

## De la poutre aux oscillateurs

En microscopie à force atomique, pour décrire l'influence de l'interaction du substrat sur l'oscillation de la pointe, on ramène son comportement à celui d'un oscillateur harmonique vibrant à la même fréquence que la poutre qui la soutient. Dans cette partie, on se propose de relier les paramètres de cet oscillateur - raideur, amortissement, fréquence et masse - à ceux de la poutre. Nous verrons aussi le lien qui existe entre l'amplitude d'oscillation détectée et le mode propre de la poutre choisi. Enfin, suivant le mode, nous calculerons les fluctuations thermiques qui peuvent être mesurées dans l'amplitude de déplacement du levier. Nous commencerons tout d'abord par rappeler ces résultats dans le cas d'une déformation statique d'une poutre.

### Sommaire

---

<b>2.1 Motivations de l'étude</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Déformation statique</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Modes dynamiques</b>	<b>16</b>
2.3.1 Equation du mouvement	17
2.3.2 Modes propres et oscillateurs équivalents	17
2.3.3 Détection optique	20
2.3.4 Bruit thermique d'un levier	20
<b>2.4 Interactions ponctuelles et distribuées</b>	<b>21</b>
2.4.1 Généralisation du lagrangien	21
2.4.2 Formalisme non varié	22
2.4.3 Au delà du comportement linéaire	22

---

### 2.1 Motivations de l'étude

Si la réduction d'un système oscillant distribué à celui d'un oscillateur ponctuel est récurrent pour un physicien voulant qualitativement comprendre un phénomène, le détail de cette réduction est capital pour celui qui, comme en microscopie de force dynamique, cherche à sonder une interaction de manière absolue, avec un oscillateur distribué. On peut en effet se poser la question de savoir comment une force, ponctuelle ou distribuée va agir sur l'oscillateur équivalent ? Dépend-elle du point d'application et si oui, comment ? Quelle est la masse de l'oscillateur équivalent à prendre en compte lors de cette réduction si, lors de la vibration, toute la poutre ne bouge pas ? Dépend-elle du mode propre d'oscillation choisi ?

Dans ce chapitre, nous répondrons à toutes ces questions en décomposant, à l'aide d'un principe variationnel, le mouvement de la poutre sur la base de ses modes propres. Nous montrerons quelles sont les corrections à apporter, lors d'une distribution de force constante le long de la poutre ou, lorsque l'on applique une force ponctuelle en un point quelconque de celle-ci.

## 2.2 Déformation statique

Si l'on considère une poutre, encadrée à sa base, de longueur  $l$  et de section rectangulaire de largeur  $w$  et de hauteur  $t$ , pour toute petite déformation dans la direction  $z$  orthogonale à la largeur, on obtient, en bout de poutre, une force de rappel  $F = Kz$  où la constante de raideur statique s'écrit [27, 63]

$$K = \frac{3EI}{l^3} = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (2.1)$$

où  $E$  est le module d'Young du matériau ( $E_{\text{Si}} = 1,79 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup> dans la direction  $\langle 110 \rangle$  correspondante à celle de la longueur du levier;  $E_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1,5 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>) et  $I$  est le moment d'inertie de la poutre ( $I = wt^3/12$  dans le cas d'une poutre rectangulaire). L'amplitude de la déformation qui en résulte normée à celle en bout de poutre est

$$\psi(x) = \frac{1}{2} \left( \frac{x}{l} \right)^2 \left( \frac{x}{l} - 3 \right) \quad (2.2)$$

où  $x$  est la coordonnée longitudinale. Si la détection de l'amplitude de déformation de cette poutre se fait par une méthode classique de Poggendorf, la variable pertinente sera alors l'angle que fait la poutre avec sa position d'équilibre, on détectera alors en bout de poutre :

$$\psi^*(l) = 2 \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_l = \frac{3}{l} \psi(l) \quad (2.3)$$

Lors d'une détection optique, on notera \* les grandeurs mesurées qui correspondent à un angle. Le facteur 2 est inhérent à la méthode Poggendorf alors que le facteur  $3/l$  est un facteur d'amplification optique. Pour une discussion plus détaillée sur la détection optique de la position du levier, nous renvoyons le lecteur aux références [27, 64, 65, 66, 67] ainsi qu'à l'annexe A.

Pour trouver l'écart quadratique moyen  $\langle A^2 \rangle$  de la déflexion du levier causé par les fluctuations thermiques, on écrit le théorème de l'équipartition de l'énergie  $\frac{1}{2}K \langle A \rangle^2 = \frac{1}{2}k_B T$ , et on obtient

$$\sqrt{\langle A^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{K}} = \frac{0,65 \text{ \AA}}{\sqrt{K}} \quad (2.4)$$

où  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en K. La dernière égalité est calculée pour une température de 30 °C avec une raideur exprimée en N.m<sup>-1</sup>. La pertinence de ce raisonnement peut paraître faible si l'on considère n'appliquer le théorème d'équipartition sur un seul degré de liberté alors que la poutre en possède un infini et que la raideur utilisée est une raideur statique, mais nous verrons plus loin que même si l'on distribue l'énergie thermique sur chaque mode dynamique, on retrouve bien le résultat précédent. Cette façon de procéder est même une estimation du bruit thermique total que l'on peut mesurer sur la poutre.

## 2.3 Modes dynamiques

Nous allons maintenant calculer ces grandeurs pour les modes dynamiques de la poutre. Pour ce faire, nous utiliserons un formalisme lagrangien à partir duquel il est possible d'utiliser des fonctions d'essai paramétrables. Bien que cette méthode ne présente pas beaucoup d'intérêt lorsqu'une solution analytique simple existe, comme c'est le cas ici pour une poutre sans interaction, elle s'avèrera incontournable pour obtenir une solution approchée analytique lors d'une interaction complexe avec l'oscillateur.

### 2.3.1 Equation du mouvement

Soit  $\chi(x, t)$  le champ de déformation transverse de la poutre. Si l'on suppose une dissipation visqueuse  $\gamma$  constante par unité de longueur, la densité lagrangienne s'écrit :

$$\mathcal{L}_0(t, \chi, \partial_t \chi, \partial_{xx} \chi) = \frac{1}{2} \rho \omega t (\partial_t \chi)^2 - \gamma \partial_t \underline{\chi} \cdot \chi - \frac{1}{2} EI (\partial_{xx} \chi)^2 \quad (2.5)$$

où  $\partial_{x^j}$  est la dérivé d'ordre  $j$  par rapport à la variable  $x$ ,  $\rho$  est la masse volumique du matériau ( $\rho_{\text{Si}} = 2330 \text{ kg/m}^3$ ;  $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3100 \text{ kg/m}^3$ ),  $\gamma$  est l'amortissement par unité de longueur (hydrodynamique et/ou thermoélastique) qui sera justifiée lors de l'étude au chapitre 7 et  $\underline{\chi}(x, t)$  est le champ non varié durant le calcul de la variation. L'indice 0 indique que le calcul est effectué sans interaction. Le principe de moindre action stipule que l'action doit être extrémale le long du trajet réel

$$\delta S_0 = \int_{t_A}^{t_B} L_0 dt = \int_{t_A}^{t_B} \int_0^l \mathcal{L}_0 dx dt = 0 \quad (2.6)$$

où  $L_0$  et  $\mathcal{L}_0$  sont respectivement le lagrangien et la densité lagrangienne du système considéré. En suivant l'exemple de la référence [68], la variation de l'action s'écrit alors au premier ordre

$$\begin{aligned} \delta S_0 &= S(\chi + \delta \chi) - S(\chi) = 0 \\ &= \int_{t_A}^{t_B} dt \int_0^l dx [\rho \omega t \partial_t \chi \partial_t \delta \chi - \gamma \partial_t \underline{\chi} \delta \chi - EI \partial_{xx} \chi \partial_{xx} \delta \chi] \end{aligned} \quad (2.7)$$

En intégrant par partie une fois pour le terme cinétique et deux fois pour le terme potentiel, on élimine tous les termes de "couches" et on trouve pour la variation de l'action

$$\delta S_0 = \int_{t_A}^{t_B} dt \int_0^l dx [-\rho \omega t \cdot \partial_{tt} \chi - \gamma \partial_t \underline{\chi} - EI \partial_{xxxx} \chi] \delta \chi = 0 \quad (2.8)$$

En égalant  $\underline{\chi}$  et  $\chi$ , nous retrouvons<sup>1</sup> l'équation de vibration des mouvements transverse pour une poutre dans l'approximation d'Euler-Bernoulli [70, 71] :

$$EI \frac{\partial^4}{\partial x^4} \chi(x, t) + \gamma \frac{\partial}{\partial t} \chi(x, t) + \rho \omega t \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi(x, t) = 0 \quad (2.10)$$

### 2.3.2 Modes propres et oscillateurs équivalents

#### Modes propres

Cherchons les modes propres de l'équation 2.10 sans amortissement (*i.e.*  $\gamma = 0$ ). Pour cela, on utilise la méthode de séparation des variables et on pose

$$\chi(x, t) = \varphi(x) \cdot z(t) \quad (2.11)$$

<sup>1</sup>Une autre façon de retrouver l'équation du mouvement est d'écrire l'équation d'Euler-Lagrange pour un champ au second ordre [69, 75]

$$\frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \chi} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial (\partial_t \chi)} - \frac{\partial}{\partial x^2} \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial (\partial_{xx} \chi)}$$

ou, sous une forme plus générale

$$\sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^n (-1)^{i+j} \frac{\partial}{\partial t^i \partial x^j} \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial (\partial_{t^i x^j} \chi)} = 0 \quad (2.9)$$

En substituant 2.11 dans 2.10, on arrive au système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} z(t) + \omega^2 z(t) = 0 \quad (2.12a)$$

$$\frac{\partial^4}{\partial x^4} \varphi(x) + \frac{\omega^2 \rho w t}{EI} \varphi(x) = 0 \quad (2.12b)$$

La première équation est celle d'un oscillateur harmonique non amorti :  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ . Les formes propres sont déduites de la seconde équation en prenant pour conditions aux limites, poutre encastree d'un côté ( $\varphi(0) = 0$ ;  $\partial_x \varphi(0) = 0$ ) et libre de l'autre ( $\partial_{xx} \varphi(l) = 0$ ;  $\partial_{xxx} \varphi(l) = 0$ ). Les modes propres sont alors

$$\varphi_i(x) = \cos\left(\frac{\alpha_i x}{l}\right) - \cosh\left(\frac{\alpha_i x}{l}\right) - \frac{\cos \alpha_i + \cosh \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sinh \alpha_i} \left( \sin\left(\frac{\alpha_i x}{l}\right) - \sinh\left(\frac{\alpha_i x}{l}\right) \right) \quad (2.13)$$

où les valeurs  $\alpha_i$  sont déterminées par l'équation caractéristique [72] :

$$1 + \cos \alpha_i \cosh \alpha_i = 0. \quad (2.14)$$

Les valeurs numériques en sont données dans le tableau 2.1. Pour les grands modes, on pourra retenir l'approximation  $\alpha_i \simeq (i - \frac{1}{2}) \pi$  qui s'approche à mieux de un pour cent des valeurs numériques pour  $i \geq 2$ .

Mode	Statique	1	2	3	4	5	6	7	8
$\alpha_i$	—	1,875	4,694	7,855	10,995	14,137	17,279	20,420	23,561
$\alpha_i/\alpha_1$	—	1,000	2,503	4,189	5,865	7,540	9,215	10,891	12,566
$k_i$	$K = \frac{Ewt^3}{4l^3}$	$k_1 = 1,03.K$	39,3	308	1182	3231	7212	14067	24932
$\omega_i$	—	$\frac{1,015}{l^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}}$	6,3	17,6	34,4	56,8	84,9	118,6	157,9
$A_i^*/A_i$	$\frac{3}{l}$	$\frac{2,75}{l}$	3,47	5,7	8	10,3	12,6	14,8	17,1

TAB. 2.1: Constantes  $\alpha_i$ , raideurs, fréquences et amplification optique en fonction du mode de la poutre. Les raideurs, les fréquences et les amplifications optiques des harmoniques (mode 2 à 8) sont données par rapport au mode fondamental.

Les fonctions propres  $\varphi_i(x)$  suivent les relations d'orthonormalisation suivantes

$$\begin{cases} \int_0^l \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx = l \times \delta_{ij} \\ \varphi_i(l) = 2(-1)^i \end{cases} \quad (2.15)$$

Les 6 premiers modes sont schématisés Fig. 2.1. On pourra noter que  $\varphi_1(x)$  diffère très peu de la déformée statique. Les valeurs des fréquences de résonance de chaque mode sont alors données par :

$$f_i = \frac{\alpha_i^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho w t}}. \quad (2.16)$$

La détermination de la fréquence de résonance d'un mode, qui est la racine carrée du rapport d'une raideur sur une masse pour un oscillateur harmonique, laisse *a priori* une constante arbitraire sur ces 2 paramètres. L'idée première est de prendre la raideur statique du levier et d'ajuster la masse effective de l'oscillateur équivalent pour retrouver la bonne fréquence [70]; l'objet du prochain paragraphe est de montrer que cette méthode est inexacte si l'on veut revenir aux quantités absolues qui caractérisent l'oscillateur équivalent.

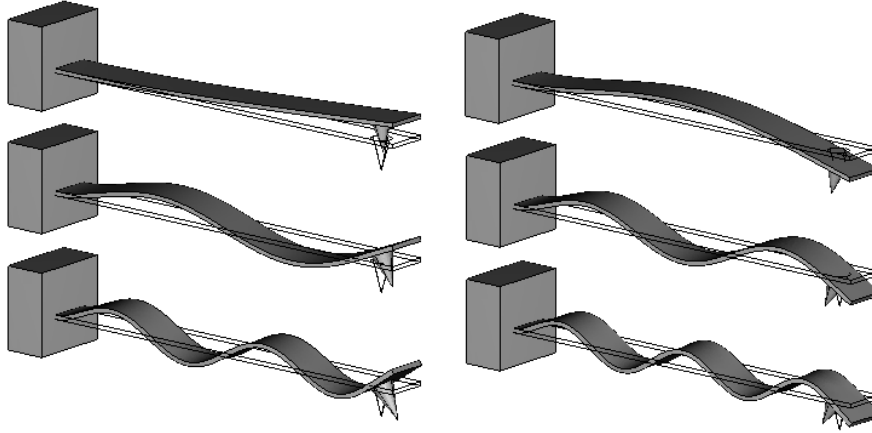


FIG. 2.1: Les 6 premiers modes propres d'une poutre encadrée à une extrémité et libre à l'autre.

### Oscillateurs équivalents

Pour une fréquence d'excitation sinusoïdale peu éloignée d'une des fréquences de résonance de la poutre, on postule que la déformée dynamique résultante n'est pas trop éloignée du mode propre de la poutre et on prendra donc pour fonction d'essai

$$\chi(x, t) = \frac{1}{2} \varphi_i(x) \cdot z_i(t) \quad (2.17)$$

où le facteur 1/2 est introduit pour que l'amplitude  $A$  soit l'amplitude d'oscillation du levier en bout de poutre. En substituant 2.17 dans 2.8, on obtient pour la variation de l'action :

$$\delta S_0 = \int_{t_A}^{t_B} L_0 dt = \int_{t_A}^{t_B} \left( -\frac{\rho w t l}{4} \partial_{tt} z_i - \frac{\gamma l}{4} \partial_t z_i - \frac{EI}{4} l \left( \frac{\alpha_i}{l} \right)^4 z_i \right) \delta z_i dt = 0 \quad (2.18)$$

On trouve alors l'équation d'un oscillateur harmonique équivalent :

$$m_i \partial_{tt} z_i + \gamma_i \partial_t z_i + k_i z_i = 0 \quad (2.19)$$

où la masse équivalente et l'amortissement pour tous les modes sont constants et égaux à  $m_i = \frac{\rho w t l}{4} = \frac{m}{4}$  et  $\gamma_i = \frac{\gamma l}{4}$  respectivement mais la raideur dépend quant à elle du mode considéré  $k_i = \alpha_i^4 \frac{EI}{4l^3} = \alpha_i^4 \frac{K}{12}$ . Le facteur 1/4 pondère les produits masse linéique fois longueur et dissipation linéique fois longueur des quantités équivalentes puisque les régions nodales de la poutre ne participent pas au mouvement. La contribution inertielle de la pointe pourra être traitée comme une perturbation en terme de masse ajoutée comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

### Oscillateurs forcés

En pratique, la poutre n'est excitée qu'au voisinage de la fréquence de résonance d'un de ses modes propres. Pour introduire le terme de d'excitation dans l'équation du mouvement, il faut noter que la céramique piézoélectrique à la base de celle-ci impose un déplacement sinusoïdal  $A_d \cos(\omega t)$  qui rend le référentiel lié à la poutre non galiléen. La densité lagrangienne associée aux forces d'inerties s'écrit alors

$$\mathcal{L}_{forcing} = \rho w t A_d \omega^2 \cos(\omega t) \chi \quad (2.20)$$



comme le déplacement de la poutre est bien plus important que le déplacement ( $A_d = A/Q \sim 1 \text{ \AA}$ ), nous confondrons par la suite les deux référentiels. Ainsi, en reprenant le raisonnement du paragraphe précédent, on arrive à l'équation d'un oscillateur forcé

$$m_i \partial_{tt} z_i + \gamma_i \partial_t z_i + k_i z_i = F_{forcing,i} \cos(\omega t) \quad (2.21)$$

où

$$F_{forcing,i} = \rho \omega t A_d \omega^2 \int_0^l \varphi_i(x) dx \quad (2.22)$$

avec un terme intégral tendant vers 0 à mesure que le mode augmente. Cependant, avec un terme en  $\omega^2$  augmentant comme  $\alpha_i^4$  et un terme intégral diminuant comme  $\alpha_i^{-1}$ , on obtient, si la fonction de transfert de la céramique est constante et en ne tenant pas compte de la dissipation, une excitation plus efficace pour les modes supérieurs à déplacement égal.

### 2.3.3 Détection optique

Si la méthode de détection est optique, on mesure l'angle que fait l'extrémité libre de la poutre avec sa position d'équilibre, on a alors

$$A_i^* = 2. \frac{d\varphi_i}{dx} \Big|_l = \frac{2 \alpha_i \sin \alpha_i \sinh \alpha_i}{l \sin \alpha_i + \sinh \alpha_i} A \quad (2.23)$$

où  $A_i^*$  est toujours la grandeur mesurée optiquement, c'est à dire un angle. La sensibilité dépend alors du mode choisi; plus le mode est élevé, plus l'amplification optique sera grande. On possède ainsi une gamme d'oscillateur avec un seul système dont les fréquences, les raideurs et même les sensibilités optiques pourront être choisies en fonction de la géométrie de la poutre.

### 2.3.4 Bruit thermique d'un levier

Les fluctuations dans la détection du signal mesuré peuvent être source de bruit mais assurerons aussi une détermination non ambiguë des modes de résonance puisqu'elle ne sont pas soumise à la fonction de transfert d'une éventuelle excitation (bruit blanc). En appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie où l'énergie  $k_B T$  est associée à chaque degré de liberté du système, on trouve pour chaque mode

$$\sqrt{\langle A_i^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{k_i}} \quad (2.24)$$

où  $A_i$  est l'amplitude à l'extrémité libre du levier. Si l'on somme chaque contribution des écarts quadratiques moyens associées aux raideurs dynamiques, on retrouve l'écart quadratique moyen<sup>2</sup> calculé précédemment pour le cas statique (eq 2.4) :

$$\langle A^2 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle A_i^2 \rangle = \frac{12 k_B T}{K} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_i^4} = \frac{k_B T}{K} \quad (2.25)$$

On retrouve le résultat énoncé en début de chapitre où la somme des contributions de tous les modes de la poutre était équivalente à celle obtenue en ne tenant compte que de la raideur statique pour seule contribution au bruit thermique.

<sup>2</sup>En effet, si les  $\alpha_i$  sont solutions de l'équation  $\cos \alpha_i \cosh \alpha_i = -1$ , on peut montrer<sup>[73]</sup> que :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_i^4} = \frac{1}{12} \text{ ce qui conduit à l'égalité } \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{k_i} = \frac{1}{K}$$

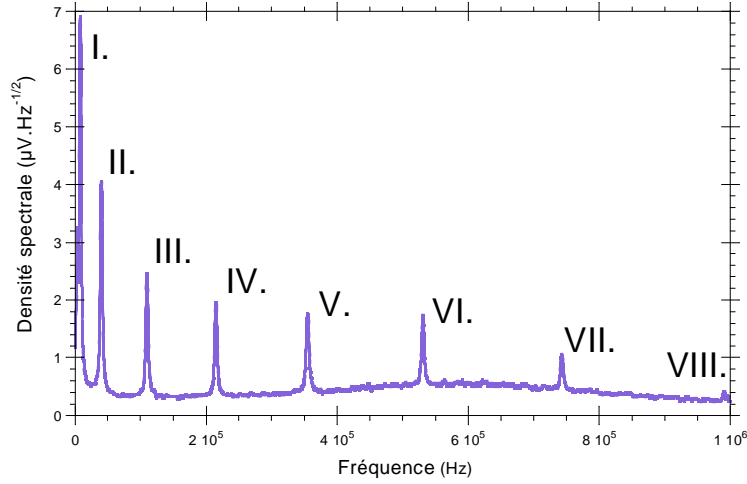


FIG. 2.2: Densité spectrale de bruit obtenue à l'air pour un levier de 500  $\mu\text{m}$  de long, 40  $\mu\text{m}$  de large et 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le premier mode vibre à 6000 kHz. (Extrait de [74])

## 2.4 Interactions ponctuelles et distribuées

Dans cette partie nous traiterons à la fois les interactions ponctuelles et distribuées sur deux exemples : l'ajout d'une contribution inertielle supplémentaire (masse ajoutée) sur la poutre ou l'action d'une force, conservative ou non. Il existe deux méthodes pour résoudre le problème de l'influence de l'interaction, on peut généraliser la densité lagrangienne ou utiliser le formalisme non varié [75, 76, 77].

### 2.4.1 Généralisation du lagrangien

Il est possible d'étendre la densité lagrangienne, par exemple lors de l'ajout d'une masse ponctuelle  $m_a$  à l'abscisse  $l'$  sur la poutre. Cette situation est équivalente à celle d'une masse linéique non uniforme :

$$\mu = \mu_0 + m_a \delta(x - l') \quad (2.26)$$

La densité lagrangienne prend alors la forme :

$$\mathcal{L}(t, \chi, \partial_t \chi, \partial_{xx} \chi) = \mathcal{L}_0 + \frac{1}{2} m_a \delta(x - l') (\partial_t \chi)^2 \quad (2.27)$$

Par la même méthode que celle développée lors du calcul sans interaction et en supposant que l'on travaille près d'un des modes propres de la poutre, on arrive à

$$\left( m_i + m_a \frac{\varphi_i^2(l')}{4} \right) \partial_{tt} z_i + \gamma_i \partial_t z_i + k_i z_i = 0, \quad (2.28)$$

soit une nouvelle fréquence de résonance

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m_i + m_a \frac{\varphi_i^2(l')}{4}}}$$

On remarque ici que si l'on suppose le mode propre faiblement perturbé et que la masse est placée à l'extrémité de la poutre, le déplacement de fréquence qui résulte de l'ajout de la masse est équivalent à celui que subirait un oscillateur ponctuel. Ce calcul approché pourra ainsi nous éviter un calcul numérique [70] ou complet [78].

### 2.4.2 Formalisme non varié

Il n'est pas toujours possible de généraliser la densité lagrangienne aussi facilement. Lorsque la force ne dérive pas d'un potentiel, on peut toujours utiliser la méthode des grandeurs non variées en construisant une densité lagrangienne dérivant de la densité linéique de force  $\mathcal{F}(\chi, x, t)$  par

$$\mathcal{L}_{int}(t, x, \chi) = \mathcal{F}(t, x, \chi) \chi. \quad (2.29)$$

Si l'on reprend le problème du calcul de l'oscillateur équivalent avec une force  $F$ , agissant ponctuellement sur la poutre à une distance  $l'$  de la base, que l'on linéarise autour du point moyen de l'oscillation en supposant une variation lente avec l'amplitude de déformation, on obtient pour la densité lagrangienne d'interaction :

$$\mathcal{L}_{int}(t, x, \chi) = \left[ F_0 + \chi \frac{\partial F}{\partial \chi} \right] \delta(x - l') \chi$$

En utilisant le même raisonnement que précédemment, on arrive à l'équation temporelle suivante :

$$m_i \partial_{tt} z_i + \gamma_i \partial_t z_i + \left( k_i - \frac{\varphi_i^2(l')}{4} \frac{\partial F}{\partial \chi} \right) z_i = \frac{\varphi_i^2(l')}{4} F_0, \quad (2.30)$$

On remarque alors qu'une force constante n'a aucune influence sur les caractéristiques dynamiques de l'oscillateur<sup>3</sup> ; ce résultat est trivial avec un oscillateur harmonique ponctuel, mais le but ici est de montrer que l'on peut transposer sans aucun problème ce résultat avec un oscillateur distribué. En revanche, un gradient de force agit en déplaçant la fréquence de résonance de l'oscillateur équivalent. On définit alors, en régime linéaire, une raideur effective

$$k'_i = k_i - \frac{\partial F}{\partial \chi} \quad (2.31)$$

avec pour l'exemple, une force appliquée en bout de poutre ( $l' = l$ ). Ce résultat est analogue à celui des références [46, 49, 61] où la poutre est assimilée à un oscillateur harmonique. Le principe du calcul reste le même avec une force non linéaire mais l'exemple choisi ci-dessus permet de ne pas alourdir les calculs en dégageant les tendances principales.

### 2.4.3 Au delà du comportement linéaire

Lorsque le facteur de qualité de l'oscillateur équivalent devient grand, comme c'est le cas pour les modes supérieurs, l'amplitude d'oscillation peut devenir suffisamment grande pour obtenir des effets non linéaires sur la constante de rappel de la poutre, et ceci même avec de faibles amplitudes d'excitation. Il est évident qu'en microscopie de force, on évite de tels effets ; cependant, il est toujours intéressant de quantifier ceux-ci. Des courbes de résonance ont été mesurées à différentes amplitudes d'excitation (figure 2.3) sur le 6<sup>ème</sup> mode pour une pression de 10 mBars ( $f_0 = 451280$  Hz ;  $Q = 1500$ ).

La déformation des courbes de résonance fait penser à un oscillateur non linéaire de Duffing dont la non linéarité à l'ordre 3 conduit à un déplacement de fréquence qui dépend quadratiquement de l'amplitude d'excitation [25, 79, 80] :

$$\Delta f = -\frac{3}{8} \varepsilon f_0 A_{exc}^2 \quad (2.32)$$

où  $\varepsilon$  est le paramètre non linéaire constant du terme cubique en force (ou en puissance quatrième du déplacement pour le potentiel). Ceci est bien vérifié expérimentalement sur les résultats de la figure 2.3. En utilisant le formalisme précédent, la raideur non linéaire répartie sur toute la poutre, due au grand champ de déplacement inhérent au grand facteur de qualité, a pour densité lagrangienne  $\mathcal{L}_{int}(t, x, \chi) = -\varepsilon \chi^3 \chi$

<sup>3</sup>Il faut toutefois supposer que la force statique est suffisamment faible pour ne pas modifier la déformée statique (et donc dynamique) de la poutre.

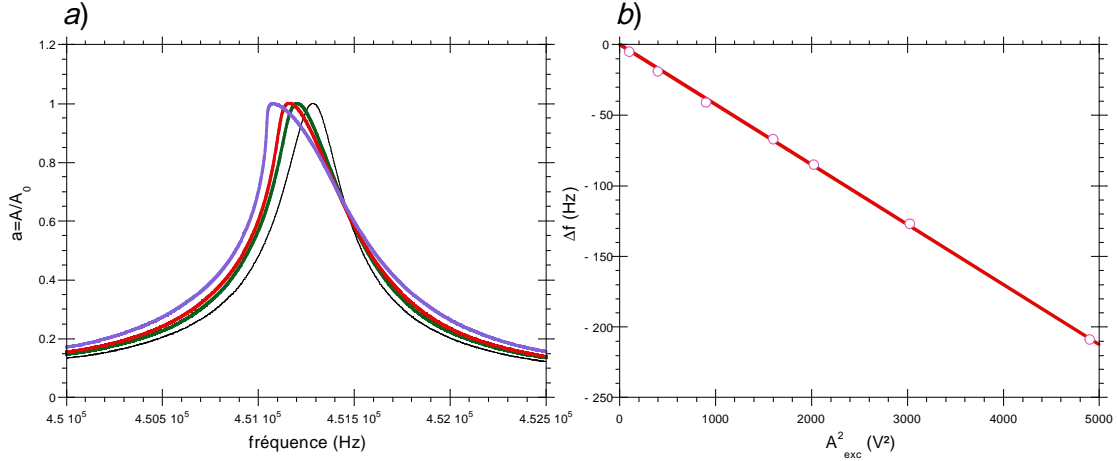


FIG. 2.3: **a)** Déformation du pic de résonance expérimental du sixième mode pour des amplitudes d'excitation suffisamment grande (de droite à gauche, 3, 45, 55 et 70 mV). Effectuées dans un vide primaire de 10 mBars, celles ci sont normalisées à la résonance **b)** Le déplacement de fréquence résultant de la non linéarité de la raideur de la poutre montre une dépendance quadratique de l'amplitude.

et conduit à l'équation pour l'oscillateur équivalent :

$$m_i \partial_{tt} z_i + \gamma_i \partial_t z_i + k_i z_i + \varepsilon_i z_i^3 = 0 \quad (2.33)$$

qui est bien un oscillateur de Duffing dont le paramètre non linéaire est  $\varepsilon_i = \varepsilon \int_0^l \varphi_i^4(x) dx$ . Dans une analyse plus complète, on peut montrer [81] que la non linéarité de la poutre entraîne aussi un terme quadratique qui n'aura cependant aucune influence sur la résonance de l'oscillateur équivalent pour des raisons de symétrie.

## Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que la micropoutre utilisée en microscopie à force atomique était équivalente à un oscillateur harmonique si la fréquence de travail n'était pas trop éloignée d'un de ses modes propres et que le facteur de qualité n'était pas trop faible. Nous avons aussi relié les paramètres des oscillateurs équivalents aux paramètres intrinsèques (dimensions, module d'Young, masse volumique) de la poutre. Enfin, nous avons montré l'équivalence entre la perturbation de l'oscillation de la poutre et celle que subirait un oscillateur harmonique équivalent pourvu que la déformation spatiale de la poutre ne s'éloigne pas du mode propre de travail.

# Chapitre 3

## Oscillateur harmonique en interaction

Après avoir montré l'équivalence entre une poutre vibrante et un oscillateur harmonique vibrant à la même fréquence, on peut maintenant traiter l'influence d'une interaction, à l'échelle du nanomètre, sur celui-ci. On restera dans ce chapitre dans le formalisme lagrangien qui nous permet de conserver des solutions analytiques. Largement inspiré des références [76, 82] pour les forces conservatives et [77] pour les forces dissipatives, cette partie synthétisera aussi les différentes forces que l'on peut régulièrement rencontrer en microscopie à force atomique et leurs influences sur l'oscillation. Cette étude suppose préalablement un état stationnaire de l'oscillation et ne donnera aucun critère de stabilité sur les solutions trouvées ; pour plus de détails, le lecteur pourra consulter avec profit les références [38, 44]. Enfin, nous proposons à la fin de cette partie une méthode numérique basée sur l'approximation dite de granulation, permettant de résoudre de façon systématique les équations extraites du mode modulation d'amplitude sans avoir à calculer la stabilité des solutions obtenues puisque le résultat du code convergera vers une branche stable de l'oscillateur.

### Sommaire

---

<b>3.1 Motivations de l'étude</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Oscillateur harmonique</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Oscillateur harmonique en interaction</b>	<b>26</b>
3.3.1 Interaction conservative	26
3.3.2 Interaction dissipative	27
3.3.3 Généralisation à une interaction quelconque	27
3.3.4 Signaux mesurés	28
<b>3.4 Forces à l'échelle du nanomètre</b>	<b>31</b>
3.4.1 Forces de van Der Waals	31
3.4.2 Forces répulsives élastique	35
3.4.3 Forces dissipatives	36
<b>3.5 Dynamique de l'oscillation - Granulation</b>	<b>41</b>
3.5.1 Echelles de temps	41
3.5.2 Equation du mouvement sans interaction - Termes instationnaires	42
3.5.3 Equation du mouvement avec interaction - Termes d'interaction	42
3.5.4 Validation numérique	43

---

### 3.1 Motivations de l'étude

Alors que l'équivalence entre la poutre et les oscillateurs harmoniques équivalents n'a fait l'objet que de très peu de publications, une fois cette réduction admise pour la plupart des autres travaux, l'interaction non linéaire entre une pointe oscillante et un substrat à l'échelle du nanomètre a elle, fait l'objet de nombreuses publications. Beaucoup d'entre elles utilisent des notations et des méthodes d'approximation différentes suivant le mode de fonctionnement du microscope. Dans ce chapitre, on se propose de synthétiser, avec un maximum de cohérence, les résultats principaux issus de l'étude d'un oscillateur en interaction faiblement non linéaire. Les résultats obtenus nous permettront ensuite, suivant le mode de détection expérimental choisi, de regarder l'influence d'une interaction sur les observables à notre disposition ; Nous pourrons ainsi, avec cette étude théorique, systématiquement passer d'un mode de détection à l'autre sans refaire tous les calculs.

Cette introduction à l'oscillateur en interaction nous servira aussi à introduire les forces sondées à l'échelle du nanomètre. Nous ne ferons pas ici une liste exhaustive des forces rencontrées par tous les utilisateurs de la microscopie de force, mais, nous resterons dans un cadre plus pragmatique limité aux seules forces mesurées durant ce travail de thèse, et suffisantes pour décrire le comportement de l'oscillateur.

Enfin, cette étude de l'oscillateur nous permettra d'introduire une méthode numérique efficace pour décrire les observables en modulation d'amplitude lors d'une interaction faiblement non linéaire. Cette méthode simplifie les équations à résoudre en ne conservant que les termes pertinents vis à vis de la mesure et permet donc de réduire considérablement les temps de calcul. Celle ci sera réutilisée lors de l'étude expérimentale des phospholipides et permettra de comparer les interactions postulées aux courbes expérimentales de courbes d'approche-retrait, mais aussi de section.

### 3.2 Oscillateur harmonique

Il s'agit ici de rappeler les équations "triviales" d'un oscillateur harmonique amorti dans le formalisme lagrangien. Nous verrons par la suite, dans le même formalisme, un oscillateur perturbé. L'équation du mouvement d'un oscillateur excité harmoniquement s'écrit :

$$\ddot{z}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \frac{\omega_0^2 A_0}{Q} \cos(\omega t). \quad (3.1)$$

où  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  est la pulsation de résonance,  $k$  la raideur du mode considéré,  $m$  la masse de l'oscillateur équivalent ;  $Q = \frac{m\omega_0}{\gamma}$  est le facteur de qualité de l'oscillateur,  $\gamma$  est le coefficient de friction de l'oscillation (d'origine hydrodynamique et/ou thermoélastique) et  $A_0$  l'amplitude de l'oscillation à la résonance. Un lagrangien de l'oscillateur sans interaction est <sup>1</sup> :

$$L_0 = \frac{1}{2} m \dot{z}^2(t) - \frac{1}{2} k z^2(t) - \frac{m\omega_0}{Q} \dot{z}(t) z(t) + \frac{m\omega_0^2 A_0}{Q} z(t) \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

où  $z(t)$  est le déplacement de l'oscillateur, correspondant à l'amplitude à l'extrémité de la poutre (voir chapitre 2) et  $\dot{z}(t)$  sa vitesse, non variée au cours de l'action. À partir d'une fonction d'essai harmonique  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ , on décompose le calcul de l'action en deux termes intrinsèques à l'oscillateur,

<sup>1</sup>Un autre lagrangien possible, dit de Kanai-Caldirola, qui évite le formalisme non varié est [83] :

$$L_0 = \exp\left(\frac{\omega_0}{Q} t\right) \left[ \frac{1}{2} m \dot{z}^2(t) - \frac{1}{2} k z^2(t) \right] + \frac{m\omega_0^2 A_0}{Q} z(t) \cos(\omega t)$$

Il n'est cependant applicable que pour des dissipations visqueuse ce qui limite fortement les processus dissipatifs que l'on peut mettre en équation.

conservatif et dissipatif, moyenné sur une période :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle L_{cons} \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T \left[ \frac{1}{2} m \dot{z}^2(t) - \frac{1}{2} m z^2(t) + \frac{m \omega_0^2 A_0}{Q} z(t) \cos(\omega t) \right] dt = \frac{1}{4} m A^2 (\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{m \omega_0^2 A_0}{2Q} A \cos(\phi) \\ \langle L_{diss} \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T \left[ -\frac{m \omega_0}{Q} \dot{z}(t) z(t) \right] dt = -\frac{m \omega_0}{2Q} \underline{A} A \omega \sin(\phi - \underline{\phi}) \end{array} \right. \quad (3.3)$$

L'application du principe de moindre action stipule que l'action doit être extrémale le long du trajet réel, ce qui conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial \langle L \rangle_T}{\partial A} = 0 ; \quad \frac{\partial \langle L \rangle_T}{\partial \phi} = 0. \quad (3.4)$$

Une fois calculée, on arrive à

$$\frac{1}{2} m A (\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{m \omega_0^2 A_0}{2Q} \cos(\phi) - \frac{m \omega_0}{2Q} \underline{A} \omega \sin(\phi - \underline{\phi}) = 0. \quad (3.5a)$$

$$-\frac{m \omega_0^2 A_0}{2Q} A \sin(\phi) - \frac{m \omega_0}{2Q} \underline{A} A \omega \cos(\phi - \underline{\phi}) = 0 \quad (3.5b)$$

Puis en égalant  $\phi$  à  $\underline{\phi}$  et  $A$  à  $\underline{A}$  et en travaillant avec des grandeurs normées à celles à la résonance  $u = \omega/\omega_0$  et  $a = A/A_0$ , on arrive à :

$$\cos(\phi) = Q a (1 - u^2) \quad (3.6a)$$

$$\sin(\phi) = -u a \quad (3.6b)$$

qui sont les équations d'un oscillateur harmonique reliant l'amplitude et la phase à la fréquence choisie. Le facteur de qualité  $Q$  et la fréquence de résonance  $f_0 = \omega_0/2\pi$  sont deux paramètres de l'oscillateur.

### 3.3 Oscillateur harmonique en interaction

Dans cette partie, nous allons ajouter une interaction à l'oscillateur harmonique. Une des constatations expérimentale est que, même en interaction non linéaire, l'oscillation reste harmonique avec la raideur des leviers choisis. Certains travaux montrent que le levier A.F.M. peut être source de chaos [84] où l'harmonicité n'est plus conservée; ils utilisent pour ce faire des leviers très souples utilisés uniquement en mode contact. L'utilisation de ces leviers reste marginale en mode dynamique et pour cela, nous conserverons comme fonction d'essai, la fonction  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ .

#### 3.3.1 Interaction conservative

Il est possible de traiter le problème de manière tout à fait formelle en ne spécifiant pas la forme de cette force et en utilisant les variables non variées. Cette écriture sera utile si l'on veut montrer comment une force conservative peut avoir une influence sur le signal de dissipation lors d'une hystérésis [85]; par ailleurs, elle conserve uniquement l'influence du premier harmonique et décompose la force suivant la première composante de Fourier en phase avec l'oscillation. Cette approximation a été validée par les travaux de U. Dürig [86, 87] où toutes les harmoniques générées par une interaction quelconque, sont prises en comptes.

On peut écrire le travail de n'importe quelle force d'interaction sous la forme non variée suivante

$$L_{int} = F_{int}(\underline{z}) z \quad (3.7)$$

On écrit alors comme précédemment le lagrangien moyenné sur une période

$$\langle L_{int} \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T F_{int}(z) A \cos(\omega t) dt. \quad (3.8)$$

On pourra noter ici que l'interaction est toujours en phase avec l'oscillation, ce qui n'est pas toujours le cas lors d'une adhésion par exemple ; nous généraliserons ce cas dans les prochains paragraphes. Le lagrangien total moyenné sur une période est alors la somme de celui sans interaction et de l'interaction :  $\langle L \rangle_T = \langle L_0 \rangle_T + \langle L_{int} \rangle_T$ . En appliquant le principe de moindre action (eq. 3.4), on obtient :

$$\cos(\phi) = Qa(1 - u^2 - \frac{\tilde{f}_{\omega, int}}{kA_0a}) \quad (3.9a)$$

$$\sin(\phi) = -ua \quad (3.9b)$$

où  $\tilde{f}_{\omega, int} = \frac{2}{T} \int_0^T F_{int}(z) \cos(\omega t) dt$  est la première composante de Fourier de la force d'interaction. L'hypothèse de travail est en effet que l'oscillateur ne s'éloigne pas trop de sa fréquence de résonance (et donc que la poutre ne s'éloigne pas trop de son mode propre), l'oscillateur se comporte alors comme un filtre qui ne sélectionne que l'interaction modulée à la fréquence du déplacement de l'oscillateur.

### 3.3.2 Interaction dissipative

Pour une force dissipative, le lagrangien moyenné sur une période s'écrit en supposant une force de type visqueuse  $F_{int} = \gamma_{int} \dot{z}(t) = -\gamma_{int} A \omega \sin(\omega t + \phi)$  :

$$\langle L_{int} \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T F_{int}(z) A \cos(\omega t + \phi) dt. \quad (3.10)$$

En appliquant le principe de moindre action (eq. 3.4), il vient :

$$\cos(\phi) = Qa(1 - u^2) \quad (3.11a)$$

$$\sin(\phi) = -ua \left( 1 + \frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} \right) \quad (3.11b)$$

Ces dernières relations restent vraies même si  $\gamma_{int}$  est dépendant de l'amplitude comme c'est le cas pour les polymères [88, 89, 90] par exemple. Le fait que  $F_{int}(z)$  soit non varié lors du calcul de l'action entraîne que même avec une dépendance en amplitude, celle-ci n'a aucune influence sur le cosinus de la phase. En revanche, l'influence de l'indentation (indépendante de  $\delta$ , linéaire en  $\delta$  ou quadratique en  $\delta$ ) sur la dissipation doit être calculée au cas par cas [89]. Par ailleurs, on pourra noter qu'en régime asservi sur l'amplitude en modulation d'amplitude ( $u = cste$ ,  $a = cste$ ), la phase est une image de la dissipation du matériau au premier ordre à cause de la seule dépendance du sinus avec la dissipation d'interaction ; cet état de fait suppose qu'il n'y ait aucune instabilité, ce qui peut être vérifié expérimentalement si la phase ne passe pas la valeur  $-\pi/2$ .

### 3.3.3 Généralisation à une interaction quelconque

Dans ce paragraphe, on unifie les écritures précédentes en ne faisant aucune hypothèse sur la phase de l'interaction par rapport au déplacement de l'oscillateur. Ainsi, le lagrangien moyenné sur une période



reste le même que précédemment :

$$\langle L_{int} \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T F_{int}(z) A \cos(\omega t + \phi) dt. \quad (3.12)$$

L'application du principe de moindre action (eq. 3.4) nous donne les relation suivantes :

$$\begin{cases} \frac{1}{2} mA (\omega^2 - \omega_0^2) + \frac{m\omega_0^2 A_0}{2Q} \cos(\phi) - \frac{m\omega_0}{2Q} A \omega \sin(\phi - \phi) + \frac{1}{T} \int_0^T F_{int}(z) \cos(\omega t + \phi) dt = 0 \\ -\frac{m\omega_0^2 A_0}{2Q} A \sin(\phi) - \frac{m\omega_0}{2Q} A \omega \cos(\phi - \phi) - \frac{1}{T} \int_0^T F_{int}(z) A \sin(\omega t + \phi) dt = 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

Soit, avec des grandeurs adimensionnées et en égalant les grandeurs non variées et les grandeurs variées,

$$\cos(\phi) = Qa \left( 1 - u^2 - \frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0a} \right) \quad (3.14a)$$

$$\sin(\phi) = -ua \left( 1 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a} \right) \quad (3.14b)$$

où, si l'on prend comme origine de phase celle où l'élongation  $z(t)$  est maximale

$$\tilde{f}_{\omega,int} = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F_{int}(z) \cos(\omega t) dt \quad (3.15a)$$

$$\tilde{g}_{\omega,int} = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F_{int}(z) \sin(\omega t) dt \quad (3.15b)$$

$\tilde{f}_{\omega,int}$  et  $\tilde{g}_{\omega,int}$  s'identifient alors aux composantes de Fourier, en phase et en quadrature, de l'interaction. Les équations 3.14 synthétisent l'influence d'une interaction sur l'oscillation. On peut alors noter qu'une interaction conservative pure en phase avec le déplacement n'aura d'influence que sur le cosinus de la phase et qu'une interaction dissipative pure n'aura d'influence que sur le sinus de la phase. Si en revanche, une force est déphasée d'un angle quelconque à cause d'une dissipation par hystérésis, alors sa projection en quadrature (respectivement en phase) sera mesurée comme une force dissipative (respectivement conservative).

Un tel cas de déphasage d'une force conservative a déjà été observé sur les nanotubes de carbone où l'adhésion disymétrise la réponse en force que voit l'oscillateur produisant ainsi une dissipation par hystérésis supplémentaire. Pour plus de détails, l'annexe B rappelle les équations obtenues avec une telle force et les résultats expérimentaux sont référencés dans les travaux [91, 92].

De plus, pour un mélange de forces dont la phase par rapport au déplacement est parfaitement définie, on pourra retenir que l'écriture 3.14 des équations donnant l'amplitude et la phase, résume à elle seule le comportement de l'oscillateur, la difficulté résidant le plus souvent dans le calcul des composantes de Fourier (eq. 3.15).

### 3.3.4 Signaux mesurés

Les signaux mesurés diffèrent suivant le mode d'utilisation du microscope à force atomique. En modulation de fréquence, l'oscillateur est placé dans une boucle de rétroaction positive et l'on mesure, à amplitude constante, le décalage de fréquence et la dissipation d'énergie de l'oscillateur. En modulation d'amplitude, on mesure, à fréquence de travail constante, la variation d'amplitude et de phase par rapport à l'excitation de l'oscillation. Nous allons voir comment on peut extraire ces quantités mesurées en fonction du mode choisi.

#### Modulation de fréquence

En modulation de fréquence, la boucle électronique dans laquelle vibre l'oscillateur, oscille à la même

fréquence que celle de l'oscillateur. Ainsi, on ajuste la phase de l'oscillateur qui est, par la suite, toujours maintenue à  $-\pi/2$  et l'amplitude est toujours maintenue à celle de la résonance  $a = A/A_0 = 1$ . Les équations 3.14 se réduisent à

$$\begin{cases} 1 - u^2 = \frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0} \\ \gamma = \gamma_0 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0} \end{cases} \quad (3.16)$$

Étant donné que les déplacements de fréquences sont au maximum trois ordres de grandeur inférieurs à la fréquence de résonance du levier, on peut écrire  $1 - u^2 \simeq -\frac{2\Delta f}{f_0}$ . De plus, le signal de dissipation mesuré  $D$  est le signal d'erreur d'une correction d'asservissement sur l'amplitude (voir chapitre 1); on n'a donc ni une image de l'énergie dissipée  $\gamma A_0^2$ , ni une image du coefficient de friction  $\gamma$  mais un signal proportionnel à  $\gamma A_0$ . Les signaux mesurés seront donc :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2kA_0} \cdot \tilde{f}_{\omega,int} \quad (3.17a)$$

$$D \propto \gamma_0 A_0 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0} \quad (3.17b)$$

En ne tenant pas compte de la dynamique liée aux transitoires de la démodulation [93], les deux signaux découplent parfaitement les contributions en phase et en quadrature de la force; le déplacement de fréquence sera donc toujours lié aux forces conservatives alors que le signal de dissipation sera proportionnel aux forces dissipatives.

### Modulation d'amplitude

En modulation d'amplitude, les signaux sont plus difficilement interprétables car comme nous allons le voir chaque signal - amplitude et phase - est l'image à la fois des contributions conservatives et dissipatives. Pour trouver les expressions de l'amplitude et de la phase à fréquence constante ( $u = \text{constante}$ ), il suffit de reprendre les expressions 3.14 et de se servir de l'identité  $\cos^2 \phi + \sin^2 \phi = 1$ , on arrive à :

$$Q^2 a^2 \left(1 - u^2 - \frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0 a}\right)^2 + u^2 a^2 \left(1 + \frac{\frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a}}{\gamma_0}\right)^2 = 1 \quad (3.18a)$$

$$\tan(\phi) = \frac{-u \left(1 + \frac{\frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a}}{\gamma_0}\right)}{Q \left(1 - u^2 - \frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0 a}\right)} \quad (3.18b)$$

On voit alors d'abord que la phase dépend à la fois des composantes de Fourier en phase et en quadrature du déplacement de l'oscillateur; Puis, que l'extraction de l'amplitude n'est pas chose aisée : il faut à la fois que l'interaction soit connue mais aussi qu'elle soit facilement calculable et que l'extraction de l'amplitude se fasse de manière simple. Un exemple d'interaction où l'amplitude est calculable en fonction de la fréquence est donnée en référence [82].

### Courbe de résonance

Une autre manière de caractériser le champ de force est d'effectuer des courbes de résonances lorsque l'oscillateur est en interaction (Cf Chapitre 1). Pour connaître, l'allure qu'a le pic de résonance en interaction, il suffit de chercher à exprimer  $u$  en fonction de  $a$  puis d'inverser la courbe (La courbe  $a = f(u)$  n'est pas toujours aisée à calculer). Si l'on pose  $u = 1 \pm \Delta u^\pm$  et que  $\Delta u^\pm \ll 1$ , on obtient alors, à partir

de 3.18, 2 branches de solutions  $u^+$  pour laquelle  $-\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq -\pi$  et  $u^-$  pour laquelle  $0 \leq \phi \leq -\frac{\pi}{2}$  :

$$\Delta u^\pm = -\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{2kA_0a} \pm \frac{1}{2Q} \sqrt{\frac{1}{a^2} - \left(1 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a}\right)^2} \quad (3.19)$$

Pour calculer la phase correspondante, les équations 3.14 donnent

$$\sin \phi^\pm = -a^\pm \left(1 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a}\right) \quad (3.20)$$

La figure 3.1 présente quelques cas de déformations typiques. Une interaction conservative a pour effet de déformer le pic de résonance avec un déplacement de fréquence positif (négatif) pour une interaction répulsive (attractive). Ainsi, un potentiel de type Lénard-Jones produira les deux effets simultanément dont la proportion relative dépendra surtout de la distance minimale entre la pointe et l'échantillon. La dissipation quant à elle, tronque le pic de résonance et lisse les effets non linéaires, diminuant ainsi les cycles d'hystérésis associés.

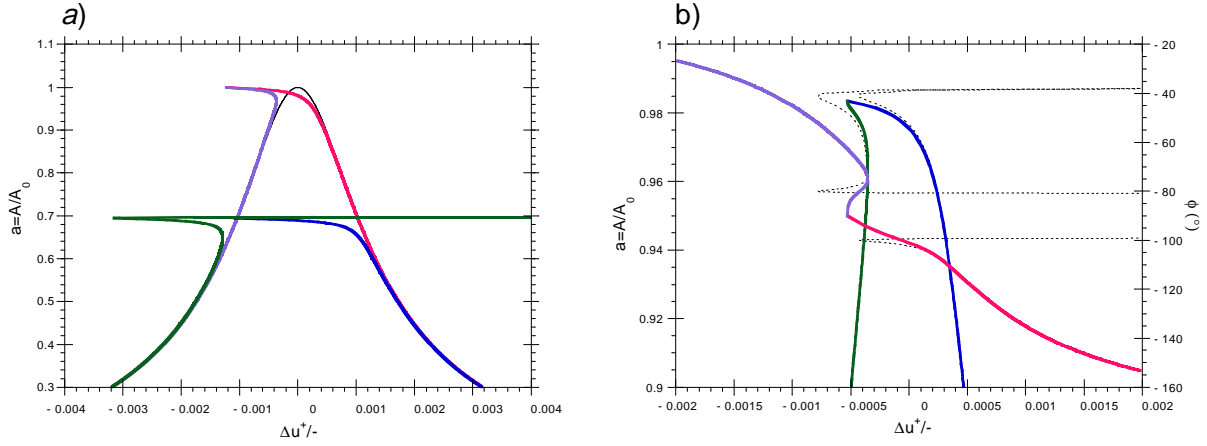


FIG. 3.1: Déformations typique d'une courbe de résonance d'un oscillateur en interaction non linéaire : a) effet d'une interaction de type Lénard-Jones sans dissipation avec pour valeurs numériques  $\kappa_a = 7.10^{-7}$ ,  $\kappa_r = 7.10^{-12}$ ,  $Q = 500$  et  $d = 1,005$  ;  $1,004$  et  $0,7$ ; b) avec dissipation en non contact avec pour valeurs numériques  $\kappa_a = 7.10^{-7}$ ,  $\kappa_r = 7.10^{-12}$ ,  $Q = 500$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$  et  $d = 0,99$ .

### Correspondance entre les deux modes

Il est parfois utile de relier les signaux mesurés en modulation d'amplitude (AM) à ceux que l'on aurait mesuré en modulation de fréquence (FM) pour voir, si d'une part on obtient la même interaction sondée expérimentalement comme on le verra dans la partie expérimentale dédiée aux phospholipides, et d'autre part, pour découpler les contributions conservatives et dissipatives lors d'une étude en modulation d'amplitude. À l'aide des équations 3.14 et 3.17, on arrive à [94] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\cos \phi_{AM} - Q_{AM} a_{AM} (1 - u_{AM}^2)}{2Q_{AM} a_{AM}} \quad (3.21a)$$

$$\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} = -\frac{\sin \phi_{AM}}{u_{AM} a_{AM}} - 1 \quad (3.21b)$$

Cette correspondance pourra être utilisée pour séparer les contributions conservatives et dissipatives des forces agissant sur l'oscillateur lorsque l'on travaille en modulation d'amplitude. Il faudra cependant prendre garde au fait qu'au cours de la courbe d'approche retrait, l'amplitude diminue, et nous verrons, dans les prochains paragraphes, que toutes les interactions dépendent de l'amplitude d'oscillation, ce qui

entraîne des corrections à effectuer. Si la renormalisation en amplitude du déplacement de fréquence ne posera pas de problème puisque les dépendances en amplitude sont parfaitement identifiées, celle de la dissipation demandera un peu plus de précaution.

### 3.4 Forces à l'échelle du nanomètre

Il n'est pas question ici de faire une liste exhaustive de toutes les forces de surface que pourrait rencontrer une sonde de microscopie à force atomique. On se contentera de recenser les forces agissant principalement comme perturbation sur l'oscillation de la pointe. Par exemple, pour les forces de van der Waals, nous ne tiendrons pas compte de l'effet de retard [95] de la propagation du champ et ceci pour deux raisons : la première est que ces effets commencent à devenir prédominant pour des distances supérieures à la centaine de nanomètres et que ces amplitudes d'oscillation sont rarement utilisées, la seconde est qu'il faut intégrer les forces que voit l'oscillateur sur toute l'oscillation et que les contributions non retardées seront de toute façon prépondérantes.

#### 3.4.1 Forces de van Der Waals

##### Description

Il s'agit de forces purement attractives entre deux corps dont les "particules" interagissent par un potentiel de type "sphères dures" :

$$U_{sd} = \begin{cases} -C_{VdW}/r^6 & (r > \sigma) \\ \infty & (r \leq \sigma) \end{cases} \quad (3.22)$$

où  $\sigma$  de l'ordre du diamètre atomique (qq Å), représente la longueur caractéristique du volume exclu dû au principe d'exclusion de Pauli.  $C_{VdW}$  est une constante de van der Waals qui dépend de la nature de l'interaction entre les deux particules. Cependant, que ce soit une interaction de type dipôle permanent-dipôle permanent (Keesom 1921 [96]), dipôle permanent-dipôle induit (Debye 1920 [97]) voire dipôle induit-dipôle induit (London 1930 [98]), le potentiel reste en  $r^{-6}$ . Pour trouver la force qui s'exerce entre les deux corps, il reste à sommer ces interactions sur les deux géométries, généralement non maîtrisées à l'échelle atomique, mises en regard [99, 100]. Le tableau 3.1 résume les potentiels de quelques géométries sommables utiles<sup>2</sup>.

Géométrie	Potentiel	Références
molécule ; plan ( $\rho$ )	$V^{mp} = -\frac{\pi C_{VdW}\rho}{6D^3}$	[100]
molécule ; sphère ( $\rho, R$ )	$V^{ms} = -\frac{4\pi C_{VdW}\rho R^3}{3(D+2R)^3 D^3}$	[100]
sphère ( $\rho_1, R_1$ ) ; sphère ( $\rho_2, R_2$ )	$V^{ss} = -\frac{H}{6} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{1}{D}$	[100]
sphère ( $\rho_1, R_1$ ) ; plan déformable ( $\rho_2, R_2$ )	$V^{spd} \stackrel{D > d_c}{=} -\frac{HR}{6D^2}$ $V^{spd} \stackrel{D \leq d_c}{=} -\frac{HR}{6} \left( \frac{\delta}{d_c^2} + \frac{1}{d_c} \right)$	[100] [106]
sphère ( $\rho_1, R_1$ ) ; plan ( $\rho_2$ )	$V^{sp} = -\frac{HR}{6D}$	[100]
plan ( $\rho_1$ ) ; plan ( $\rho_2$ )	$V^{pp} = -\frac{H}{12\pi D^2}$	[100]
sphère ( $\rho, R$ ) ; ligne ( $\lambda$ )	$V^{sl} = -\frac{\pi^2 R^3 C_{VdW} \rho \lambda}{2D^2(2R+D)^2 \sqrt{D^2+2RD}}$	[76, 101]

TAB. 3.1: Potentiels sommés de quelques géométries simples.

<sup>2</sup>On définit  $H = C_{VdW}\rho_1\rho_2$

### Calcul du déplacement de fréquence

Pour calculer le déplacement de fréquence induit par une telle interaction conservative (loi de puissance inverse), il faut asymptotiquement considérer la longueur caractéristique  $l$  de variation de l'interaction par rapport à l'amplitude d'oscillation  $A$ . La longueur caractéristique de variation de la force

Si l'on décompose la force en série entière au voisinage de la position moyenne de l'oscillateur  $D$ , il faut que l'amplitude d'oscillation soit inférieure à la courbure locale de la force en fonction de la distance, il vient que  $l = \frac{F''(D)}{(1+F'(D))^{3/2}}$ .

**"Petites" amplitudes d'oscillation** Si l'amplitude d'oscillation est petite devant la longueur  $l$ , on pourra alors linéariser la force et on obtient dans le cas général

$$\begin{aligned} -\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} &\simeq -\frac{2}{TkA} \int_{-T/2}^{T/2} \left[ F_{int}(D) + \frac{\partial F_{int}}{\partial z} \Big|_D A \cos(\omega t) \right] \cos(\omega t) dt \\ &\simeq -\frac{1}{k} \frac{\partial F_{int}}{\partial z} \Big|_D \end{aligned} \quad (3.23)$$

Soit un déplacement de fréquence indépendant de l'amplitude d'oscillation (pourvu que celle ci reste petite devant  $l$ ) :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\partial F_{int}}{\partial z} \Big|_D \quad (3.24)$$

Cette approche de gradient de force, déjà mentionnée plus haut, nous permet d'accéder facilement à quelques ordres de grandeurs; toutefois, elle s'avèrera la plupart du temps incomplète car le domaine de variation des forces mises en jeu est largement plus petit que les amplitudes d'oscillations utilisées, surtout lorsque la pointe se trouve proche de la surface.

**"Grandes" amplitudes d'oscillation** Si en revanche, l'amplitude d'oscillation est grande par rapport à  $l$ , le potentiel de l'oscillateur devient non harmonique et la raideur équivalente de l'interaction dépendra alors de l'amplitude. Pour calculer la transformée de Fourier correspondante<sup>3</sup>, on pourra se servir de l'égalité [76] :

$$2 \int_0^\pi \frac{d\phi}{(e - \cos \phi)^n} \stackrel{n \geq 1}{=} \frac{\sqrt{2\pi} \Gamma(n - \frac{1}{2})}{\Gamma(n)} \frac{1}{(e - 1)^{n - \frac{1}{2}}} \quad (3.25)$$

Si la force est de la forme  $F = -\frac{C}{r^n}$ , le terme d'interaction s'écrit :

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} = -\frac{2}{TkA} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{C \cos(\omega t)}{(D - A \cos(\omega t))^n} dt \quad (3.26)$$

or  $\frac{\cos(\omega t)}{(D - A \cos(\omega t))^n} = \frac{1}{n-1} \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{1}{(D - A \cos(\omega t))^{n-1}} \right)$  donc

$$\begin{aligned} -\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} &= -\frac{2}{TkA(n-1)} \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{1}{A^{n-1}} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{1}{(e - \cos(\omega t))^{n-1}} dt \right) \\ &= -\frac{2C}{2\pi kA(n-1)} \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{1}{A^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{2\pi} \Gamma(n - \frac{3}{2})}{\Gamma(n-1)} \frac{1}{(D - A)^{n - \frac{3}{2}}} \right) \\ &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{C}{k} \frac{\Gamma(n - \frac{3}{2})}{(n-1)\Gamma(n-1)} \frac{(D - A + (2n-3)A)}{2A^{\frac{5}{2}}(D - A)^{n - \frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

<sup>3</sup>d'après une idée originale de Jean Salardenne.

Si  $D - A \ll A$  et puisque  $\Gamma(n + 1) = n \cdot \Gamma(n)$ , l'expression précédente se réduit à

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} \approx -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{C}{k} \frac{\Gamma(n - \frac{1}{2})}{\Gamma(n)} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}} (D - A)^{n - \frac{1}{2}}} \quad (3.28)$$

Ce résultat est en accord avec les références [47, 82] pour le traitement des forces dispersives de van der Waals où la force est  $F = -\frac{HR}{6D^2}$  (soit  $n = 2$ ) pour une géométrie sphère plan. Le terme d'interaction noté de façon plus concise devient alors

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} = -\frac{\kappa_a}{a^{3/2} (d - a)^{3/2}} \quad (3.29)$$

où  $\kappa_a = \frac{HR}{6\sqrt{2}A_0^3k}$ ,  $d = D/A_0$  et  $a = A/A_0$ . En utilisant l'expression 3.17a pour calculer le déplacement de fréquence à amplitude constante, on trouve pour celui-ci

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2kA_0} \cdot \tilde{f}_{\omega,int} = -\frac{HR \cdot f_0}{12\sqrt{2}k} \frac{1}{A^{\frac{3}{2}} (D - A)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.30)$$

Pour fixer les ordres de grandeurs, en prenant une constante de Hamaker de  $10^{-19}$  J et un rayon de pointe de 10 nm, on trouve une force attractive de 100 pN pour une distance de séparation de 1 nm. Avec un levier de raideur  $k = 20$  N/m et de fréquence de résonance  $f_0 = 160$  kHz, oscillant avec une amplitude de 10 nm, on obtient un déplacement de fréquence de l'ordre de la dizaine de Hz, ce qui est facilement mesurable avec l'instrumentation actuelle. Enfin, on pourra noter qu'en conservant ces mêmes valeurs, le paramètre adimensionné  $\kappa_a$  atteint  $6 \cdot 10^{-6}$ ; Cette valeur peut paraître relativement faible pour un système d'équation adimensionné mais écrit sous cette forme, le terme d'interaction dans le système d'équation 3.14 est en fait le produit du facteur de qualité et du terme d'interaction  $\kappa_a$  ( $Q\kappa_a \sim 10^{-3}$ ). Ainsi, et c'est une conclusion qui sera valable pour tous les termes d'interactions calculés pour le mode modulation d'amplitude, il existe une amplification de l'interaction liée au paramètre dynamique de l'oscillateur  $Q$ . De plus, ce terme est non linéaire ce qui a pour effet d'exalter des effets faibles comme le déplacement de fréquence qui n'aurait été que de l'ordre du dixième de Hz pour la même position moyenne de l'oscillateur.

**Forces d'Adhésion** Quel que soit l'exposant utilisé, les forces de van der Waals divergent pour  $D \rightarrow A$ . On introduit alors une distance de coupure  $d_c$  pour laquelle la force de van der Waals peut être remplacée par la force d'adhésion donnée par la mécanique du contact [102, 103]. En égalant les deux forces pour les deux régimes de contact et de non contact, on obtient la relation suivante pour une géométrie sphère-plan.

$$F_{adh} = -4\pi R\gamma_{sg} = -\frac{HR}{6d_c^2} = F_{VDW} \quad (3.31)$$

soit

$$d_c = \sqrt{\frac{H}{24\pi\gamma_{sg}}} \quad (3.32)$$

où  $\gamma_{sg}$  est l'énergie de surface solide-gaz pour la pointe et l'échantillon. La définition de la force d'adhésion diffère d'un facteur numérique suivant que l'on utilise l'approximation de Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) qui ne prend en compte que les forces de longue portée à l'extérieur de la surface de contact et qui est donc adaptée pour les matériaux très élastiques (matériaux durs) et peu adhésifs, ou celle de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) qui ne prend en compte que les forces à courte portée dans l'aire de contact et qui est donc adaptée pour les matériaux peu élastiques (matériaux mous) et très adhésifs [104, 105]. Cependant, pour la plupart des matériaux organiques, liquides ou solides, la distance de coupure est constante et vaut  $d_c = 0,165$  nm [100]. Ensuite, pour modéliser l'adhésion, on peut supposer

une variation d'interaction dépendante de l'indentation  $\delta$  ou indépendante de celle-ci. La géométrie du système ( $R \sim 10$  nm et  $\delta_{\max} \sim 2$  à 4 nm) permet raisonnablement de supposer que la seconde hypothèse sera une bonne approximation, de plus, elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux, c'est donc cette base de travail qui sera retenue par la suite. La matière se déforme donc avec une rayon de courbure plus grand que celui de la pointe, ce qui permet de considérer la valeur de la force comme constante tout

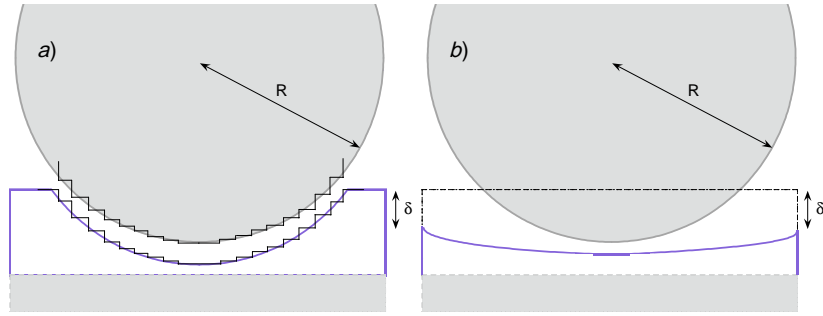


FIG. 3.2: a) Approximation de Derjaguin pour le calcul de l'adhésion avec deux géométries sphériques concave et convexe. b) Approximation pour le calcul de l'adhésion lorsque l'indentation n'est pas trop importante ou que la courbure de l'échantillon est grande par rapport à celle de la pointe : Il n'y a pas de variations de la force avec l'indentation à cause de la faible variation des géométries mises en regard.

au long de l'interaction. Si de plus, le temps d'interaction  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$  est court par rapport à la période de l'oscillateur, on obtient une expression simple de la transformée de Fourier de la force et le calcul de la contribution de l'interaction donne alors :

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} = -\frac{2}{TkA} \int_{-\tau_{res}/2}^{\tau_{res}/2} \frac{HR}{6d_c^2} \cos(\omega t) dt \approx -\frac{HR}{3kAd_c^2} \frac{\tau_{res}}{T} \approx -\frac{\sqrt{2}}{3\pi} \frac{HR}{kd_c^2 A^{3/2}} \delta^{1/2} \quad (3.33)$$

Ce qui donne pour le déplacement de fréquence :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{k} \cdot \frac{\sqrt{2}HR}{6\pi d_c^2} \cdot A^{-3/2} \cdot \delta^{1/2} \quad (3.34)$$

La force et le déplacement de fréquence qui en résulte sont  $F_{adh} = 1$  nN et  $\Delta f = -100$  Hz pour les paramètres suivants  $A = 20$  nm ;  $D = 19$  nm ;  $k = 40$  N/m ;  $HR = 10^{-27}$  J.m $^{-1}$  ;  $f_0 = 160$  kHz. Pour une étude de l'adhésion en fonction de la variation de géométrie imposée par l'indentation, nous renvoyons le lecteur à la référence [106] ; la force y est calculée pour une géométrie sphère-calotte sphérique dans l'approximation de Derjaguin et est donnée par

$$F = \frac{HR}{6} \left( \frac{1}{d_c^2} + \frac{2\delta}{d_c^3} \right) \quad (3.35)$$

On y retrouve bien le premier terme pour lequel  $\delta \ll D, A$  soit pour lequel la variation de géométrie n'aura aucune influence. En revanche, pour une indentation plus importante, un terme correctif d'ordre 1 en  $\delta$  apparaît. C'est ce qui a été utilisé dans [107], pour extraire le déplacement de fréquence obtenu sur des couches d'organosilanes. Dans notre approche, où la force serait approchée par une constante au cours de l'interaction, la transformée de Fourier donc le déplacement de fréquence à un facteur  $f_0/2$  près devient

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} \approx -\frac{\sqrt{2}}{3\pi} \frac{HR}{kd_c^2 A^{3/2}} \left( \delta^{1/2} + \frac{2\delta^{3/2}}{d_c} \right) \quad (3.36)$$

avec une approximation  $\delta \ll D, A$  qui devient de moins en moins bonne au fur et à mesure de l'indentation. Le terme en  $\delta^{1/2}$  est lié au temps de résidence de l'oscillateur  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$ . De plus il est commode d'introduire, à la manière dont nous l'avons fait pour les forces dispersives de van der Waals, un paramètre adimensionné pilotant l'interaction, on choisit alors pour rester cohérent avec les notations précédentes :

$$\kappa_{adh} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} \frac{HR}{A_0^3 k \tilde{d}_c^2} = \frac{4}{\pi \tilde{d}_c^2} \kappa_a \quad (3.37)$$

avec  $\tilde{d}_c = d_c/A_0$ . Pour conclure sur l'écriture de cette interaction, on réécrit le paramètre d'interaction 3.34 sous forme adimensionnée

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} = -\frac{\kappa_{adh}}{a^{3/2}} (a-d)^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

ce qui nous permettra plus tard de l'incorporer dans les approches numériques. Le terme d'adhésion dépend du temps de résidence  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$  et donc de l'indentation  $\delta = A - D$  ainsi que de l'amplitude à indentation fixée.

### 3.4.2 Forces répulsives élastique

Celles-ci correspondent à une raideur phénoménologique associée à un échantillon viscoélastique. Une façon de prendre en compte cette force est de modéliser leurs actions par un ressort dont la raideur sera constante (modèle linéaire) ou dépendante de l'indentation (modèle de Hertz [108]). Si le temps de résidence est court devant la période, on peut considérer, comme nous l'avons fait pour l'adhésion, une force élastique constante  $k_s \delta^n$  durant le temps de résidence  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$ . L'intégration devient alors immédiate et conduit à :

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} = \frac{2}{TkA} \int_{-\tau_{res}/2}^{\tau_{res}/2} k_s \delta^n \cos(\omega t) dt \approx \frac{2\sqrt{2}}{\pi A^{3/2}} \frac{k_s}{k} \delta^{n+\frac{1}{2}}. \quad (3.39)$$

Pour une force élastique linéaire,  $k_s \delta$ , on obtient une dépendance du terme d'interaction en  $\delta^{3/2}$  et pour une force élastique non linéaire (Modèle de Hertz où la raideur dépend elle même de l'indentation), on obtient une dépendance en  $\delta^{5/2}$ . Les deux interactions restent renormalisables en  $A^{3/2}$  puisque  $\tau_{res} \ll T$ . La référence [48] propose un calcul plus rigoureux pour obtenir le préfacteur et on obtient dans le cas général

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} \approx \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \frac{k_s}{k} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+\frac{3}{2})} \frac{1}{A^{3/2}} \delta^{n+\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

ainsi le déplacement de fréquence  $-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA} \sim \frac{\delta^{3/2}}{A^{3/2}}$  pour une force élastique linéaire pourra être présenté, de manière à obtenir une courbe maîtresse, de deux façons : la première, en multipliant les déplacements de fréquence obtenus par  $A^{3/2}$  mais cette méthode est applicable pour toutes les formes d'interaction conservatives où le temps de résidence est petit devant la période, comme on a pu le voir jusqu'à présent ; la seconde, spécifique à cette interaction, est de tracer les déplacements de fréquence bruts en fonction de  $\delta/A$ , on retrouve aussi une courbe maîtresse spécifique de cette interaction.

De la même façon que pour les interactions attractives, on définit un paramètre adimensionné  $\kappa_s = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \frac{k_s}{k}$  pour une interaction répulsive qui sera amplifié par le facteur de qualité de l'oscillateur de telle sorte qu'un échantillon "mou" pourra apparaître "dur" suivant la valeur numérique de  $\kappa_s$  et du facteur de qualité  $Q$  [45]. Avec une valeur numérique de  $Q\kappa_s \sim 10$ , les effets sont ceux d'une surface dure, ainsi, comme la raideur d'un échantillon viscoélastique s'écrit  $k_s = G\phi$  où  $G$  est le module d'Young du matériau et  $\phi$  le diamètre de contact avec la pointe, il sera impossible d'indenter à l'air ( $Q = 300, k = 30 \text{ N/m}$ , ) un matériau dont le module d'Young serait supérieur à  $G = 10^8 \text{ N.m}^{-2}$  ou de raideur équivalente supérieure à  $1 \text{ N/m}$ . L'avantage de cette amplification dynamique est que si le facteur de qualité est



suffisamment élevé, elle permet d'accéder à une topographie de l'échantillon même sur des matériaux facilement déformables.

### 3.4.3 Forces dissipatives

#### Dissipation viscoélastique

On propose ici de démontrer que la renormalisation en amplitude du coefficient de friction dû à une interaction viscoélastique se fait asymptotiquement en  $A^{3/2}$  ou  $A^{5/2}$ . Sur un exemple de régime de non contact, on exposera le principe de calcul en supposant toutefois qu'il n'existe pas d'instabilité où la surface viendrait se "coller" sur la pointe. Cette approche sera alors étendue au régime d'indentation.

**Principe de calcul : Régime de non-contact** Lorsque qu'une surface viscoélastique est soumise à une interaction conservative, le déplacement de la surface qui en résulte entraîne une dissipation d'énergie supplémentaire dans le matériau. Avec une théorie de réponse linéaire, on lie alors la susceptibilité  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$  de l'échantillon à l'énergie dissipée par l'oscillateur par [109] :

$$\langle E_d \rangle_T = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \omega \chi''(\omega) \left| \tilde{f}_{\omega, int} \right|^2 d\omega = \pi \gamma_{int} A^2 \omega_0. \quad (3.41)$$

Le coefficient de friction est la grandeur mesurable en microscopie de force et il nous faut évaluer le terme intégral de l'équation précédente. Quelques travaux [110, 111, 112, 113] approchent, pour garder l'analyticité du modèle, l'interaction par une fonction périodique rectangulaire (voir fig. 3.3). On propose ici d'évaluer la force puis la transformée de Fourier en terme de temps de résidence. Si l'on choisit comme modèle de substrat un modèle de Kelvin-Voigt -  $\chi(\omega) = \frac{1}{k_s + i\omega\gamma_s}$  - la partie imaginaire de sa susceptibilité est donnée par

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau_s}{k_s(1 + \omega^2\tau_s^2)} \quad (3.42)$$

où  $\tau_s = \gamma_s/k_s$  est le temps caractéristique de relaxation de l'échantillon. Pour des temps d'interaction supérieurs à  $\tau_s$ , l'échantillon apparaît comme un liquide visqueux, pour des temps inférieurs, comme un solide élastique.

Si on choisit une interaction de type sphère-plan, en non-contact, on a  $F_{int} = \frac{HR}{6(D-A \cos \omega t)^2}$ . Cette force peut se réécrire de façon approchée en terme de temps d'interaction :

$$F_{int} \approx \frac{F_0}{\left(1 - \left(\frac{t}{\tau_{res}/2}\right)^2\right)^2} \quad (3.43)$$

avec  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\Delta}{A}}$ ,  $\Delta = D - A$  et  $F_0 = \frac{HR}{6\Delta^2}$ . On reconnaît alors une fonction lorentzienne au carré dont la transformée de fourier est analytique :

$$\tilde{f}_{\omega, int} = \frac{2}{T} \int_{-\infty}^{\infty} F_{int}(t) \cos(\omega t) dt = \frac{F_0}{2T} \pi \tau_{res} \left(1 + \frac{\omega\tau_{res}}{2}\right) e^{-\frac{\omega\tau_{res}}{2}} \quad (3.44)$$

Pour une fonction rectangulaire, la transformée de Fourier est :

$$\tilde{f}_{\omega, int} = \frac{2}{T} \int_{-\infty}^{\infty} F_{int}(t) \cos(\omega t) dt = \frac{4F_0}{T} \frac{\sin\left(\frac{\omega\tau_{res}}{2}\right)}{\omega} \quad (3.45)$$

Les bornes sont étendues à l'infinie car la force, en loi de puissance inverse, s'évanouit très vite et ce qui

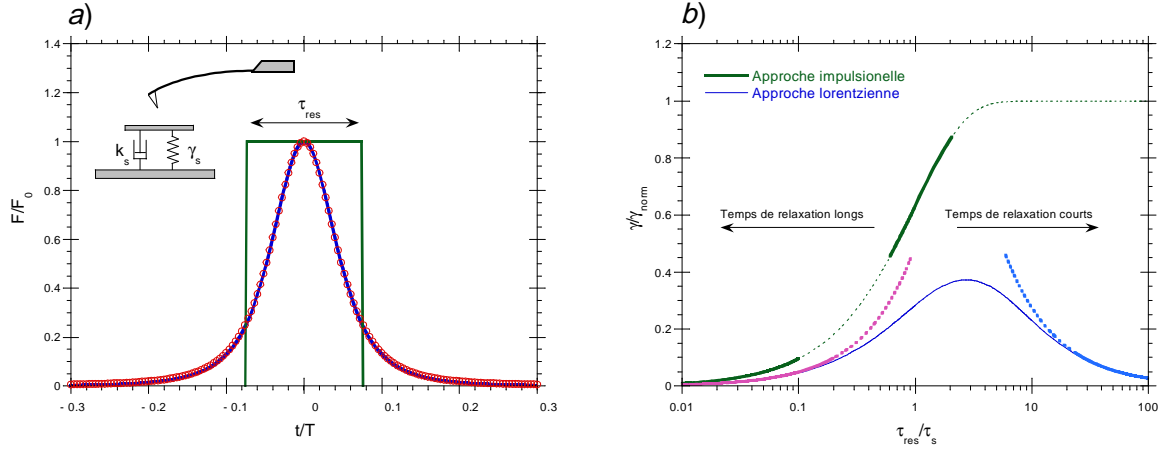


FIG. 3.3: **a)** Approche de l'expression exacte de la force (cercles vides) par une fonction rectangulaire et par une lorentzienne au carré extraite d'une écriture en terme de temps de résidence  $F_0 \approx 0,1$  nN pour  $A = 9$  nm et  $HR = 10^{-27}$  N.m ; si  $A/D = 0,9$  ;  $\tau_{res}/T \approx 0,15$ . **b)** Coefficient de friction supplémentaire dû à l'interaction.

permet, au niveau du calcul de trouver des transformées de Fourier analytiques. Le calcul du coefficient de friction pour l'approche rectangulaire donne, à partir des équations 3.41 et 3.45 :

$$\gamma_{int} = \frac{1}{\pi\omega_0} \left( \frac{HR}{6} \right)^2 \frac{1}{k_s A^2 \Delta^4} (1 + e^{-\omega\tau_{res}}) = \gamma_{norm} (1 + e^{-\omega\tau_{res}}) \quad (3.46)$$

où  $\gamma_{norm} = \frac{1}{k_s \pi \omega_0} \left( \frac{HR}{6\Delta^2 A} \right)^2$  devient un coefficient de normalisation. La description avec une fonction rectangulaire permet de garder une expression analytique par morceaux pour des temps de relaxation de l'échantillon long ou comparables au temps de résidence. L'énergie dissipée par une approximation lorentzienne est analytique mais compliquée. En revanche, elle montre bien qu'avec une approche impulsionnelle de la force, on surestime l'énergie dissipée (génération d'harmoniques supplémentaires). On peut toutefois extraire des comportements asymptotiques avec l'approche lorentzienne et on trouve pour le coefficient de friction équivalent :

$$\gamma_{int}^{\tau_{rés} \gg \tau_s} \cong \frac{7\pi}{8} \gamma_{norm} \frac{\tau_s}{\tau_{rés}} \propto A^{-3/2} \Delta^{-9/2} \quad (3.47a)$$

$$\gamma_{int}^{\tau_{rés} \ll \tau_s} \cong \frac{5\pi}{32} \gamma_{norm} \frac{\tau_{rés}}{\tau_s} \propto A^{-5/2} \Delta^{-7/2} \quad (3.47b)$$

Bien que l'on retrouve les mêmes comportements asymptotiques avec les deux approches au temps longs, l'approche lorentzienne permet de calculer de façon plus rigoureuse l'énergie dissipée aux temps courts et aux temps intermédiaires.

Cette démarche permet alors, suivant la renormalisation en amplitude du coefficient de friction de l'interaction, d'identifier le comportement mécanique de l'échantillon. Pour des temps de résidence plus longs que les temps de relaxation de l'échantillon, nous obtiendrons une normalisation des courbes expérimentales de dissipation en  $A^{3/2}$  soit un produit  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^{3/2}$  constant, pour des temps de résidence plus long, c'est le produit  $\frac{\gamma_{int}}{\gamma_0} A^{5/2}$  qui sera constant. Cette génération de courbes maîtresses avec les données expérimentales est un moyen de connaître le comportement viscoélastique de l'échantillon, ici pour un régime de non contact.

**Régime d'indentation** Pour un régime d'indentation, le principe reste le même en remplaçant  $\Delta(t) = D - A \cos \omega t$  par  $\delta(t) = A \cos \omega t - D$  pour  $A > D$  et  $\delta(t) = 0$  partout ailleurs. L'énergie dissipée par

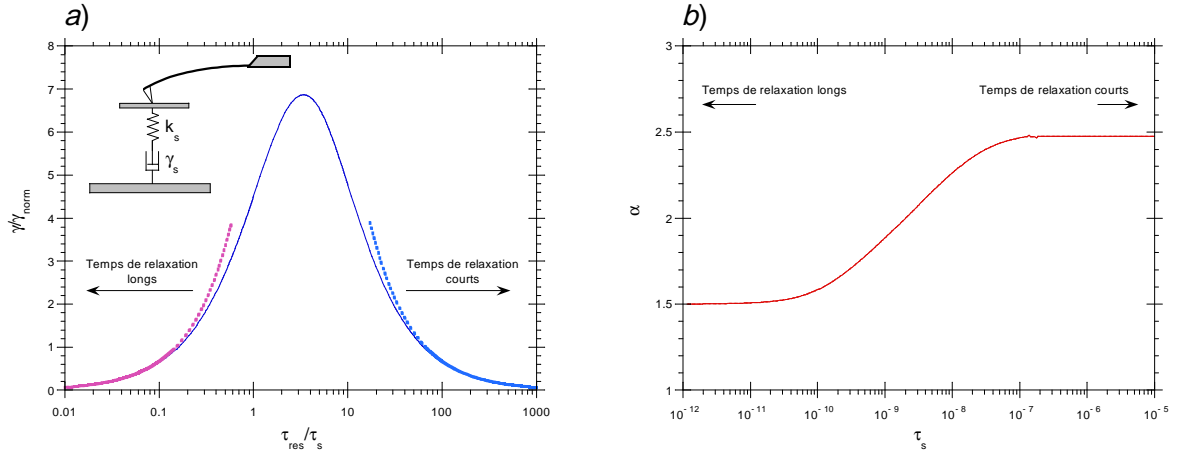


FIG. 3.4: **a)** Coefficient de friction supplémentaire dû à l'interaction ainsi que les approches asymptotiques. **b)** Evolution de l'exposant  $\alpha$  de la dépendance en amplitude  $A^\alpha$  du coefficient  $\gamma_{int}$  en fonction du temps de relaxation  $\tau_s$  de l'échantillon (D'après une idée originale de [115] et recalculé à partir 3.53)

période est donnée par Ferry [114] :

$$\langle E_d \rangle_T = S \int_0^T \sigma(t) \dot{\delta} dt = \pi \gamma_{int} A^2 \omega_0 \quad (3.48)$$

où  $\sigma$  est la contrainte imposée au matériau et  $S$  la surface de contact ( $S \propto \phi \delta$  avec  $\phi$  diamètre de contact). On se propose ici de reprendre la démonstration de Dubourg *et al.* [77] calculée à partir de [114] avec les spécificités de la M.F.A. Toutefois, contrairement à l'approche de Dubourg *et al.* où l'indentation est décomposée en série de Fourier, nous garderons ici l'expression de l'indentation en terme de temps de résidence pour calculer son développement en transformée de Fourier (approche continue), ce qui nous permettra de conserver des expressions analytiques.

Pour calculer la contrainte, il faut imposer un modèle mécanique au matériau, la référence [115] propose un élément de Maxwell (ressort de raideur  $k_s$  et amortisseur  $\gamma_s$  en série) dont l'équation constitutive est donnée par  $\tau_s \dot{\sigma}(t) + \sigma(t) = -\eta \dot{\gamma}(t)$  où  $\tau_s = k_s/\gamma_s$  est le temps de relaxation de l'échantillon,  $\eta$  la viscosité statique et  $\dot{\gamma}(t)$  est le gradient de vitesse. Le principe de superposition de Boltzmann lie la contrainte au module de relaxation du matériau par la relation intégrale de l'équation constitutive précédente :

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.49)$$

où  $G(t) = \frac{\eta}{\tau_s} e^{-t/\tau_s}$  est le module de relaxation du matériau. Si le déplacement s'amortit sur une longueur caractéristique de l'ordre de  $\phi$  (avec  $\phi$  le diamètre de l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon), le taux de cisaillement est alors  $\dot{\gamma}(t) \simeq \frac{\dot{\delta}}{\phi}$ . Le gradient de vitesse s'écrit alors

$$\dot{\gamma}(t') = \frac{\dot{\delta}}{\phi} = -\frac{1}{\phi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\delta}_{\omega, int} \cdot \sin(\omega t) d\omega \quad (3.50)$$

L'indentation est alors réécrite en terme de temps de résidence  $\delta(t) = A \cos \omega t - D \simeq \delta \left(1 - 4(t/\tau_{res})^2\right)$  pour  $A > D$  et  $\delta(t) = 0$  partout ailleurs. La transformée de Fourier est analytique :

$$\begin{aligned}
\tilde{\delta}_{\omega,int} &= \frac{2}{T} \int_{-\tau_{res}/2}^{\tau_{res}/2} \delta\left(1 - 4(t/\tau_{res})^2\right) \Theta(t+) \Theta\left(-t + \frac{2t}{\tau_{res}}\right) \cos(\omega t) dt \\
&= \frac{16\delta}{T} \frac{(2 \sin(\omega\tau_{res}/2) - \omega\tau_{res} \cos(\omega\tau_{res}/2))}{\omega^3 \tau_{res}^2}
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Les bornes de la transformées de fourier ont été ici limitées à la durée de l'interaction, ce qui est une conséquence du régime d'indentation. On peut alors reprendre la démonstration de Dubourg *et al.* [77] en remplaçant les séries de Fourier tronquées par des intégrales. On arrive alors tout calcul fait à l'expression suivante pour l'énergie dissipée

$$\langle E_d \rangle_T = \frac{ST}{\phi} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\delta}_{\omega,int}|^2 \frac{\eta\omega^2}{(1 + \omega^2\tau_s^2)} d\omega \tag{3.52}$$

soit

$$\gamma_{int} = \frac{\eta S \delta^2}{2\pi\phi A^2 \omega_0} \frac{T}{\tau_s} \frac{64\pi}{3} \left( \frac{-3(t'+2)^2 e^{-t'} + (-3t'^2 + t'^3 + 12)}{t'^4} \right) \tag{3.53}$$

où  $t' = \tau_{res}/\tau_s$  et  $\eta$  la viscosité statique et  $S$  la surface de cisaillement. En prenant une pointe conique d'ouverture  $10^\circ$ , on a  $\frac{S}{\phi} \simeq \delta$  et l'on calcule  $\gamma_{int}$  dans les cas asymptotiques :

$$\gamma_{int} \stackrel{\tau_{res} \gg \tau_s}{\simeq} \frac{64\pi}{3} \gamma_{norm} \frac{\tau_s}{\tau_{res}} \propto \eta A^{-3/2} \delta^{5/2} \tag{3.54a}$$

$$\gamma_{int} \stackrel{\tau_{res} \ll \tau_s}{\simeq} \frac{32\pi}{15} \gamma_{norm} \frac{\tau_{res}}{\tau_s} \propto \eta \left(\frac{T}{\tau_s}\right)^2 A^{-5/2} \delta^{7/2} \tag{3.54b}$$

où  $\gamma_{norm} = \frac{\eta\delta^3}{2\pi A^2 \omega_0} \frac{T}{\tau_s}$  est un coefficient de normalisation. La forme de la pointe (calotte sphérique ou ovoïde partiellement immergée) voire une loi d'échelle spatiale de la viscosité [88] ne changeront pas la dépendance en amplitude mais celle en indentation. On a donc démontré dans ce paragraphe que comme en non-contact, pour des échelles de temps de relaxation inférieures au temps de résidence, la dépendance en amplitude du coefficient de friction était de 3/2 alors que pour des temps longs, elle est de 5/2. Pour des temps intermédiaires, il suffit d'interpoler la fonction 3.53 par une fonction de la forme  $CA^\theta$  (Fig 3.4).

### Dissipation par hystérésis

Contrairement à une dissipation viscoélastique, une dissipation par hystérésis est un mécanisme à seuil : l'énergie dissipée sera égale à l'aire du cycle généré par une hystérésis lors d'une représentation force-distance. Plusieurs causes d'hystérésis peuvent être rencontrées, citons entre autre, la bistabilité causée par un mécanisme d'adhésion [116] (la pointe vient au contact lorsque les forces attractives sont plus grandes que la force de rappel), l'instabilité à l'échelle atomique [117] (perturbation du potentiel dans lequel évolue les atomes par la pointe), la bistabilité entraînée par un col capillaire [118] (la création et la rupture du col ne se font pas au même endroit)...

Quelle qu'en soit la cause, la dissipation d'énergie causée par hystérésis sera indépendante de la vitesse et donc de l'amplitude. Ainsi, le saut de dissipation mesuré expérimentalement se renormalisera pour obtenir un saut constant en fonction de l'amplitude par

$$\frac{D_{int}}{D_0} = \frac{\Delta E_{hyst}}{\gamma_0 A^2} \text{ ou } D_{int} \propto \frac{\Delta E_{hyst}}{A} \tag{3.55}$$

On pourra avec les données expérimentales, essayer une renormalisation du saut de dissipation en multi-

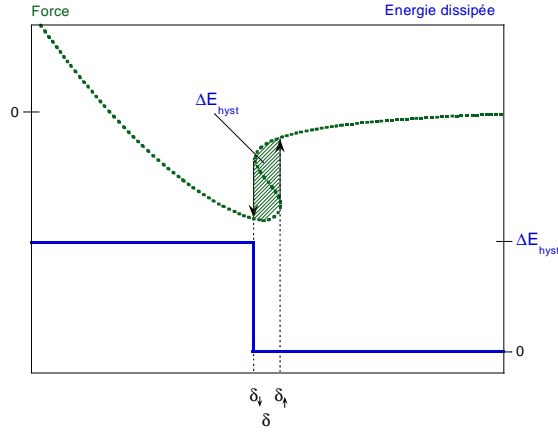


FIG. 3.5: L'aire du cycle d'hystérésis est égale à l'énergie dissipée.

pliant celui ci par  $A$  ou  $A^2$  pour tester la validité d'une dissipation par hystérésis.

## Résumé

Dans cette première partie, nous avons répertorié les forces agissant sur un oscillateur de MFA ainsi que leurs influences en modulation de fréquence et d'amplitude. On peut donc résumer cette partie dans le tableau suivant où seule la transformée de Fourier de la force conservative à la fréquence de l'oscillateur sera nécessaire pour calculer les effets de l'interaction en modulation de fréquence ou d'amplitude. Pour des amplitudes grandes devant la portée de l'interaction, celle si se renormalisera en  $A^{3/2}$ .

	Force	Temps	$-\frac{\hat{f}_{\omega, int}}{kA}$
Loi de puissance inverse	$\frac{C}{r^n}$	$\tau_{res} = T$	$-\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{C}{k} \frac{\Gamma(n-\frac{1}{2})}{\Gamma(n)} A^{-3/2} \delta^{n-\frac{1}{2}}$
Loi de puissance	$-k_s r^n$	$\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k_s}{k} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+\frac{3}{2})} A^{-3/2} \delta^{n+\frac{1}{2}}$
Adhésion	$-\frac{HR}{6d_c^2}$	$\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \sqrt{\frac{2\delta}{A}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{HR}{k \cdot d_c^2} \cdot A^{-3/2} \delta^{-1/2}$

Pour les forces dissipatives, les lois de puissances en amplitude dépendent en revanche de la valeur du temps caractéristique de relaxation de l'échantillon par rapport au temps de résidence de l'oscillation. Le tableau suivant résume les comportements de l'oscillateur qui sont développés plus haut :

	Modèle	Temps	$\gamma_{int}$
Non contact (Temps courts)	<i>Kelvin</i>	$\tau_{res} = T \gg \tau_s$	$\frac{7\pi}{8} \gamma_n \frac{\tau_s}{\tau_{rés}} \propto A^{-3/2} \Delta^{-9/2}$
Non contact (Temps long)	<i>Kelvin</i>	$\tau_{res} = T \ll \tau_s$	$\frac{5\pi}{32} \gamma_n \frac{\tau_{rés}}{\tau_s} \propto A^{-5/2} \Delta^{-7/2}$
Indentation (Temps courts)	<i>Maxwell</i>	$\tau_{res} = T \gg \tau_s$	$\propto A^{-3/2} \delta^{5/2}$
Indentation (Temps long)	<i>Maxwell</i>	$\tau_{res} = T \ll \tau_s$	$\propto A^{-5/2} \delta^{7/2}$

### 3.5 Dynamique de l'oscillation - Granulation

Lorsque l'interaction devient trop compliquée pour utiliser la méthode analytique présentée précédemment pour décrire le comportement de l'oscillateur en modulation d'amplitude, il convient d'utiliser une méthode numérique. En effet, lorsque la transformée de Fourier de la force est définie par morceaux, comme c'est le cas pour une couche molle sur un substrat dur par exemple, les équations sont toujours analytiques mais restent difficilement exploitables ; de plus, il est nécessaire de calculer les domaines de stabilité de l'oscillateur puisque l'approche lagrangienne nous donnera à la fois les solutions stables et instables. Dans cette partie, nous présenterons une méthode numérique simple qui vise à modéliser le comportement de l'oscillateur en interaction ; toutefois, cette méthode n'a pour fonction que de prédire le caractère général des courbes d'approche retrait en restant dans un domaine semi-quantitatif puisque l'interaction dépendra non seulement du substrat mais aussi de la géométrie de la pointe, deux paramètres difficilement contrôlables en microscopie de force.

Comme c'est souvent le cas en physique ondulatoire, nous garderons uniquement les variables qui nous intéressent et qui varient lentement devant la période de l'oscillation : cette approximation des enveloppes lentement variables est utilisée dans de nombreux domaines de la physique comme l'optique et les lasers<sup>4</sup> ou la propagation des solitons. Cette décomposition en variables dite rapides et variables lentes en microscopie de force est due au fait que les observables sont mesurées par détection synchrone et moyennées sur des milliers d'oscillations. Ainsi, l'évolution temporelle complète de l'oscillateur n'est donc pas accessible à la mesure et justifie une telle approche. Dans un premier temps, nous allons réduire les équations de l'oscillateur pour ne garder que les variables intéressantes du point de vue de l'AFM

#### 3.5.1 Echelles de temps

L'objectif de ce paragraphe est de trouver le système d'équation couplées pilotant l'évolution temporelle de l'amplitude et de la phase en modulation d'amplitude. Pour cela, nous allons commencer par définir une échelle de temps caractéristique de la mesure

Cette échelle de temps  $\tau_c$ , dite de "granulation", est suffisamment grande devant la période de l'oscillateur mais reste petite devant les échelles de variations temporelles de l'amplitude et de la phase (évolution des enveloppes). On définit alors le lagrangien moyen du système comme :

$$\langle L \rangle_{\tau_c} = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} L dt \quad (3.56)$$

D'un point de vue physique, l'échelle de temps de granulation est en fait la bande passante de la machine, ici la détection synchrone, qui est de l'ordre de la milliseconde, or la période de l'oscillateur est elle de l'ordre de la microseconde et les variations d'interaction se font sur des échelles de temps de la dizaine à la centaine de milliseconde (temps séparant deux points d'une courbe d'approche retrait) : on a bien  $T \ll \tau_c \ll \tau$ , où  $\tau$  est le temps caractéristique de la variation d'interaction. Le lagrangien s'écrit toujours :

$$L_0 = \frac{1}{2} m \dot{z}^2(t) - \frac{1}{2} k z^2(t) - \frac{m \omega_0}{Q} \dot{z}(t) z(t) + \frac{m \omega_0^2 A_0}{Q} z(t) \cos(\omega t) \quad (3.57)$$

où  $z(t) = A(t) \cos(\omega t + \phi(t))$  et  $\dot{z}(t) = \dot{A} \cos(\omega t + \phi) - A(\omega + \dot{\phi}) \sin(\omega t + \phi)$ .  $A(t)$  et  $\phi(t)$  sont des grandeurs lentement variables par rapport à cette échelle de moyenne. Calculons alors les moyennes

<sup>4</sup>cette méthode est appelée approximation paraxiale.

temporelles de chaque terme du lagrangien.

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \dot{z}^2 \rangle_{\tau_c} = \frac{1}{2} \dot{A}^2 + \frac{1}{2} A^2 (\omega + \dot{\phi})^2 \approx \frac{1}{2} A^2 (\omega^2 + 2\omega\dot{\phi}) \\ \langle z^2 \rangle_{\tau_c} = \frac{1}{2} A^2 \\ \langle \dot{z}z \rangle_{\tau_c} = \frac{1}{2} \dot{A}A \cos(\phi - \underline{\phi}) - \frac{1}{2} \dot{A}A (\omega + \dot{\phi}) \sin(\phi - \phi) \\ \langle z \cos(\omega t) \rangle = \frac{1}{2} A \cos \phi \end{array} \right. \quad (3.58)$$

Dans la première équation,  $\dot{A}^2$  et  $\dot{\phi}^2$  sont des infiniment "petit" d'ordre 2, on peut donc les négliger par rapport aux autres contributions. Le lagrangien moyenné sur  $\tau_c$  s'écrit à cette approximation :

$$\left\langle L_0(A, \dot{A}, \phi, \dot{\phi}) \right\rangle_{\tau_c} = \frac{1}{4} m A^2 (\omega^2 + 2\omega\dot{\phi}) - \frac{1}{4} m \omega_0^2 A^2 - \frac{m\omega_0}{2Q} \dot{A} A \cos(\phi - \underline{\phi}) \quad (3.59)$$

$$+ \frac{m\omega_0}{2Q} \dot{A} A (\omega + \dot{\phi}) \sin(\phi - \phi) + \frac{m\omega_0^2 A_0}{2Q} A \cos \phi \quad (3.60)$$

### 3.5.2 Equation du mouvement sans interaction - Termes instationnaires

Il s'agit maintenant de retrouver les équations d'évolution de l'amplitude et de la phase avec les termes instationnaires pour résoudre l'évolution de ces variables pour une interaction donnée. Pour cela, on écrit les équations d'Euler Lagrange,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{A}} \right) = \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial A} \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\phi}} \right) = \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \phi} \end{array} \right. \quad (3.61)$$

qui, appliquées sur le lagrangien de l'équation 3.59 donnent le système d'équations différentielles couplées :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \frac{1}{2} m A (\omega^2 - \omega_0^2 + 2\omega\dot{\phi}) - \frac{m\omega_0}{2Q} \dot{A} + \frac{m\omega_0^2 A_0}{2Q} \cos \phi \\ m \dot{A} A \omega = -\frac{m\omega_0}{2Q} A^2 (\omega + \dot{\phi}) - \frac{m\omega_0^2 A_0}{2Q} A \sin \phi \end{array} \right. \quad (3.62)$$

Pour plus de lisibilité, on utilise les variables adimensionnées  $a = A/A_0$  et  $u = \omega/\omega_0$ , et l'écriture du système précédent se simplifie en

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos \phi = Q a \left( 1 - u^2 - 2u \frac{\dot{\phi}}{\omega_0} \right) + \frac{\dot{a}}{\omega_0} \\ \sin \phi = -a \left( u + \frac{\dot{\phi}}{\omega_0} \right) - 2Q \frac{\dot{a}}{\omega_0} u \end{array} \right. , \quad (3.63)$$

On remarque que l'on retrouve bien entendu pour  $\dot{a} = 0$  et  $\dot{\phi} = 0$ , les équations données au chapitre 2 pour le cas stationnaire. De plus, en remarquant que  $\frac{\dot{a}}{\omega_0} \approx \frac{T}{\tau_c} \ll 1$  et que  $\frac{\dot{\phi}}{\omega_0} \approx \frac{T}{\tau_c} \ll 1$ . On arrive donc au système simplifié suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos \phi = Q a \left( 1 - u^2 - 2u \frac{\dot{\phi}}{\omega_0} \right) \\ \sin \phi = -a u - 2Q \frac{\dot{a}}{\omega_0} u \end{array} \right. \quad (3.64)$$

### 3.5.3 Equation du mouvement avec interaction - Termes d'interaction

Pour introduire le terme d'interaction tel que nous l'avons fait dans la section précédente, il suffit de remarquer que les moyennes temporelles des termes non stationnaires se font sur une échelle de temps  $\tau_c$  qui est plus courte que celle de la variation d'interaction  $\tau$  et plus longue que celle de l'oscillateur ; ainsi les termes d'interaction, calculés par leurs composantes de Fourier en phase et en quadrature pourront être considérés comme constant lors de la moyenne sur l'intervalle de temps  $\tau_c$ . Les termes d'interaction restent donc inchangés par rapport à ceux de l'équation 3.14, et le système donnant l'évolution de l'amplitude

et de la phase avec les termes d'interaction et les termes instationnaires est

$$\begin{cases} \cos \phi = Qa \left( 1 - u^2 - 2u \frac{\dot{\phi}}{\omega_0} - \frac{\tilde{f}_{\omega, int}}{kA_0 a} \right) \\ \sin \phi = -ua \left( 1 + \frac{\tilde{g}_{\omega, int}}{\omega_0 A_0 a} \right) - 2Q \frac{\dot{a}}{\omega_0} u \end{cases}, \quad (3.65)$$

En résolvant numériquement, par un programme Maple, le système 3.65 et en traçant  $a$  et  $\phi$  en fonction de  $d$ , distance minimale entre la pointe et l'échantillon qui pilote les interactions paramètres d'interaction  $\tilde{f}_{\omega, int}$  et  $\tilde{g}_{\omega, int}$ , on accède à une courbe d'approche retrait simulée. La difficulté est de choisir l'interaction de manière à ce que ses effets reproduisent le plus fidèlement possible les courbes d'approche-retraits expérimentales.

### 3.5.4 Validation numérique

#### Oscillateurs non linéaire

Pour valider ces résultats, nous avons comparé la résolution numérique complète de l'évolution temporelle d'un oscillateur harmonique soumis à une force non linéaire, conservative (Oscillateur de Duffing) ou dissipative d'ordre 3, à la résolution numérique du système 3.65 pour l'interaction correspondante. Les équations non linéaires retenues sont :

$$\ddot{a}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{a}(t) + \omega_0^2 a(t) - \frac{\delta A_0^2}{m} a^3(t) = \frac{\omega_0^2}{Q} \cos(\omega t) \quad (3.66a)$$

$$\ddot{a}(t) + \frac{\omega_0}{Q} \dot{a}(t) + \omega_0^2 a(t) + \frac{\varepsilon A_0^2}{m} a^3(t) = \frac{\omega_0^2}{Q} \cos(\omega t) \quad (3.66b)$$

Les équations ont tout d'abord été entièrement résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 donnant l'évolution temporelle de  $a(t)$  puis en résolvant le système 3.65 donnant uniquement l'amplitude d'oscillation  $a$ . Les résultats de la figure 3.6, montrent un bon accord entre l'évolution de l'enveloppe des courbes issues du système "rapide" et celle de la résolution complète. De plus, le temps mis pour résoudre le système est très court à côté de celui mis pour résoudre complètement les équations 3.66, surtout pour des temps long d'évolution ou de fort facteur de qualité comme c'est le cas en AFM.

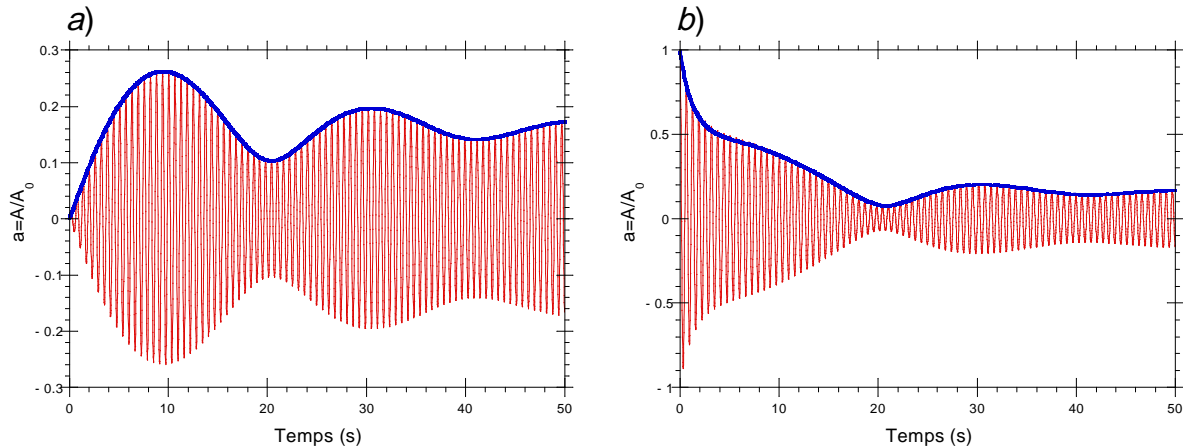


FIG. 3.6: Comparaison des résolutions numériques complètes de 3.66 et des solutions du système 3.65. Les paramètres utilisés pour l'oscillateur sont :  $A_0=1, \omega_0=10, u=1,03$  et  $Q=100$ . La force des interactions, quant à elles, sont modélisées par les paramètres  $\delta=1$  et  $\varepsilon=0,01$ , qui correspondent à une interaction non linéaire conservative  $\tilde{f}_{\omega, int} = \frac{3}{4}\delta A_0^3 a^3$  (a) et une interaction non linéaire dissipative  $\tilde{g}_{\omega, int} = \frac{3}{4}\varepsilon \omega^3 A_0^3 a^3$  (b).



### Comparaison avec le cas statique

En annulant les termes instationnaires de l'équation 3.65, on retrouve bien les équations 3.14 de l'étude statique. Pour comparer les solutions fournies par la résolution statique et dynamique, nous avons opposé les résultats issus de [82], pour le cas où l'oscillateur est en interaction attractive avec une surface (Interaction de type van der Waals) avec ceux obtenus par résolution du système 3.65. Dans un tel cas,

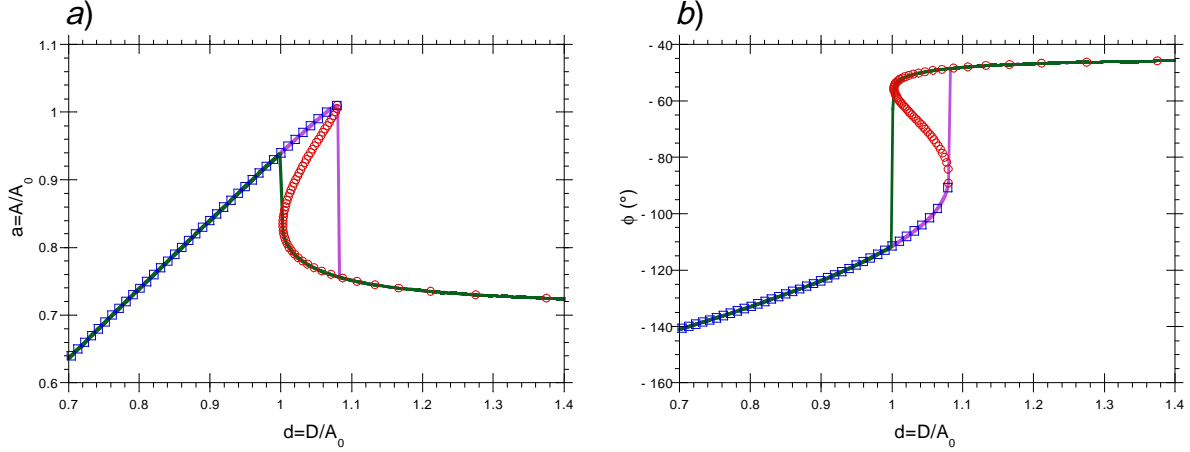


FIG. 3.7: Comparaison entre la résolution analytique [82] et la résolution numérique du système 3.65 de l'évolution de l'amplitude avec la distance (a) et de la phase avec la distance (b). Les paramètres utilisés sont :  $Q = 50$  et  $\kappa_a = \frac{HR}{k_c A_0^3} = 3,31 \cdot 10^{-3}$ .

le terme d'interaction est facilement calculable, on trouve avec les notations de la référence [82] :

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega, int}}{kA} = -\frac{2}{TkA} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{HR}{6(D - A \cos(\omega t))^2} \cdot \cos(\omega t) dt \quad (3.67)$$

$$= -\frac{\kappa_a}{3(d^2 - a^2)^{3/2}} \quad (3.68)$$

avec  $\kappa_a = \frac{HR}{kA_0^3}$ . On retrouve ici aussi l'évolution prévue par le cas statique avec, en plus, les sauts de cycle associés. Il est en effet inutile d'étudier la stabilité des branches des solutions puisque l'évolution temporelle de l'oscillateur va naturellement aller vers la solution stable la plus proche, ce qui est très économique pour une interaction définie par morceau.

Cette dernière section nous aura permis de répertorier les interactions pouvant agir sur la pointe au cours de son oscillation et de développer un modèle numérique simple permettant une aide à l'interprétation des observables sans pour autant calculer les domaines de stabilité de l'oscillateur. Enfin, le gain en temps de calcul est considérable dès que le facteur de qualité de l'oscillateur est supérieur à 100.

## Conclusion

Pour conclure cette première partie, nous avons passé en revue les méthodes expérimentales permettant de mesurer des forces à l'échelle du nanomètre en microscopie de force dynamique. Nous avons souligné l'importance des différents modes de détection : modulation d'amplitude et de fréquence, et nous avons montré comment l'**amplitude d'oscillation contrôle le temps de résidence** associée à l'interaction. En modulation d'amplitude, il y a un mélange de l'influence des forces sur les observables où l'amplitude et la phase sont sensibles à la fois au caractère conservatif et dissipatif de la force ; dans ce mode, il existe aussi une **amplification de l'interaction conservative due au facteur de qualité de l'oscillateur**. Plus le facteur de qualité  $Q$  est grand, plus l'influence sur les observables sera exaltée. Enfin, il existe un transitoire intrinsèque à ce mode de détection qui limitera les vitesses de

formation des images et des courbes d'approche retrait. En modulation de fréquence, il n'existe pas une telle amplification dynamique. Il n'y a pas de transitoire associé à l'oscillateur ce qui ne limite pas son utilisation avec les grands facteurs de qualité qui induiraient, pour atteindre le régime permanent, des temps d'attente beaucoup plus longs. De plus, ce mode est particulièrement intéressant au niveau de l'interprétation des courbes d'approche retrait car il permet de **séparer les forces conservatives et les forces dissipatives**.

Le microscope étant constitué d'une micropoutre oscillante, nous avons réduit son mouvement à celui d'un oscillateur harmonique en calculant les paramètres de celui-ci et les mettant en rapport avec la géométrie de la poutre, ainsi qu'aux grandeurs associées au matériau dans lequel est fabriquée la micropoutre. Cette réduction à un système ponctuel nous permettra **de revenir aux quantités absolues** telles que l'amortissement hydrodynamique.

En conservant cette idée de réduction à un système ponctuel, nous avons aussi développé les arguments théoriques permettant l'analyse des observables accessibles grâce au résonateur, que l'interaction soit conservative ou dissipative, qu'elle se fasse en contact avec l'échantillon ou en régime de non-contact. Cette analyse présente que toutes les forces conservatives en microscopie de force dynamique donneront un **déplacement de fréquence renormalisable en  $A^{3/2}$**  alors que la **dissipation de non contact ou de contact, se renormalisera suivant le temps caractéristique de relaxation de l'échantillon en  $A^{3/2}$  (temps court devant le temps de résidence) ou  $A^{5/2}$  (temps long)**

Enfin, un modèle numérique utilisant l'**approximation des enveloppes lentement variables** nous servira de guide dans l'interprétation des données expérimentales obtenues en modulation d'amplitude dans les chapitres suivants.



Deuxième partie

**Phospholipides**

# Chapitre 4

## Les phospholipides

Dans cette partie, nous expliquerons ce qui nous a amené à étudier les phospholipides. Nous commencerons par décrire la composition des membranes biologiques, puis nous nous attarderons sur la structure et les propriétés physico-chimiques d'un composant particulier : les phospholipides. Enfin, nous préciserons les moyens que nous avons utilisés pour en étudier les propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre.

### Sommaire

---

<b>4.1 Motivations de l'étude</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Structure et composition des membranes biologiques</b>	<b>49</b>
<b>4.3 Un lipide membranaire : Les phospholipides</b>	<b>50</b>
4.3.1 Structure	50
4.3.2 Propriétés physiques	50
<b>4.4 Les monocouches lipidiques à l'interface air-eau</b>	<b>53</b>
4.4.1 Les isothermes $\pi/\Sigma$	53
4.4.2 Mesure de la tension de surface	53
4.4.3 Préparations avant la compression et le dépôt	54
4.4.4 Compression de la monocouche	56
4.4.5 Méthodes d'analyse à l'interface Air-Eau	57
<b>4.5 Transfert de monocouches et multicouches sur support solide</b>	<b>58</b>
4.5.1 Monocouches auto-assemblées	58
4.5.2 Tricouches auto-assemblées	59
4.5.3 Méthodes d'analyse sur support solide	60

---

### 4.1 Motivations de l'étude

Comme nous l'avons détaillé dans l'introduction, le but de cette étude est de voir, du point de vue du physicien, quelles sont les mesures pertinentes pour la biologie que peut apporter la microscopie de champ proche et particulièrement ici, la microscopie de force dynamique. Après avoir décrit le microscope de force et les possibilités associées à ses modes de détection, nous allons maintenant nous attarder sur le système d'étude : les phospholipides et les peptides. D'un point de vue physique, les couches auto-assemblées de phospholipides sont des membranes dont on peut étudier les propriétés viscoélastiques ; ces données, extraites d'un système modèle, seront essentielles si l'on veut par exemple étudier les propriétés de diffusion d'un peptide ou d'une protéine dans ces membranes. Pour arriver à atteindre l'objectif fixé, c'est à dire une mesure mécanique à l'échelle du nanomètre, nous nous mettrons parfois dans des situations qui peuvent paraître un peu éloignées des pertinences biologiques (pas ou peu de présence d'eau, membranes simple feuillet...) en se disant que les résultats obtenus sont un pas supplémentaire nécessaire à une compréhension globale de ce que peut être la dynamique d'un système complexe tel que

la membrane cellulaire.

La réduction vers une compréhension exhaustive d'un système aussi complexe passe, comme nous le faisons ici, par une minimisation des facteurs pouvant donner une réponse mécanique hétérogène. Nous proposons ici de ne conserver qu'une seule sorte de lipide pour obtenir une réponse mécanique qui même si elle est unique, peut souvent être difficile d'interprétation. Les prochains paragraphes décrivent la structure et les propriétés physiques des composants membranaires retenus : les phospholipides.

## 4.2 Structure et composition des membranes biologiques

Les membranes biologiques sont des structures délimitant les cellules ou les organites intracellulaires dont le rôle premier est de permettre une compartimentation nécessaire au maintien des compositions chimiques entre les différents systèmes à isoler. Cette isolation est réalisée par les lipides membranaires dont la structure amphiphile et l'organisation en bicouche permettent une séparation entre deux milieux aqueux de part et d'autre de la bicouche. La présence d'une structure close permet d'empêcher la diffusion de macromolécules, d'ions ou de solutés polaires. Toutefois, il est nécessaire de réguler des échanges de matière et d'information entre le système isolé et le milieu extérieur ; ces échanges sont assurés par la présence de protéines membranaires qui peuvent être extrinsèques (reliées à la membrane de manière électrostatique, elles participent à des réactions de surface) ou intrinsèques (insérées dans la membrane, elles participent à des réactions qui s'effectuent de part et d'autre de la membrane comme du transport de matière). Les faibles interactions entre lipides et protéines, polaires aux interfaces et hydrophobes dans la membrane, en font un système dynamique animé de mouvements variés ; d'où le terme de "mosaïque fluide" dû à Singer *et al.* [119] pour décrire à la fois l'hétérogénéité de composition et la dynamique du système (voir figure 4.1). Parmi les modèles qui visent à appréhender l'hétérogénéité structurale et la dynamique des membranes, une représentation qui remporte quelques succès est la description à l'aide de radeaux : le mouvement des protéines dans la bicouche fluide est décrit par la formation de radeaux ou "rafts", qui sont des domaines ségrégués en phase et forment une plateforme d'attachement pour certaines protéines membranaires [120].

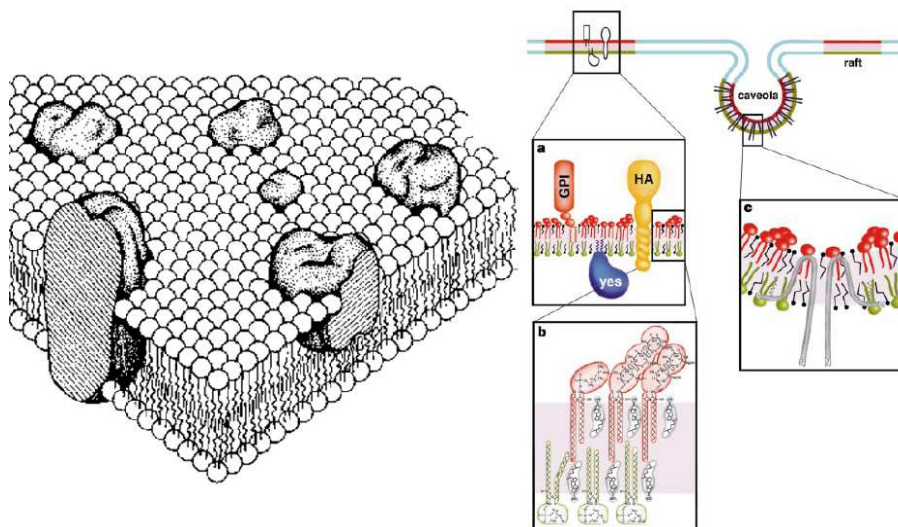


FIG. 4.1: À gauche, le modèle de la mosaïque fluide proposé en 1974 par Singer *et al.* [119]. À droite, modèle du radeau lipidique pour le transport de protéine [120].

### 4.3 Un lipide membranaire : Les phospholipides

Comme nous venons de le voir, le rôle des lipides membranaires est structural et permet de réaliser une matrice imperméable où la régulation des échanges se fait à l'aide des protéines. Les phospholipides (ou diacylphosphoglycérines) sont une des quatre catégories principales de lipides membranaires avec les diacylglycoglycérines, les sphingolipides et les stérols. [121] et sont les plus abondants dans les cellules animales. C'est à ce titre que de nombreuses études y sont consacrées ces dernières années et qui justifient le choix de ces molécules pour le sujet de cette étude. Dans cette section, nous en rappellerons les propriétés physiques et structurales.

#### 4.3.1 Structure

Les diacylphosphoglycérines (phospholipides) dérivent du glycérol par estérification<sup>1</sup> du glycérol en position 3 par un dérivé de l'acide phosphorique et en position 1 et 2 par un acide carboxylique (fig 4.2). Le substituant fixé sur l'acide phosphorique définit la nature de la "tête" du phospholipide, parmi les plus fréquents, nous citerons : la phosphatidylcholine ( $-CH_2 - CH_2 - ^+ N(CH_3)_3$ ), la phosphoéthanolamine ( $-CH_2 - CH_2 - ^+ NH_3$ ), la phosphatidylsérine ( $-CH_2 - CH(COO^-) - ^+ NH_3$ ) et le phosphatidylglycérol ( $-CH_2 - CHOH - CH_2OH$ ). La nature des acides carboxyliques définit quant à elle la nature de la "queue" apolaire : elle peut être saturée ou insaturée, symétrique ou asymétrique. La figure 4.3

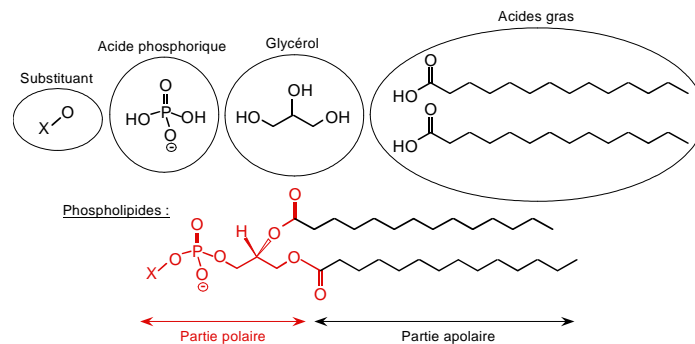


FIG. 4.2: Structure d'un phospholipide : la partie polaire (phosphoglycérol substitué) et la partie apolaire (chaînes hydrocarbonées) spatialement distinctes font de ces molécules des amphiphiles.

rassemble les phospholipides utilisés au cours de ce travail de thèse. Ils ont été choisis en fonction de leurs températures de transition ordre-désordre que nous détaillerons dans le prochain paragraphe.

#### 4.3.2 Propriétés physiques

Après avoir rappelé la structure chimique des phospholipides, nous nous intéressons maintenant à leurs propriétés physico-chimiques. Celles-ci sont en effet liées à leur composition chimique et nous en détaillerons trois en particulier : la fluidité membranaire, la diffusion (qu'elle soit lipidique ou protéique) et enfin l'élasticité des membranes qui nous sera utile pour interpréter les données de microscopie de force.

#### Fluidité membranaire

La fluidité membranaire est liée à la conformation des chaînes carbonées des phospholipides et joue un grand rôle dans les mécanismes de fusion (ou de division) cellulaire et d'endocytose (ou d'exocytose). Mesurée par dépolarisation de fluorescence ou par résonance paramagnétique électronique [121], elle atteint un coefficient de viscosité de  $0,1 \text{ N.s.m}^{-2}$  soit 100 fois celui de l'eau et dépend de la température [122]. À

<sup>1</sup>Lorsque les chaînes carbonées sont associées par des liaisons éthers, on parle de plasmalogènes.

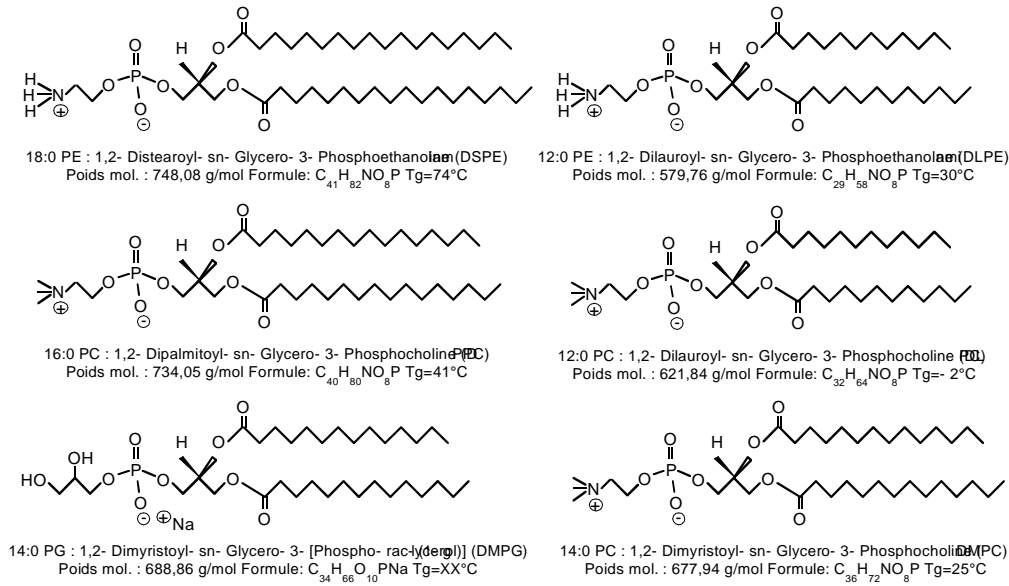


FIG. 4.3: Structure semidéveloppée et propriétés physicochimiques de quelques phospholipides utilisés.

basse température, l'agitation thermique ne suffit pas pour induire des changements de conformation des chaînes qui restent parallèles les unes aux autres en contact et étirées au maximum, cette conformation ordonnée est appelée conformation  $\beta$ . Lorsque l'énergie thermique est suffisante pour un changement de conformation, les chaînes ont une extension latérale plus grande mais une longueur plus courte, c'est la conformation désordonnée  $\beta$ . Cette transition de phase dépend de la nature des chaînes carbonées mais aussi de celle des têtes polaires [123].

### Diffusion dans une membrane

La fluidité de la membrane entraîne qu'il est possible pour ses constituants protéines ou lipides, de s'y déplacer ; les différents mouvements sont les mouvements de rotation, les mouvements de balancier des chaînes, la diffusion latérale et la diffusion transversale (mouvement associé au passage d'une molécule pour passer d'une monocouche à une autre en traversant la bicouche, le temps caractéristique de cette cinétique d'ordre 1 est  $\tau \sim 5$  h d'après [124]). Seule la diffusion latérale est a priori accessible avec un microscope de force, nous nous contenterons de donner quelques ordres de grandeur pour celle-ci. Le traitement théorique de la diffusion transversale va être différent pour les lipides et les protéines : pour les protéines, le milieu est assimilé à un continuum (faible nombre de Knudsen<sup>2</sup>) et le coefficient de diffusion est alors donné par la relation de Einstein-Stokes :

$$D_{protéine} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (4.1)$$

où  $\eta$  est la viscosité de la membrane ( $\sim 0,1$  N.s.m<sup>-2</sup>) et  $R_H$  le rayon hydrodynamique équivalent associé à la protéine. Pour une protéine de 100 kDa assimilée à une sphère de rayon équivalent 5 nm, le coefficient de diffusion latérale est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  [125] ; les protéines intrinsèques peuvent aussi être assimilées à des cylindres, ce qui change le coefficient de friction d'un facteur numérique uniquement. Pour les lipides, le traitement hydrodynamique ne s'applique plus puisque la membrane ne peut être considérée comme continue par rapport à sa propre diffusion ; le déplacement est considéré comme une succession

<sup>2</sup>le nombre de Knudsen est défini comme le rapport entre le libre parcours moyen et la taille caractéristique de l'objet.



de saut piloté par les fluctuations des autres lipides. Le coefficient de diffusion est alors donné par

$$D_{lipide} = \frac{1}{4}\nu\Lambda^2 \quad (4.2)$$

où  $\nu$  est la fréquence du saut et  $\Lambda$  est la portée de ce saut. Avec des temps de l'ordre de 10 à 100 ns et des longueurs de l'ordre de l'extension latérale ( $\Lambda \sim 0,5$  nm), on trouve un coefficient de diffusion de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs dépendent de la température et peuvent être diminuées en présence de protéines dans la membrane [126].

### Elasticité d'une membrane

En reprenant le raisonnement de la référence [127], évaluons la raideur associée à la déformation d'une monocouche. Si la molécule occupe un cône de volume  $v$  et dont la base possède une surface  $a$ , l'énergie libre interfaciale par molécule est alors la compétition de 2 termes, l'attraction entre les molécules évaluée à  $\gamma a$  ( $\gamma$  est le coefficient de tension superficielle) et leurs répulsions en  $1/a$  :

$$\mu_N^0 = \gamma a + \frac{K}{a} \quad (4.3)$$

La minimisation de 4.3, nous donne une surface d'équilibre  $a_0 = \sqrt{K/\gamma}$ ; ce qui nous permet d'écrire l'énergie libre interfaciale sous la forme

$$\mu_N^0 = 2\gamma a_0 + \frac{\gamma}{a} (a - a_0)^2 \quad (4.4)$$

Quant une monocouche est écartée de sa position d'équilibre par la pointe, la surface occupée par une molécule varie et l'énergie élastique de surface associée est alors

$$E_{p,surf} = \frac{1}{2}k_s \frac{(a - a_0)^2}{a} \quad (4.5)$$

En identifiant 4.5 à 4.4, on trouve comme raideur effective d'une monocouche libre  $k_s \sim 2\gamma$ . Pour les phospholipides, les pressions de surface retenues pour les transferts varient de 20 à 40 mN/m, ce qui donne une raideur pour une monocouche totalement libre de 40 à 80 mN/m. Pour une tricouche, on obtient, avec cette approche [127], une élasticité 3 fois plus élevée. Cependant, dans nos expériences, la membrane est déposée sur un substrat dur ce qui modifie l'élasticité sondée et la façon même dont on peut définir le module élastique. De nombreuses études expérimentales [128, 129] et numériques [130] montrent que l'on surestime l'élasticité intrinsèque du matériaux en le déposant sur un substrat solide. Cette surestimation est d'autant plus forte que l'indentation et le rayon de la pointe sont élevés et que l'épaisseur du film est mince. Ce cas défavorable est typiquement celui dans lequel on se trouve avec les manipulations de microscopie de force. Pourtant, on continue à s'appuyer sur une telle approche en utilisant des corrections d'épaisseur de films pour des indentations modérées ou des films de l'ordre du micron [131].

Pour contourner cette difficulté, en s'appuyant sur un travail de de Gennes [132], Capella *et al.* ont exprimé la force de répulsion stérique s'exerçant entre 2 substrats recouverts de polymère [133]. Cette force répulsive, d'origine entropique, est causée par la réduction des configurations des chaînes de polymères permise par le confinement. En adaptant à l'étude des phospholipides, Leonenko *et al.* exprime la force de répulsion stérique par [134]

$$F_{st} = 100.k_B T.R.L.d^{3/2} \exp(-2\pi D/L) \quad (4.6)$$

où  $k_B T$  est l'énergie thermique à la température  $T$ ,  $R$  la rayon de la pointe,  $L$  la hauteur de phospholipides non compressés,  $d$  la densité des phospholipides et  $D$  la distance pointe surface solide ( $0,2 < D/L < 0,9$ ). Nous introduirons ainsi une raideur phénoménologique sans pour autant pouvoir

mesurer de façon indiscutable la contribution de la membrane seule et celle du substrat. Enfin, cette raideur variera continuellement avec l'indentation jusqu'à atteindre la valeur de celle du substrat, considérée comme infinie devant celle de la couche.

## 4.4 Les monocouches lipidiques à l'interface air-eau

Les monocouches lipidiques à l'interface air-eau sont obtenues par étalement de ces amphiphiles à l'interface. Initialement solubilisées dans un solvant très volatil comme le chloroforme ou un mélange chloroforme-éthanol à des concentrations de l'ordre de 1 mg/mL, quelques gouttes sont déposées en surface pour un volume total de la dizaine de microlitres, puis, après évaporation du solvant, le film monomoléculaire de lipides occupe toute la surface disponible. La partie polaire hydrophile des lipides est en contact avec l'eau alors que la partie apolaire hydrocarbonée est en contact avec l'air. Nous allons voir, dans cette partie, comment il est alors possible de transférer celle-ci sur un support solide.

### 4.4.1 Les isothermes $\pi/\Sigma$

Les molécules tensio-actives ou surfactantes se plaçant à l'interface air-eau, elles diminuent les interactions directes entre ces deux milieux et, de ce fait, diminuent la tension interfaciale. Lorsque l'on essaye de comprimer les molécules à l'aide d'une barrière mobile, on applique une pression de surface  $\pi(\Sigma)$  forçant la densité de surface à la valeur  $\Sigma^{-1} = N/S$  où  $N$  est le nombre de molécules étalées et  $S$  la surface totale disponible. La pression de surface est alors définie par la relation thermodynamique usuelle

$$\pi(\Sigma) = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Sigma} \right|_T \quad (4.7)$$

où  $\mathcal{F}$  est l'énergie libre par molécule. Un bilan des forces par unité de surface nous donne alors le lien entre la pression de surface  $\pi$  et les coefficients de tension superficielle :

$$\pi(\Sigma) = \gamma_0 - \gamma(\Sigma) \quad (4.8)$$

où  $\gamma_0$  et  $\gamma(\Sigma)$  sont les tensions superficielles du liquide sans et avec monocouche respectivement. Pour l'eau pure, la tension de surface mesurée est  $\gamma_0 = 72$  mN/m. L'objet du prochain paragraphe est de montrer comment on peut accéder expérimentalement à la mesure de la pression superficielle  $\pi$  exercée par les molécules à l'interface ; mais avant, rappelons les coefficients thermodynamiques associés à une telle compression ; de la même façon qu'à trois dimensions, on définit le coefficient de compressibilité isotherme par

$$\chi_T = - \frac{1}{\Sigma} \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \pi} \right)_T \quad (4.9)$$

qui est relié au module de compression par

$$\varepsilon = - \Sigma \left( \frac{\partial \pi}{\partial \Sigma} \right)_T = \frac{1}{\chi_T} \quad (4.10)$$

celui ci pourra être une indication pour le module d'Young associé à la couche [135].

### 4.4.2 Mesure de la tension de surface

La cuve de Langmuir utilisée pour réaliser les monocouches et leurs transferts est montrée sur la figure 4.4 (Ref. Nima 311D). Elle est composée d'un récipient en téflon sur lequel est placé une barrière mobile, d'un moteur permettant le déplacement vertical d'un substrat et d'un capteur de force permettant une mesure différentielle de la pression superficielle.

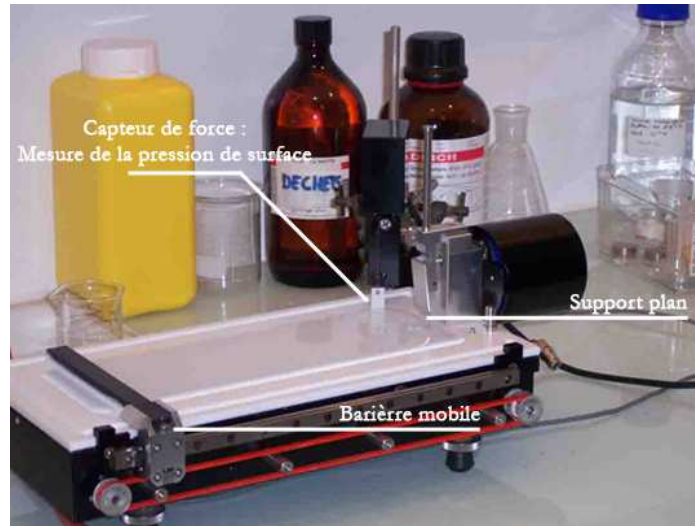


FIG. 4.4: Cuve de Langmuir permettant la compression de monocouches insolubles ainsi que le transfert sur support solide.

La méthode est basée sur une mesure de la force qui s'exerce sur une lame partiellement immergée dans la sous-phase (nous appellerons sous-phase de façon générique le liquide sur lequel on étale les molécules). Les trois forces s'exerçant sur la lame sont alors son poids, la poussée d'Archimède et la force due à la tension de surface. Avec les notations de la figure 4.5, la résultante des forces est :

$$F = \rho_p g l w t + 2\gamma(\Sigma)(t + w) \cos(\theta) - \rho_l g h w t \quad (4.11)$$

où  $\rho_p$  et  $\rho_l$  sont les masses volumiques de la lame et de la sous-phase,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\theta$  l'angle de contact du liquide sur la lame. La variation du coefficient de tension superficielle entraîne alors une variation de la force exercée sur la lame, et on obtient alors, si  $t \ll w$  et que la lame est parfaitement mouillable  $\theta = 0^3$ ,

$$\Delta\gamma(\Sigma) = \frac{\Delta F}{2w} \quad (4.12)$$

Le capteur de la cuve [136] utilise la méthode de Wilhelmy pour mesurer la force : lors de l'immersion de la plaque, la mesure de la pression de surface est fixée à zéro puis lors des manipulations, la hauteur d'immersion est maintenue constante quelle que soit la valeur postérieure de la tension de surface grâce à une boucle d'asservissement. Ainsi, toute variation de la force pour maintenir la position constante sera uniquement due à la variation de la tension de surface et non à la variation de la poussée d'Archimède. En revanche, les manipulations doivent se faire dans un temps relativement court par rapport à l'évaporation de la sous-phase (15 à 30 minutes d'attente puis 15 à 30 minutes de compression). En pratique, ce problème d'évaporation est contourné en laissant reposer la solution épandue puis en refixant la valeur à 0 juste avant la compression.

### 4.4.3 Préparations avant la compression et le dépôt

#### Préparation de la cuve

La cuve ainsi que le matériel utilisé sont stockés dans une pièce climatisée à 20°C permettant une parfaite homogénéité en température de tous les éléments. Avant d'utiliser la cuve, nous procédons à deux nettoyages systématiques de celle-ci à l'aide d'une solution de dichlorométhane, extrêmement volatile, puis à deux ou trois rinçages à l'eau ultra pure de résistivité 18 M $\Omega$ .cm prélevée dans une station MilliQ. Lors

<sup>3</sup>En pratique, ces conditions sont réalisées en utilisant une lame de papier poreux complètement imbibé par la sous-phase lors de son immersion dans la cuve.

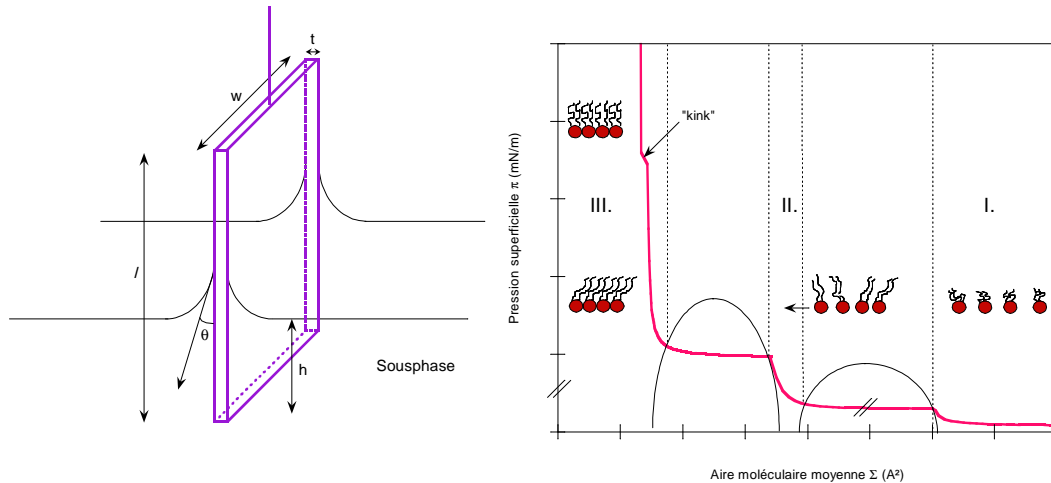


FIG. 4.5: À gauche, mesure de la pression superficielle par la méthode de Wilhelmy. À droite, modèle général d'une isotherme de compression d'un phospholipide. Les différents domaines I, II et III représentent les domaines des phases gazeuse, liquide expansé et liquide condensé. Les domaines intermédiaires, délimités par les courbes de saturation (traits continus), sont les zones de coexistence des deux phases adjacentes.

des rinçages successifs, l'eau est aspirée par une trompe à eau et le démouillage de l'eau sur le téflon est une première indication de l'état de propreté de la cuve. Un papier buvard neuf de dimensions calibrées est utilisé pour chaque nouvelle compression ou transfert. Entre chaque manipulations, celui-ci est nettoyé abondamment avec une solution de chloroforme.

Nous réalisons systématiquement une première isotherme de compression uniquement avec l'eau. Si des impuretés hydrophobes ou amphiphiles sont présentes, la mesure de tension de surface est une seconde indication des impuretés présentes. Si une variation de la tension de surface est observée lors de cette compression, nous reprenons le protocole de nettoyage au début.

### Solutions lipidiques et peptidiques

Les solutions peptidiques sont préparées à l'aide de poudres commerciales (Avanti Polar Lipid) sans aucune purification supplémentaire. Une dilution est effectuée dans une solution de chloroforme pour obtenir une concentration de 1 mg/mL. La solution est stockée, durant un mois, dans un congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$  dans une fiole hermétique entourée d'un film de parafine. Lors d'une utilisation, la fiole est agitée pour vérifier l'absence d'agrégats micrométriques puis elle est placée pendant la durée du rinçage de la cuve dans la pièce climatisée pour obtenir un équilibre thermique à la température de travail. Environ  $15\mu\text{L}$  sont ensuite épandus à l'interface air-eau, afin de réaliser la compression ou le transfert sur support solide. L'épandage est effectué en approchant délicatement la seringue Hamilton de l'interface puis en déposant, goutte à goutte à différents endroits de l'interface pour une homogénéisation plus rapide. Le solvant s'évapore durant au minimum 15 minutes puis nous pouvons commencer la première isotherme.

### Préparation des surfaces de transfert

Pour tout transfert, une immersion préalable du substrat est nécessaire lorsqu'on utilise un substrat hydrophile. Les surfaces utilisées sont des substrat de mica (biotite) généreusement fournis par Hassan Sadaoui du C.R.P.P. Afin d'obtenir des substrats plans à l'échelle atomique sur des surfaces de plusieurs centaines de microns carrés, ceux ci sont découpés en bandes de 1 cm par 2 cm puis sont clivés en utilisant du scotch blanc repliés sur les deux faces. Le substrat ainsi obtenu est placé à l'aide d'une pince sur le moteur permettant l'immersion. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des surfaces non contaminées par des impuretés en un minimum de temps, environ 1 minute. À la fin du transfert, l'échantillon est récupéré et redécoupé pour obtenir un carré de 1 cm de côté (une seule coupe est alors

nécessaire!). L'une des faces est ensuite délicatement nettoyée avec du KimWipes pour pouvoir coller le mica sur une pastille en acier de rayon 1,5 cm (NanoAndMore), nécessaire au bon fonctionnement de l'AFM.

#### 4.4.4 Compression de la monocouche

Nous nous restreindrons ici, dans le cas des phospholipides, à l'étude de molécules insolubles où la totalité des molécules étalées reste à l'interface après étalement. Une fois étalée à l'interface, un temps d'attente de 15 minutes minimum est nécessaire afin que le solvant soit complètement évaporé et que le dépôt en surface soit homogène. La climatisation de la pièce assure un contrôle de la température de l'ensemble sous-phase-interface autour de 20 °C. Puis, la monocouche est comprimée à une vitesse de 5 cm<sup>2</sup>/min, augmentant ainsi la densité des phospholipides à l'interface, et la pression de surface est mesurée pendant la compression. La vitesse de compression minimale de la cuve a été choisie afin d'assurer une compression quasistatique et dont les résultats sont reproductibles. La figure 4.5 montre l'allure générale d'une isotherme  $\pi/\Sigma$  pour un phospholipide. Comme pour un système à 3 dimensions, les molécules peuvent exister à l'état gazeux, liquide ou solide (on parle plutôt de liquide expansé LE et de liquide condensé LC). Lors de la compression, les molécules subissent 2 transitions de phase du premier ordre qui ont été largement étudiées en température au niveau thermodynamique [137] et au niveau morphologique [138]. La rupture de pente ou "kink" pour l'état LC est caractéristique d'une transition de phase solide-solide du second ordre mais reste difficile à observer pour tous les phospholipides [139]. Enfin, si la pression de surface et la densité deviennent trop importantes, les molécules se chevauchent puis se réarrangent en un système à 3 dimensions appelé écroulement ou collapse en anglais [140, 141].

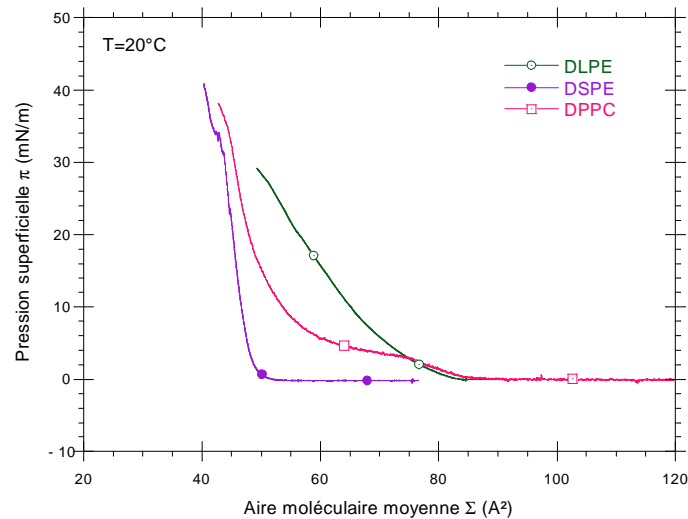


FIG. 4.6: Isothermes à température constante (20C) de différents phospholipides. À cette température, le DPPC présente une transition de phase LE-LC alors que le DSPE reste dans sa phase LC et que le DLPE reste dans sa phase LE.

Les isothermes de tous les phospholipides ne présentent pas entièrement la forme générale de la figure 4.5 : si la température de la sousphase est supérieure à celle de transition ordre-désordre, le film peut rester en phase expansée tout au long de la compression ; au contraire, pour une température de sousphase inférieure, le film moléculaire restera en phase condensée. La figure 4.6 montre qu'à 20 °C, le DPPC ( $T_g = 41$  °C) présente une transition de phase LE-LC alors que le DLPE ( $T_g = 30$  °C) reste en phase expansée et le DSPE ( $T_g = 74$  °C) reste en phase condensée.

#### 4.4.5 Méthodes d'analyse à l'interface Air-Eau

Parallèlement à l'étude de la pression de surface, qui constitue l'ordre 0 de l'analyse puisque les seules observables sont l'aire moléculaire moyenne et la pression de surface moyenne, plusieurs analyses à l'interface air-eau peuvent être effectuées. Elles ont été développées pour quantifier le comportement de mélanges phospholipidiques ou les interactions entre une monocouche de phospholipides et une molécule amphiphile ou insoluble. Nous ne disposons pas au laboratoire de tels compléments d'analyses mais nous ferons ici un état de l'art des analyses complémentaires utilisées par d'autres groupes. On peut les classer en fonction de la méthode physique utilisée :

– **Les mesures électriques :**

elles regroupent la mesure de potentiel de surface [142, 143], la mesure de conductance et la mesure de courant de déplacement de Maxwell. Lors de la compression, l'électrode appropriée est approchée de la surface ou partiellement immergée et donne des informations sur l'orientation des dipôles, leurs agrégations ainsi que sur les interactions entre les têtes polaires. Les mesures sont alors moyennées sur des longueurs de l'ordre de la taille de l'électrode et contribuent à avoir un signal supplémentaire lors de la compression.

– **Les microscopies :**

Le but premier des microscopies est de former des images dont le contraste dépendra du processus physique mis en jeu. Citons entre autre la microscopie de fluorescence [144, 145, 146] où une sonde fluorescente est placée dans une faible proportion, de l'ordre de 1 pour 1000, dans la monocouche et qui donne accès à la répartition spatiale des phases expansées et condensées lors d'une transition de phase ainsi qu'à la diffusion de la sonde dans la matrice de lipides. La microscopie à angle de Brewster (B.A.M. pour Brewster angle Microscopy) quant à elle n'utilise pas de sonde [147, 148, 149] : une onde polarisée  $p$  est envoyée à l'interface dont l'indice de réfraction est modifié par la présence de la monocouche donnant accès aux épaisseurs relatives des différents domaines ainsi qu'à la morphologie des différentes phases. Enfin, l'ellipsométrie utilise le même principe mais l'onde est polarisée initialement elliptiquement. Les axes principaux de l'ellipse subissent une rotation lors de sa réflexion par la monocouche qui va dépendre de l'épaisseur du film moléculaire, de son indice de réfraction et de son anisotropie [150]. On peut aussi utiliser cette technique pour sonder une interaction spécifique comme celle du couple Biotine-streptavidine [151].

– **Les spectroscopies :**

Commençons par noter que la spectroscopie de fluorescence est basée sur le fait que les phospholipides ne sont pas fluorescents mais que l'émission d'une sonde fluorescente va dépendre de son environnement ; on peut ainsi remonter aux propriétés de la matrice ainsi qu'au coefficient de diffusion de la sonde. Il a été montré à l'aide du transitoire de fluorescence à la suite d'une perturbation (F.R.A.P. pour fluorescence recovery after photobleaching) ou en regardant la distribution des fluctuations de l'intensité à excitation constante (F.C.S. pour fluorescence correlation spectroscopy), que le coefficient de diffusion latérale des phospholipides n'excédait pas  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s dans la phase condensée contre  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s dans la phase expansée [152, 153] et que celui ci était deux fois plus important dans une vésicule que dans une couche supportée [154]. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (F.T.I.R. Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) [155, 156, 157, 158] et la spectroscopie Raman [159, 160] permettent de détecter des transitions dans les degrés de liberté de vibrations des chaînes, voire des têtes polaires.

– **Les diffusions/diffractions :**

Le rayonnement synchrotrons est utilisé comme source de rayons X plus brillants pour pouvoir étudier les monocouches à l'interface air-eau. Cette technique permet d'identifier une transition de phase conformationnelle inaccessible à la mesure de pression de surface [161, 162] ou de trouver des conditions sélectives pour la conformation de la rhodopsine à l'interface [163]. La diffusion de neutrons implique quant à elle l'utilisation de produits deutérés mais par la même permet d'accéder à des propriétés physiques spécifiques comme le taux d'hydratation des têtes polaires en utilisant de l'eau deutérée en sousphase par

exemple [164].

– **Les mesures optiques non linéaires :**

Bien que de nombreux travaux étudient les monocouches à l'interface, les mesures spectroscopiques classiques se heurtent au signal de fond généré par la sous-phase aqueuse et l'air compris entre le détecteur et la monocouche. Bien que l'on puisse travailler en atmosphère contrôlée, il est impossible d'éliminer la sous-phase. Ce bruit de fond peut noyer le signal issu du faible nombre de molécules à l'interface. Les mesures optiques non linéaires ne sont sensibles qu'à l'interface, car cet effet est uniquement localisé dans un milieu non centrosymétrique ; elles sont donc appropriées pour sonder les interfaces telles que les monocouches à l'interface air-eau [165, 166]. Plus spécifiquement, la technique de génération de seconde harmonique (S.H.G. pour Second Harmonic Generation) a été utilisée pour suivre l'adsorption d'une enzyme à l'interface [167] à l'aide d'une transition  $\pi - \pi^*$  sondée à l'aide d'un chromophore incorporé dans un enzyme. La sommation de fréquence (S.F.G. pour Sum Frequency Generation), également un effet non linéaire, a été quant à elle utilisée entre autre pour sonder l'interaction entre un antibiotique et une monocouche de phospholipides [168] ou une transition de phase sur un phospholipide sur lequel sont greffés des groupes d'oxyde éthylène [169].

– **Mesures mécaniques :**

À l'aide d'une microbalance à quartz (Q.C.M. pour Quartz-Crystal Microbalance) déposée horizontalement sur la monocouche, on peut, par exemple, mesurer les variations de masse à l'interface et accéder aux cinétiques d'adsorption et de désorption de molécules déposées en sous-phase [170, 171]. D'autres mesures mécaniques comme le comportement rhéologique des couches à l'interface sont reportés dans la littérature [172, 173] et nécessitent la mise en place d'un dispositif de cisaillement spécial à l'interface. Certaines études spécifiques aux phospholipides [174] ou à la cristallisation des protéines [175] utilisent un rhéomètre ou l'oscillation périodique de la barrière mobile pour avoir accès au module de cisaillement ou de compression. Pour le DPPC à 40 mN/m, la viscosité surfacique de cisaillement est évaluée dans la référence [174] à  $\eta_s = 500 \mu\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}$  alors que le module de compression est mesuré à  $\varepsilon = 30 \text{ mN}/\text{m}$  pour la phase expansée et  $\varepsilon = 80 \text{ mN}/\text{m}$  pour la phase condensée. Ces informations pourront être utiles à la compréhension de la réponse mécanique à l'échelle du nanomètre de ces molécules.

## 4.5 Transfert de monocouches et multicouches sur support solide

Pour compléter les analyses précédentes, il peut être utile de transférer ces films moléculaires sur des supports plans. Ce transfert permet en effet d'utiliser des moyens d'analyse incompatibles avec l'absence d'un substrat pour supporter les molécules, citons entre autre, la microscopie à force atomique, la Réflexion Totale Atténuée où la couche est déposée sur un prisme d'indice connu, l'ellipsométrie... Nous reviendrons à la fin de cette section sur les différentes analyses des couches possibles lorsqu'elles sont déposées sur un substrat. Ce transfert est possible soit directement à partir d'un film moléculaire à l'interface air-eau (Méthode de Langmuir-Blodgett ou de Langmuir Schaeffer) soit à partir d'une solution de vésicules ou de molécules déposées sur un substrat (Fusion de vésicules ou spin coating). Nous détaillerons dans cette partie la technique de Langmuir-Blodgett que nous avons utilisée au cours de cette thèse.

### 4.5.1 Monocouches auto-assemblées

La méthode de Langmuir-Blodgett est utilisée pour déposer une ou plusieurs monocouches sur un substrat hydrophile (mica ou silice) ou hydrophobe (graphite). Dans le cas d'un support hydrophile, celui-ci est préalablement immergé avant le dépôt et la compression de la monocouche ; les molécules sont ensuite comprimées jusqu'à la pression désirée, pour une bonne cohésion de la couche, une pression de 30 à 40 mN/m est choisie en général. Enfin, le support est émergé de la sous-phase à vitesse constante



( $\sim 5$  mm/s) et la pression est maintenue constante à l'aide d'un système d'asservissement qui contrôle la position de la barrière mobile. Les têtes polaires se retrouvent vers le support alors que les chaînes hydrophobes pointent vers l'air, ce qui assure la longévité (plusieurs mois) des échantillons ainsi préparés. La figure 4.7 (droite) montre une courbe expérimentale typique d'un prélèvement d'une monocouche.

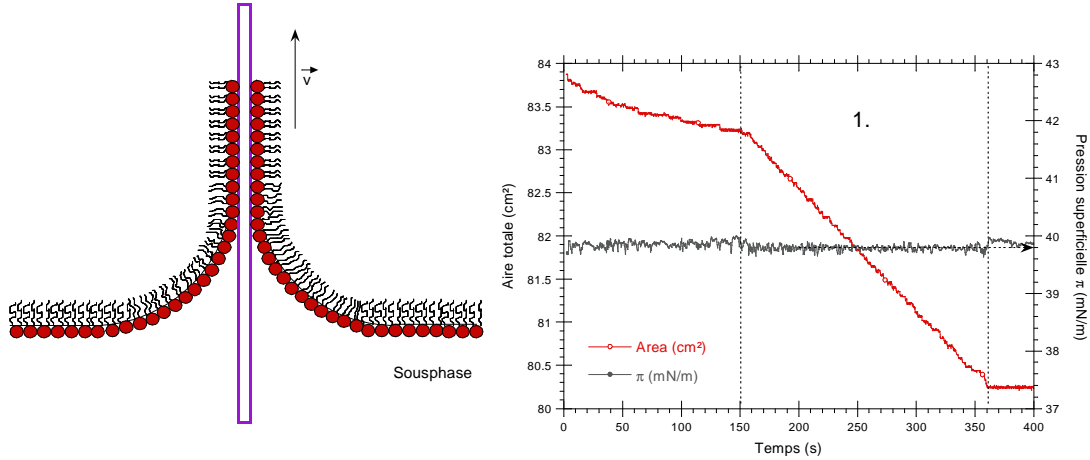


FIG. 4.7: Représentation schématique d'un prélèvement du type Langmuir-Blodgett (l'échelle n'est pas respectée). À droite, position de la barrière et pression superficielle en fonction du temps pour un prélèvement de DPPC à 40 mN/m.

Un temps d'attente d'une à deux minutes est nécessaire afin que la couche relaxe de la compression. Le mouvement de la barrière pour maintenir la pression constante est alors enregistré en fonction du temps. Ce mouvement définit une surface qui est comparée à celle offerte par l'immersion du support et dont le rapport définit le taux de prélèvement  $\tau$

$$\tau = \Delta S_{cuve} / S_{support} \quad (4.13)$$

ce taux doit être aussi proche de 1 que possible pour un bon maintien de la cohésion de la monocouche. Les pressions de surface et les vitesses de prélèvement utilisées au cours de cette thèse assurent cette condition.

La vitesse de transfert ( $\sim 5$  mm/s) ainsi que la pression de transfert (40 mN/m) sont choisies de manière à obtenir un dépôt dense et le plus homogène possible : ces points seront vérifiés en microscopie de force, qui constitue une analyse très fine de l'échantillon obtenu.

#### 4.5.2 Tricouches auto-assemblées

Nous verrons que la pertinence des monocouches au niveau biologique (simple feuillet) et au niveau physicochimique (couplage avec le substrat) n'est pas évidente. C'est pour cela que nous avons aussi développé un protocole expérimental permettant la réalisation de tricouches de phospholipides. Cependant, tous les phospholipides ne permettent pas une telle architecture et la réalisation de tricouches n'est pas une simple succession de cycle immersion-émersion du support. En effet, la figure 4.8 montre deux résultats : l'un où la signature du déplacement de la barrière indique un "relargage" de la troisième couche, l'autre, au contraire, un transfert réussi de la troisième couche. Contrairement aux travaux antérieurs [176, 177, 178], les taux de transfert sont ici strictement décroissant ( $\tau_1 = 1,00$ ,  $\tau_2 = 0,78$  et  $\tau_3 = 0,56$ ) pour des vitesses de transfert de  $100 \mu\text{m/s}$ . Cela est probablement dû au fait que nous utilisons ici un substrat de mica, plus hydrophile que la silice malgré le traitement UV/Oxygène proposé dans ces publications.

On notera que plusieurs facteurs influencent la réussite d'un transfert de la troisième couche : tout d'abord, comme le montre la figure 4.8, la température est un facteur déterminant pour le succès du



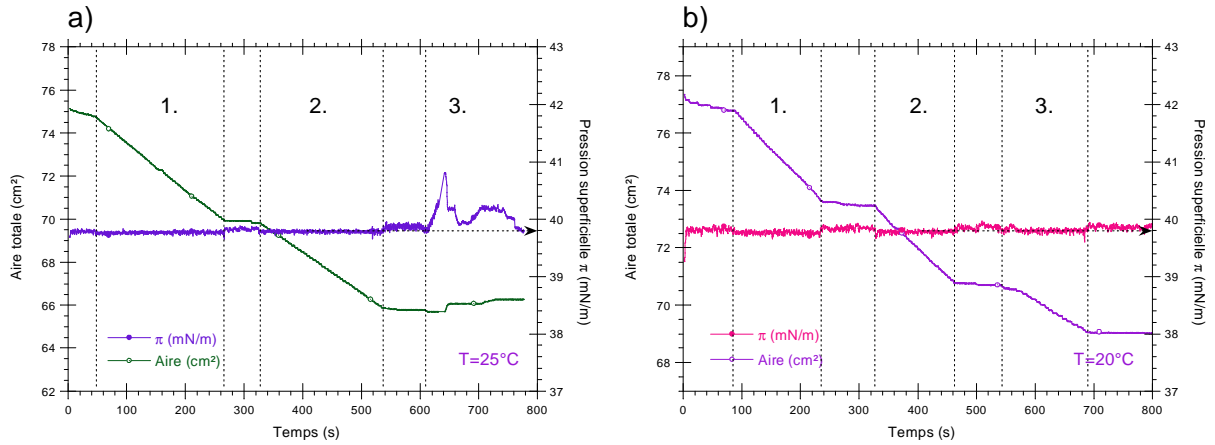


FIG. 4.8: Échec (a) et réussite (b) d'un transfert d'une tricouche de DPPC. Lors de la seconde émergence du support, le mouvement de la barrière indique que les molécules se sont redéposées en surface (a) ; Pour une température plus basse, la troisième couche ne se redépose pas en surface (b).

troisième transfert ; plus la température est basse, moins la troisième couche aura tendance à se redéposer en surface. Ensuite, la nature du phospholipide est aussi un paramètre clef pour la réussite du transfert en multicouches ; plusieurs essais ont été effectués sans succès où les lipides étaient en phase expansée à la température de transfert. De plus, la pression de transfert choisie pilote aussi de façon déterminante le relargage ou non de la troisième couche, il est en effet impossible de transférer une troisième couche de DPPC pour une pression inférieure à 38 mN/m. Enfin, la nature du substrat et ses interactions avec la monocouche font qu'un substrat de muscovite, de la famille des micas blancs et de formule  $K^+Al_2^3+[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]^{7-}$  ne permet pas un tel transfert alors qu'un substrat de biotite, de la famille des micas noirs et de formule  $K^+(Mg,Fe,Ti)_3^2+[Al_{1+x}Si_{3-x}O_{10}(OH,F,Cl)_2]^{7-}$  le permet. Enfin, des alternatives à cette technique existent comme le spin coating ou l'étalement manuel, mais les résultats restent décevants au niveau de la planéité lors d'une étude en microscopie à force atomique.

### 4.5.3 Méthodes d'analyse sur support solide

Une fois sur un support solide, l'échantillon peut être analysé avec des techniques inaccessibles, jusqu'à aujourd'hui à l'interface air-liquide. On pourra retenir :

#### – Les mesures de force :

Cette technique développée par Tabor et Israelachvili consiste à mesurer les forces, attractives ou répulsives, s'exerçant entre deux surfaces, généralement séparées par un milieu aqueux. Les supports sont des lames de mica qui peuvent être recouvertes de monocouches ou de bicouches lipidiques. La distance qui sépare les deux plans, de l'ordre de quelques Angströms, est mesurée par interférométrie [179, 180]. Cette configuration permet entre autre d'étudier la force entre deux monocouches séparées par de l'air [181] ou deux bicouches séparées par un milieu aqueux [182]. La plupart des résultats obtenus sur les phospholipides sont regroupés dans [127] qui nous servira de point de départ pour les analyses quantitatives.

#### – Les techniques de champ proche :

Nous développerons uniquement dans cette partie la microscopie à effet tunnel (S.T.M. pour Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie de force atomique (A.F.M. pour Atomic Force Microscopy). Ces deux techniques sont utilisables en milieu liquide avec des résolutions subnanométriques, c'est pour cela qu'elles ont été utilisées quelques années seulement après leurs inventions respectives. En premier lieu, les bicouches lipidiques ont été réalisées sur un substrat hydrophobe, ce qui a permis d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de l'Angström pour la microscopie à effet tunnel [183]. Ensuite, l'A.F.M. a été utilisé en solution en mode contact pour obtenir des images à résolution moléculaire [184]. Désormais, les études de

monocouches, bicouches ou tricouches de phospholipides en microscopie de champ proche sont routinières mais il n'en va pas toujours de même pour l'interprétation des images obtenues.

– **ATR** : Réflexion Totale Atténuée (ou Attenuated Total Réflexion en anglais)

Le caractère local des techniques spectroscopiques comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier peut être exalté en transférant les couches obtenues sur un prisme de diamant ou de germanium. L'angle d'incidence du rayon infra rouge est placé à l'angle de réflexion totale et le dépôt de molécules va modifier celui ci permettant une interaction entre l'onde évanescente et les molécules, la profondeur typique sondée n'est alors que de 1 à 3  $\mu\text{m}$ . La sélection de la polarisation permet aussi de connaître l'orientation des dipôles électriques si une transition dipolaire électrique est autorisée dans la molécule.

Enfin, certaines techniques optiques comme l'ellipsométrie, introduites lors de l'étude de l'interface air-liquide peuvent également être utilisées lorsque la couche de phospholipides est déposée sur un substrat. Cependant, tous les supports ne sont pas compatibles avec une telle technique, on pourra noter que s'il n'y a pas de problème pour l'indice de la silice par exemple, la structure en feuillet du mica rend difficile l'utilisation d'une telle technique.

## Conclusion

Dans cette partie, nous avons rappelé les différentes propriétés physicochimiques des phospholipides ainsi que les différentes méthodes d'analyse à l'interface air-eau et sur support solide. Nous avons également montré comment il était possible de transférer des monocouches voire des tricouches sur un support solide. La partie suivante est naturellement dédiée à leurs études par microscopie de force dynamique.

# Chapitre 5

## Etude de couches phospholipidiques

Dans ce chapitre, nous traiterons de l'étude en microscopie de force en mode dynamique des monocouches ou des tricouches transférées sur un support solide. Nous commencerons par utiliser la méthode numérique introduite au chapitre 3 pour l'interprétation des courbes d'approche-retrait en A.F.M. Puis nous étudierons successivement les monocouches et les tricouches de phospholipides. Enfin, nous terminerons par une application de celles-ci en intégrant des résidus peptidiques dans les couches réalisées.

Nous verrons au fur et à mesure de la présentation des résultats quelles ont été les difficultés expérimentales associées à la méthode retenue ici. Nous verrons enfin comment il a été possible d'éviter une pollution permanente des pointes de microscopie de force.

### Sommaire

---

<b>5.1 Etude de monocouches</b> . . . . .	<b>62</b>
5.1.1 Monocouches de DMPC . . . . .	62
5.1.2 Monocouches de DLPC . . . . .	66
5.1.3 Monocouches de DPPC . . . . .	69
<b>5.2 Etude de tricouches</b> . . . . .	<b>74</b>
5.2.1 Modulation d'amplitude . . . . .	75
5.2.2 Création de multicouches . . . . .	76
5.2.3 Effet de bord, couronne de dissipation . . . . .	77
5.2.4 Modulation de fréquence et pollution des pointes . . . . .	81
5.2.5 Modulation de fréquence : Utilisation d'un nanotube de carbone . . . . .	81

---

### 5.1 Etude de monocouches

Nous nous restreindrons dans un premier temps à l'étude des monocouches de phospholipides transférées sur du mica. Les différents phospholipides seront analysés en fonction de leurs signatures mécaniques macroscopiques obtenues par les isothermes à l'interface air-eau. Pour terminer, nous discuterons en détails des modèles d'interaction choisis mais aussi des valeurs numériques retenues pour la force des interactions.

#### 5.1.1 Monocouches de DMPC

**Méthode expérimentale et simulations** Lors de l'insertion des peptides (voir section suivante), nous avons été amené à utiliser le DMPC comme matrice d'insertion pour des peptides. L'approche numérique de la partie précédente a été utilisée afin de valider l'interaction pointe-couche retenue lors des courbes d'approche-retrait en modulation d'amplitude. Les courbes d'approche-retrait expérimentales sont effectuées à la pression atmosphérique en modulation d'amplitude et avant toute image, celle ci

permettant de vérifier *a posteriori* l'homogénéité de l'échantillon. Une courbe de résonance est relevée à 50 nm de l'échantillon permettant de déterminer la fréquence de résonance et le facteur de qualité en éliminant un quelconque effet hydrodynamique : le facteur de qualité se dégrade en effet lorsque l'oscillateur approche de la surface à cause du fluide coincé entre la poutre et la surface. La figure 5.1 montre les courbes d'approche-retrait obtenues sur une telle couche ainsi que les simulations numériques associées, pour différentes amplitudes libres à la résonance ainsi que pour différentes fréquences de travail ( $u^+ = u(\phi = -135^\circ)$ ,  $u^0 = u(\phi = -90^\circ)$  et  $u^- = u(\phi = -45^\circ)$ ). Le choix de l'interaction a été simplifié au maximum pour ne pas augmenter le nombre de degrés de liberté de la simulation ; en procédant par "couches successives", cela permet de prédire le comportement général de l'oscillateur quel que soit la fréquence de travail en gardant des hypothèses d'interaction simples dont on pourra tour à tour regarder l'influence.

On remarque que les courbes obtenues sont en bon accord bien que le cycle d'hystérésis expérimental soit toujours plus petit ; cela est lié à la simplicité des interactions retenues (pas de dissipation). En effet, pour commencer l'étude, aucune hypothèse d'interaction en non contact n'a été ajoutée et seules des interactions d'adhésion dans la couche (sans module) et de réponse répulsive du substrat ont été utilisées. Les détails numériques de l'interaction sont les suivants :

- L'interaction conservative est décomposée de la façon suivante :

$$-\frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0a} = \begin{cases} 0 & \text{si } a - d < r_0 \\ \kappa_{adh}\sqrt{a - d + r_0} & \text{si } a - d > r_0 \\ -\kappa_r|a - d + r_0 + r_1| & \text{si } a - d > r_0 + r_1 \end{cases} \quad (5.1)$$

Le premier terme traduit une réponse adhésive de la monocouche pour toute distance normalisée pointe-monocouche inférieure à  $r_0 = \frac{0,165 \text{ nm}}{A_0}$  ; le second est la réponse répulsive du substrat pour une distance après la monocouche supérieure à  $r_1 \sim \frac{e}{A_0}$  où  $e$  est l'épaisseur de la monocouche. Les paramètres numériques utilisés sont  $Q = 361$ ,  $e = 2,8 \text{ nm}$ ,  $\kappa_{adh} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} \frac{HR}{A_0^3 \kappa d^2 a^{3/2}} = 0,003$ ,  $HR = 10^{-28}$  et  $\kappa_r \sim \frac{k_{substrat}}{k_{levier}} = 0,1$ . La faiblesse des valeurs utilisées peut s'expliquer par le fait que, d'une part, l'interaction adhésive est petite lors d'une interaction entre une pointe hydrophile et les chaînes hydrophobes, tant que la pointe ne voit pas les têtes polaires, son interaction reste confinée avec celle des chaînes ; d'autre part, que la raideur du substrat est une donnée inconnue (elle est uniquement introduite pour modéliser le répulsif associé au potentiel de Lennard-Jones). De plus, cette raideur est le résultat de la raideur intrinsèque du substrat mais aussi de la compression de la monocouche entre la pointe et le substrat, car, si la couche ne possède pas de réponse élastique, celui ci augmente progressivement au fur et à mesure de la compression de celle-ci. Enfin, en toute rigueur, le terme adhésif contient une dépendance en  $a^{3/2}$  qui dépend explicitement du temps mais qui peut ne pas être prise en compte en remarquant que l'amplitude varie peu au regard de la variation de l'indentation de la couche (il en serait de même pour une situation de non contact).

- Pour commencer les comparaisons de façon simple, l'interaction dissipative est tout simplement nulle partout

$$\frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a} = 0 \quad (5.2)$$

Ce résultat sera justifié *a posteriori* avec les courbes de modulation de fréquence ; de plus, nous détaillerons dans les prochains paragraphes les difficultés associées à la prise en compte de la dissipation.

Le point important des simulations est qu'une fois les interactions postulées, si les paramètres parviennent à décrire toutes les situations expérimentales en amplitude et phase quelles que soient les fréquences et amplitudes libres de travail, il est possible de positionner la couche ainsi que le substrat sur la courbe d'approche retrait de simulation, et donc sur la courbe obtenue expérimentalement. Si cette

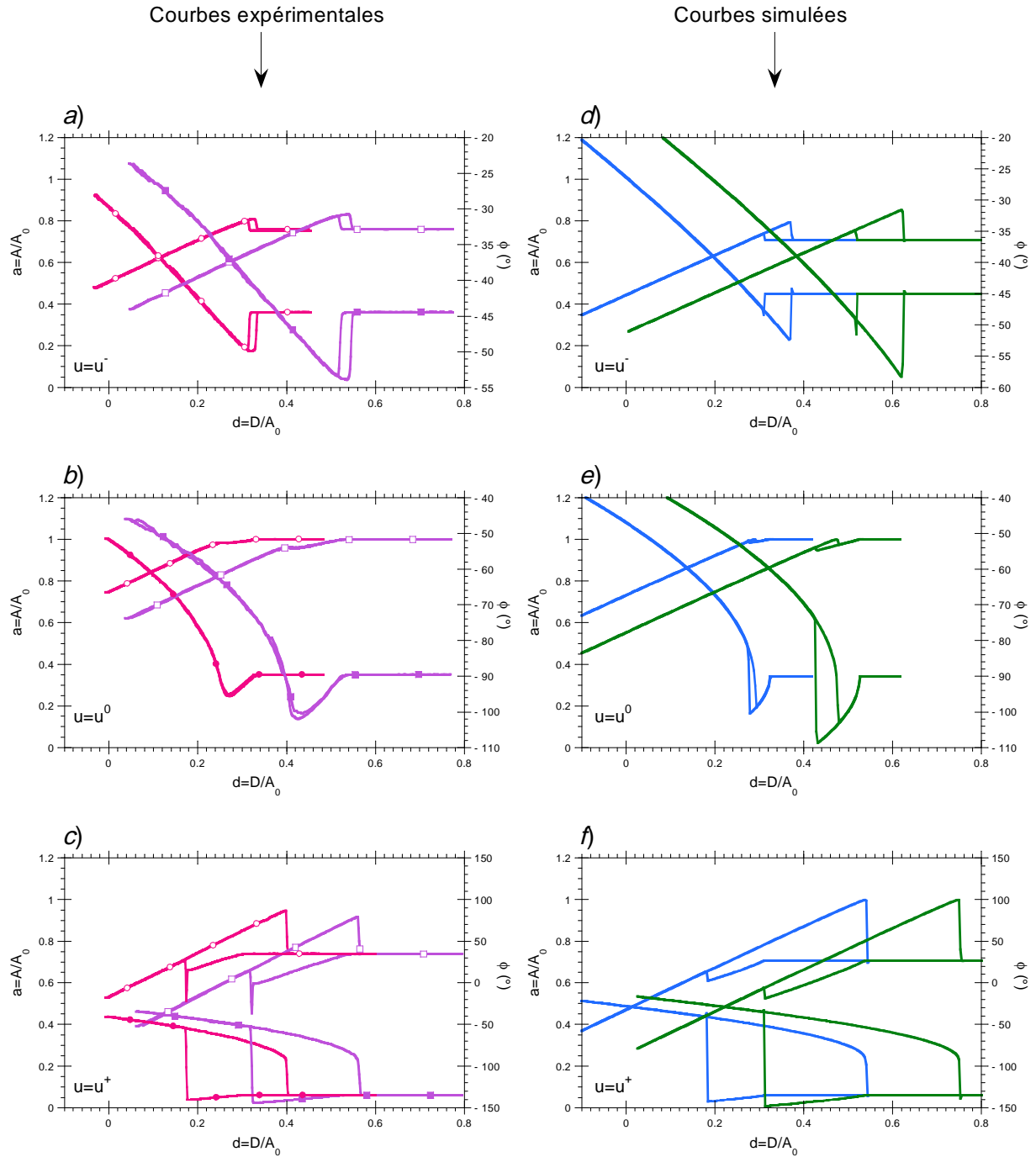


FIG. 5.1: Courbes d'approche-retrait en amplitude et en phase expérimentales (a,b,c) et numériques (d,e,f) obtenues sur une monocouche de DMPC transférée à  $30 \text{ mN.m}^{-1}$ . L'amplitude à la résonance est  $41 \text{ nm}$  (cercles) et  $28 \text{ nm}$  (carrés). Le facteur de qualité à  $50 \text{ nm}$  de la surface est de  $361$  et la fréquence de résonance de  $163,250 \text{ kHz}$ . Les fréquences de travail sont respectivement  $u=u^- = 0,999$  (a et d),  $u=1$  (b et e) et  $u=u^+ = 1,001$  (c et f). Les paramètres d'interaction choisis sont donnés dans le texte et correspondent à l'adhésion d'une couche, sans module et non dissipative, ainsi qu'à une réponse répulsive du substrat.

démarche est triviale quand les courbes d'approche retrait ont des signatures simples, elle devient incontournable pour les signatures de la figure 5.1 où les signatures en amplitude et en phase, pour une fréquence de travail  $u^-$  peuvent faire croire à une signature de surface dure. Dans le prochain paragraphe, nous allons voir ce que nous pouvons extraire des courbes expérimentales en nous aidant des simulations numériques.

**Analyse des courbes d'approche-retrait** La figure 5.2 compare les cycles obtenus par simulation numérique avec les mêmes paramètres que ceux de la figure 5.1 aux fréquences de travail  $u^+$  (grands cycles) et  $u^-$  (petits cycles). La position de la surface ainsi que celle de la couche sont représentées en traits fins. Les transitions attractif-répulsif sont obtenues dès lors que l'oscillateur touche le substrat pour une fréquence de travail  $u^+$  (1) ou la couche pour une fréquence de travail  $u^-$  (2). On retrouve le principe général suivant lequel on favorise, grâce aux domaines de stabilité de l'oscillateur, le domaine attractif pour une fréquence de travail  $u^+$  et le domaine répulsif pour une fréquence de travail  $u^-$ . On en déduit aussitôt que l'information expérimentale pour une fréquence de travail  $u^+$  sera plus riche que celle obtenue pour une fréquence de travail  $u^-$  étant donné que l'on pourra directement voir sur la signature en amplitude le domaine de la couche. Il est en effet difficile de distinguer en travaillant à la fréquence  $u^-$  une petite pointe sur surface dure d'un substrat recouvert d'une monocouche.

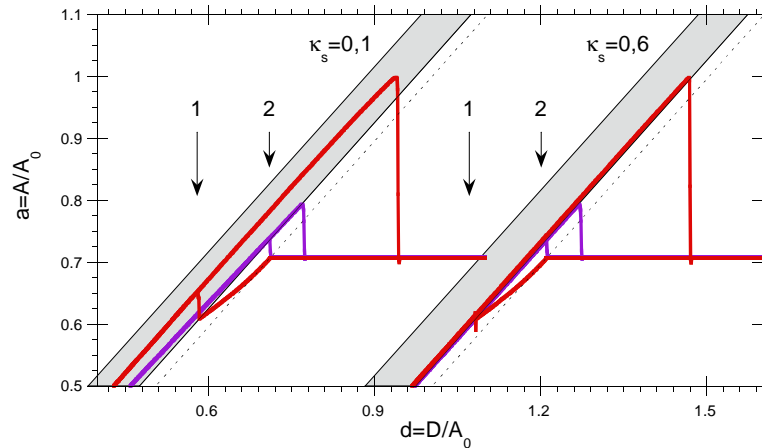


FIG. 5.2: Comparaison des cycles d'hystérésis en modulation d'amplitude pour une fréquence de travail  $u^+$  (grands cycles) et  $u^-$  (petits cycles). La zone grisée correspond au substrat et la ligne en trait fin à la couche déposée. Les courbes correspondantes à  $\kappa_r=0,6$  ont été décalées pour un souci de lisibilité.

Ensuite, nous avons comparé l'influence de la raideur du substrat sur les signatures en amplitude suite aux résultats expérimentaux obtenus lors de la bifurcation (1) ; en utilisant un paramètre  $\kappa_r$  de l'ordre de 0, 1, on reproduit le saut d'amplitude associé à celle-ci. Cette valeur d'élasticité pour une surface dure peut sembler à première vue faible mais, il faut garder à l'esprit que la couche coincée entre le substrat et la pointe participe aussi à cette transition. Ainsi, en utilisant le cycle d'une fréquence de travail  $u^+$ , nous aurons accès à une épaisseur de couche encadrée par défaut si l'on prend uniquement le domaine attractif, corrigé de la pente de réduction d'amplitude, et encadrée par excès si l'on somme ce domaine attractif et le saut d'amplitude de la transition (1). Les épaisseurs de couches encadrées par défaut obtenues à l'aide des courbes expérimentales de la figure 5.1 sont 3,4 nm et 4,4 nm pour une amplitude libre d'oscillation de 41 nm et 28 nm respectivement ; celles par excès sont 5,6 nm et 6,9 nm. Les transitions à la fréquence de travail  $u^-$  donne des épaisseurs de 2,1 nm pour les deux amplitudes de travail. Cette différence entre les 2 fréquences de travail réside dans le fait que nous n'avons pas tenu compte de la dissipation qui frustre les sauts d'amplitude comme on peut le voir en comparant le cycle expérimental (a) et le cycle théorique bien plus grand (d).

Ce modèle bien que simpliste (interactions uniquement conservatives) décrit bien les différentes situa-

tions expérimentales. De meilleurs accords ont été obtenus avec l'introduction d'une dissipation dans la couche (ou définie par morceau), cependant dans une première approche, on pourra retenir que l'essentiel de l'information obtenue sur une telle couche est surtout conservative et principalement adhésive.

### 5.1.2 Monocouches de DLPC

Pour continuer l'étude, nous avons transféré une monocouche de DLPC à  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Des courbes d'approche-retrait (fig. 5.3) ont été effectuées sur la monocouche en modulation d'amplitude pour différentes amplitudes libres pour une fréquence de travail  $\omega^-$ . L'arrondi ainsi que le cycle d'hystérésis sont caractéristiques d'une adhésion de la couche, dont l'interprétation est confortée par une phase attractive, alors que la réduction d'amplitude et l'augmentation de la phase, toutes deux de façon linéaire, sont liées à un répulsif que l'on peut attribuer au substrat.

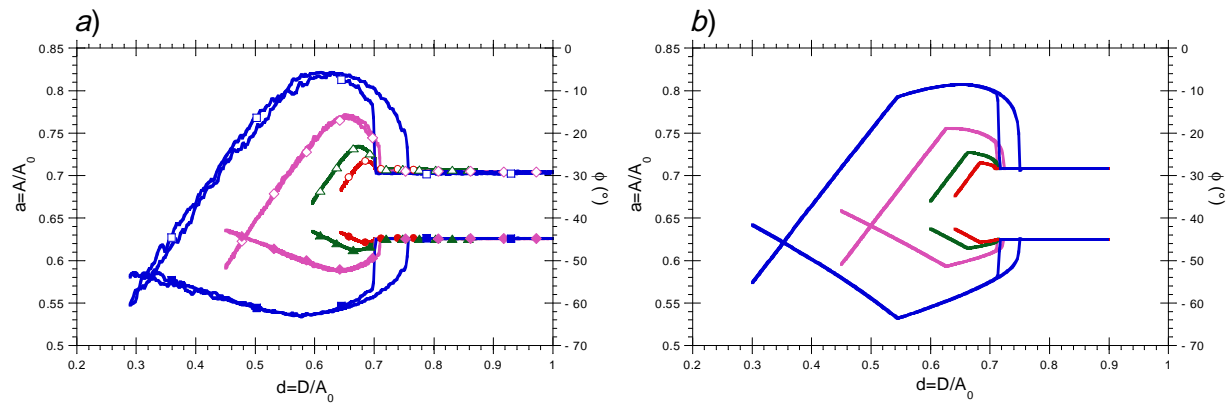


FIG. 5.3: À gauche Courbes d'approche retrait expérimentales en amplitude (symboles vides) et en phase (symboles pleins) sur une monocouche de DLPC. Les amplitudes libres sont : 18 nm (carrés), 36 nm (carrés), 72 nm (carrés) et 146 nm (carrés). À droite, simulations numériques correspondantes.

Les paramètres retenus pour les forces attractives sont les mêmes que pour l'étude du DMPC, avec pour valeurs numériques  $e = 4, 1 \text{ nm}$ ,  $\kappa_{adh} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} \frac{HR}{A_0^3 k d_c^2 a^{3/2}} = 0,001$ ,  $HR = 10^{-28}$  et  $\kappa_r \sim \frac{k_{substrat}}{k_{levier}} = 0,15$  (le levier utilisé est différent de l'étude précédente). La dissipation est quant à elle modélisée par

$$\frac{\bar{g}_{\omega, int}}{\omega_0 A_0 a} = \begin{cases} 0 & \text{si } a - d < r_0 \\ \kappa_d (a - d + r_0)^2 & \text{si } a - d > r_0 \end{cases} \quad (5.3)$$

Cependant, la forme de la dissipation ainsi que les valeurs numériques ( $\kappa_d = 2$ ) sont souvent difficiles à argumenter puisque la couche en elle même ne possède qu'un caractère faiblement dissipatif et la dissipation résultante est celle d'une couche non libre, couplée au substrat. On aurait pu introduire une dissipation définie par morceaux, mais, en raffinant le modèle, on augmente le nombre de paramètres ajustables ce qui n'est pas raisonnable avec le peu d'observables en microscopie de force et le manque d'information à l'échelle où l'on travaille (rayon de la pointe, aire de contact...). Pour vérifier le choix de l'interaction, nous avons effectué des courbes d'approche retrait en modulation de fréquence au même endroit (fig. 5.4); celles-ci confirment le choix d'une interaction où la couche est faiblement dissipative et dont la réponse conservative est principalement pilotée par l'adhésion. Par ailleurs, les valeurs numériques utilisées pour l'interaction conservative s'identifient aux mesures effectuées en modulation de fréquence. L'utilisation de l'équation 3.34 permet, à l'aide d'un ajustement de  $\delta f \cdot A^{3/2}$  en  $K_1 \cdot \sqrt{\delta}$ , d'extraire le rapport  $\frac{f_0}{k} \cdot \frac{\sqrt{2}HR}{6\pi d_c^2}$ . La constante  $K_1$  est évaluée à  $K_1 = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ Hz} \cdot \text{m}$  alors qu'avec les valeurs retenues lors du modèle numérique, on arrive à  $K_1 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ Hz} \cdot \text{m}$ . Il aurait été surprenant de retrouver la valeur à l'incertitude près étant donné le nombre d'approximation mise en jeu (force constante au cours de l'indentation, non prise en compte de la variation de géométrie, Hamaker et rayon de pointe

inconnu...). Cependant, ce modèle nous redonne bien avec une approximation convenable, les valeurs de nos observables. Le modèle d'élasticité linéaire donne quant à lui une forme de déplacement du type  $K_2 \cdot \delta^{3/2}$ ; la régression effectuée sur les courbes de déplacement de fréquence normalisé (Fig. 5.4) donne un préfacteur de  $(10300 \pm 700)$  Hz alors qu'avec l'équation 3.39 on arrive à un préfacteur de  $\frac{\sqrt{2}f_0}{\pi} \frac{k_s}{k_{levier}} = 11900$  Hz. Avec un tel rapport  $\frac{k_s}{k_{levier}} \sim 0,15$ , la réduction d'amplitude reste comparable aux données expérimentales car l'amplification du facteur de qualité donne une réduction d'amplitude proche de 1 [185], en revanche, l'accord de phase est moins bon entre le modèle et les données expérimentales pour les amplitudes d'oscillations les plus faibles. Cela est dû au modèle de dissipation retenu dont la forme joue au même titre que l'élasticité sur la variation de phase. Le modèle de dissipation proposé, bien qu'il ne suive pas complètement les résultats expérimentaux en modulation de fréquence, permet d'introduire les effets dissipatifs sans pour autant complexifier le système d'interaction choisi.

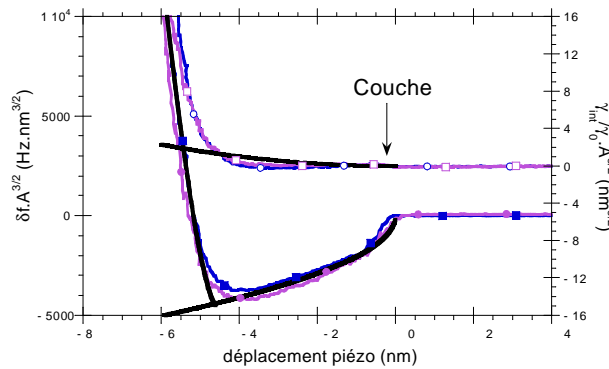


FIG. 5.4: Déplacement de fréquence (*bas*) et dissipation normalisés (*haut*) par leurs dépendances en amplitude ( $A^{3/2}$ ) pour deux amplitudes d'oscillation 20 et 40 nm. En trait épais, modèle utilisé pour les comparaisons numériques de la figure 5.3 (noir texte).

Tout comme pour la modulation d'amplitude, la transition entre le régime attractif de la couche et le régime répulsif du substrat se fait de manière lisse expérimentalement alors qu'une discontinuité est créée par la fonction de Heaviside numériquement; cette différence peut s'expliquer par le fait que même si la couche possède un module intrinsèque faible, lors de sa compression contre le substrat, le module élastique apparent varie de manière continue jusqu'à atteindre celui du substrat.

Après les premières courbes de modulation de fréquence effectuées sur le DLPC, nous avons observé une évolution des courbes qui sera largement détaillée dans le paragraphe sur le DPPC. Cet évolution des courbes est une modification de la signature de la courbe d'approche retrait en modulation de fréquence au fur et à mesure que se déroule l'expérience sans changer aucun paramètre de la courbe (vitesse, distance minimale oscillateur échantillon, position de la courbe). Pour vérifier les résultats antérieurs, nous avons reeffectué des courbes d'approche retrait en modulation d'amplitude dont l'évolution est présentée en figure 5.5. Les nouvelles courbes présentent des cycles d'hystérésis plus large ainsi que des variations de phase beaucoup plus grandes (début de la transition attractif-répulsif). Pour simuler ces nouvelles courbes d'approche retrait, il ne suffit pas d'augmenter le rayon de la sphère : il faut augmenter la valeur de la raideur mesurée, introduire une interaction conservative de non contact que nous avons jusqu'à maintenant négligée, introduire une dissipation de non contact.... Il ne nous a pas paru important de reproduire ici les courbes avec une telle pointe.

Cependant, il est important de noter que cette pollution rapide des pointes a été une difficulté expérimentale majeure tout au long de ce travail et de nombreux lipides ont été testés pour donner une base d'insertion aux peptides qui pollue au minimum la pointe. Cet état de fait nous empêche en tout cas d'utiliser ce lipide comme matrice d'insertion pour un éventuel peptide.

Maintenant que nous avons sondé mécaniquement la couche, nous pouvons imager l'arrangement des lipides transférés. L'image 5.6 montre l'état de surface hétérogène de la monocouche de DLPC imagée en



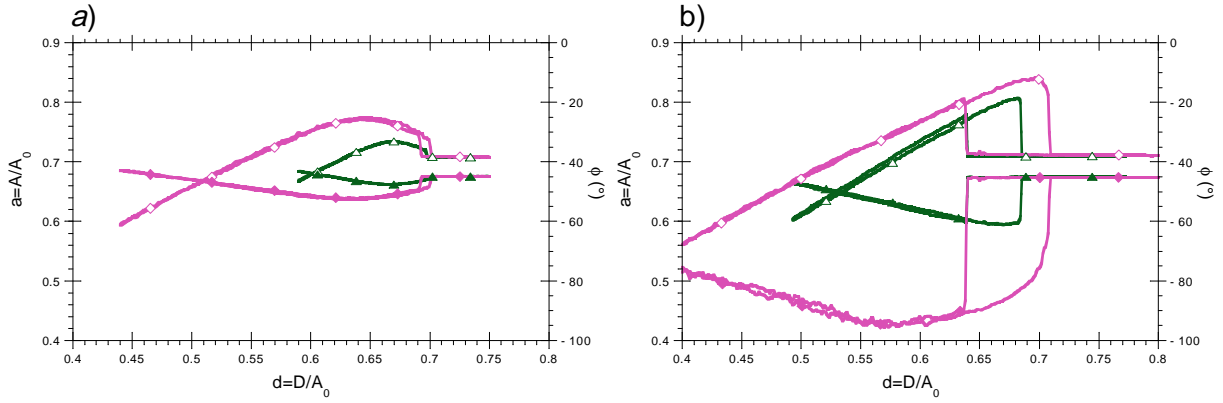


FIG. 5.5: Mise en évidence expérimentale de la pollution de la pointe avec les courbes effectuées avant les courbes d'approche-retrait effectuées en modulation de fréquence (a) et après (b) pour des amplitudes libres à la résonance de 36 (losanges) et 72 nm (triangles). L'augmentation des cycles d'hysteresis en amplitude (symboles pleins) et en phase (symbole vide) sont le signe d'une interaction plus grande donc d'une pollution de pointe.

modulation d'amplitude à la suite des courbes d'approche retrait précédemment effectuées. L'hétérogénéité de l'état de surface, des grains de 2 nm de haut pour 50 nm de large en hauteur fortement corrélés avec des phases répulsives, est en fait due à une pollution rapide de la pointe suite à nos courbes d'approche retrait.

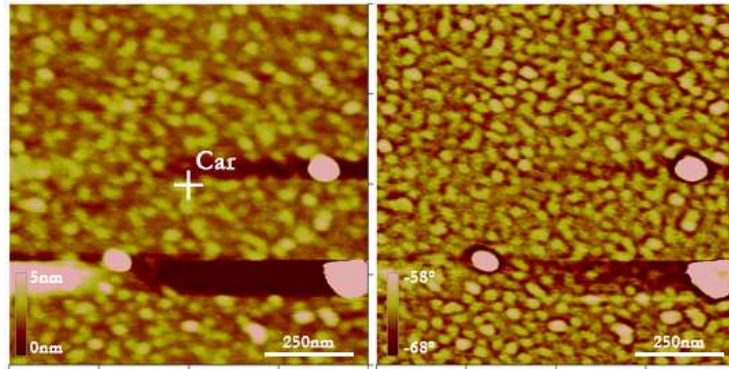


FIG. 5.6: Image en hauteur (gauche) et en phase (droite) de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'une monocouche de DLPC transférée sur du mica à  $25 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=175,495 \text{ kHz}$ ,  $u=0,99913$  et  $Q=548$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=24 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -64^0$  pour des conditions libres  $A_{libre}=25,2 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^0$ .

Nous pouvons retenir de cette étude que nous avons pu interpréter l'interaction entre la pointe et la monocouche de DLPC grâce à l'utilisation de l'approche numérique développée au chapitre 3. Nous avons aussi montré comment, en modulation de fréquence, les pointes se polluaient très vite alors que pour la modulation d'amplitude, cette pollution était ralentie. Une interprétation possible est que quand la pointe atteint le répulsif en modulation d'amplitude amplifié par le produit  $Q\kappa_s$ , elle ne touche pas les têtes polaires alors que cette amplification n'existe pas en modulation de fréquence. Cette différence entre les deux modes de fonctionnement du microscope sera aussi reprise lors de l'étude du DPPC.

Ainsi, nous conclurons sur cette partie l'utilisation du système numérique dit rapide en courbe d'approche retrait, qui nous aura permis de mieux comprendre les signatures des courbes d'approche-retrait observées en modulation d'amplitude. Cette approche nous aura permis de vérifier le type d'interaction choisi ce qui s'avèrera très utile pour l'interprétation des images qui se font majoritairement en modulation d'amplitude.

### 5.1.3 Monocouches de DPPC

Le DPPC constitue à lui seul la majorité de ce travail et ceci pour plusieurs raisons. La première est qu'il est abondamment étudié dans la littérature ce qui en fait un échantillon bien connu ; ensuite, sa compression présente une transition de phase qui est utile pour vérifier la qualité du transfert effectué. Enfin, après le plateau de transition de phase, il présente une phase ordonnée plus dense que les lipides utilisés précédemment. La figure 5.7 présente l'état de surface d'un monocouche de DPPC transférée sur du mica à 40 mN/m. Contrairement au DLPC, les surfaces obtenues sont planes et présentent des rugosités inférieures à quelques angströms sur plusieurs microns carrés. On observe toutefois quelques "défauts" correspondant à une différence de hauteur de -0,6 à -0,8 nm par rapport à la hauteur moyenne et à une différence de phase de  $-1,5^\circ$  qui seront discutées ultérieurement. Le choix de l'amplitude de travail (légende de la figure) correspond à un régime répulsif essentiellement piloté par la topographie mais aussi par les propriétés mécaniques.

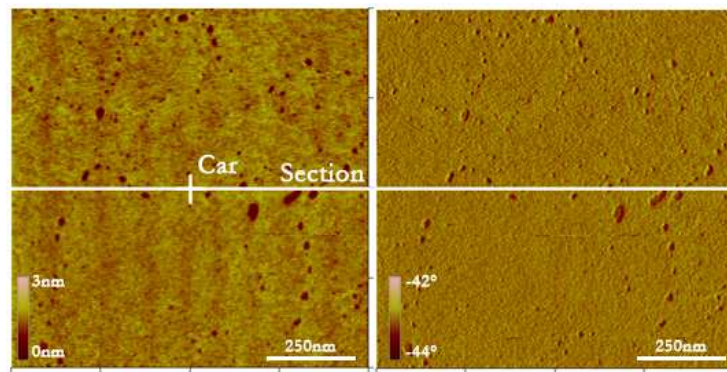


FIG. 5.7: Image en hauteur (gauche) et en phase (droite) de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'une monocouche de DPPC transférée sur du mica à  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=163,713 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9985$  et  $Q=318$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=21,5 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -43^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=22,4 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ .

Cet état de surface reste le même des premiers jours de la préparation de la monocouche à plusieurs mois après la préparation. Aucune évolution au cours des 3 ans de travail n'a pu être observée quand les échantillons étaient stockés hermétiquement dans une pièce climatisée à  $20^\circ\text{C}$ . Pour tester la qualité des substrats obtenus, nous avons aussi réalisé une série de courbes d'approche-retrait en modulation de fréquence.

#### Etude en modulation de fréquence

La figure 5.8 présente les résultats de la section et des courbes d'approche retrait obtenues dont les positions sont données sur l'image 5.7. Les courbes de déplacements de fréquence sont présentées en normalisant par rapport à leur dépendance en amplitude ( $\delta f \cdot A^{3/2}$  voir chapitre 3) qui s'étend pour l'expérience présentée de 9 à 100 nm. Bien que le minimum de déplacement de fréquence soit le double de celui du DLPC, on ne peut conclure à un régime attractif intrinsèque de la couche plus intense car celui-ci est aussi linéairement dépendant du rayon de la pointe. En revanche, la forme du déplacement de fréquence attractif est différent de celui présenté sur la DLPC ; nous y reviendrons en fin de section.

De plus, les courbes de déplacement de fréquence montre une élasticité dont la portée est incompatible avec l'épaisseur de la couche. Une des explications possibles est que le substrat, pour des raisons de clivage non contrôlé a été fragilisé ; on peut mesurer l'élasticité en comparant celle obtenue par Hölscher et *al.* en 2000 sur le graphite [186]. Il trouvait dans cet article une "élasticité normalisée" de  $2 \cdot 10^4 \text{ Hz}\cdot\text{nm}^{1/2}$  alors que pour notre part sur le mica, nous trouvons un coefficient 2 fois moins élevé. La structure cristalline de ces deux matériaux bien qu'elle soit comparable par leurs structures en feuillets ne permet toutefois pas de conclure de façon certaine sur cette élasticité mesurée. Toutefois, le taux de prélèvement très

proche de 1 pour une monocouche de DPPC transféré à 40 mN/m permet d'assurer qu'il n'y a pas plus de matière transférée qu'une simple monocouche. Une pollution de pointe semble aussi peu envisageable étant donné que l'élasticité trouvée n'est inférieure à celle d'une surface considérée comme dure que d'un facteur 2. Pour expliquer l'élasticité obtenue, on peut aussi considérer que les molécules surfactantes se déposent à la surface d'un film mince d'eau d'épaisseur nanométrique. Lors du transfert des monocouches sur un substrat, le mica tiré du bain mouillant peut entraîner un film d'eau avec lui (mouillage forcé de Landau-Levich-Derjaguin L.L.D., voir chapitre 8). Lorsque le liquide est couvert d'un surfactant, le "pouvoir tractant" de l'interface amphiphile fait que l'épaisseur calculée avec un modèle L.L.D. peut être en gros deux fois plus épais [187]. L'épaisseur exacte est cependant difficile à calculer [188] car elle dépend de la concentration en surfactant. Une estimation de l'épaisseur d'eau entraînée donne avec les ordres de grandeurs utilisés  $e \sim \kappa^{-1} \left( \frac{\eta V}{\gamma} \right)^{2/3} \sim 200$  nm pour une viscosité et une tension de surface proche de l'eau pure et une vitesse de retrait de 3 mm/min. Un comportement surprenant de l'élasticité liée à ces couches est montré sur la figure 5.9. Pour une indentation supérieure à une dizaine de nanomètres, un cycle d'hystérésis apparaît sur le signal du gradient de force conservatif. La largeur de ce cycle ne dépend pas de la vitesse à laquelle est effectuée la courbe d'approche retrait mais seulement de l'indentation maximale choisie. Cet effondrement de l'élasticité peut être compris si l'on considère que la courbure imposée à la membrane est trop forte et que la pointe entre en interaction avec soit les têtes polaires, soit les l'eau sous les lipides.

La dissipation quant à elle se renormalise en amplitude par un facteur 1,7 compris entre 3/2 où le temps de relaxation de l'échantillon est inférieur au temps de résidence de l'oscillateur et 5/2 où le temps de relaxation de l'échantillon lui est supérieur. Bien qu'on ne puisse pas extraire plus d'information de ce facteur numérique, on peut cependant affirmer que le traitement dissipatif viscoélastique de la monocouche est correct, et que cette viscoélasticité est loin de celle présentée par les surfaces dures où le coefficient de normalisation de la dissipation est exactement 5/2 [189, 190].

### Etude de l'équilibre entre les phases thermodynamiques

En choisissant une pression de prélèvement plus basse, il est possible d'augmenter les proportions de la phase 2, donnant une topographie moins contrastée, par rapport à celle de la phase 1. L'image 5.10 montre l'état de surface d'un tel transfert : la proportion de la phase expansée est nettement plus grande comme cela a déjà été observé directement à l'interface air-eau par microscopie à angle de Brewster [191, 192] ou par microscopie de fluorescence [193], ou lorsque la monocouche est transféré sur un substrat et imagée par microscopie de force [194] ou encore par microscopie optique de champ proche [195]. La microscopie de force dynamique permet ici de sonder les différents comportements mécaniques de ces deux phases thermodynamiques à l'échelle du nanomètre.

Les différents comportements mécaniques de la phase expansée et condensée ont été étudiés à travers une succession d'images (Fig. 5.10 et 5.11) et de courbes d'approche retrait en modulation d'amplitude (Fig. 5.12). Pour toutes les images proposées, la phase thermodynamique expansée présente une phase plus attractive que les régions de liquide condensé, ce qui peut être lié soit à une adhésion plus grande, soit à une dissipation plus grande, dans les régions expansées. Pour lever cette ambiguïté, nous avons effectué des courbes d'approche-retrait sur les deux phases (Fig. 5.11 et 5.12) selon les points de fonctionnement choisis pour l'image. L'image 5.11 (a et b) montre un asservissement effectué à la limite de la transition attractif répulsif sur la phase expansée. Elle montre que sur une petite perturbation, l'oscillateur peut passer d'un régime attractif où la phase expansée est surilluminée en hauteur à un régime répulsif où la phase expansée donne un hauteur plus basse. Ce phénomène peut s'interpréter en comprenant que pour un régime majoritairement attractif de l'oscillateur, c'est l'adhésion qui pilotera la réduction d'amplitude et l'adhésion de la phase expansée est plus forte que celle de la phase condensée. Pour le régime répulsif en revanche, c'est le module de la couche lors de la compression qui jouera un rôle déterminant pour la transition attractif-répulsif. pour quantifier le phénomène. Nous nous sommes placés en deçà de la

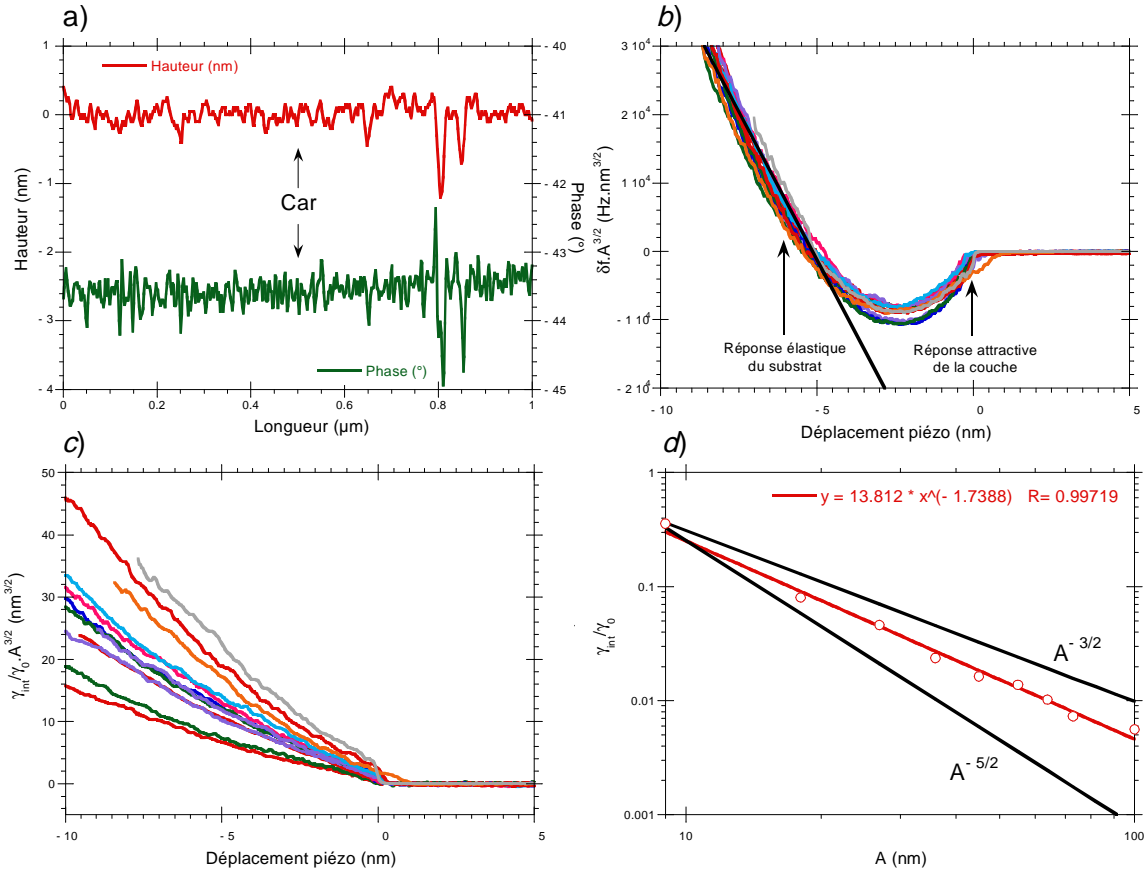


FIG. 5.8: **a)** Section de l'image 5.7 en hauteur et en phase de la zone indiquée sur l'image. En régime répulsif, une différence de hauteur de 1 nm ainsi qu'une diminution de phase apparaît entre les deux phases **b)** Déplacement de fréquence renormalisé par sa dépendance en amplitude pour des amplitudes de 9, 13, 27, 35, 45, 55, 55, 61, 73, 82, 91 et 100 nm **c)** Essai de renormalisation de la dissipation en  $A^{3/2}$  pour les mêmes amplitudes, les courbes montrent que l'exposant n'est pas assez important. **d)** Dépendance de la dissipation avec l'amplitude pour  $\delta=2$  nm : une régression de puissance nous donne une dépendance en amplitude comprise en  $3/2$  (temps courts) et  $5/2$  (temps longs).

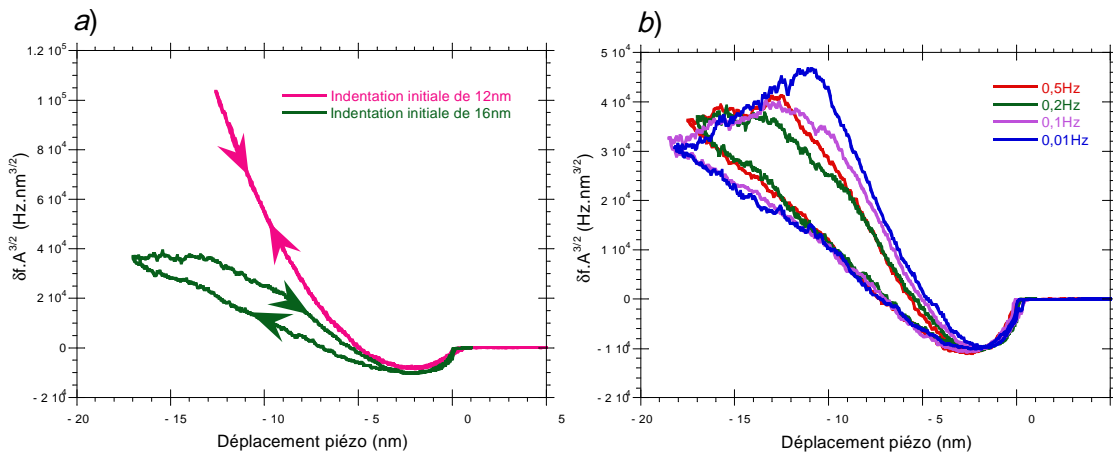


FIG. 5.9: **A gauche**, courbes d'approche retrait hystérique obtenue lorsque l'indentation initiale est trop importante. Pour différentes vitesses d'approche retrait, on montre (**droite**) qu'il n'y a pas d'effet "mémoire" sur le gradient de force conservatif.



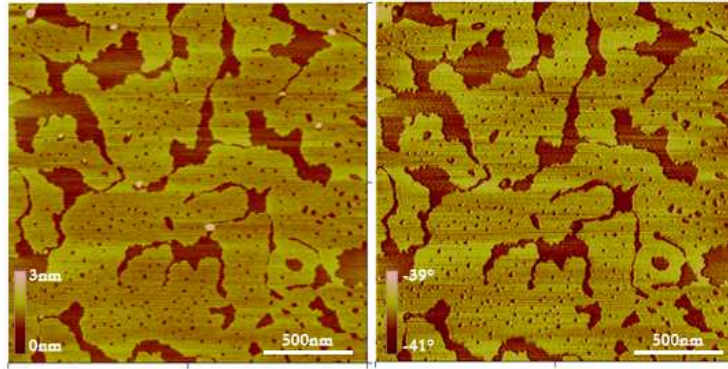


FIG. 5.10: Image en hauteur (gauche) et en phase (droite) de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  d'une monocouche de DPPC transférée sur du mica à  $25 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=147,275 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9986$  et  $Q=377$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=66,2 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -40^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=68,3 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ . La différence de hauteur et de phase entre les 2 domaines sont  $0,8 \text{ nm}$  et  $0,6^\circ$ .

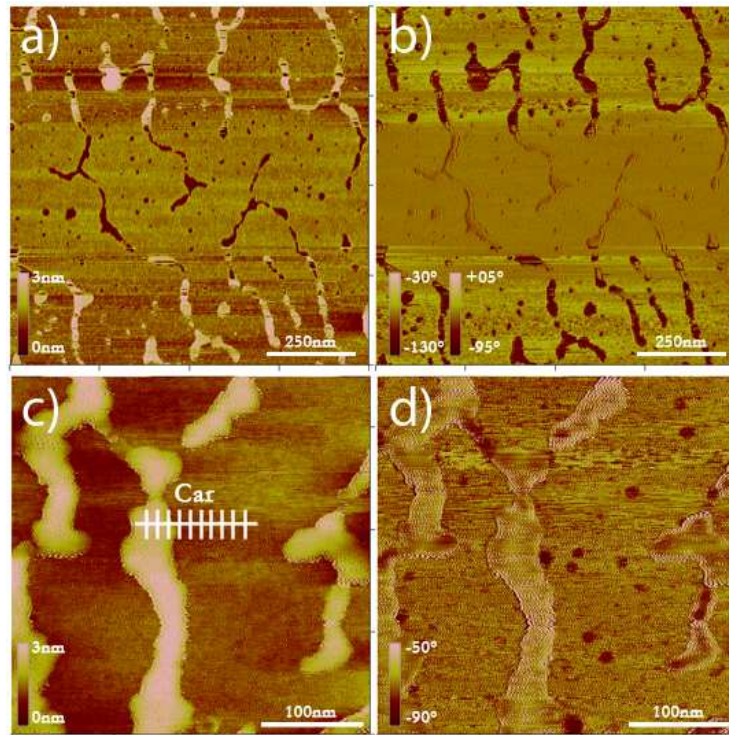


FIG. 5.11: En haut, image en hauteur (a) et en phase (b) de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'une monocouche de DPPC transférée sur du mica à  $25 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=163,001 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9989$  et  $Q=388$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=5,4 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -90^\circ$  à  $-65^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=6,4 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ . La différence de hauteur et de phase entre les 2 domaines sont  $0,8 \text{ nm}$  et  $0,6^\circ$ . L'oscillateur se trouve sur un point de fonctionnement instable où une perturbation peut le faire passer d'un point de fonctionnement à un autre. En bas, zoom de  $350 \times 350 \text{ nm}^2$  et position des courbes d'approche retrait effectuées. Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=164,401 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9990$  et  $Q=405$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=5,9 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -75^\circ$  à  $-60^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=6,1 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ .

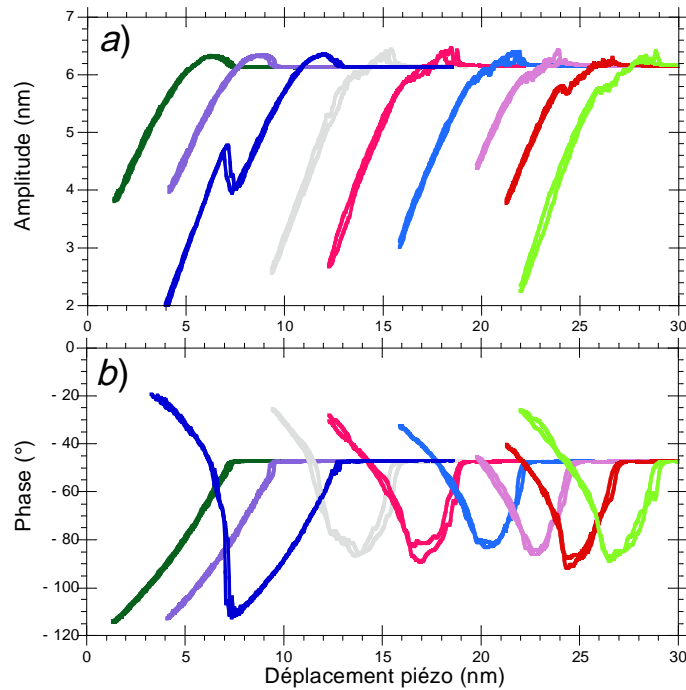


FIG. 5.12: Courbes d'approche-retrait correspondantes aux points de fonctionnement des figures 5.11 aux endroits indiqués par les croix. Les deux phases sont nettement visibles, l'une plus attractive que l'autre donnent une transition attractif-répulsif moins rapide au cours de l'indentation.

transition (régime attractif; fig. 5.11 c et d) pour imager puis nous avons effectué des courbes d'approche retrait avec la même amplitude d'oscillation aux endroits indiqués sur la figure (croix).

Les courbes de la figure 5.12 montrent que la transition attractif-répulsif se produit bien plus vite pour la phase condensée que pour la phase expansée. La phase plongeante et la réduction d'amplitude pour la phase expansée (3 courbes de gauche) confirment bien que l'essentiel de la réponse lors de l'indentation est adhésive puis, devient répulsive pour une indentation suffisante : on pince la couche entre la pointe et le substrat. Pour la phase condensée (6 courbes de droite), l'interprétation est un peu plus difficile car la réduction d'amplitude et la phase ne présentent pas une adhésion marquée comme pour la phase expansée. Cette différence notable peut être expliquée en introduisant un module élastique pour la phase condensée dont les effets viennent compenser les signatures du régime d'adhésion. Cette différence de comportement vient de la différence entre les densité des molécules pour les deux phases. Ces courbes montrent aussi que pour un régime attractif (point de fonctionnement inférieur à la transition), la "hauteur" indiquée pour la phase expansée sera plus grande que celle de la phase condensée et que la phase des domaines expansés sera plus faible à cause d'une adhésion plus marquée. De plus pour un régime répulsif, le contraste sera inversé avec un ordre dans les phases similaires.

Dans cette partie nous aurons ainsi vu l'influence de la pression retenue lors du transfert de la monocouche de DPPC : celle ci pilotant la proportion de phase expansée et condensée. Dans la pratique, nous nous arrangerons à transférer les couches de DPPC avec la plus haute pression possible pour éviter l'apparition de cette phase mais nous verrons que malgré toutes les précautions prises, il existe souvent à l'échelle du nanomètre quelques résidus de cette phase.

### Etude en température

Enfin pour conclure l'étude du DPPC, nous avons aussi effectué une étude en température en procédant à des courbes d'approche-retrait sur la monocouche à différentes températures en mode dynamique<sup>1</sup> puis

<sup>1</sup>Manipulations effectuées à Mons (Belgique) au centre des matériaux nouveaux (Materianova)

en imageant les couches. Les manipulations ont été réalisées avec un microscope commercial (Nanoscope IV, Veeco instruments) muni d'un module de température où l'échantillon est chauffé par effet Peltier et où la température de la pointe est aussi régulée. Avec une même pointe, on procédait à plusieurs courbes d'approche retrait pour une température fixée puis celle-ci était augmentée et un temps de thermalisation de 15 minutes était nécessaire pour obtenir des courbes de résonance et d'approche-retrait stables dans le temps.

La difficulté d'interprétation des courbes restent telle qu'elles sont présentées et interprétées à l'aide d'arguments purement qualitatifs. Sur la figure 5.13 est reporté le déplacement de fréquence en fonction de l'amplitude d'oscillation et de la température. Bien que l'interprétation ne soit pas aisée, les tendances

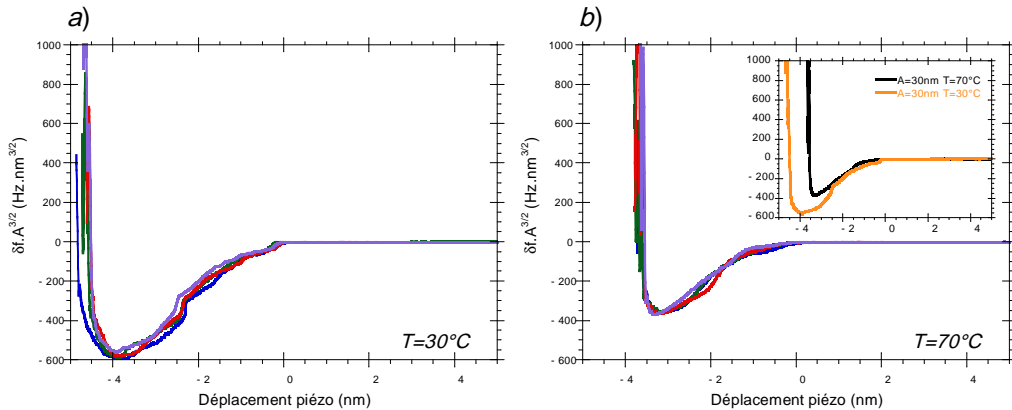


FIG. 5.13: Déplacement de fréquence normalisé en fonction de l'amplitude d'oscillation ( $A=15, 20, 25$  et  $30$  nm) pour une température d'échantillon de  $30^\circ\text{C}$  (a) et de  $70^\circ\text{C}$  (b). En encadré, comparaison pour une même amplitude d'oscillation du déplacement de fréquence pour les deux températures.

donnent une profondeur de déplacement de fréquence qui décroît de 1 nm lorsqu'on chauffe l'échantillon de 30 à  $70^\circ\text{C}$ , ce qui est contre intuitif si l'on considère qu'un supplément d'indentation pourrait être attribué aux fluctuations spatiales des membranes, augmentant avec la température. La complexité du déplacement de fréquence n'enlève pas la renormalisation en amplitude ( $A^{3/2}$ ) de celui ci quelle que soit la température 30 ou  $70^\circ\text{C}$ .

La référence [134] montre que sur une double couche, la réduction d'épaisseur observée entre  $36^\circ\text{C}$  et  $65^\circ\text{C}$  est de 1 nm à 1,9 nm selon la méthode utilisée (Indentation ou section) passant de 3 ou 4 nm à 2 nm. Comme prédit dans cette référence, en absence de charge de surface, la pointe AFM est sensible à un régime de non contact. Il est ainsi difficile de positionner précisément le premier contact avec l'échantillon. Cependant, la réduction d'interaction avec la température est cohérente avec le changement de conformation du peptide comme pour la référence [134].

Les manipulations présentées dans ce paragraphe ont surtout été l'occasion de pouvoir tester le matériel en température sur un lipide présentant une transition de phase accessible au matériel commercial. Les résultats non concluants expliquent que l'étude ne se soit pas étendue aux autres lipides.

## 5.2 Etude de tricouches

Dans le but de minimiser les interactions entre le substrat et les lipides, voire les peptides ou protéines à insérer, il est logique d'espacer au maximum la dernière couche de lipides qui pourrait se comporter alors comme si elle était libre. Pour se faire, nous avons réalisé des tricouches de phospholipides, stables à l'air sur quelques mois puisqu'elles présentent la partie hydrophobe du lipide vers l'extérieur. Comme déjà signalé au chapitre précédent, seuls le DPPC sur tous les lipides testés ont la structure permettant une telle réalisation. Plusieurs méthodes expérimentales ont été testées comme par exemple le "spin coating" où une solution de lipides solubilisés dans du chloroforme est déposée sur une surface de silice qui effectue

une rotation à vitesse constante. Mais seul le transfert de Langmuir-Blodgett nous a donné un état de surface contrôlé.

### 5.2.1 Modulation d'amplitude

La figure 5.14 montre l'état de surface d'une tricouche de DPPC imagée avec une pointe commerciale en silicium. Contrairement à la monocouche, celle-ci présente des trous dans une proportion non négligeable. Ceci est dû au taux de transfert  $\tau$ , introduit au chapitre 4, associé à chaque couche, on trouve respectivement à 40 mN/m :  $\tau_1 = 1,00$ ,  $\tau_2 = 0,78$  et  $\tau_3 = 0,56$ . En supposant une monocouche uniformément répartie, recouverte d'une bicouche dont les transferts successifs ne sont pas parfaits, on peut comparer ces taux de transfert à la surface recouverte par la bicouche mesurée par une analyse d'image en seuil : en procédant comme ceci, on retrouve le bon ordre de grandeur de recouvrement de la bicouche, 0,74 contre 0,67 avec une analyse des transferts. Au cours de ce travail, il n'a pas été possible de réaliser des tricouches sans la présence de ces trous. La nature de ces trous devra être déterminée par une analyse des courbes d'approche retrait mais le taux de transfert reste une bonne indication. À l'analyse du recouvrement du mica par les phospholipides, on peut donc supposer que ces trous sont recouverts d'une monocouche et on peut donc penser aux vues des taux de transferts successifs à une réorganisation des 2 couches (2 et 3) lors des différents passages à l'interface air-eau.

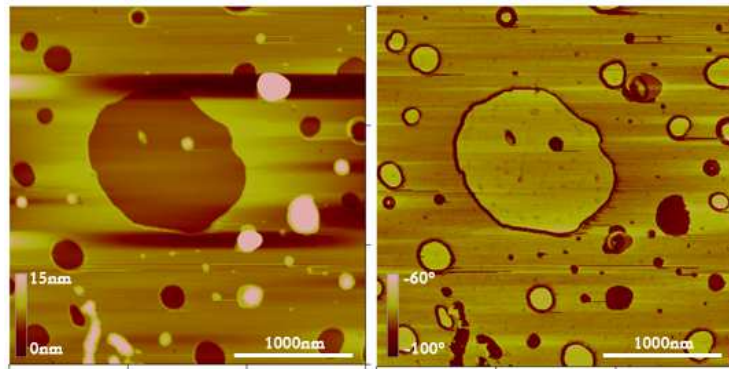


FIG. 5.14: Image en hauteur (gauche) et en phase (droite) de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  d'une tricouche de DPPC transférée sur du mica à  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=157,808 \text{ kHz}$ ,  $u=1,0014$  et  $Q=356$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=30,1 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -81 - 90^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=33,3 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-90^\circ$ . La différence de hauteur entre le trou et la tricouche est de  $4,8 \text{ nm}$  en moyenne pour un saut de phase de  $5^\circ$ . Les courbes d'approche retrait montrent par ailleurs une indentation dans la couche de  $1,18 \text{ nm}$  correspondant au choix de travail à  $u^+$ . Une analyse en seuil de l'image donne un taux de couverture de  $0,83$  en surface.

Pour accéder à une topographie plus réaliste de la surface en évitant une indentation quelconque, nous avons imagé ces réalisations sous un vide primaire ( $P=10 \text{ mBars}$ ), profitant ainsi de l'amplification dynamique de la raideur de l'échantillon  $Q\kappa_s$  (Voir Chapitre 3) et pour une fréquence de travail  $u^-$  favorisant les réponses répulsives. L'image 5.15 montre sur un autre échantillon la variation de hauteur et de phase obtenue avec un facteur de qualité cinq fois plus important et en mode répulsif.

L'écart en phase entre les trous et la tricouche se réduit indiquant une indentation moins grande, alors que celui en hauteur devient plus important. La différence de hauteur observée est de l'ordre de  $6,4 \text{ nm}$  et l'écart en phase de  $1^\circ$  (image 5.16). Tout se passe comme si, au regard de l'oscillateur, la tricouche était un matériau dur. Le transitoire lié à la variation brutale de l'interaction et au grand facteur de qualité n'a pas pu être complètement évité mais représente seulement quelques  $4^0/00$  de la variation relative de l'amplitude. Pour minimiser cet effet, nous avons dû imagier les 512 lignes de l'image à  $100 \text{ s/ligne}$  soit, tout de même, quelques 14 heures de stabilité de manipulation.



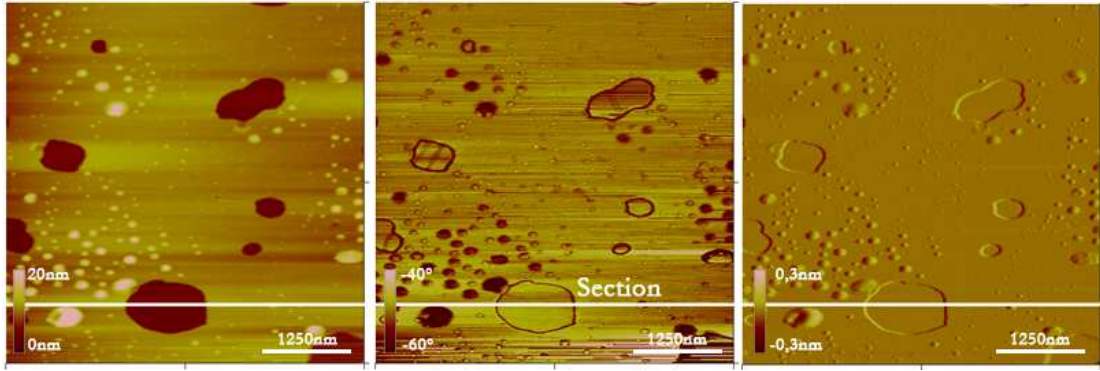


FIG. 5.15: Image sous vide en hauteur (*gauche*), en phase (*milieu*) et en variation d'amplitude (*droite*) de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  d'une tricouche de DPPC transférée sur du mica à  $40 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=168,161 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9997$  et  $Q=1804$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=80,1 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -46 -48^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=88,4 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ . La différence de hauteur entre le trou et la tricouche est de  $6,3 \text{ nm}$  en moyenne pour un saut de phase de  $1^\circ$ . Il existe un signal d'erreur lié au transitoire de l'interaction (image de droite) qui est négligeable par rapport à l'amplitude d'oscillation ( $\Delta A/A \sim 4^0/00$ ).

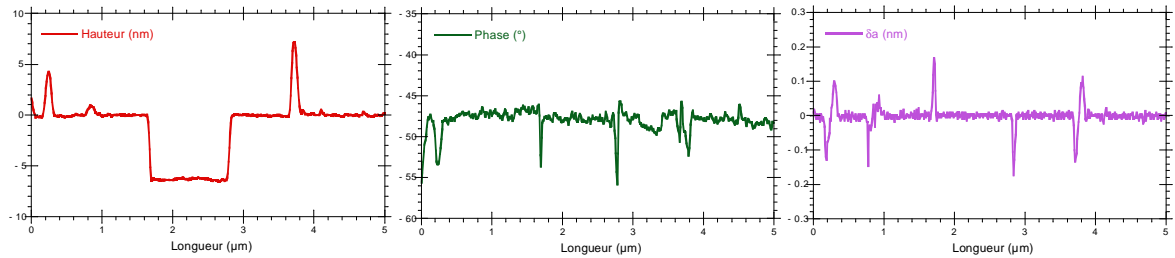


FIG. 5.16: Sections correspondantes à la figure 5.15. Le saut de hauteur entre la monocouche et la tricouche est de  $6 \text{ nm}$

## 5.2.2 Création de multicouches

Pour vérifier que la hauteur trouvée corresponde bien à la hauteur topographique de 2 monocouches comme cela est reporté dans la littérature [177, 178], nous avons essuyé la surface à l'aide d'un KimWipes dans une direction donnée puis nous avons imagé à nouveau l'état de surface à 10 mBars. La figure 5.17 montre alors que les tricouches se réorganisent pour former des arrangements en bicouches (inversées), excepté pour la première couche.

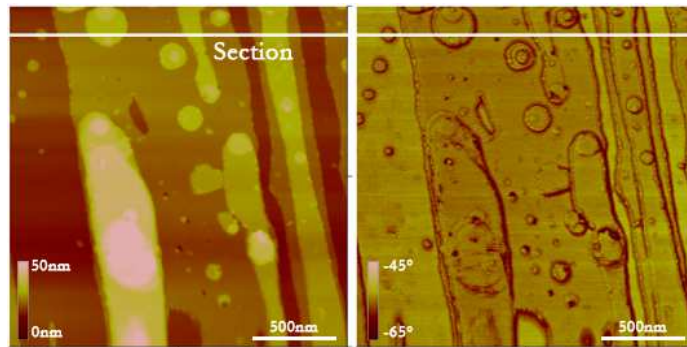


FIG. 5.17: État de surface d'une tricouche de DPPC étalée au KimWipes et imagée dans un vide primaire de 10 mBars.

La section 5.18 montre une différence de hauteur de  $5 \text{ nm}$  pour la première bicouche et de  $5,5 \text{ nm}$  pour la seconde bicouche. Les variations de hauteur par rapport à la section précédente sont probablement dues à une hydratation moins importante des têtes polaires, la hauteur d'eau coincée entre la première bicouche et la monocouche au contact de l'air pouvant aller jusqu'à  $3 \text{ nm}$  selon Charitat *et al.* [178].

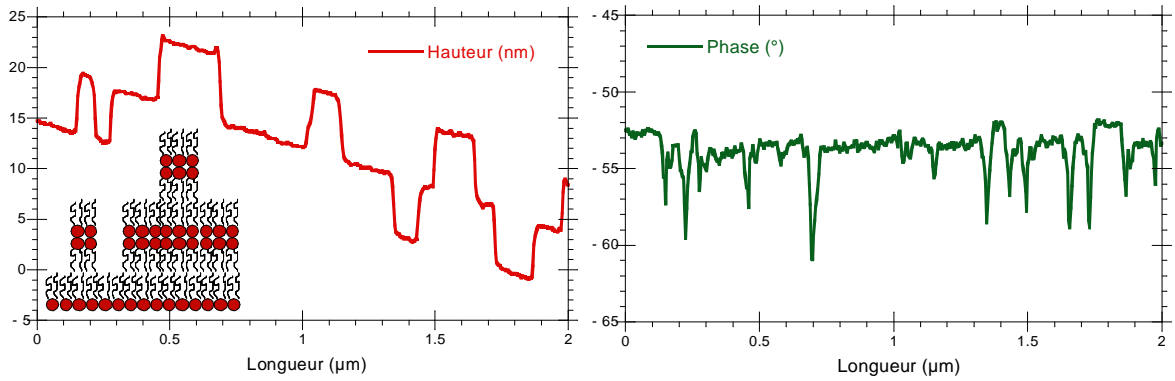


FIG. 5.18: Section en amplitude et en phase de l'image 5.17. La différence de hauteur de toutes les marches de la monocouche à la première bicouche est égale à 5 nm alors que la seconde donne une hauteur de 5,5 nm. La section n'a pas été redressée pour mettre en évidence un éventuel effet de dissymétrie.

Contrairement aux images et aux sections présentées jusqu'à maintenant, les sections 5.18 n'ont pas été interpolées<sup>2</sup> à l'aide d'une droite ou d'une parabole pour montrer l'inclinaison de l'échantillon et identifier des effets de bord non symétriques (voir section suivante). L'arrangement des phospholipides est aussi schématisé sous la section ; sous ces hypothèses, on s'aperçoit que la phase obtenue pour la monocouche directement en contact avec le mica est toujours plus élevée que celle obtenue sur la première ou seconde monocouche qui sont, à la sensibilité de mesure près, égales. La première conclusion non ambiguë que nous pouvons extraire de ces résultats est que la première bicouche inversée possède le même comportement mécanique que la seconde pour une indentation quasi nulle. Ce qui implique que du point de vue mécanique et des mesures accessibles à la microscopie de force, il n'est pas intéressant d'aller au delà d'une structure supérieure à celle de la tricouche, les couches supérieures ne paraissent ici pas plus dégagées de l'influence du substrat.

### 5.2.3 Effet de bord, couronne de dissipation

Quels que soient la fréquence de travail choisie ou le facteur de qualité, il existe toujours tout autour de ces trous ou de ces marches, une couronne de phase négative qui tend à indiquer un surcroît de dissipation ou d'adhésion. Cette variation de phase se trouve être liée à la nature de l'interaction et non à l'instrumentation. Nous avons en effet pensé dans un premier temps qu'il pouvait s'agir d'une erreur sur l'asservissement due à une variation trop brutale de l'interaction en regard du temps de réponse de l'oscillateur. En simulant numériquement une telle variation d'interaction, nous nous sommes aperçu que les effets par rapport au sens de balayage étaient dissymétrique or, ils apparaissent bien comme symétriques sur l'image. Dans un second temps, nous avons réduit au maximum la vitesse de balayage (100 s par ligne) et le phénomène persiste. Afin de vérifier que cette variation de phase était induite uniquement par un phénomène dissipatif, il nous a fallu effectuer des images en modulation de fréquence. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'effectuer ces images avec des pointes commerciales pour des raisons d'instrumentation : une fois en modulation de fréquence, on ne bénéficie en effet plus du facteur d'amplification  $Q\kappa_s$  lié à la modulation d'amplitude et l'instrumentation que nous avons, nous oblige à travailler en mode répulsif, ce qui induit une indentation trop importante dans la tricouche et le contact de la pointe avec les têtes polaires. Nous avons donc utilisé une pointe présentant une interaction plus faible avec la couche. Dans le prochain paragraphe, nous allons détailler les simulations numériques que nous avons utilisées et qui nous ont permis d'identifier l'origine de cet excédent de dissipation.

<sup>2</sup>Ce procédé, classique en imagerie AFM, a pour but de soustraire l'inclinaison de l'échantillon et de corriger les variations paraboliques de la hauteur par rapport aux grands déplacements transverses de la céramique piézoélectrique.

### Simulation d'un saut de propriété mécanique

**Saut de topographie** Pour simuler numériquement les sections (ou images) obtenues, nous allons réutiliser le système d'équation 3.65 décrivant le comportement de l'oscillateur en fonction du temps et de l'interaction sondée. Il faut cependant le compléter le système temporel obtenu avec une équation différentielle prenant en compte la régulation de l'amplitude à l'aide du déplacement de l'échantillon. Une nouvelle variable temporelle  $z_p(t)$ , qui modélise le déplacement de l'échantillon, sera donc introduite pour réguler l'interaction de façon à ce que l'amplitude reste constante. Le système différentiel suivant a donc été retenu pour nos études

$$\cos \phi = Qa \left( 1 - u^2 - 2u\dot{\phi} - \frac{\tilde{f}_{\omega,int}}{kA_0a} \right) \quad (5.4a)$$

$$\sin \phi = -ua \left( 1 + \frac{\tilde{g}_{\omega,int}}{\omega_0 A_0 a} \right) - 2Q\dot{a}u \quad (5.4b)$$

$$\frac{dz_p(t)}{dt} = -P \frac{da(t)}{dt} - I(a(t) - a_c) \quad (5.4c)$$

où  $P$  et  $I$  sont les gains proportionnel et intégral de la boucle ;  $a_c$  est quant à elle l'amplitude de consigne (ou d'asservissement) qui est à maintenir constante. La troisième équation assure le couplage entre l'amplitude d'oscillation et la position de l'échantillon. Toutes les grandeurs spatiales sont normées à l'amplitude d'oscillation à la résonance de l'oscillateur et les temps sont normés à celui de la période de l'oscillateur. Les simulations proposées sont fonction du temps pour des raisons de commodité mais elles peuvent être transposées au niveau spatial en prenant en compte la vitesse de balayage de la pointe. Nous n'allons présenter ici que 2 cas qui nous paraissent intéressants pour l'étude des phospholipides. Le premier est une variation de topographie sans variation des propriétés mécaniques. Le second, développé au prochain paragraphe, sera une variation des propriétés mécaniques sans variation des propriétés de topographie. Les paramètres numériques retenus pour la simulation sont  $Q = 400$ ,  $a_c = 0,6$ ,  $\kappa_s = 0,1$ ,  $a_l = 0,7$ ,  $I = 10^{-3}$ ,  $P = 10^{-3}$  et  $\phi_l = -45^\circ$ . On laisse tout d'abord un temps de relaxation du système pour que l'oscillateur (ou l'échantillon) se rapproche. Comme simulé sur la courbe d'approche retrait (Figure 5.19 c), l'échantillon se positionne à une hauteur verticale de  $z_p = 0,56A_0$  pour maintenir une amplitude constante de  $a = a_c = 0,6$ . Le changement de topographie est simulé avec un temps caractéristique  $\tau$  provoquant une réponse transitoire de la régulation de l'amplitude et de la phase mesurée correspondante. Cet effet est d'autant plus grand que le temps caractéristique de variation de la topographie ( $\tau$ ) est court. Nous pouvons donc dire au regard de cette simulation que les variations de phase autour des zones de monocouche ("trous") dans les tricouches de phospholipides ne sont pas liées à un défaut d'asservissement. Lorsque ce défaut d'asservissement existe, il tend à disymétriser la couronne de dissipation obtenue, voire à noyer le signal physique obtenu.

**Saut d'élasticité** Comme nous l'avons vu avec l'exemple précédent, le transitoire d'interaction introduit une variation d'amplitude et de phase disymétrique par rapport au sens de balayage. Pour expliquer comment la monocouche peut donner une phase plus grande que celle de la tricouche, nous proposons maintenant de faire varier l'élasticité de l'échantillon sans faire varier la topographie. Si l'on fait varier uniquement l'élasticité sans faire varier aucun autre paramètre (pas de dissipation, pas de variation de topographie), on n'observe aucun changement de phase liée au changement d'interaction. On retrouve le principe général énoncé au chapitre 3 où, en mode asservi sur l'amplitude, la phase est une image de la variation de dissipation obtenue.

Comment expliquer alors que la phase mesurée sur la monocouche soit plus importante que la phase mesurée sur les tricouches ? Les tricouches dissiperaient-elles plus que les monocouches alors que le système semble figé (pas de mouvement latéral) ? Nous avons pour cela introduit dans les modélisations de la

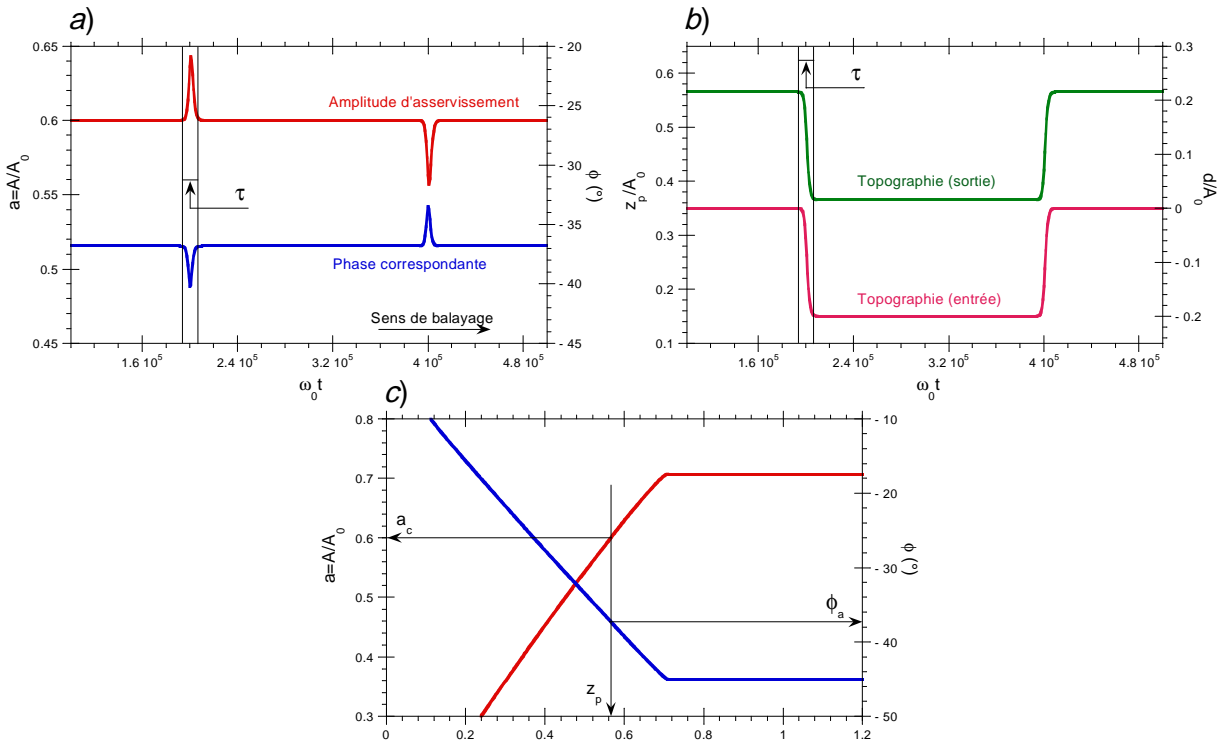


FIG. 5.19: Simulations numériques de section avec variation de la topographie sans changement des propriétés mécaniques. Les signaux d'amplitude et de phase sur la section (a,b) montrent une réponse transitoire sur une durée  $\tau$  correspondant à la variation de topographie. Cette réponse est antisymétrique contrairement à l'observation faite sur les phospholipides. La courbe d'approche retrait correspondant à l'interaction de l'oscillateur avec le substrat est donnée en (c). Les détails numériques de cette simulation sont donnés dans le texte.

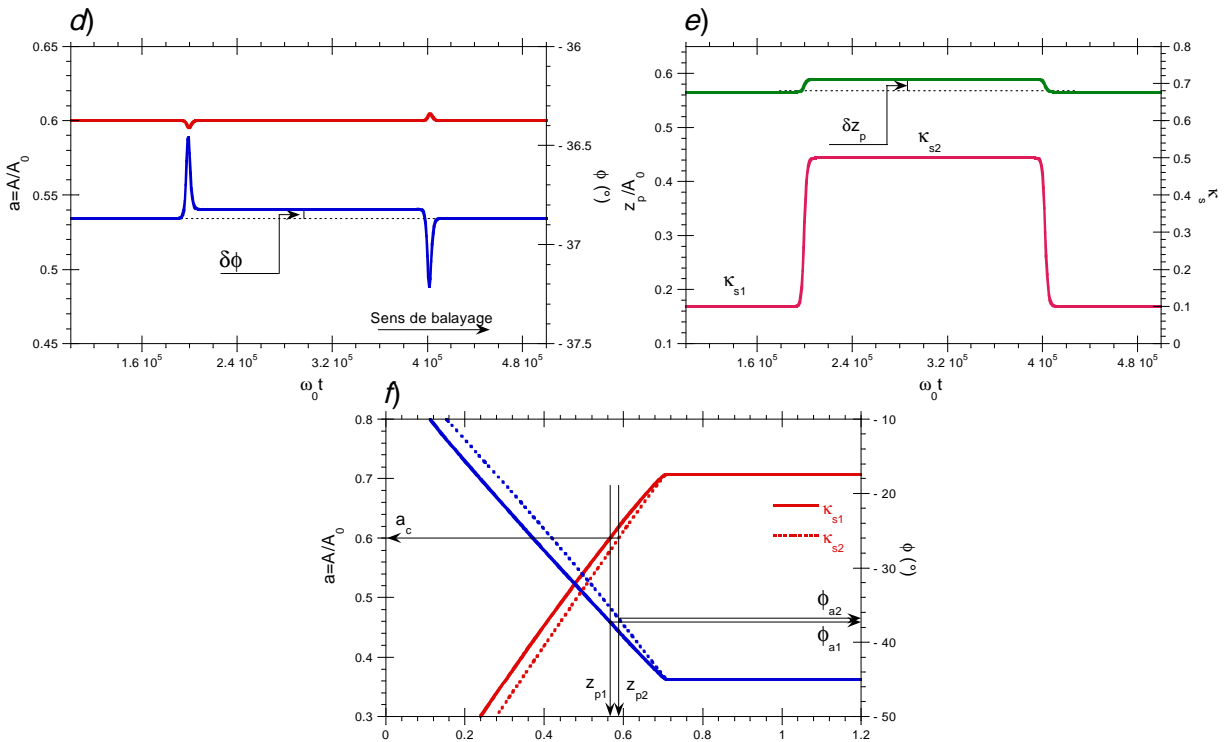


FIG. 5.20: Simulations numériques de section avec variation de la topographie sans changement des propriétés mécaniques (a,b,c) et sans variation de topographie mais avec variations des propriétés mécaniques (d,e,f). Les détails des simulations numériques sont fournis dans le texte.

figure 5.19, une variation d'élasticité entre 2 phases mais une dissipation **identique** sur les 2 phases ( $\gamma_{int} = \kappa_d \delta^2$ ). Les simulations des sections (a,b) montrent une variation de phase  $\delta\phi$  positive lorsque l'oscillateur rencontre la phase 2 avec un module plus fort ( $\kappa_{s2} = 0,5$ ) alors que la phase 1 avec un module plus faible ( $\kappa_{s1} = 0,5$ ) donne une phase plus faible. Conformément à la courbe d'approche retrait (Figure 5.19 c), le décalage de l'oscillateur ( $\delta z_p = z_{p2} - z_{p1}$ ) est faible pour maintenir l'amplitude constante; ceci est cohérent avec le facteur d'amplification dynamique ( $Q\kappa_s$ ) qui donne une pente  $\delta a/\delta z_p$  proche de 1. Toutefois, c'est bien cette variation d'élasticité, responsable d'une infime variation d'indentation qui est responsable de la variation de phase (signature d'une dissipation moins forte sur la phase la moins élastique)

Pour conclure cette étude, nous pouvons dire que la variation de phase observée entre la tricouche et la monocouche n'est pas forcément imputable à 2 formes de dissipations mais plutôt à une variation d'élasticité qui fait que l'indentation sur la tricouche est légèrement supérieure à celle de la monocouche produisant avec la même loi de dissipation, une phase moins élevée. Ces conclusions seront mises en regard des mesures obtenues avec un nanotube de carbone en modulation de fréquence.

Enfin, les couronnes de dissipation ont pu être reproduites en insérant un surplus de dissipation sur les transitoires. Ces simulations ne présentent cependant que peu d'intérêt puisque l'on ne dégage pas, ce faisant, les phénomènes physiques qui pilotent cet excédent de dissipation. En revanche, on peut facilement postuler que l'élasticité sondée sur les bords des membranes est cette fois-ci beaucoup plus faible que l'élasticité moyenne des couches. Nous pouvons étendre le raisonnement précédent aux bords de tricouches en modulant l'élasticité suivant que l'on se trouve sur une monocouche, sur une tricouche ou sur un bord de tricouche.

**Prise en compte des effets de bord** Nous proposons dans ce paragraphe de moduler l'élasticité sur les bords de la membrane, et prendre en compte la variation de topographie et la variation d'élasticité en fonction du nombre de couches présentes sous la pointe. La topographie et la variation de propriétés mécaniques sont les mêmes que sur les figures 5.19 et 5.20 respectivement. L'ajout de cette simulation est la diminution d'élasticité obtenue lorsque l'on sonde mécaniquement les bords de tricouches. La figure 5.21 montre les variations temporelles retenues pour le paramètre  $\kappa_s$  lors de cette simulation.

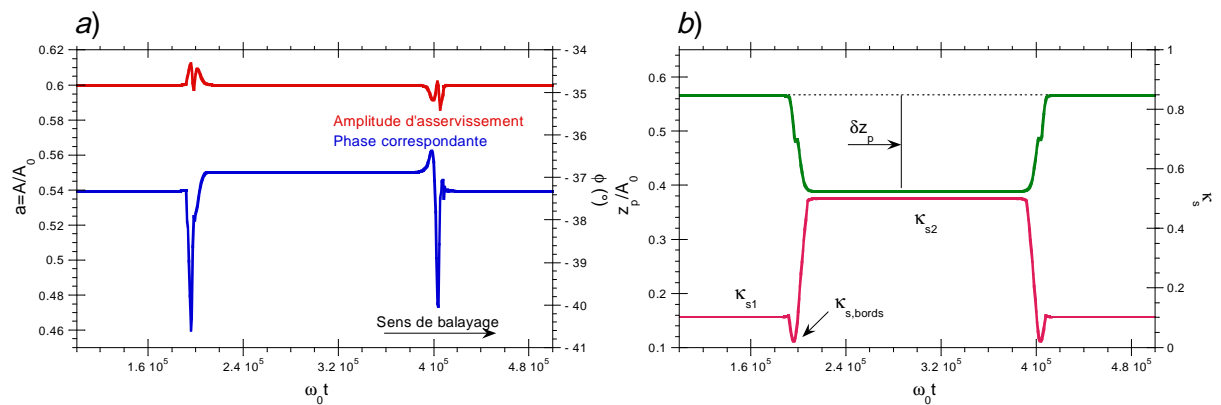


FIG. 5.21: Variations de phase (a) et de hauteur (b) lors de la prise en compte simultanée de la variation d'élasticité, des effets de bords élastiques et de la topographie.

La variation de hauteur est un mélange de topographies (majoritaires) et de propriétés mécaniques (minoritaires grâce à l'amplification dynamique  $Q\kappa_s$ ). La variation de phase reproduit en partie celle obtenue expérimentalement : la variation de phase positive est due à une indentation moins grande dans la couche alors que les bords (moins élastiques), permettent quant à eux une indentation plus importante. La loi de dissipation entre les bords et la monocouche/tricouche est quant à elle invariante mais reste dépendante de l'indentation  $\delta$ . Le sens de balayage dissymétrise les variations de phase obtenues dans

une proportion moins grande que l'effet mécanique sondé. Les discontinuités de la dérivée de  $a$  sont dues à un problème de raccordement numérique des variations élastique et de topographie où seul le temps caractéristique de variation est commun mais où les variations ne sont pas corrélées ; dans les expériences, il existe une corrélation entre les variations de topographie et les variations d'élasticité, ce qui évite ce genre d'accident.

Dans cette partie, nous avons montré à l'aide de simulations numériques que les variations de phase (bord, monocouche et tricouche) sont liées à des variations de dissipation liées, elles mêmes, à des variations de propriétés élastiques. Toutes ces images et les mesures correspondantes ont été effectuées en modulation d'amplitude. Les paragraphes suivants sont naturellement dédiés à l'étude des mêmes tricouches mais en modulation de fréquence.

### 5.2.4 Modulation de fréquence et pollution des pointes

De la même façon que nous l'avons fait pour le DLPC, nous avons effectué des courbes d'approche-retrait en modulation d'amplitude avant et après les courbes en modulation de fréquence. Les évolutions sont similaires à celles des courbes 5.5 : Un cycle d'hystérésis plus grand et une transition attractif-répulsif pour une amplitude de plus en plus importante. Les courbes de la figure 5.22 montrent l'évolution des courbes obtenues en modulation de fréquence pour une même amplitude. Au bout de quelques minutes de manipulation, on observe qu'une indentation plus grande est nécessaire pour obtenir un régime répulsif dominant. De plus, si l'on compare la signature obtenue en modulation de fréquence et en modulation d'amplitude, on s'aperçoit que l'interaction en modulation d'amplitude est beaucoup moins grande.

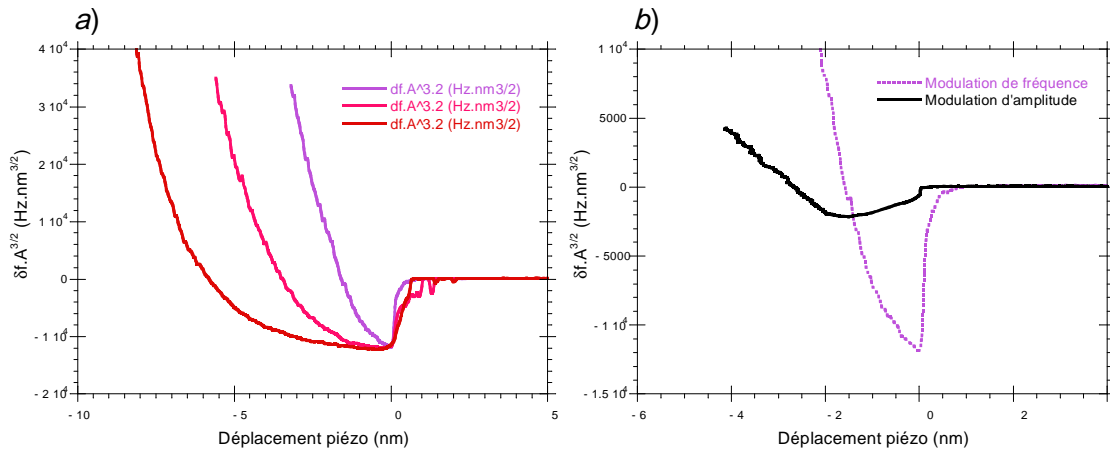


FIG. 5.22: **a)** Déplacements de fréquence obtenus en modulation de fréquence avec une pointe hydrophile pour trois courbes d'approche-retrait successives. **b)** Comparaison des courbes de déplacement de fréquence obtenues en modulation de fréquence et en modulation d'amplitude (calculé à partir des équations 3.21)

Ce comportement est la signature, selon nous, d'une pollution rapide des pointes lors des courbes d'approche retrait en modulation de fréquence. On retrouve ici la difficulté d'imager ou de sonder les propriétés mécaniques des couches de phospholipides en modulation de fréquence avec une pointe commerciale hydrophile.

### 5.2.5 Modulation de fréquence : Utilisation d'un nanotube de carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, les pointes commerciales ne constituent pas un capteur de force idéal du point de vue de l'interaction pour les amphiphiles puisque l'absence de l'amplification dynamique en modulation de fréquence conduit immédiatement la pointe proche des têtes polaires. Une autre stratégie est d'utiliser des nanotubes de carbone plus hydrophobes et donc moins sensibles à la



présence des têtes polaires. Nous avons commencé l'étude en modulation d'amplitude (fig. 5.23) pour pouvoir comparer les résultats avec une pointe de silice.

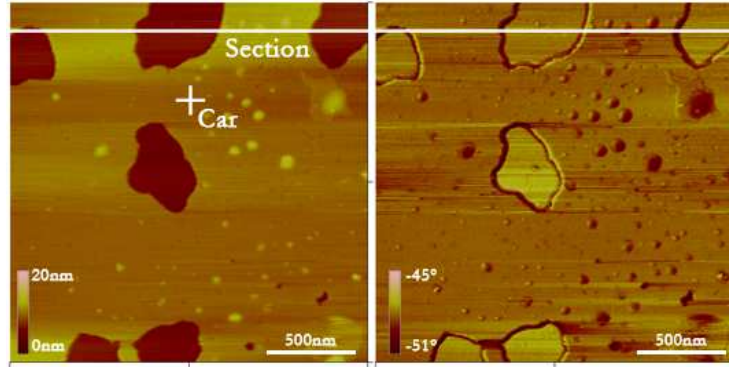


FIG. 5.23: Images en hauteur (gauche) et en phase (droite) de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  d'une tricouche de DPPC transférée sur du mica à  $40 \text{ mN.m}^{-1}$  et obtenue avec un nanotube de carbone. Les conditions expérimentales sont pour l'oscillateur :  $f_0=160,087 \text{ kHz}$ ,  $u=0,9979$  et  $Q=238$  et pour l'asservissement  $A_{ass}=37,5 \text{ nm}$ ,  $\phi_{ass} \sim -47^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre}=40,1 \text{ nm}$  et  $\phi_{libre}=-45^\circ$ . Comme pour la pointe en silicium, les trous sont entourés d'un saut de phase négatif.

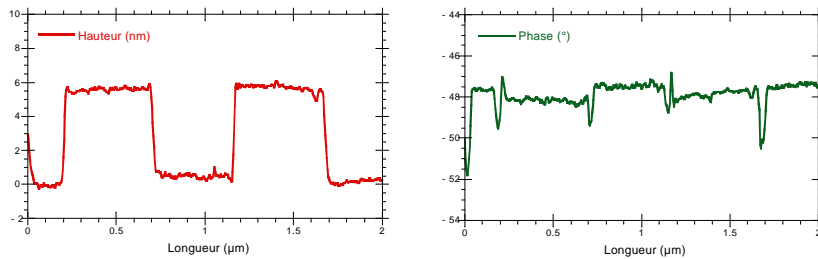


FIG. 5.24: Section en amplitude et en phase de l'image 5.23. La différence de hauteur entre le mica et la tricouche est de  $5,8 \text{ nm}$  alors que la différence de phase est de  $0,6^\circ$  plus répulsive sur le mica. Les interactions transitoires présentent des phases négatives de  $-1,5^\circ$  en moyenne.

L'image (fig. 5.23) et les sections (fig. 5.24) montrent que comme pour les pointes hydrophiles, les sauts de phase sont toujours présents lorsque la pointe passe du mica sur la tricouche ou de la tricouche sur le mica. Les hauteurs relevées sont aussi comparables :  $5,8 \text{ nm}$  pour des sauts de phase en transition de l'ordre de  $-1,5^\circ$ . Le saut de phase en transition est inférieur à celui obtenu dans le vide car la dissipation intrinsèque de cet oscillateur, qui norme la dissipation totale dans les équations de l'oscillateur harmonique en interaction est 5 fois plus grande.

Des courbes d'approche-retrait en modulation d'amplitude et de fréquence ont été réalisées à la position indiquée sur l'image (fig. 5.23). La comparaison de ces courbes d'approche-retrait dans les différents modes en utilisant les équations 3.21 indique que nous sondons la même interaction (figure 5.25). Cet résultat n'a jamais pu être obtenu avec les pointes commerciales. Une des hypothèses est qu'avec une pointe commerciale en modulation d'amplitude, on indente au minimum la couche grâce à la raideur  $Q\kappa_s$  ce qui nous permet de sonder une interaction pointe hydrophile-chaîne carbonée, alors qu'en modulation de fréquence, où l'élasticité de l'échantillon n'est plus amplifiée et au delà d'une certaine indentation, on se retrouve avec une interaction pointe hydrophile-tête hydrophile polluant la pointe et générant des courbes d'approche retrait évoluant dans le temps. Le nanotube du fait de sa faible élasticité ( $k \sim 10^{-2} \text{ N/m}$ ) évite une indentation importante des couches de phospholipides est ceci en modulation d'amplitude mais surtout en modulation de fréquence.

L'énorme avantage du nanotube de carbone par rapport à une pointe classique est qu'il nous a été possible de travailler en modulation de fréquence en ralentissant la pollution de la pointe. Cela nous a permis d'obtenir des courbes d'approche retrait reproductibles en modulation de fréquence mais surtout d'imager avec une interprétation physique l'échantillon en modulation de fréquence (fig. 5.26). L'image

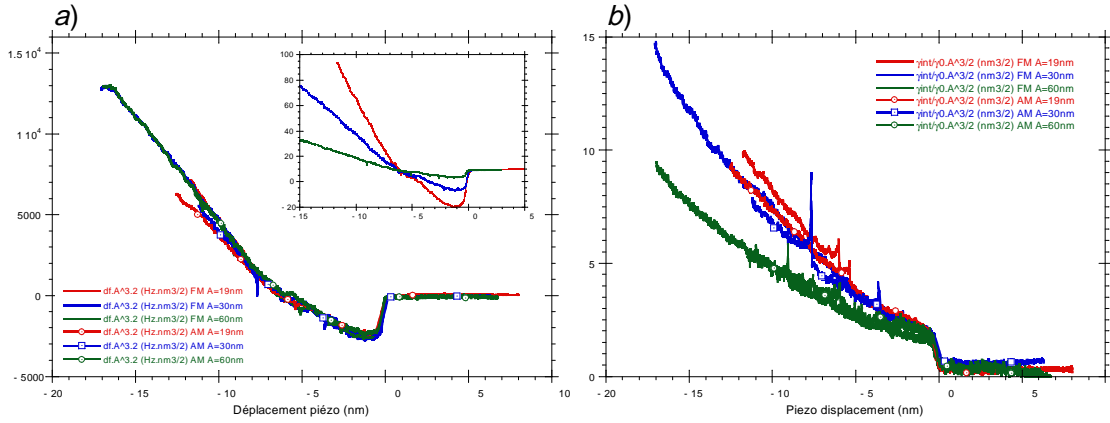


FIG. 5.25: Comparaison des courbes d'approche retrait obtenues en modulation d'amplitude et modulation de fréquence sur la tricouche. Le déplacement de fréquence se renormalise en  $A^{3/2}$  alors que la dissipation nécessite un exposant plus grand ( $A^\alpha$ ;  $\alpha=1,66$ )

5.26 ( $1 \mu m^2$ , modulation de fréquence) est un zoom de l'image 5.23 ( $4 \mu m^2$ , modulation d'amplitude). On y retrouve le domaine central avec ce que l'on peut appeler sûrement maintenant sa couronne de

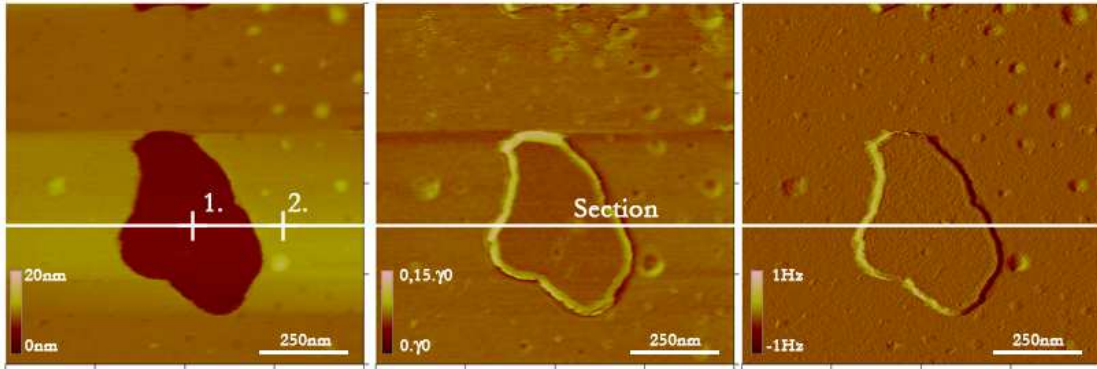


FIG. 5.26: Zoom ( $1 \times 1 \mu m^2$ ) en modulation de fréquence de l'image 5.23 avec le même nanotube, en hauteur (gauche), en dissipation d'interaction (milieu) et en variation de fréquence (droite). L'asservissement a été réalisé sur un répulsif de 20 Hz pour une amplitude d'oscillation de 19 nm. ( $f_0=160,087$  kHz,  $Q=238$ ).

dissipation puisqu'elle est directement mesurée. Bien que l'image soit effectuée à 0,1 Hz, il subsiste encore une légère variation de fréquence (0,1 Hz) mais comme nous l'avons vu plus haut, celle-ci induira un effet antisymétrique sur la couronne. La figure 5.27 montre la section correspondante à l'image 5.26 ainsi que les courbes d'approche retrait obtenues sur la tricouche et dans le trou. Le déplacement de fréquence se renormalise parfaitement en  $A^{3/2}$  et la dissipation nécessite un exposant un peu plus grand (1,66). Ces deux observables sont identiques dans les trous et sur la tricouche ce qui fait penser, d'une part, que la réponse mécanique est majoritairement pilotée par celle du nanotube, et d'autre part, qu'à faible indentation, la dissipation mesurée dans la tricouche et la monocouche sont les mêmes, ce qui conforte les résultats des simulations numériques proposées dans la section précédente. Par ailleurs, la valeur minimale des déplacements de fréquence obtenus dans la mono et la tricouche montre que les interactions sont, à la précision de mesure près, les mêmes; ceci indique que la densité lipidique est quasiment la même et que la différence de réponse mécanique obtenue en modulation d'amplitude n'est imputable qu'au couplage de la première couche avec le substrat.

La réponse élastique est quant à elle la combinaison de deux élasticités en parallèle, celle des couches lipidiques et celle du nanotube : Nous avons donc deux réponses élastiques en parallèle, celle du nanotube qui est faible ( $k = 10^{-2}$  N/m) et celle de l'échantillon qui d'après les résultats obtenus est plus élevée. La réponse mécanique élastique vue par l'oscillateur est donc essentiellement celle du nanotube, ce qui



implique une indentation très faible des couches et par la même un véritable accès à la topographie de l'échantillon, même en modulation de fréquence.

Même en n'indentant que faiblement les couches de phospholipides, on peut cependant mesurer le surcroît de dissipation causé par la présence de la couche de lipides en soustrayant la dissipation intrinsèque du levier et celle du nanotube de carbone. La valeur absolue du coefficient de friction est évaluée en utilisant la raideur ( $k = 20 \text{ N/m}$ ), le facteur de qualité du levier ( $Q = 238$ ) et la fréquence de résonance ( $f_0 = 160,080 \text{ kHz}$ ) qui donnent  $\gamma_0 = k/Q\omega_0 = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ . Pour un asservissement de  $+20 \text{ Hz}$  et une amplitude d'oscillation de  $10 \text{ nm}$  correspondant à l'image, le couplage entre le nanotube et la surface donne une valeur de  $\gamma_{int,coucheNT} = 1,3\gamma_0$  que l'on peut soustraire à la dissipation totale  $\gamma_{int} = 1,6\gamma_0$ . Pour l'interaction qui nous intéresse, on obtient un coefficient de friction équivalent à  $\gamma_{couronne} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ .

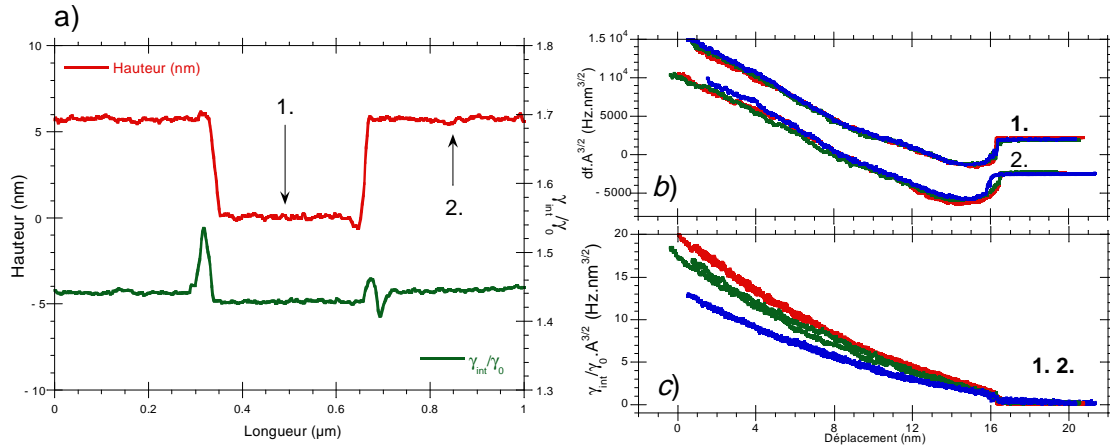


FIG. 5.27: **a)** section correspondante à la figure 5.26. **b)** et **c)** déplacement de fréquence et dissipation normalisée en  $A^{3/2}$  pour les zones 1 et 2 : Les déplacements de fréquence ont été légèrement décalés pour une meilleure lisibilité. Les courbes effectuées sur le mica et la tricouche ne montrent pas de différence accessible à nos mesures.

Cette dissipation supplémentaire est de la même façon que pour les trous où on observait des phases positives, due à une indentation plus importante de la couche sur les bords, ce qui produit une dissipation mesurée plus grande.

## Conclusion

L'objectif de cette partie était double : nous avons pu, dans un premier temps, mettre en valeur les informations qui peuvent être apportées par la microscopie de force sur les monocouches de phospholipides ; ensuite, nous avons trouvé un protocole expérimental pour former des monocouches et des tricouches dont l'état de surface étaient compatibles avec la sensibilité de la microscopie à force atomique.

Le choix du mica doit se faire avec la plus grande prudence car c'est lui qui pilote, avec les paramètres de compression et de transfert, la qualité de la couche obtenue. Une fois le mica choisi, sa structure en feuillet permet un clivage assurant un substrat dont la rugosité est suffisamment faible pour la microscopie de force, et dont l'hydrophyllicité permet la réalisation de bonnes monocouches, voire de tricouches.

Dans le chapitre suivant, nous insérerons dans les monocouches ou les tricouches formées, les peptides que nous voulons étudier.

# Chapitre 6

## Insertion de peptides dans une matrice de phospholipide

La partie précédente nous aura permis de comprendre les signaux obtenus avec des phospholipides étalés sur du mica, que ce soit en monocouche ou en tricouche. Nous pouvons maintenant y insérer des résidus peptidiques et regarder leur influence sur la matrice qui les supportent. Un des objectifs de cette étude était si possible d'accéder à une réponse mécanique intrinsèque des peptides insérés, sinon de regarder leur influence, sur l'organisation ou la réponse mécanique de la couche qui les contient. Après une brève description de la structure et de la fonction du peptide choisi, nous exposerons les résultats liés à l'insertion du peptide dans une monocouche et dans une tricouche de DPPC.

### Sommaire

---

<b>6.1 Le peptide de syntaxyne</b>	<b>85</b>
<b>6.2 Insertion de peptides dans une monocouche</b>	<b>86</b>
6.2.1 Méthode expérimentale	86
6.2.2 Interface air-eau	86
6.2.3 Résultats obtenus avec les monocouches	88
<b>6.3 Insertion de peptides dans une tricouche</b>	<b>91</b>
6.3.1 Résultats expérimentaux	91
6.3.2 Interprétation	92

---

### 6.1 Le peptide de syntaxyne

Dans les cellules eucaryotes, le transport de molécules entre les différents organites ou la sécrétion dans le milieu extracellulaire sont assurés par des vésicules de transport. L'adressage spécifique de ce transport et la fusion des vésicules fait appel à un système d'étiquetage moléculaire où les protéines SNARE auraient un grand rôle [196]. L'hypothèse SNARE a été émise par James Rothman lors de ses travaux sur l'appareil de Golgi [197]. Les études structurales (voir figure ) des protéines SNARE suggèrent que celles-ci, en plus d'assurer la reconnaissance mutuelle des deux membranes à fusionner, déclencheraient également le mélange des deux bicouches phospholipidiques. La syntaxine (35kDa) est une protéine localisée essentiellement dans la membrane plasmique. Elle comporte une région N-terminale orientée essentiellement vers le cytoplasme (résidu 1-120 180-262) qui contient trois motifs distincts en hélice  $\alpha$ , impliqué dans l'assemblage du complexe SNARE. Le domaine transmembranaire que nous étudierons ici est très proche de l'extrémité C-terminale, avec quelques résidus dans le milieu extracellulaire. La synaptobrevine ou VAMP (Vesicle Associated Membrane Protein) et la SNAP-25 (Synaptosomal Associated Protein of 25 kDa) ne seront pas étudiées dans ce travail. Toutefois, on pourra retenir que des mesures de microscopie

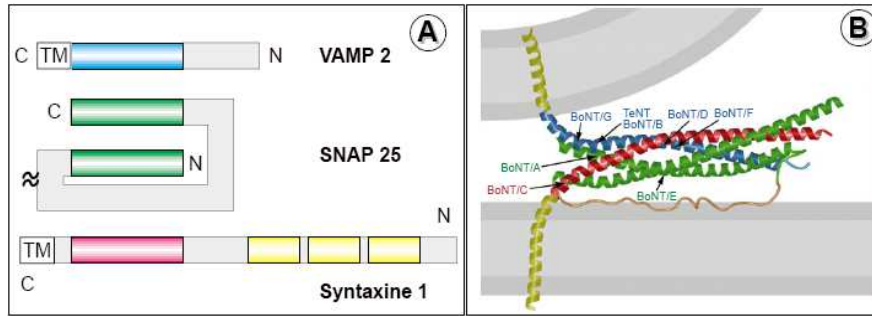


FIG. 6.1: a) Représentations linéaires des SNARE synthétiques. Les segments transmembranaires (TM) de la VAMP et de la syntaxine sont les domaines d'ancrages membranaires d'après [199]. b) modèle hypothétique de complexe SNARE formulé par Sutton et al. [200]. La structure a été extrapolée à partir des données cristallographiques pour inclure des domaines d'ancrage membranaire.

de force ont montré que l'interaction spécifique entre ces peptides est de l'ordre de 250 pN [198].

L'enchaînement peptidique réalisé par W. Yassine de l'équipe de R. Oda du laboratoire de l'IECB, reproduit celui des premiers des acides aminés de la partie C-terminale de la syntaxine de souris (en gras) :

...DTKKAVKYQSKA\_**RRKK**\_IMIICCVILGIIIASTIGGIFA (C-terminal)

les difficultés de synthèse poussent toutefois les biochimistes à substituer la dernière Alanine (A) par une Glycine (G) qui ne diffèrent que par un groupement méthyle en position  $\alpha$ .

## 6.2 Insertion de peptides dans une monocouche

### 6.2.1 Méthode expérimentale

Une fois les peptides synthétisés et solubilisés dans du HFIP (Hexafluoroisopropanol), ceux-ci sont repris ensuite dans du chloroforme. Cette étape est très importante car nous nous sommes aperçus avec les images AFM que l'HFIP pouvait induire une structuration des couches lipidiques qui n'existe pas avec le chloroforme. Ils sont ensuite mélangés à une solution peptidique solubilisée également avec du chloroforme puis stockés dans une fiole hermétique à  $-18^{\circ}\text{C}$ . La pureté des peptides a été contrôlée par chromatographie qui indiquait que la solution obtenue était pure à 70%, le reste étant des enchaînements peptidiques plus courts voire plus longs. Ainsi, nous appellerons Syx70 le peptide obtenu.

Les mélanges testés lors de ce travail furent 1/100 à 1/10 de rapport molaire entre le peptide et le lipide. Une fois la solution obtenue à proportion fixée, le protocole de compression et de transfert ne diffère pas de celui retenu pour les monocouches ou les bicouches de lipides seuls. Les vitesses de transfert retenues (3 mm/min) ainsi que les vitesses de compression (10  $\text{cm}^2/\text{min}$ ) ont toutes été identiques. En ce qui concerne la microscopie de force, une toute autre stratégie a été retenue : chaque échantillon prélevé a été imagé avec des pointes neuves d'une même série mais aussi dans les mêmes conditions d'oscillation et d'asservissement. Ceci permet une comparaison, au moins qualitative, des images obtenues.

### 6.2.2 Interface air-eau

Bien que plus marquée pour une monocouche de DMPC, les mesures en infrarouge montrent (fig. 6.2) que le résidu peptidique Syx70 présente une transition conformationnelle lorsque sa concentration passe de 1/60 à 1/20 lipides en nombre. Cette mesure de changement de phase, et le fait que l'on ne puisse pas faire des vésicules avec une solution peptidique dont la concentration est de 1/20 en mol, ont motivé l'étude en microscopie de force. Pour conforter les résultats obtenus par diverses analyses spectroscopiques

(PM-IRRAS pour polarization modulation-infrared reflection-adsorption spectroscopy, CDS pour circular dichroism spectroscopy), nous avons réalisé plusieurs isothermes dans les mêmes conditions, puis nous avons transféré sur du mica et imagé les mélanges obtenus. Lors de l'insertion du peptide, les isothermes

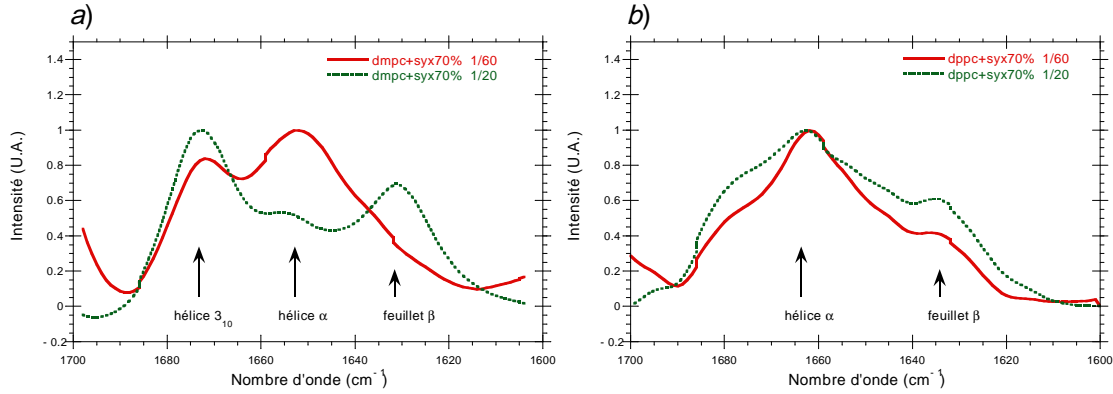


FIG. 6.2: Signaux ATR de résidus peptidiques insérés dans une monocouche de DMPC (a) et de DPPC (b). Suivant le rapport du nombre de peptides sur le nombre de lipides, le peptide présente une transition conformationnelle.

se décalent vers les plus grandes aires moléculaires moyennes car celles-ci ne tiennent pas compte de la concentration des lipides, ce qui donne une aire moléculaire moyenne équivalente plus grande (fig. 6.3). Les isothermes sont la moyenne de 3 compressions obtenues pour une température contrôlée de 20 °C. Ne connaissant pas l'aire moléculaire occupé par le peptide, nous ferons l'hypothèse d'un mélange ne réduisant pas ou n'augmentant pas l'aire moléculaire moyenne. Sous cette hypothèse, la surface de compression disponible peut s'exprimer en fonction des aires moléculaires respectives des 2 molécules :

$$S = (\sigma_{lip} + r \cdot \sigma_{pept}) \frac{C_{m,lip} V}{M_{lip}} N_A \quad (6.5)$$

où  $\sigma_{lip}$  et  $\sigma_{pept}$  sont les aires moléculaires occupées du lipide et du peptide et  $r$  la proportion de peptide/lipide ;  $C_{m,lip}$  et  $M_{lip}$ , la concentration massique et la masse molaire du lipide de la solution après mélange ;  $V$  le volume de solution prélevé et  $N_A$  le nombre d'avogadro. Par suite, comme l'aire moléculaire est calculée par le logiciel<sup>1</sup> fournit avec le microscope de la façon suivante

$$\Sigma = \frac{M_{lip} N_A}{C_{m,lip} V} S \quad (6.6)$$

il nous suffit de tracer  $\Sigma$  en fonction de  $r$  (fig. 6.3) pour vérifier si les résultats s'accordent avec une théorie de simple exclusion stérique :

$$\Sigma = \sigma_{lip} + r \cdot \sigma_{pept} \quad (6.7)$$

Les résultats de l'extrapolation linéaire donnent une aire moléculaire pour le peptide de  $(1 \pm 0, 1) \text{ nm}^2$ . Ce résultat est, bien sur indicatif quand on regarde l'évolution de  $\Sigma$  en fonction de  $r$ , mais pourra servir d'ordre de grandeur.

Lors de l'élaboration de ces isothermes, nous avons aussi transféré les mélanges obtenus sur du mica. Les transferts ont tous été effectués à 40 mN/m et à une vitesse d'élévation de l'échantillon de 3 mm par minute (soit pour une largeur de mica de 1 cm, une vitesse de recouvrement de  $0,5 \text{ mm}^2/\text{s}$  pour chaque face de mica).

<sup>1</sup>Nanoscope III v5.13r3

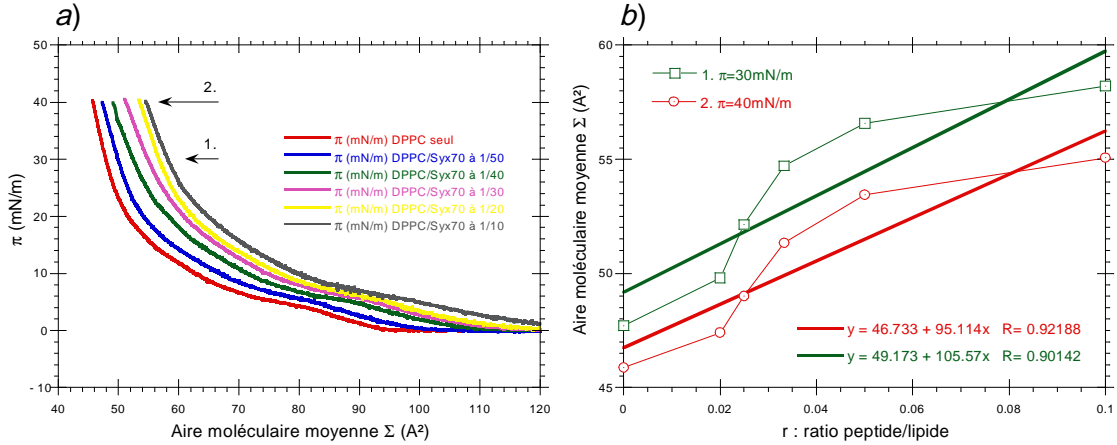


FIG. 6.3: a) Isothermes de compression pour des mélanges peptides-lipides (Syx70-DPPC) différents. b) Aire moléculaire moyenne en fonction de la fraction molaire de peptide ( $T=20$  °C).

### 6.2.3 Résultats obtenus avec les monocouches

Les transferts obtenus ont alors été imagés en microscopie de force en utilisant les pointes d'une même série mais aussi les mêmes conditions d'oscillation et d'asservissement (facteur de qualité relevé à 50 nm de la surface  $Q^{50 \text{ nm}} \simeq 320$  à 420 ;  $f = f^- \simeq 158$  à 161 kHz ;  $A_l = 30$  nm ;  $A_{ass} = 28$  nm ;  $\phi_{ass} \simeq -43^\circ$ ) ; une synthèse des images obtenues est présentée en figure 6.4. Pour des faibles concentrations, typiquement inférieures à 1/25, les domaines formés par les peptides sur le DPPC sont tous similaires en forme (de type filament) et en phase (phase négative par rapport à la phase moyenne de la couche lipidique). Au-delà d'une proportion de lipide de 1/25, on assiste à une ségrégation de phase où les peptides (ou le mélange peptide-lipide), se séparent des zones lipidiques pures. Cette organisation des peptides peut expliquer d'une part qu'il n'est pas possible de former des vésicules au delà de cette concentration de peptide, et d'autre part, qu'il ne nous a pas été possible de transférer en tricouche un mélange peptides-lipides dans de telles proportions.

Sur une surface disponible de  $9 \mu\text{m}^2$ , le tableau 6.1 compare les résultats de l'aire occupée par la phase visqueuse avec la surface théorique attendue pour un comportement d'exclusion stérique pure ; il montre, malgré l'incertitude due au seuil choisi et aux trous dans la phase lipidique, que nous pouvons affirmer sans ambiguïté que les domaines dont la phase est inférieure à la phase moyenne sont un mélange de lipides et de peptides. Ceci implique que la réponse mécanique de cette phase est le mélange de la contribution des peptides mais aussi celle des peptides dont la réponse est modifiée par l'environnement peptidique.

Ratio peptide/lipide	1/50	1/40	1/30	1/20	1/10
Surface mesurée ( $\mu\text{m}^2$ )	$2,1 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,4$
Surface calculée ( $\mu\text{m}^2$ )	0,36	0,45	0,6	0,9	1,8

TAB. 6.1: Comparaison entre la surface mesurée et calculée dans le cas d'une simple exclusion stérique, de la partie donnant une phase inférieure à la phase moyenne.

Comme le montre plus en détails les zooms de la figure 6.5, la phase peptidique, que nous appellerons phase *I*, induit des variations de hauteur de -0,2 à +0,3 nm par rapport à la surface de lipides purs et des variations de phase de  $-1^\circ$  à  $+0,3^\circ$ .

Cette analyse, plus résolue spatialement que la précédente, montre que bien que la réponse moyenne de la phase peptide-lipide donne une phase moyenne inférieure à celle des lipides purs mais aussi, par moment, une phase supérieure. Recherchons maintenant la signification physique de ce changement de phase ; en reprenant les équations 3.14 dans l'hypothèse d'une interaction élastique linéaire. On arrive au



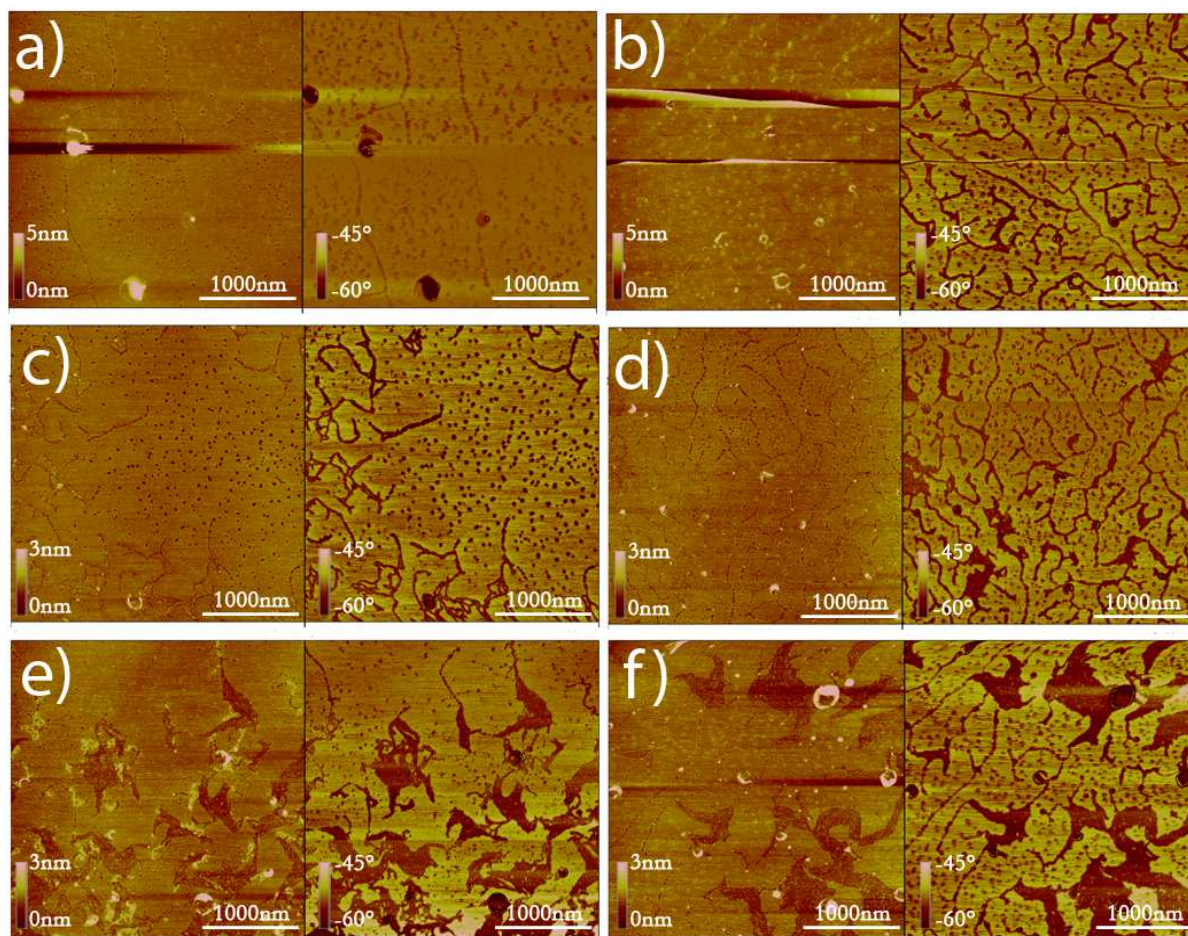


FIG. 6.4: Monocouches de DPPC et de Syx70 transférée à  $40\text{mN/m}$  et imagées en modulation d'amplitude sur  $9\ \mu\text{m}^2$ . Les proportions de peptides sont en moles 0 (a), 1/50 (b), 1/40 (c), 1/30 (d), 1/20 (e) et 1/10 (f).

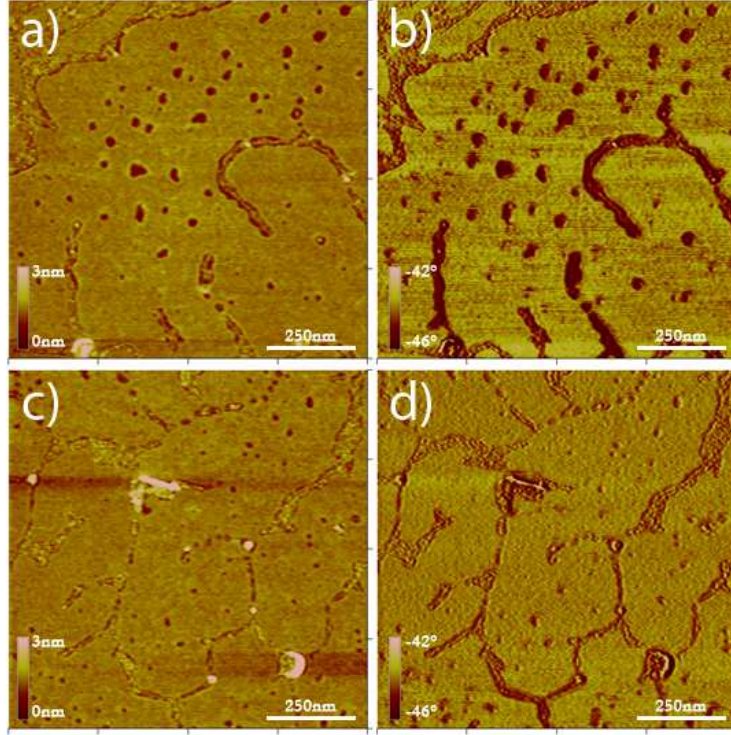


FIG. 6.5: Zoom des images 6.4, pour les proportions 1/40 (a et b) et 1/30 (c et d). Les conditions expérimentales pour l'oscillateur et l'asservissement sont les mêmes que pour les images précédentes.

système suivant donnant l'amplitude et la phase :

$$\cos(\phi) = Qa \left( 1 - u^2 + K \cdot \kappa_s \frac{\delta^{3/2}}{A^{3/2}} \right) \quad (6.8a)$$

$$\sin(\phi) = -ua \quad (6.8b)$$

où  $K$  est une constante numérique proche de 0,6. L'amplitude étant asservie en mode image  $a = cte$ , en se servant de l'identité  $\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi) = 1$ , on s'aperçoit que la phase, pour une amplitude d'asservissement donnée, est constante, et que pour maintenir cette amplitude inchangée, il faut maintenir le produit  $\kappa_s \delta^{3/2}$  constant. Pour une interaction purement dissipative en revanche, on arrive à

$$\cos(\phi) = Qa(1 - u^2) \quad (6.9a)$$

$$\sin(\phi) = -ua(1 + \gamma_{int}/\gamma_0) \quad (6.9b)$$

La variation d'amplitude avec l'indentation dépendra du choix de la fréquence de travail. Pour une fréquence de travail de  $-90^\circ$ , on aura la sensibilité maximale de la variation d'amplitude avec l'indentation. La phase varie quant à elle comme

$$\delta\phi = \frac{-ua\delta\gamma_{int}}{\cos(\phi)} \quad (6.10)$$

où  $\delta\phi$  est la variation de phase générée par la variation de dissipation  $\delta\gamma_{int}$ . La phase est donc insensible à une interaction dissipative à l'ordre 1 pour un point de fonctionnement à  $-90^\circ$  (ce résultat tombe sous le sens avec une approche de type oscillateur équivalent). Dans nos manipulations, nous nous sommes placés à  $-45^\circ$ , ce qui nous donne une bonne sensibilité de la variation de phase en fonction de la variation de dissipation mais une mauvaise sensibilité de la variation d'amplitude (et donc de hauteur) avec l'indentation pour une interaction purement dissipative. Pour résumer, avec ces hypothèses d'interactions linéaires simples et le choix de notre fréquence de travail, nous pouvons dire que les variations de phase



sont liées à des variations de dissipations alors que le signal de hauteur est majoritairement piloté par la réponse élastique du système et sa topographie. Ces remarques deviennent caduques en présence d'une instabilité lors d'une transition attractif-répuilif présentée au chapitre précédent.

Fort de ces remarques, nous pouvons dire que les phases où il existe un mélange peptide-lipide sont plus dissipatives et présentent quelques zones dont la réponse élastique est plus grande. Une résolution spatiale de ces objets reste cependant hors de portée et seule la réponse mécanique moyenne mesurée reste pertinente. Cette interprétation est très schématique étant donné la complexité des interactions que l'on peut obtenir en microscopie de force mais dessine les traits grossiers des comportements mécaniques obtenus.

## 6.3 Insertion de peptides dans une tricouche

### 6.3.1 Résultats expérimentaux

En suivant le même protocole, les peptides ont ensuite été insérés dans une tricouche de DPPC avec des proportions de 1/50 et 1/100. Les tricouches avec une proportion peptidique plus grande entraînent un relargage systématique de la troisième couche : ceci est à mettre en relation avec les résultats obtenus au paragraphe précédent où, l'augmentation de la concentration en peptide entraîne un changement de répartition de celui-ci. Certains résultats, complémentaires à ceux de la section précédente, méritent d'être soulignés. La figure 6.6 montre les états de surface obtenus pour une insertion du peptide dans une tricouche.

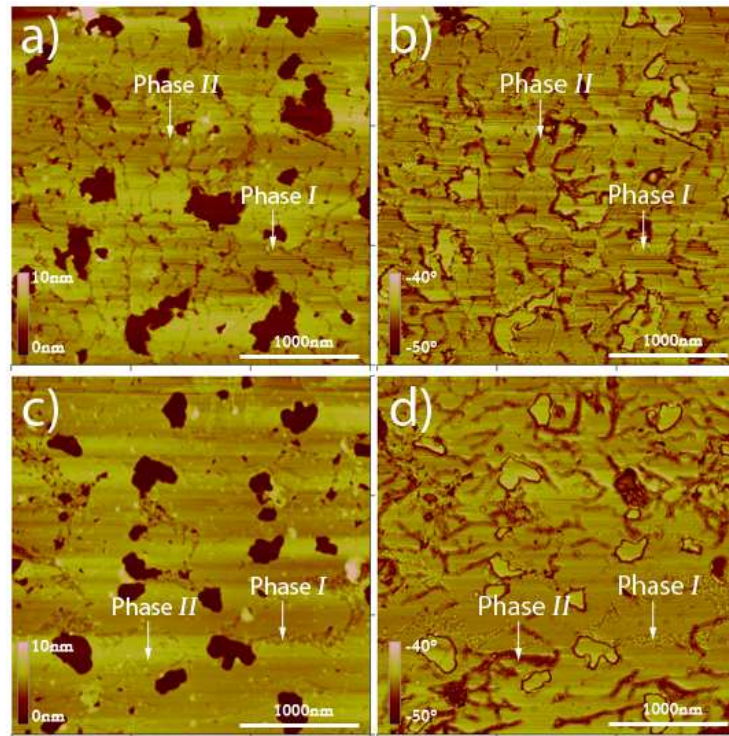


FIG. 6.6: Images en modulation d'amplitude d'une tricouche de DPPC/Syx70 transférée sur du mica à 40 mN/m avec une proportion de 1/50 (a et b) et 1/100 (c et d). Imagées avec des pointes commerciales d'une même série, les conditions expérimentales sont les mêmes :  $f_0 \sim 158$  kHz,  $u \sim 0,9985$  et  $Q \sim 300$  et pour l'asservissement  $A_{ass} \sim 31$  nm,  $\phi_{ass} \sim -45^\circ$  pour des conditions libres  $A_{libre} \sim 33$  nm et  $\phi_{libre} = -45^\circ$ .

On distingue clairement 2 zones, que nous nommerons cette fois-ci I et II, où l'état de surface ne ressemble pas à celui obtenu pour une tricouche de phospholipides seuls (voir chapitre 5). Celles-ci ne se voit que très rarement dans les trous correspondant à une monocouche et n'apparaissent quasiment



exclusivement que dans les zones recouvertes de tricouches. Répertorions les différents comportements en variation de hauteur et en variation de phase des zones *I* et *II* :

- Phase *I* : les variations de hauteur et de phase des zones *I* ressemblent fortement à celles obtenues sur une monocouche (voir figure 6.5). Les valeurs numériques sont de  $-1,2^0$  à  $+1,4^0$  alors que les variations de hauteur sont de  $-0,7$  à  $+0,2$  nm.
- Phase *II* : La phase *II* montre des variations de phase plus prononcée par rapport à la phase moyenne ( $-3,3^0$ ) alors que celle en hauteur sont, à la précision de mesure près, nulle. La répartition spatiale de la phase *II* se fait plutôt en filament.

### 6.3.2 Interprétation

Les signatures mécaniques obtenues pour la phase *I* sont similaires à celles obtenues pour les monocouches alors que pour la phase *II*, aucune correspondance n'a pu être trouvée sur les monocouches. Nous supposons ici que c'est la répartition spatiale des lipides qui est responsable des différentes signatures observées.

Comme le montre schématiquement la figure 6.7, dans une monocouche, les peptides n'ont pas d'autre choix que de se placer dans la seule couche de lipide disponible. Dans une tricouche, les transferts successifs font que le peptide peut se placer dans la première, la seconde, ou la troisième couche. La première et la seconde couche forment un bifeuillet lipidique classique où le peptide transmembranaire se loge de manière naturelle car la partie hydrophobe de la seconde couche recouvre la première. Lors de la couverture de la troisième couche, si le peptide veut se loger dans une membrane classique, celui-ci doit passer la barrière électrostatique ( $\Delta E$ ) formée par les têtes polaires, ainsi, ils se retrouvent piégés comme lors de l'insertion dans une monocouche. Les caractéristiques communes (topographie accidentée, phase négative et positive) à la phase *I* observée dans les tricouches et celle observée sur la monocouche étayent l'hypothèse de la présence des peptides en surface.

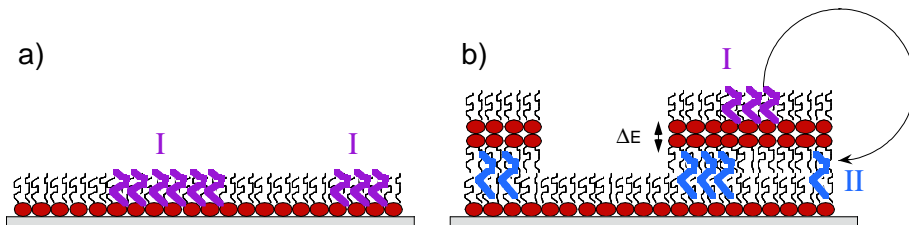


FIG. 6.7: Configurations possibles pour le peptide dans une monocouche (a) et dans une tricouche (b).

## Conclusion

Nous avons vu quels peuvent être les apports de l'utilisation de la microscopie de force dynamique par rapport au contact mais aussi les limites liées à l'interprétation dans l'étude de la position du peptide dans les couches par exemple. Du côté de l'interprétation, il semble nécessaire de coupler les manipulations de microscopie de force avec une technique optique ou une autre technique de caractérisation de l'échantillon. Nous avons essayé différentes techniques (infrarouge, ellipsométrie...) mais la structure en feuillet des surfaces de mica ne permettait pas une interprétation simple des données obtenues. Enfin, l'utilisation de la modulation d'amplitude ne permet pas d'obtenir des images avec des dimensions latérales aussi grandes que l'on voudrait à cause du transitoire de l'oscillateur. Cet inconvénient pourrait être contourné avec l'utilisation du mode modulation de fréquence et celle d'un nanotube par exemple comme on l'a fait au chapitre précédent. Le rareté des nanotubes de carbone ne nous permettait pas de les utiliser, au moment de ces manipulations, sur des échantillons avec une réponse mécanique aussi hétérogène.

Une dernière nécessité pour pouvoir utiliser cette méthode est la nature du peptide à insérer : il faut que celui-ci soit amphiphile sinon complètement hydrophobe. Nous avons en effet effectué des transferts avec le peptide de Cateslytine (15 acides aminés, tous hydrophiles) dans du DPPC mais nous n'avons observé aucune signature du peptide, celui-ci ne s'étant même pas adsorbé. Plusieurs lipides ont été testés comme un mélange DMPC et DMPS pour tester des effets de charge sur l'incorporation du peptide dans la monocouche, mais aucune signature peptidique n'a pu être clairement identifiée.

Du côté des points positifs, on pourra noter que le mode dynamique permet d'extraire des réponses (notamment en phase), impossible à identifier avec le mode contact. Cet apport nous aura permis d'identifier clairement 2 phases peptidiques, l'une plus dissipative que l'autre. Les informations sur la répartition spatiale du peptide dans la matrice lipidique nous explique pourquoi il n'est pas possible de faire des vésicules ou des tricouches avec des proportions peptidiques excédant 1/25.



**Troisième partie**

**Hydrodynamique d'un micro levier  
oscillant**

# Chapitre 7

## Hydrodynamique des leviers

Lorsqu'on étudie des échantillons du vivant, la pertinence biologique veut que le système soit placé en environnement liquide. Pour comprendre l'interaction de la pointe avec l'échantillon, il faut d'abord comprendre l'interaction de l'oscillateur avec le fluide environnant, qui correspondra au "bruit de fond" de l'interaction, c'est à dire à la perturbation mesurée de l'oscillateur mais inintéressante du point de vue de la mesure en elle-même. C'est sur cette base que nous avons été amenés à étudier les forces hydrodynamiques agissant sur le système pointe-levier lors de son oscillation. Nous avons commencé cette étude par l'hydrodynamique associée à la vibration d'un ruban (levier dont la longueur est très grande par rapport à sa largeur, elle même très grande devant son épaisseur) loin de toute surface. Puis, nous avons continué celle-ci en approchant le levier d'une surface et en regardant comment minimiser l'action du fluide sur le levier. Enfin, pour terminer cette étude, nous avons montré que la spécificité de l'oscillation en milieu liquide (petit facteur de qualité dû à de grandes forces hydrodynamiques) entraînait une extraction des paramètres de l'interaction beaucoup plus délicate que celle effectuée habituellement dans l'air ou dans le vide.

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Position du problème</b>	<b>96</b>
<b>7.2</b>	<b>Hydrodynamique loin de la surface : Vibration d'un ruban</b>	<b>97</b>
7.2.1	Résultats expérimentaux	97
7.2.2	Approche numérique	98
7.2.3	Etude numérique en 3 dimensions	103
<b>7.3</b>	<b>Hydrodynamique proche d'une surface</b>	<b>103</b>
7.3.1	Résultats expérimentaux	103
7.3.2	Approche théorique	104
7.3.3	Réduction des forces hydrodynamiques	106
7.3.4	Description analytique du mouvement d'un levier AFM excité acoustiquement en milieu liquide	106

---

### 7.1 Position du problème

L'étude en AFM d'échantillons biologiques et en particulier l'ATPsynthase, protéine centrale dans le stockage d'énergie, est abondante dans la littérature [201, 202, 203, 204]. Cependant, très peu de publications [205] utilisent le mode dynamique de la microscopie de force pour observer ces échantillons en milieu liquide et lui préfèrent le mode contact. Lorsque nous nous sommes tournés vers l'étude de l'ATPsynthase [206], nous étions persuadés que le mode dynamique pouvait apporter plus d'information que le mode statique, comme cela avait été le cas sur l'étude de l'A.D.N. à l'air (informations liées à la

phase de l'oscillateur notamment).

Les protéines ont été isolées et déposés sur du mica, puis imagées en microscopie de force dynamique en milieu liquide. Les hauteurs mesurées ne correspondaient pas avec les données cristallographiques [207, 208] de ces protéines. Pourtant, les tests d'activité du complexe concernant l'hydrolyse de l'Adénosine Triphosphate montrent clairement la présence du complexe entier, c'est dans ces conditions que nous nous sommes tournés vers l'hydrodynamique associée à l'oscillation du levier dans un milieu visqueux.

## 7.2 Hydrodynamique loin de la surface : Vibration d'un ruban

Lorsqu'un objet oscille dans un fluide, si les dimensions caractéristiques sont inférieures au libre parcours moyen des molécules du milieu, la force hydrodynamique se calcule à l'aide de la mécanique des fluides (milieu continu). La résolution des équations de Navier Stokes pour des géométries simples (plaque oscillant dans un milieu semi infini [209] ou sphère oscillant dans un milieu infini [210]) montre qu'il existe deux contribution de la force : l'une en phase avec l'oscillation, se ramenant à un terme inertiel que l'on traitera comme une masse ajoutée; l'autre en quadrature avec l'oscillation, se réduisant à un amortissement supplémentaire. Ce sont ces paramètres d'interaction que nous allons déterminer d'abord expérimentalement puis théoriquement dans cette section.

### 7.2.1 Résultats expérimentaux

Afin de quantifier expérimentalement les forces hydrodynamiques, nous avons enregistré les spectres de bruit thermique d'un levier dont 8 modes étaient accessibles dans l'air et l'eau (la longueur, la largeur et l'épaisseur sont pour le levier respectivement  $l = 529,6 \mu\text{m}$ ,  $w = 47,2 \mu\text{m}$ ,  $t = 1,17 \mu\text{m}$ ). Les réponses spectrales ont été mesurées à l'aide d'une détection synchrone (Signal Recovery Modèle 7280) fonctionnant en mode bruit. Les résonances de la densité spectrale ont été modélisées par un ensemble d'oscillateurs harmoniques vibrant aux fréquences de résonance de la poutre :

$$G(\omega) = \sum_{i=1}^8 \frac{G_i}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_i^2}\right)^2 + \frac{1}{Q_i} \frac{\omega^2}{\omega_i^2}}} \quad (7.1)$$

où  $G_i$  est le coefficient de bruit thermique associé au mode  $i$ . La comparaison entre les fréquences de résonance dans l'air et l'expression analytique donnée par l'équation d'Euler-Bernoulli (éq. 2.16) donne un accord à moins de 0,7 % en valeur relative; ce qui montre que la masse ajoutée par l'air est négligeable par rapport à la masse du levier. En revanche, pour l'eau, il existe un écart en fréquence dû à la masse ajoutée par l'oscillation du fluide; cette différence notable est due à la viscosité dynamique du milieu ainsi qu'à la masse volumique du milieu ( $\eta_{\text{eau}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ;  $\eta_{\text{air}} = 1,85 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ ;  $\rho_{\text{air}} = 1,29 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{eau}} = 1 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ). De plus, les facteurs de qualité chutent d'un ordre de grandeur par rapport à ceux obtenus dans l'air. Connaissant les dimensions du levier, il est alors possible d'extraire la masse ajoutée de l'oscillation dans l'eau ainsi que les dissipations supplémentaires dans l'air et l'eau.

$$m_{\text{ajoutée,eau},i} = \left[ \left( \frac{\omega_{\text{air},i}}{\omega_{\text{eau},i}} \right)^2 - 1 \right] m_{\text{levier},i} \quad (7.2a)$$

$$\gamma_{\text{air},i} = \frac{m_{\text{levier},i} \omega_{\text{air},i}}{Q_{\text{air},i}} \quad (7.2b)$$

$$\gamma_{\text{eau},i} = \frac{(m_{\text{levier},i} + m_{\text{ajoutée,eau},i}) \omega_{\text{eau},i}}{Q_{\text{eau},i}} \quad (7.2c)$$

Les indices  $i$  indiquent qu'il faut prendre la masse effective du levier de l'oscillateur équivalent égale à  $m/4$ . Deux conditions sont nécessaires pour utiliser ces arguments simplificateurs d'oscillateurs har-

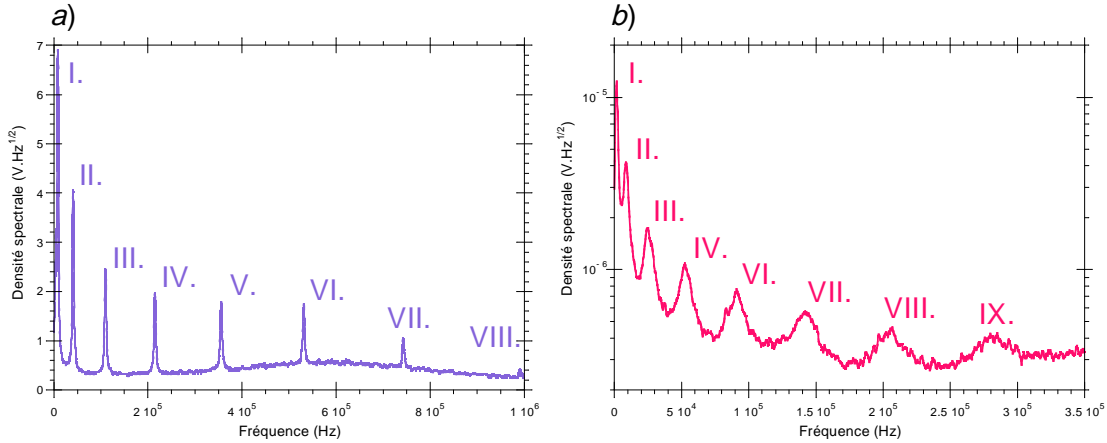


FIG. 7.1: Réponse spectrale d'un levier long de section rectangulaire dans l'air (a) et dans l'eau pure (b). Dans l'air, les fréquences (en kHz) et les facteurs de qualité  $Q$  sont, du premier au huitième mode, 6,23 ( $Q=16$ ), 38,57 ( $Q=53,4$ ), 108,11 ( $Q=99,2$ ), 213,05 ( $Q=154,3$ ), 353,47 ( $Q=219,8$ ), 529,52 ( $Q=307,9$ ), 741,33 ( $Q=424,1$ ), et 988,83 ( $Q=455,2$ ). Dans l'eau, ces paramètres atteignent 1,08 ( $Q=1,5$ ), 8,34 ( $Q=3,0$ ), 25,16 ( $Q=5,1$ ), 52,87 ( $Q=7,5$ ), 91,02 ( $Q=9,6$ ), 141,65 ( $Q=11,8$ ), 204,89 ( $Q=14,8$ ), et 283,83 ( $Q=21,4$ ).

moniques équivalents : la première est que la masse ajoutée dans l'air soit faible par rapport à la masse du levier, ce qui est vérifié expérimentalement par comparaison des fréquences de résonances avec celles prédites par une théorie sans dissipation, on peut donc écrire  $\omega_{eau,i} \simeq \omega_{air,i} \sqrt{\frac{m_{levier,i}}{m_{levier,i} + m_{ajoutée,eau,i}}}$  ; la seconde est que la dissipation du levier soit entièrement pilotée par l'hydrodynamique du levier, ce qui est vérifié dès lors que la dissipation du premier mode dans l'air peut être calculée par l'hydrodynamique, on peut alors écrire que les facteurs de qualité sont donnés par les relations 7.2b et 7.2c.

## 7.2.2 Approche numérique

Plusieurs tentatives de résolution analytiques ont été proposées au cours des dernières années. Cependant, ces méthodes retiennent des simplifications géométriques où la poutre de section rectangulaire est approchée par une poutre de section circulaire [211] voire une sphère [212] ou un collier de perles [213] dont les rayons fictifs sont ajustés pour trouver les forces hydrodynamiques adéquates. D'autres approches utilisent des fonctions hydrodynamiques difficilement exploitables en raison de la géométrie singulière de la vibration d'une poutre rectangulaire qui est traitée comme un cas limite d'une section elliptique dont l'un des axes est petit devant l'autre [214, 215]. D'autres études proposent l'utilisation d'un fluide parfait [216] ou une approche heuristique [217] pour calculer le déplacement de fréquence ou l'utilisation d'un champ de pression donné *a priori* [218]. On notera que parallèlement à ceci, des méthodes numériques de résolutions de l'écoulement sont apparues dès 1960 [219, 220, 221, 222]. Comme la référence [222], nous proposons ici une étude de l'écoulement par éléments finis. Après un court exposé de la méthode, nous présenterons les résultats issus d'une étude à 2 dimensions puis à trois dimensions.

### Méthode des éléments finis

La méthode aux éléments finis permet de résoudre les valeurs, dans le temps et l'espace, d'un champ scalaire ou vectoriel satisfaisant à une équation ou un système d'équations aux dérivés partielles sur un domaine  $\Omega$ , et aux conditions aux limites sur le champ (condition de Dirichlet) ou ses dérivées (condition de Neumann) sur les frontières de ce domaine  $\partial\Omega$ . Le principe, comme toute méthode numérique, est d'approcher le champ réel par un champ discret défini par morceaux sur une partition de  $\Omega$  (définie par un maillage de l'espace). L'équation aux dérivés partielles formulée sous une approche variationnelle (formulation mathématique que l'on peut déduire de raisonnements physiques comme la minimalisation de l'énergie par exemple) impose de minimiser à l'aide de fonctions test l'écart entre le champ discret et

réel.

Pour notre part, nous avons utilisé le logiciel commercial COMSOL Multiphysics<sup>1</sup> qui permet une résolution rapide du problème d'hydrodynamique proposé. Bien que simple d'utilisation (de nombreux modules clé en main sont disponibles), il ne nous a pas été possible d'utiliser le module d'hydrodynamique inclus car aucune résolution en mode linéaire, oscillant en régime permanent n'est disponible. La solution a été trouvée en utilisant le mode de résolution de problème stationnaire (sous forme coefficient) à l'aide de champs complexes. Enfin, le maillage se faisant de manière graphique, nous avons veillé à raffiner le maillage dans les régions où les champs varient rapidement en prenant garde toutefois à ne pas surestimer les domaines où des divergences peuvent apparaître.

### Equations adimensionnées

On considère la vibration d'une poutre de longueur  $l$ , de largeur  $w$  ( $w \ll l$ ) et d'épaisseur  $t$  ( $t \ll w$ ) dans un fluide dont les dimensions géométriques permettent de se ramener à l'hydrodynamique associée à la vibration d'un ruban infiniment long. La première conséquence est que le gradient de vitesse longitudinal sera considéré comme négligeable, la seconde est que la contrainte de cisaillement sur l'épaisseur sera aussi négligeable devant les autres contributions de la force hydrodynamique. La faible amplitude de vibration par rapport aux dimensions de la poutre permet de linéariser l'équation de Navier-Stokes (petit nombre de Reynolds<sup>2</sup>) et on obtient avec la condition d'incompressibilité le système d'équations aux dérivés partielles suivants :

$$\rho \partial_t \vec{v} = -\vec{\nabla} P + \eta \overline{\Delta} \vec{v} \quad (7.3a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (7.3b)$$

Si les équations sont linéaires, le mouvement oscillatoire du fluide peut être décrit par des champs de vitesse et de pression complexes (Voir annexe C). Par ailleurs, nous normaliserons les grandeurs et les opérateurs par rapport à la seule dimension restante du système  $w/2$ . Le système 7.3 se réduit à

$$j\rho\omega \frac{a^2}{4} \bar{v} = -\bar{\nabla} \bar{P} + \eta \bar{\Delta} \bar{v} \quad (7.4a)$$

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{v} = 0 \quad (7.4b)$$

où les grandeurs  $\bar{x}$  sont renormalisées par rapport à  $w/2$ . Enfin, en introduisant un champ de pression réduit  $\bar{P}' = \frac{\bar{P}}{\eta}$  et en se plaçant en coordonnées cartésiennes, on arrive au système adimensionné suivant<sup>3</sup>

$$-\Delta u + j\beta u + \partial_x P = 0 \quad (7.5a)$$

$$-\Delta v + j\beta v + \partial_y P = 0 \quad (7.5b)$$

$$\partial_x u + \partial_y v = 0 \quad (7.5c)$$

où  $\vec{u} = v_x \hat{e}_x$ ,  $\vec{v} = v_y \hat{e}_y$  et  $\beta = \frac{\rho\omega w^2}{4\eta} = \frac{w^2}{2\delta^2}$ ,  $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$  est la longueur caractéristique d'amortissement des ondes de cisaillement dans le fluide dont l'ordre de grandeur est le micromètre pour les fréquences utilisées en A.F.M. (1 kHz à 1 MHz). Le facteur  $\beta$  est le rapport quadratique entre cette longueur et la dimension de l'objet. Il correspond au nombre de Strouhal caractérisant l'effet instationnaire de l'écoulement. Avec la géométrie des leviers utilisés en A.F.M. et les milieux d'oscillations que sont l'eau et l'air, la gamme de  $\beta$  balayée peut aller de 1 à 1000. La résolution par éléments finis nous contraint à résoudre le système dans

<sup>1</sup><http://www.comsol.com/>

<sup>2</sup>L'évaluation du nombre de Reynolds donne  $\text{Re} = \left| \frac{\rho v^2 / l}{\eta v / l^2} \right| = \frac{\rho A \omega l}{\eta}$  où  $A$  est l'amplitude de vibration de l'ordre du nanomètre et  $l$  une longueur caractéristique de l'oscillation (la largeur  $w$  ici) de l'ordre de la dizaine de micromètre pour la MFA.

<sup>3</sup>Les notations liées à la normalisation ont été omises pour plus de clarté. La redimensionnalisation des résultats sera effectuée ultérieurement.



une "boîte" dont les conditions aux limites choisies pour la résolution du système 7.5 sont représentées sur la figure 7.2. Plusieurs tailles de boîtes ont été testées pour réaliser un compromis entre l'influence des conditions aux limites et la rapidité du calcul; un optimum a été trouvé pour une boîte carrée, de côté égal à trois fois la demi largeur du levier, qui représente un quart du plan d'oscillation pour des raisons de symétrie. L'intégration du champ de pression réel et imaginaire (fig 7.3), seul terme subsistant

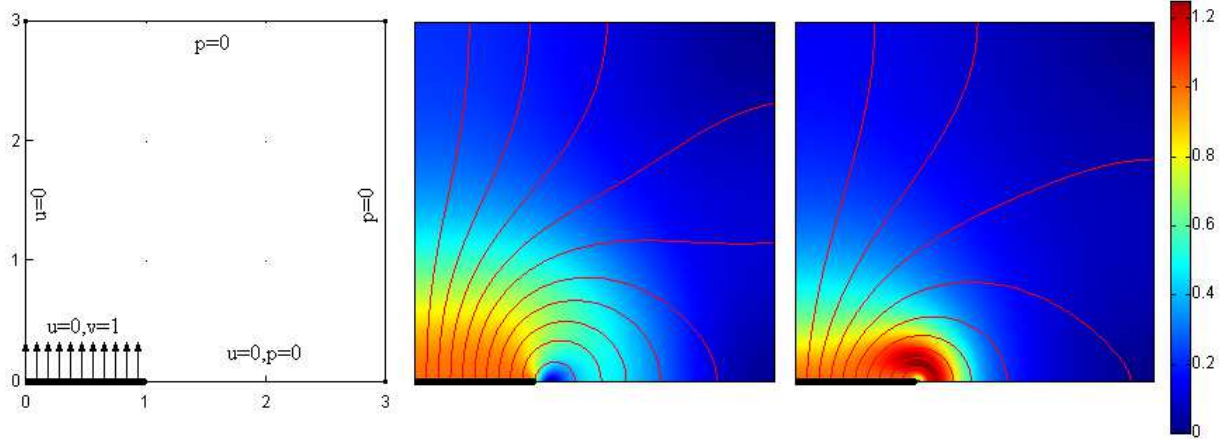


FIG. 7.2: Conditions aux limites et dimensions de la boîte (gauche). Lignes de courant et module du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire pour  $\beta = 1$  (milieu) et  $\beta = 10$  (droite) : la surface de contrôle est grossièrement donné par  $\delta a$ .

du tenseur des contraintes, donne accès au coefficient de friction supplémentaire et à la masse ajoutée par :

$$\gamma_i^* = 4\eta \int_{x=0}^1 \text{Re}(P) dx = \pi\eta\beta.\Gamma_{\square}'' \quad (7.6a)$$

$$m_{ajoutée,i}^* = \frac{4\eta}{\omega} \int_{x=0}^1 \text{Im}(P) dx = \frac{\pi}{\omega}\eta\beta.\Gamma_{\square}' \quad (7.6b)$$

Les secondes égalités font le lien avec le formalisme développé dans le cas des sections circulaires. Les fonctions hydrodynamiques calculées ( $\Gamma_{\square} = \Gamma_{\square}' + j\Gamma_{\square}''$ ) ont donné des résultats similaires à celles des références [219] et [222]. Les indices \* indiquant que le calcul est effectué par unité de longueur et devra être pondéré d'un facteur  $\frac{1}{4}$  dans le cas des modes propres d'une poutre à section rectangulaire.

Contrairement à la référence [222] qui propose une correction, à l'aide d'une fraction de polynômes, de la fonction hydrodynamique de l'oscillation d'un cylindre à section circulaire  $\Gamma_{\circ}$  pour calculer celle d'une poutre à section carré  $\Gamma_{\square}$ , nous avons préféré, pour des raisons de simplicité, approcher directement cette dernière par un développement en série en fonction du paramètre  $\beta = \frac{w^2}{2\delta^2}$  sur le domaine accessible en microscopie de force. On obtient alors (figure 7.4) :

$$\Gamma_{\square}' = c_1 + c_2 \frac{\delta}{w} \quad (7.7a)$$

$$\Gamma_{\square}'' = c_3 \frac{\delta}{w} + c_4 \frac{\delta^2}{w^2} \quad (7.7b)$$

avec  $c_1 = 1,0553$ ,  $c_2 = 3,7997$ ,  $c_3 = 3,8018$  et  $c_4 = 2,7364$ . La comparaison entre le calcul numérique complet et l'approche polynomiale est représentée sur la figure 7.4.

Lorsque  $\delta$  devient négligeable par rapport à la largeur du levier (modes d'oscillation élevés), les équations 7.6 et 7.7 indiquent que le terme dissipatif tend vers 0 et la masse ajoutée devient celle du fluide enfermé dans le volume  $w^2 l$  comme déjà suggéré dans l'approche empirique de Weigert *et al.* [217]

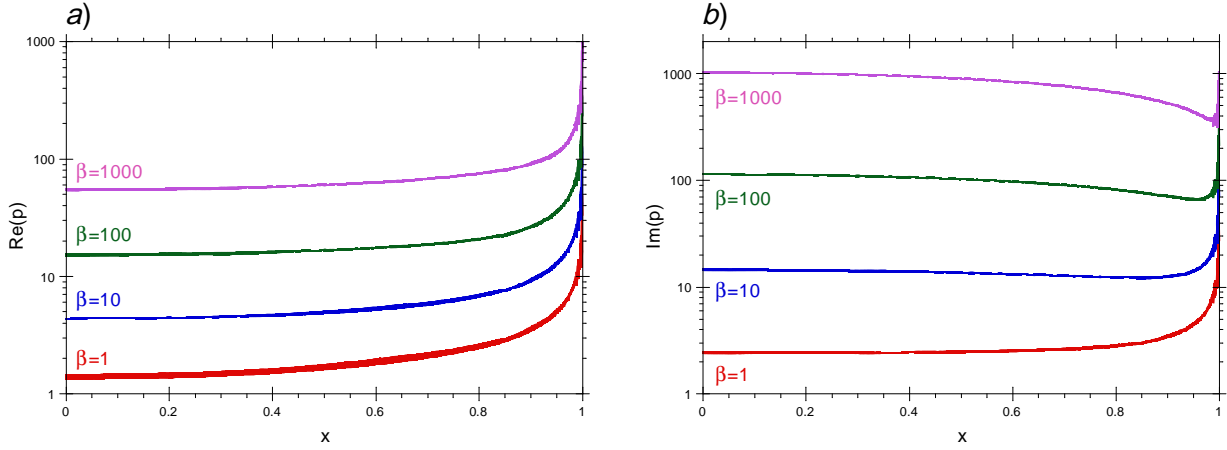


FIG. 7.3: Pressions réelles (a) et imaginaires (b) sur le levier en fonction de  $\beta$ . On observe une singularité du champ de pression en  $x = 1$  due à la discontinuité du champ de vitesse.

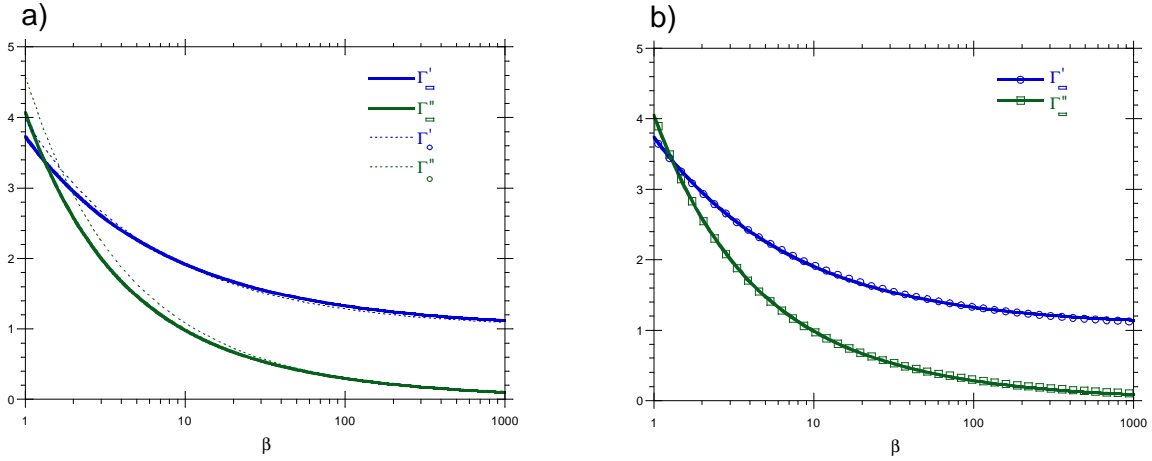


FIG. 7.4: À gauche, partie réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique pour une section circulaire  $\Gamma_{\circ} = \Gamma'_{\circ} + j\Gamma''_{\circ}$  (pointillés) et rectangulaire  $\Gamma_{\square} = \Gamma'_{\square} + j\Gamma''_{\square}$  (Traits pleins). À droite, partie réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique pour une section rectangulaire et les approches en série entière (eq 7.7).

et confirmée par le calcul de Elmer *et al.* [216]. La dissipation est quant à elle pilotée par le volume où se produit la diffusion de quantité de mouvement soit  $w\delta l$ . Pour des leviers oscillants dans l'eau ( $f \sim 10$  kHz) et dans l'air ( $f \sim 100$  kHz), l'épaisseur de peau dans la plupart des cas petite par rapport à la largeur du levier; on doit donc observer une dépendance en  $f^{1/2}$  pour les dissipations, ce qui équivaut à une relation linéaire en fonction du mode  $i$ . Concernant la dépendance de la masse ajoutée avec le mode, on obtient 2 régimes asymptotiques où la masse ajoutée est indépendante du mode ( $\delta \ll w$ ) ou inversement proportionnelle au numéro du mode ( $\delta \sim w/2$ ), ce qui peut être atteint pour les modes les plus bas dans l'eau.

Comme on peut le voir sur la figure 7.5, il y a un accord satisfaisant entre les mesures et le modèle d'un écoulement à 2 dimensions donné par les équations 7.6 pour les modes inférieurs, jusqu'au mode 4 pour l'air et au mode 2 pour l'eau. Ce désaccord ne peut être expliqué avec un modèle à 2 dimensions.

La figure 7.6 quant à elle compare les modèles numériques, et analytiques qui supposent un fluide parfait donc pas de dissipation. Un bon ordre de grandeur est obtenu pour le modèle du fluide parfait de Weigert *et al.* et d'Elmer *et al.* [216].

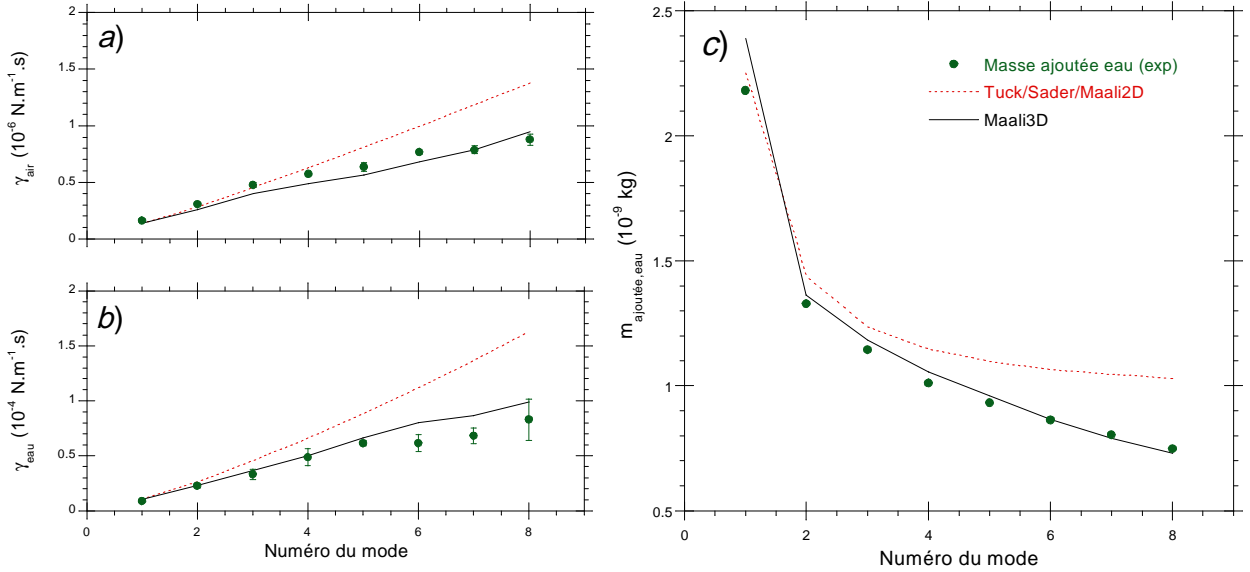


FIG. 7.5: Mesures issues des équations 7.2 (Cercles pleins). Les différents modèles issus des références [219, 222, 223] sont reportés pour la dissipation dans l'air (a) et dans l'eau (b) et pour la masse ajoutée dans l'eau (c). Les modèles utilisant un écoulement à deux dimensions surestiment la dissipation et la masse ajoutée à partir du mode 5 pour l'air et 3 pour l'eau. Cet excédant de dissipation et de masse ajoutée est éliminé en prenant en compte les gradients longitudinaux lors d'un écoulement à trois dimensions.

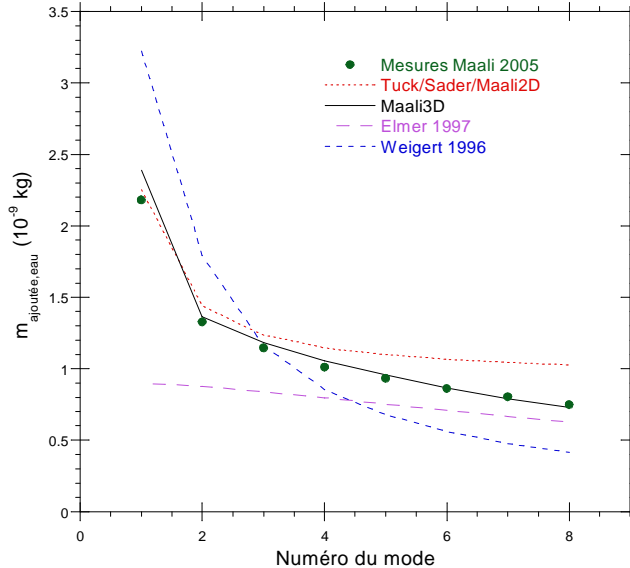


FIG. 7.6: Comparaison des résultats expérimentaux issus de [223] avec les calculs numériques de masse ajoutée issus des références [219, 222, 223] et les calculs analytiques issus des références [217, 216]. Les calculs analytiques donnent les bons ordres de grandeur sans pour autant être quantitatif excepté pour les modes supérieurs.

### 7.2.3 Etude numérique en 3 dimensions

Comme nous l'avons vu précédemment, les simulations numériques ne permettent pas de calculer la masse ajoutée et la dissipation hydrodynamique pour les modes supérieurs. Plusieurs pistes ont été explorées pour expliquer cet écart comme celle du glissement du fluide sur le levier à l'échelle du micron par exemple. Cependant, c'est l'hypothèse de la nullité du gradient longitudinal qui explique le surcroît de dissipation calculé. Bien que la taille de la poutre ne varie pas, ce qui pourrait conforter l'utilisation d'un gradient nul pour tous les modes, la courbure due la longueur d'onde spatiale de chaque mode augmente (voir figure 2.1), ce qui permet de relâcher les contraintes de pression qui s'exercent sur la poutre. Ainsi, en étendant le système 7.5 à trois dimensions et en ne calculant les contributions que sur un quart de longueur d'onde, on corrige le calcul des gradients longitudinaux non pris en compte dans une approche à 2 dimensions. Le principe étant exactement le même qu'à 2 dimensions, il ne sera pas explicité dans ce chapitre mais les résultats sont reportés sur la figure 7.5.

## 7.3 Hydrodynamique proche d'une surface

Dans la section précédente, nous avons considéré la vibration d'un levier dans un milieu infini, ce qui constituait un cas idéal pour commencer cette étude, cependant, lors de l'utilisation d'un microscope à force atomique, le levier oscille au voisinage d'une surface où se trouve l'échantillon. Ainsi, il nous faut calculer la force hydrodynamique s'exerçant sur le levier proche d'une surface et c'est l'objet de la prochaine section. Les travaux tenant compte de cet effet de paroi sont de deux sortes, les premiers tiennent compte de l'oscillation et utilisent des géométrie simplifiées [211] (cylindre oscillant dans un autre cylindre) ou des modèles de fluide parfait [224], les seconds supposent un déplacement très inférieur à la distance séparant les surfaces et traitent le cas d'un régime quasistationnaire [225, 226] où la force est calculée pour un plan en régime de lubrification.

### 7.3.1 Résultats expérimentaux

#### Méthode expérimentale

Comme précédemment, nous avons enregistré les spectres de bruit thermique d'un levier dont la distance avec la surface  $d$  varie, dans l'air et dans l'eau. Nous nous sommes attardé ici sur le mode fondamental qui est utilisé en microscopie de force la plupart du temps (on pourra toutefois noter que quelques auteurs commencent à travailler sur les harmoniques [227]). Toutes les expériences ont été effectuées avec un AFM commercial (Nanoscope III - Multimode, Veeco instruments) sans excitation appliquée à la cellule liquide. Les différents leviers utilisés sont approchés de la surface en utilisant le mode contact permettant au mieux de s'approcher de la surface. Le signal des photodiodes est enregistré par une détection synchrone (Signal Recovery Modèle 7280) en mode bruit pour les expériences à l'air ou par un analyseur de spectre, qui permet un enregistrement plus rapide des spectres, pour les expériences dans l'eau.

Pour enregistrer les spectres, les expériences se déroulent de la façon suivante : Une surface de mica fraîchement clivée est collée sur une pastille en acier est placée dans la tête AFM. Le levier est placé, quel que soit le milieu dans lequel l'expérience est effectuée, dans une cellule liquide dont les contacts de l'actionneur ont été isolés. En second lieu, la position de la surface est trouvée en mode contact puis, pour des raisons instrumentales, l'échantillon est retiré de  $5,2 \mu\text{m}$  avec une résolution de  $100 \text{ nm}$  ; ensuite, suivant la distance à laquelle on veut enregistrer le spectre de résonance, on utilise un moteur pas à pas pour des distances de plusieurs microns ou une céramique piézoélectrique dans la direction verticale pour des distances de quelques nanomètres. La non linéarité de la céramique piézoélectrique est corrigée par le logiciel de contrôle et cette correction a pu être vérifiée interférométriquement (Voir annexe A). La distance entre le levier et la surface est enfin corrigée en post traitement pour tenir compte d'une part de la hauteur de la pointe ( $\approx 3 \mu\text{m}$  pour les leviers choisis) mais aussi de l'inclinaison du levier ( $\approx 12^\circ$  dans

notre dispositif expérimental). Les spectres obtenus sont alors approchés par des fonctions lorentziennes correspondantes aux oscillateurs harmoniques équivalents. Cette méthode, identique à celle du paragraphe précédent, nous permet de mesurer la masse ajoutée et le coefficient de friction équivalent en fonction de la distance  $d$ .

### Résultats expérimentaux

On observe sur la figure 7.7, en se focalisant uniquement sur le déplacement de fréquence à l'approche de la surface, que la masse ajoutée dans l'air dépend peu de la distance de travail contrairement à celle dans l'eau. En revanche, on observe une nette dégradation du facteur de qualité avec l'approche d'une surface, dans l'air comme dans l'eau, qui est due à une force hydrodynamique supplémentaire dite de pincement.

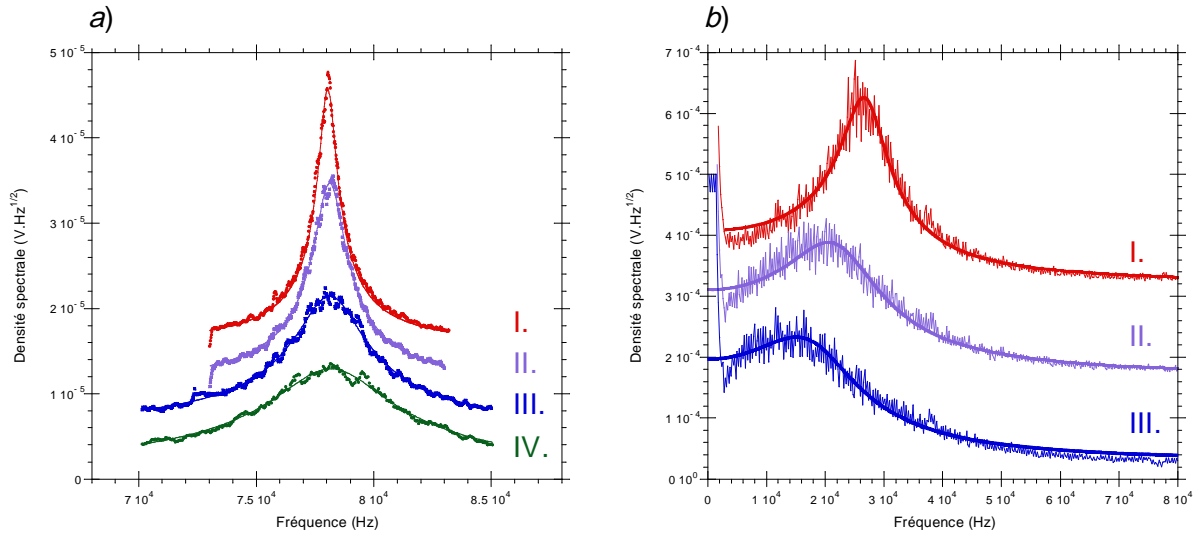


FIG. 7.7: Courbes de résonance à l'air (gauche) et dans l'eau (droite) obtenue par enregistrement du bruit thermique à différentes distances de la surface et les ajustements lorentziens correspondants. Les fréquences de résonance, les facteurs de qualité et les distances sont respectivement à l'air :  $f_0=78,04$  kHz,  $Q=93,9$  pour  $d=5,2 \cdot 10^{-6}$  m (I),  $f_0=78,131$  kHz,  $Q=58,9$  pour  $d=3,8 \cdot 10^{-6}$  m (II),  $f_0=78,154$  kHz,  $Q=15,4$  pour  $d=2,5 \cdot 10^{-6}$  m (III),  $f_0=78,257$  kHz,  $Q=15,4$  pour  $d=2,1 \cdot 10^{-6}$  m (IV) et dans l'eau  $f_0=27,134$  kHz,  $Q=3,45$  pour  $d=43,6 \cdot 10^{-6}$  m (I),  $f_0=23,506$  kHz,  $Q=1,4$  pour  $d=3,2 \cdot 10^{-6}$  m (II),  $f_0=19,967$  kHz,  $Q=1,09$  pour  $d=2,025 \cdot 10^{-6}$  m (III). Les spectres ont été décalés pour une meilleure lisibilité.

### 7.3.2 Approche théorique

Pour quantifier cet effet, nous avons conservé le schéma théorique de la section précédente. En effet, la variation du nombre de Reynolds et de Strouhal s'écrit en fonction de la distance  $d$  [228]

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot (v \cdot \nabla) v}{\eta \Delta v} \simeq \frac{\rho \cdot (A\omega)^2}{h} \left( \frac{\eta A\omega}{h^2} \right)^{-1} = \frac{2Ad}{\delta^2} \quad (7.8)$$

$$\beta = \frac{\rho \cdot \partial_t v}{\eta \Delta v} \simeq \rho \cdot A\omega^2 \left( \frac{\eta A\omega}{h^2} \right)^{-1} = \frac{2d^2}{\delta^2} \quad (7.9)$$

où  $A$  est l'amplitude de l'oscillation de l'ordre de l'angström pour le bruit thermique,  $d$  la distance entre le levier et la surface (restant de l'ordre du micromètre à cause de la hauteur de la pointe) et  $\delta$  la profondeur de pénétration de l'ordre du micron dans l'air et l'eau. Comme précédemment, le nombre de Reynolds reste petit alors que le nombre de Strouhal reste dans la gamme indiquée plus haut. Contrairement à la situation précédente où la symétrie du problème permettait de réduire la solution au quart du plan d'oscillation, l'approche de la surface par le levier réduit la symétrie au demi plan d'oscillation. La figure

7.8 montre les résultats obtenus à 2 dimensions et à 3 dimensions pour le coefficient de friction. La seule condition au limite qui change par rapport à la figure 7.2 est la condition de non glissement sur la surface où  $u = v = 0$ . Le coefficient de friction équivalent s'écrit à 2 et à 3 dimensions

$$\gamma^{2D} = \frac{1}{2} l \eta \int_{y=0}^1 \operatorname{Re} [p_1(y) - p_2(y)] dy \quad (7.10)$$

$$\gamma^{3D} = 2\eta \int_{x=0}^{l/w} \int_{y=0}^1 \operatorname{Re} [p_1(y) - p_2(y)] v(x) dx dy \quad (7.11)$$

où  $p_1(y)$  et  $p_2(y)$  sont les champs de pression sur le dessus et le dessous du levier et  $v(x)$  est le champ

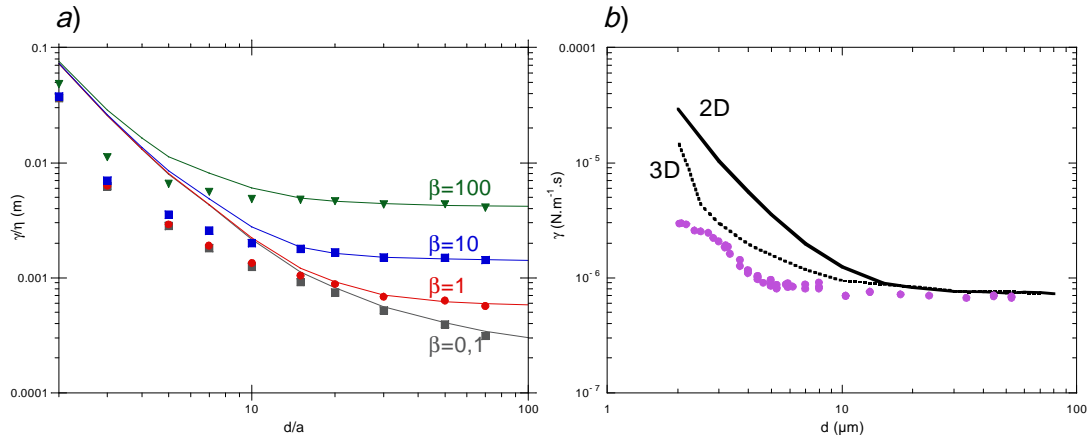


FIG. 7.8: **a)** Coefficient de friction normalisé du levier en fonction de la distance normalisée pour le schéma numérique 2D (traits continus) et 3D (symboles). Les paramètres géométriques sont  $L/a = 5$  et  $t/a = 0,04$  avec un angle d'inclinaison de  $0,26$  rad. **b)** Comparaison entre les simulations numériques 2D et 3D et les mesures du coefficient de friction de l'oscillateur équivalent en fonction de la distance : Le modèle à 2 dimensions surévalue le coefficient de friction en fonction de la distance.

de vitesse sur le levier associé au premier mode [229]. Nous avons négligé la contrainte de cisaillement sur l'épaisseur. Deux comportements asymptotiques peuvent être extrait de la figure 7.8 : Lorsque la longueur  $\delta$  liée à l'écoulement est de l'ordre de  $d$ , la force hydrodynamique associée au pincement peut se calculer en régime de lubrification qui donne une dépendance en  $d^{-3}$  de la force ; Lorsque  $\delta \ll d$ , les gradients longitudinaux ne jouent aucun rôle dans le calcul de la force hydrodynamique pour le premier mode et les calculs à 2 et à 3 dimensions se rejoignent pour donner la valeur d'une dissipation de volume (Voir section précédente). On notera toutefois que le schéma à trois dimensions permet une dissipation plus faible proche de la surface, ici encore, grâce aux gradients longitudinaux permettant au fluide de s'échapper de la zone de pincement. La comparaison entre les données expérimentales dans l'eau par exemple montrent un meilleur accord pour le schéma 3 dimensions mais les sources d'erreur résiduelles peuvent venir de plusieurs facteurs :

- Dans la simulation numérique, la pointe n'est pas prise en compte, ce qui pourrait faire penser à une contribution dissipative supplémentaire [230, 231]. En calculant l'ordre de grandeur d'une telle dissipation  $\gamma_{pointe} = \frac{6\pi\eta R^2}{d} \sim 10^{-10}$  N.m<sup>-1</sup>.s pour une distance et un rayon de pointe de 10 nm dans l'eau, bien en deçà de ce que nous mesurons pour le levier. En revanche, la géométrie pyramidale de la pointe permet d'augmenter les gradients transverses permettant au fluide de s'échapper de la cavité formée par le levier et la surface et par là même de diminuer le coefficient de friction équivalent.
- Bien que des efforts aient été faits sur la calibration des distances (voir annexe A), la divergence de la force hydrodynamique de pincement fait que le positionnement du levier par rapport à la surface

reste délicat.

Les valeurs des coefficients de friction proche de la surface nous permettent d'obtenir une estimation de la dissipation hydrodynamique de pincement. À l'air, proche de la surface, pour une amplitude de l'ordre de 10 nm, une fréquence de 78 kHz et un amortissement de  $\gamma = 5.10^{-8}$  N.m<sup>-1</sup>.s, on obtient une force de  $f = \gamma A \omega \sim 250$  pN alors que dans l'eau, la fréquence de résonance tombe à 22 kHz et le coefficient d'amortissement atteint  $\gamma = 3.10^{-6}$  N.m<sup>-1</sup>.s, ce qui donne pour la force  $f \sim 4$  nN. La valeur trouvée dans l'eau est trois ordres de grandeurs en dessous de celle que l'on attend pour une réponse élastique d'un échantillon biologique (de l'ordre du pN). En conséquence, il nous faut réduire les forces hydrodynamiques agissant sur le levier et c'est l'objet du prochain paragraphe.

### 7.3.3 Réduction des forces hydrodynamiques

Afin de réduire les forces hydrodynamiques calculées précédemment s'exerçant sur le levier, une stratégie consiste à miniaturiser le résonateur [232, 233] dont le mouvement doit être détecté avec un dispositif optique adéquat [234, 235]. Une autre est de conserver le dispositif commercial en réduisant la trainée des leviers en réduisant la largeur, seule dimension facilement usinable [236].

Une série de leviers commerciaux en Nitrure de Silicium recouvert d'or (Olympus OMCL-RC800PSA) de dimensions  $l = 100$   $\mu\text{m}$ ,  $w = 20$   $\mu\text{m}$ ,  $t = 0,8$   $\mu\text{m}$ , ont été usinés par un faisceau d'ions focalisés ( $Ga^+$  à 30 keV). Plusieurs géométries ont été retenues pour obtenir une réflexion optique suffisante nécessaire pour une bonne détection [237] : La première est une simple réduction de la largeur de façon uniforme ( $w = 4$   $\mu\text{m}$ ), la seconde est une réduction plus prononcée de la largeur ( $w = 2$   $\mu\text{m}$ ) en laissant une palette pour la réflexion optique.

Levier	Forme	Largeur	$f_{0,\infty}^{air}$	$Q_{\infty}^{air}$	$f_{0,\infty}^{eau}$	$Q_{\infty}^{eau}$
1	rectangulaire	20 $\mu\text{m}$	78 kHz	96	27,3 kHz	3,4
2	rectangulaire	4 $\mu\text{m}$	78 kHz	58	37,3 kHz	2
3	palette	2 $\mu\text{m}$	60,5 kHz	40	26 kHz	1,6

TAB. 7.1: Caractéristiques expérimentales des leviers utilisés pour la réduction des forces hydrodynamiques. Les indices  $\infty$  indiquent les fréquences de résonance et les facteurs de qualité loin de la surface.

Les caractéristiques de ces leviers sont résumées dans le tableau 7.1. Avec la même stratégie expérimentale, nous avons extrait les valeurs absolues des coefficients de frictions de l'oscillateur équivalent. La figure 7.9 montre que les forces hydrodynamiques dissipatives sont bien réduites par usinage d'un facteur 3 dans l'air et 4 dans l'eau pour le levier n°2 loin de la surface, et d'un facteur 4,5 dans l'air et 5,5 dans l'eau pour le levier n°3 loin de la surface. En revanche, proche de la surface, les leviers 2 et 3 obtiennent le même gain sur les forces d'un facteur 10 dans l'air et l'eau. Or pour une réduction de la largeur du levier, on s'attend à une diminution notable de celle-ci : cette force hydrodynamique résiduelle est en fait due, pour le levier de 2  $\mu\text{m}$ , à la force hydrodynamique de pincement de la palette.

Bien que nous ayons réussi à réduire les forces hydrodynamiques agissant sur le levier, les facteurs de qualité se sont considérablement dégradés ( $Q \sim 1$  à 3 proche de la surface dans l'eau). En effet, lors de l'usinage des leviers, nous réduisons le coefficient de trainé mais aussi l'inertie du système pour deux raisons : la première est la diminution triviale de la masse intrinsèque, la seconde est la diminution également de la masse ajoutée emportée par le système. De tels facteurs de qualité ne permettent que difficilement de travailler en mode dynamique, c'est pourquoi cette étude s'est arrêtée à ce stade.

### 7.3.4 Description analytique du mouvement d'un levier AFM excité acoustiquement en milieu liquide

Bien que la réduction des forces hydrodynamiques sans dégradation trop importante du facteur de qualité soit difficile à mettre en oeuvre, il n'en reste pas moins que les travaux ne portent pas tous sur des

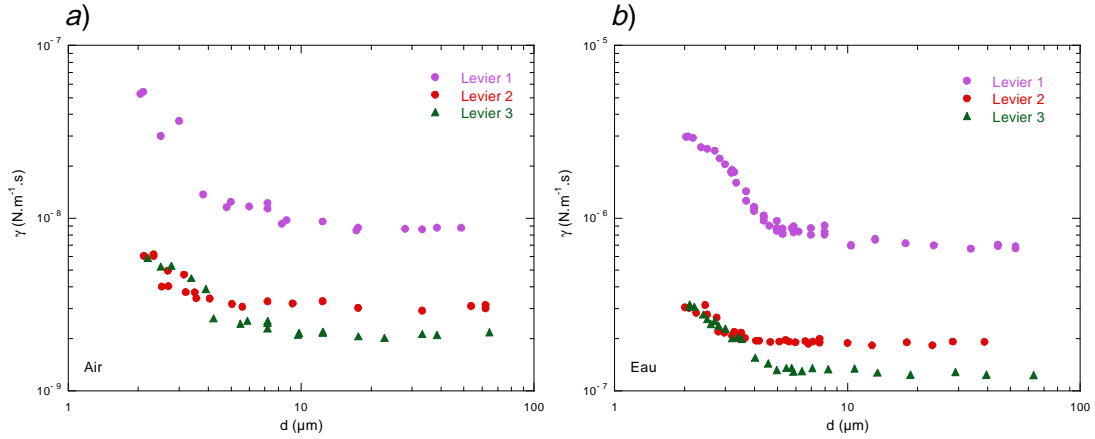


FIG. 7.9: Coefficient de friction des leviers en fonction de la distance à la surface (corrigée de l'angle d'inclinaison) dans l'air a) et dans l'eau b).

échantillons aussi mous que les protéines. Ainsi, lors de l'étude des liquides confinés par exemple, il est nécessaire de distinguer quelles sont les influences de l'interaction sur le comportement de l'oscillateur. Pour répondre à ce dernier point, l'étude du chapitre 3 dans l'air ou le vide n'est plus valable. Elle suppose en effet que l'excitation piézoélectrique fournit un déplacement faible devant l'amplitude du levier, permettant de confondre aisément le référentiel lié au piézoélectrique et le référentiel lié au laboratoire; or, en milieu liquide, les faibles facteurs de qualité font que les deux déplacements sont comparables. En gardant un modèle d'oscillateur équivalent pour la poutre, nous proposons ici une méthode exacte de l'extraction des paramètres de l'interaction [238].

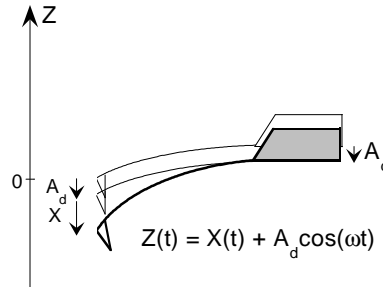


FIG. 7.10: Notations utilisées pour décrire le mouvement du levier. Celui-ci est réduit à l'oscillateur équivalent à un degré de liberté.

Soit  $A_d \cos(\omega t)$  le déplacement de la base et  $z(t)$  le déplacement du levier par rapport à sa position d'équilibre, le déplacement total dans le référentiel du laboratoire (Figure 7.10) sera par composition des mouvements  $Z(t) = z(t) + A_d \cos(\omega t)$  [239, 240]. La particularité de la poutre est que la force de rappel ne sera sensible qu'à  $z(t)$  et que la détection ne porte aussi que sur  $X(t)$ ; en exprimant la principe fondamental de la dynamique dans le référentiel du laboratoire, on obtient

$$m^* \ddot{z} + (\gamma_0 + \gamma_{int}) \dot{z} + (k_l + k_{int}) z = A_d (m^* \omega^2 - k_{int}) \cos(\omega t) + A_d \omega (\gamma_0 + \gamma_{int}) \sin(\omega t) \quad (7.12)$$

où  $m^*$  est la masse de l'oscillateur équivalent,  $\gamma_0$  la dissipation intrinsèque du levier et  $k_l$  la raideur du levier;  $k_{int}$  et  $\gamma_{int}$  sont les paramètres d'une éventuelle interaction. Le terme en sinus introduit un déphasage supplémentaire dû à la composition des mouvements. Dans l'air ou dans le vide ( $m^* \omega^2 / \gamma_0 \sim Q \gg 1$ ), un tel déphasage est négligeable. Dans l'eau en revanche, le déphasage  $\phi$  peut aussi être induit par la composition des mouvements  $\tan \phi = \frac{1}{Q_0}$ . Si l'on écrit  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ , où  $A$  et  $\phi$  sont



l'amplitude et la phase mesurée expérimentalement, l'équation 7.12 permet d'extraire les observables :

$$A = A_d \sqrt{\frac{(\omega^2 - \frac{k_{int}}{m^*})^2 + (\frac{\gamma_{tot}\omega\omega_0}{\gamma_0 Q_0})^2}{(\frac{k_{int}}{m^*} + \omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\gamma_{tot}\omega\omega_0}{\gamma_0 Q_0})^2}} \quad (7.13a)$$

$$\varphi = -\arccos\left(\frac{m^*\omega^2 - k_{int}}{\sqrt{(m^*\omega^2 - k_{int})^2 + (\gamma_{tot}\omega)^2}}\right) + \arccos\left(\frac{-m^*\omega^2 + k_l + k_{int}}{\sqrt{(m^*\omega^2 - k_{int} - k_l)^2 + (\gamma_{tot}\omega)^2}}\right) \quad (7.13b)$$

S'il n'y a pas d'interaction, le système précédent s'écrit :

$$A = A_d \omega \sqrt{\frac{\omega^2 + \frac{\omega_0^2}{Q_0^2}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2\omega_0^2}{Q_0^2}}} \quad (7.14a)$$

$$\varphi = -\arccos\left(\frac{\omega^2}{\sqrt{\omega^4 + \frac{\omega^2\omega_0^2}{Q_0^2}}}\right) + \arccos\left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2\omega_0^2}{Q_0^2}}}\right) \quad (7.14b)$$

À la fréquence de résonance,  $\omega = \omega_0$ , l'amplitude devient  $A_0 = A_d\sqrt{1+Q^2}$  et le déphasage mesuré  $\varphi = -\pi/2 - \arccos(Q_0^2/\sqrt{1+Q_0^2})$ . Si le facteur de qualité est important, on retrouve le comportement asymptotique d'un cas à l'air ou dans le vide où  $A = QA_d$  et  $\varphi = -\pi/2$ . En revanche pour des facteurs de qualité proche de l'unité comme c'est le cas dans l'eau ( $Q \sim 3$ ), le déphasage supplémentaire introduit est de l'ordre de la vingtaine de degrés. Enfin, les équations 7.13a et 7.13b permettent d'obtenir les expressions exactes des paramètres de l'interaction en fonction du déphasage et de l'amplitude mesurée

$$\frac{\gamma_{tot}}{\gamma_0} = -\frac{1}{ua} \sin \varphi \left( \frac{a^2 \sqrt{1+Q_0^2} Q_0}{1 + a^2(1+Q_0^2) + 2a\sqrt{1+Q_0^2} \cos \varphi} \right) \quad (7.15)$$

$$\frac{k_{int}}{k_l} = u^2 - 1 + \frac{1}{a} \left( \frac{a^2 \sqrt{1+Q_0^2} \cos \varphi + a}{1 + a^2(1+Q_0^2) + 2a\sqrt{1+Q_0^2} \cos \varphi} \right) \quad (7.16)$$

où  $a = A/A_0$  et  $u = \omega/\omega_0$  sont les paramètres normalisés à la résonance. Pour des facteurs de qualité grand devant 1, on retrouve les équations 3.14a et 3.14b du chapitre 3, écrites en approche linéaire :

$$\frac{\gamma_{tot}}{\gamma_0} = -\frac{1}{ua} \sin \varphi \quad (7.17a)$$

$$\frac{k_{int}}{k_l} = u^2 - 1 + \frac{1}{a} \frac{\cos \varphi}{Q_0} \quad (7.17b)$$

Il faut donc prendre toutes les précautions nécessaires avant une extraction hâtive des paramètres de l'interaction comme en témoigne cet échange de publications sur les erreurs de mesure de phase absolue [241, 242] pouvant entraîner une mauvaise interprétation des paramètres de l'interaction.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les forces hydrodynamiques agissant sur l'oscillation d'un levier loin et proche de la surface portant l'échantillon à étudier. Nous avons aussi vu comment il était possible de réduire ces forces et quelles étaient les conséquences des faibles facteurs de qualité mécanique sur

l'extraction des différents paramètres de l'interaction avec le substrat. L'originalité de cette étude réside dans le fait qu'elle fait le lien entre les forces hydrodynamiques de volume (loin de la surface) et les forces de surface (pincement) et qu'elle évite d'introduire une fonction de lien (de type tangente hyperbolique) entre ces deux phénomènes calculés indépendamment [243]. En conclusion, nous pouvons dire que l'étude en milieu liquide, avec un microscope à force atomique en mode dynamique, d'objet unique telle que des protéines non cristallisées reste hors de portée des capacités d'un microscope à force atomique commercial et conforte les objectifs de certains groupes de réaliser des senseurs ayant une dissipation hydrodynamique beaucoup plus faible tout en conservant un facteur de qualité acceptable.



**Quatrième partie**

**Interface air-liquide : Dynamique  
d'un nanoménisque**

## Chapitre 8

# Mouillage d'une nanopointe oscillante

Lors de l'étude des phospholipides, nous avons souligné l'importance du substrat qui supporte les monocouches ; avec l'idée de supprimer son influence, nous nous sommes tournés vers la possibilité d'utiliser la microscopie de champ proche directement à l'interface air-eau. De plus, cette stratégie est motivée par la réduction drastique des forces hydrodynamiques car seule la pointe plonge dans le liquide. D'un point de vue expérimental, la stabilisation de l'interface n'est pas chose aisée, c'est pour cela que nous avons choisi d'étudier en premier lieu, une interface air-glycérol. Cette approche peut paraître bien éloignée des contraintes biologiques initialement choisies mais rappelons que le cytosol dans lequel baigne les organites cytoplasmiques possède une viscosité 10 fois supérieure à celle de l'eau, l'étude à l'interface de liquide visqueux n'est donc pas si éloigné des contraintes biologiques qu'on le pense. Cette partie débutera donc avec des rappels théoriques sur le mouillage, statique et dynamique, des fibres. Puis, dans un second temps, nous nous attarderons sur les résultats obtenus à l'interface air-eau et air-glycérol. Enfin, nous exposerons les possibilités quantitatives de la microscopie de force dynamique ainsi que les limites de l'utilisation de celle ci, avec l'exemple de manipulations sur d'autres liquides.

### Sommaire

---

<b>8.1 Mouillage d'une goutte</b> . . . . .	<b>112</b>
8.1.1 Tension de surface - Théorème de Laplace . . . . .	113
8.1.2 Contact à trois phase : mouillage statique . . . . .	113
<b>8.2 Mouillage d'une fibre par un réservoir infini</b> . . . . .	<b>114</b>
8.2.1 Mouillage partiel statique - forme du ménisque . . . . .	114
8.2.2 Mouillage total . . . . .	116
8.2.3 Dynamique du mouillage partiel . . . . .	117
8.2.4 Caractéristiques des fluides utilisés . . . . .	119

---

## 8.1 Mouillage d'une goutte

Les propriétés de mouillage des fibres sont d'une importance capitale pour la fabrication des fibres optiques, l'industrie du textile et, dans un contexte plus spécifique, celui du champ proche ; De nombreux travaux utilisent en effet le champ proche et la nanofabrication pour déposer [244, 245] et contrôler [246, 247] des volumes de liquides à l'échelle du nanomètre. C'est pourquoi il est important de connaître de façon claire à cette échelle, les mécanismes qui gouvernent ces propriétés tant au niveau statique que dynamique. Contrairement aux manipulations macroscopiques ou de dépôts nanométriques, nous verrons dans nos manipulations qu'il est impossible de "voir" le comportement du fluide à l'échelle

l'aiguille nanométrique. Nous rappellerons donc, dans cette section, les développements théoriques et expérimentaux qui nous serviront de point de départ à l'interprétation des résultats obtenus.

Dans cette section, nous rappelons les propriétés de mouillage statique et dynamique associée à un réservoir de fluide fini (gouttes) puis nous poursuivrons avec le mouillage d'une fibre par un réservoir infini.

### 8.1.1 Tension de surface - Théorème de Laplace

Les gerridés "marchant" à la surface de l'eau et l'effet lotus sont des manifestations spectaculaires de l'existence de la tension de surface. Cette force par unité de longueur  $\gamma$  est exprimée en  $\text{N.m}^{-1}$  ou de manière équivalente en  $\text{J.m}^{-2}$  si on l'écrit en énergie par unité de surface. L'idée simple qui explique cette force est qu'une molécule dans le liquide loin de l'interface subit de la part des molécules voisines un champ de forces attractif dont la symétrie aura une résultante nulle. Proche de l'interface, cette symétrie est brisée conduisant les molécules proches de la surface à un état énergétique défavorable. Il faudra donc fournir au liquide un travail  $\delta W = \gamma \delta A$  pour augmenter sa surface de  $\delta A$  et le liquide va naturellement présenter une surface minimisant cette énergie interfaciale [248].

La tension de surface est aussi à l'origine du saut de pression qui existe pour une interface dont le rayon de courbure est non nul (goutte, bulle...). Ce saut de pression hydrostatique, qui peut se démontrer à l'aide des travaux virtuels en égalant le travail des forces capillaires à celui des forces de pression [249], est donné par le théorème de Laplace

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8.1)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux<sup>1</sup>. Ces grandeurs sont algébriques et leurs signes dépendent de la position du centre du cercle par rapport à l'objet; La figure 8.1 montre deux cas de géométrie usuelle : une goutte posée sur un solide plan dont les rayons de courbure sont égaux et du même signe et le mouillage d'une fibre où les rayons de courbure sont de signes opposés.

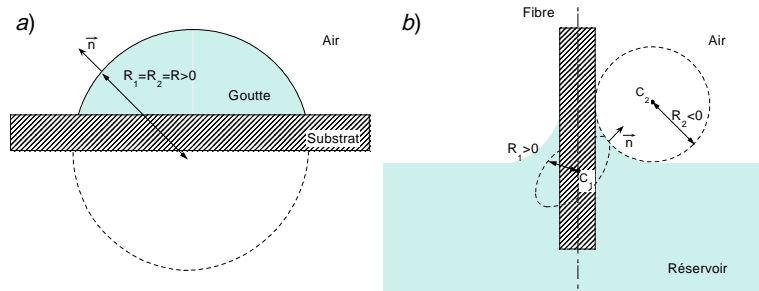


FIG. 8.1: Rayons de courbure principaux de l'interface air-liquide pour une goutte posée sur un substrat solide et l'ascension capillaire du liquide sur une fibre circulaire.

### 8.1.2 Contact à trois phase : mouillage statique

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou liquide. L'exemple le plus simple est celui d'une goutte de liquide posée sur une surface solide plate et lisse. L'équilibre mécanique à l'interface est donné par l'équation de Young-Dupré :

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (8.2)$$

<sup>1</sup>La normale à la surface définit deux plans orthogonaux dont les intersections avec la surface sont approchées par 2 cercles osculateurs dont les rayons sont  $R_1$  et  $R_2$ .

où  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma$  sont les tensions de surface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz et  $\theta$  est l'angle de contact statique. Il peut varier de  $0^\circ$  pour un mouillage total (la goutte s'étale complètement) à  $180^\circ$  pour un liquide non mouillant ; le cas intermédiaire de la figure 8.2 est appelé mouillage partiel où l'angle  $\theta$  est l'angle de contact statique. On définit ainsi un paramètre d'étalement  $S$  qui est la différence d'énergie par unité de surface entre le substrat sec et le substrat complètement mouillé

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (8.3)$$

$$= \gamma (\cos \theta - 1) \quad (8.4)$$

Pour un mouillage total,  $S = 0$  et pour un mouillage partiel  $S < 0$ . La valeur de ce paramètre est liée à la structure microscopique du substrat et du liquide. Une approche simplifiée relie  $S$  aux forces de Van der Waals [250].

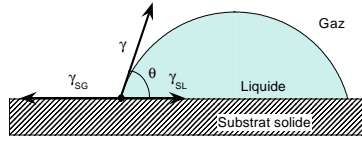


FIG. 8.2: Équilibre mécanique lors d'un dépôt d'une goutte sur un substrat solide. La projection sur l'horizontale des forces donne l'équation de Young-Dupré (eq. 8.2).

## 8.2 Mouillage d'une fibre par un réservoir infini

Le cas qui nous intéresse ici est celui du mouillage d'une fibre au rayon nanométrique partiellement immergée dans un réservoir infini. Nous commencerons par rappeler les résultats théoriques établis par Huh *et al.* [251] et James [252] dans le cas d'un mouillage partiel. Puis, nous donnerons les critères pilotant le gradient de force et la dissipation qui seront les quantités mesurables avec l'oscillateur utilisé ici.

### 8.2.1 Mouillage partiel statique - forme du ménisque

La forme du ménisque en tout point de l'interface se calcule en égalant la pression hydrostatique à la pression de Laplace (eq. 8.1), il vient

$$P_0 + \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = P_0 - \rho g z \quad (8.5)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $g$  l'accélération de pesanteur,  $P_0$  la pression atmosphérique et  $z(r)$  l'altitude à la distance  $r$  de l'axe de la fibre au dessus du réservoir. On exprime alors en coordonnées cylindriques les deux rayons de courbure de l'interface<sup>2</sup>

$$\frac{1}{R_1} = \frac{-z''}{(1+z'^2)^{3/2}} \quad (8.6)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{-z'}{r(1+z'^2)^{1/2}} \quad (8.7)$$

pour arriver à l'équation différentielle donnant la forme de l'interface [251, 254] :

$$z'' = (1+z'^2) \left( \frac{\rho g}{\gamma} z (1+z'^2)^{1/2} - \frac{1}{r} z' \right) \quad (8.8)$$

<sup>2</sup>Le premier de ces rayons de courbure s'obtient à l'aide de l'étude classique des fonctions à variable réelle (voir [253] par exemple). Le second s'exprime à l'aide des relations trigonométriques liant l'angle à la dérivée de la fonction.

où  $z'$  et  $z''$  sont les dérivées première et seconde par rapport à  $r$ . Les conditions aux limites données par un mouillage partiel sont

$$\frac{dz}{dr}(r=R) = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta_0\right) \quad (8.9)$$

$$\frac{dz}{dr}(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (8.10)$$

la condition  $z(r \rightarrow \infty) = 0$  est déjà comprise dans l'équation 8.8 et  $R$  est le rayon de la fibre. Cette équation fut dans une première approche intégrée numériquement [251, 255, 256], puis on chercha les longueurs caractéristiques qui définissent le problème.

On définit la longueur capillaire comme  $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  ( $\sim$ mm pour l'eau et le glycérol) qui représente la longueur caractéristique de l'étalement du ménisque. Lorsque  $r < \kappa^{-1}$ , les effets capillaires dominent alors que la gravité limite l'extension radiale du ménisque lorsque  $r > \kappa^{-1}$ . Cette longueur capillaire peut être comparée au rayon de la fibre pour former le nombre de Bond  $B_0 = \left(\frac{R}{\kappa^{-1}}\right)^2$  qui caractérise l'importance de la pression hydrostatique ( $\sim \rho g R$ ) par rapport à celle de Laplace ( $\sim \frac{\gamma}{R}$ ). Pour que l'effet de courbure prennent de l'importance, il faut des nombres de Bond petit devant 1 on peut alors parler de mouillage d'une fibre (dans le cas contraire, il s'agira du mouillage d'un plan). C'est dans le domaine des nombres de Bond petits que D. F. James [252] a cherché un profil analytique, raffiné plus tard par L. L. Lo [257], se raccordant à la solution analytique de 8.8 lorsque  $g = 0$ , tout en étant valide loin de la fibre. Le profil de l'interface est alors donné par l'équation suivante

$$z(r) = R \cos \theta_0 \left[ \ln \left( \frac{4}{B_0 \left( \frac{r}{R} + \sqrt{\left(\frac{r}{R}\right)^2 - \cos^2(\theta_0)} \right)} \right) - E \right] \quad (8.11)$$

où  $E$  est la constante d'Euler ( $\sim 0,57721$ ). Ce profil est valide pour de petits nombres de Bond, ce qui est typiquement le cas de nos manipulations. Au contact de la fibre, la hauteur du ménisque est donnée par

$$h = z(b) = R \cos \theta_0 \left[ \ln \left( \frac{4}{B_0 (1 + \sin \theta_0)} \right) - E \right] \quad (8.12)$$

Lorsque le liquide est complètement mouillant *i.e.*  $\theta_0 = 0$ , on retrouve l'approximation de de Gennes [249] pour la hauteur du ménisque  $h \sim R \ln \left( \frac{2\kappa^{-1}}{R} \right)$  ainsi que pour sa forme proche de la fibre  $z(r) = h - \arg \cosh(r/R)$  (Voir figure 8.3)

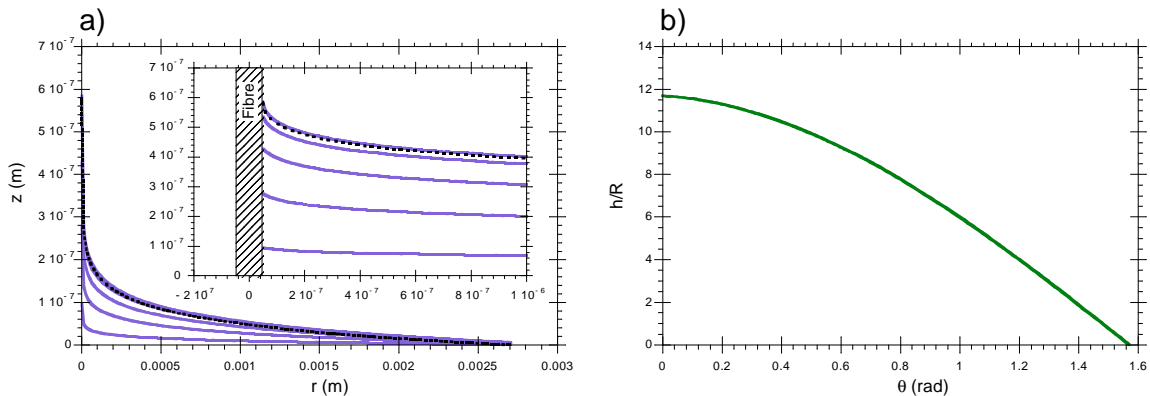


FIG. 8.3: **a)** Profil de James pour une fibre de rayon  $R=50$  nm pour des angles de mouillage statique  $\theta_0=0, 20, 40, 60$  et  $80^\circ$  ainsi que le profil asymptotique de de Gennes valable pour un mouillage total ( $R=50$  nm ;  $\kappa^{-1}=2,7$  mm). **b)** Évolution de la hauteur du ménisque (normalisée au rayon de la fibre) en fonction de l'angle statique de mouillage pour le profil de James ( $R=50$  nm ;  $\kappa^{-1}=2,7$  mm).



## 8.2.2 Mouillage total

### Stabilité des films

Lorsqu'un film de liquide recouvre une fibre, deux effets antagonistes pilotent la stabilité du film : la tension de surface tend à minimiser le mouillage de la fibre alors que la pression de disjonction, résultant des interactions de Van der Waals entre le film et la fibre, tend à le stabiliser. Pour des films d'épaisseurs micrométriques, les forces d'interaction du type Van der Waals deviennent négligeables et le film se rompt en petites gouttelettes (instabilité de Rayleigh). En revanche, des films d'épaisseurs nanométriques peuvent être stables ; l'épaisseur critique  $e_c$  est déterminée par l'équilibre entre la pression de disjonction et la pression capillaire.

En suivant [258], un film est stable si son épaisseur est plus petite que  $e_c = a^{1/2}R^{1/2}$  où  $a^2 = (H_{SL} + H_{LG} - H_{SG})/6\pi\gamma$  soit  $a \sim 3 \text{ \AA}$  ( $H_{ij}$  est la constante de Hamaker entre les milieux  $i$  et  $j$ ) avec  $R$  le rayon de la fibre. Une façon de mouiller une fibre est de placer une goutte de liquide dessus ; en comparant l'énergie libre par unité de volume d'une goutte et celle d'un film recouvrant une fibre, Brochard *et al.* trouvent que l'épaisseur du film résultant est  $e_0 = a^{2/3}R^{1/3}$  [259, 260]. Entre pour des épaisseurs de films compris entre  $e_0$  et  $e_c$ , le film est métastable. Pour les courbures mises en jeu dans nos expériences ( $R \sim 10$  à  $100 \text{ nm}$ ), les épaisseurs critiques sont de  $2 \text{ nm}$  à  $5 \text{ nm}$  alors que les films formés sous ses conditions seront de l'ordre de  $1$  à  $2 \text{ nm}$ .

Lorsque la fibre est maintenue en position verticale, on doit aussi tenir compte de la pression gravitationnelle [259, 260]. L'énergie libre associée est alors

$$\mathcal{F} = 2\pi \int dh \left[ \gamma \sqrt{1 + \left(\frac{de}{dh}\right)^2} (R + e) + R(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + P(e)R + \rho g h e \left(R + \frac{e}{2}\right) \right] \quad (8.13)$$

où  $e$  est l'épaisseur du film,  $h$  sa hauteur et  $P(e)$  l'énergie par unité de surface due aux forces de Van der Waals non retardée entre la fibre et le liquide. En régime microscopique, la variation de  $e$  avec  $h$  devient négligeable ( $\frac{de}{dh} \ll 1$ ) et la minimisation de l'énergie libre donne une épaisseur du film microscopique

$$e_0 = a \left(\frac{3\gamma}{2S}\right)^{1/2} \quad (8.14)$$

où  $S$  est le paramètre d'étalement, pour une hauteur

$$h = \kappa^{-2} \left(\frac{1}{e_0} - \frac{1}{R}\right) \quad (8.15)$$

Un des premiers résultats extrait de ces études est que la courbure inhibe la montée d'un film précurseur. Le paramètre d'étalement critique qui pilote la transition entre un mouillage partiel et total est donné par  $S_c = \frac{3}{2}\gamma \left(\frac{a}{R}\right)^{2/3}$  et résulte de la compétition entre la pression de disjonction et la pression de Laplace. Le second associé à la dynamique de la montée du précurseur, est que l'état de surface des fibres semble pilotée cette dynamique. À l'échelle où nous travaillons, il est difficile de faire de telles images de l'état de surface des nanoaiguilles. De plus, il n'est pas évident de mesurer les tensions de surfaces associées aux trois phases du mouillage : l'utilisation de faisceau d'ions focalisés fait que de nombreux ions  $Ga^+$  sont insérés dans l'aiguille de silice.

### Mouillage forcé

Dans nos manipulations, il arrive souvent, pour ne pas dire tout le temps, de retirer brusquement l'aiguille du réservoir afin d'effectuer plusieurs mesures successives, ou de façon complémentaire, il se peut que le liquide s'évapore provoquant le même mouvement relatif de l'aiguille par rapport au fluide.

Ce faisant, nous offrons au fluide les conditions suffisantes pour un mouillage forcé, où l'épaisseur de fluide entraîné  $e$  pourra être non nulle. Pour une vitesse de sortie de la fibre égale à zéro ( $V = 0$ ), il n'y a pas d'entraînement et l'épaisseur du fluide est piloté par la formation du précurseur ; pour une vitesse très grande ( $V \rightarrow \infty$ ), le liquide n'a pas le temps de s'ancrer à la fibre et l'épaisseur est aussi 0. Pour des vitesses intermédiaires, il existe un optimum de la vitesse (à éviter ici) où l'épaisseur de recouvrement de la fibre est maximale. Pour les géométries mises en jeu ici, le nombre de Bond est toujours petit ( $R \ll \kappa^{-1}$ ) et la gravité peut être négligée. En reprenant les arguments qualitatifs de la référence [261], la diffusion de la quantité de mouvement en régime visqueux tend à emmener le fluide lors du déplacement alors que la tension de surface s'oppose à la déformation du ménisque généré par un tel entraînement.

Si la déformation du ménisque se fait sur une longueur  $\lambda$ , en égalant la force visqueuse au gradient de pression généré par la déformation, on trouve

$$\frac{\eta V}{e^2} \sim \frac{1}{\lambda} \frac{\gamma}{R} \quad (8.16)$$

où  $\lambda$  est *a priori* inconnue. La théorie de Landau-Levich-Derjaguin (L.D.D.) [262, 263] propose d'évaluer  $\lambda$  en raccordant à leurs frontières les pressions (donc les courbures) des ménisques statique et dynamique :

$$\frac{\gamma}{R+e} - \frac{\gamma e}{\lambda^2} \sim 0 \quad (8.17)$$

Pour des films minces ( $e \ll R$ ), en insérant la valeur de  $\lambda \sim \sqrt{eR}$  issue de 8.17 dans 8.16, on trouve pour l'épaisseur de film

$$e \sim R \left( \frac{\eta V}{\gamma} \right)^{2/3} = R.Ca^{2/3} \quad (8.18)$$

où  $Ca$  est le nombre capillaire. Dans leurs calculs, les références [264, 265] ont évalué le coefficient numérique de l'équation 8.18 à 1,34. Plaçons nous dans le cas le plus défavorable de nos manipulations, pour le glycérol, si la vitesse de retrait de l'aiguille est de  $1 \mu\text{m/s}$ , l'épaisseur de film est de l'ordre de  $1/1000$  du rayon de la fibre. Nous pouvons dire que le retrait de la pointe n'a qu'une petite influence sur le recouvrement de l'aiguille par le fluide. Par ailleurs, certaines références proposent des corrections à cette approche où les nombres capillaires deviennent comparables à l'unité [266] et où l'inertie devient la force de rappel dominante par rapport à la force capillaire (nombre de Weber  $We = \frac{\rho V^2 R}{\gamma}$  grand) [267] mais les ordres de grandeurs des nombres capillaire et de Weber permettent de ne pas tenir compte de ces corrections.

### 8.2.3 Dynamique du mouillage partiel

#### Temps de montée du ménisque

La montée d'un ménisque sur une fibre mouillée par un réservoir infinie a été étudiée tant expérimentalement que théoriquement dans les références [268, 269] et [270]. Pour les géométries qui nous intéressent, des fibres dont le rayon est très inférieur à la longueur capillaire (soit des nombres de Bond  $B_0 \ll 1$ ), il ressort de ces études qu'il existe deux régimes de montée du ménisque, inertiel ou visqueux. Le nombre de Kapitsa<sup>3</sup>  $Ka = \left( \frac{\gamma^3}{\rho^3 g \nu^4} \right)^{1/4}$  établit la frontière entre ces 2 régimes.

Pour de grands nombres de Kapitsa permettant de négliger l'effet de force visqueuse, comme pour l'eau par exemple, les forces s'exerçant sur le ménisque sont la force capillaire et la gravité. Proche de la fibre, cette dernière pourra être négligée et en évaluant la variation de masse entraînée lors de l'ascension

<sup>3</sup>Nombre sans dimension souvent appelé nombre de Morton pourtant Kapitsa avait introduit la même quantité adimensionnée pour l'étude de l'écoulement des films minces d'après [268].

capillaire, la référence [269] propose comme évolution temporelle de la hauteur du ménisque

$$z(t) \approx \left( \frac{\gamma R t^2}{\rho} \right)^{1/4} \quad (8.19)$$

En approchant la hauteur maximale par le rayon de la fibre, on en déduit le temps caractéristique d'établissement du ménisque qui est alors donné par  $\tau \sim \sqrt{\rho R^3 / \gamma}$ . On trouve pour une fibre de 50 nm de rayon un temps caractéristique de 1,5 ns. Pour l'oscillateur dont la période est de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ , cette évolution sera instantanée.

Pour de petits nombres de Kapitsa, les forces visqueuses ne peuvent plus être négligées dans le bilan des forces. En utilisant la loi de Tanner donnant l'évolution de l'angle en fonction de la vitesse, les références [268, 269] donnent une évolution de l'angle de mouillage sous la forme :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{\theta^3}{f(\theta)} \quad (8.20)$$

où  $f(\theta) = \sin \theta \left[ \ln \left( \frac{4}{B_0(1+\sin \theta)} \right) - E \right] + \frac{\cos^2 \theta}{1+\sin \theta}$ . En utilisant le profil de James (eq. 8.12), on relie alors l'évolution de la hauteur du ménisque en fonction de l'angle  $\theta$ . Le temps caractéristique est cette fois donné par  $\tau \sim 10^2 \eta R / \gamma$ . Pour un fluide comme le glycérol, on trouve comme temps caractéristique de la centaine de  $\mu\text{s}$ , ce qui est grand devant la bande passante de l'oscillateur mais petit devant la bande passante de démodulation (de l'ordre de la milliseconde). Ainsi, bien qu'évoluant au cours des milliers d'oscillations, la montée du ménisque paraîtra instantanée sur les signaux moyens mesurés par démodulation.

Cette transition entre le régime visqueux et le régime inertiel a été raffinée en utilisant un modèle de dissipation microscopique pour la ligne de contact en plus du modèle hydrodynamique [270, 271] conduisant à la possibilité de plusieurs temps caractéristiques ; cependant, seul nous intéresse ici l'ordre de grandeur d'établissement moyen du ménisque. Dans ce paragraphe, nous avons montré que pour les expériences qui nous concernent, les temps caractéristiques d'établissement du ménisque sont inaccessibles aux expériences proposées. On attend donc une variation des observables instantanée lors du contact de la fibre avec l'interface.

### Calcul du gradient de force

On suppose dans cette section que la ligne de contact reste piégée et que l'amplitude d'oscillation associée à la fibre reste suffisamment petite pour induire des variations d'angle de contact petits. On peut alors linéariser la force statique due à la tension superficielle  $F = 2\pi\gamma R \cos \theta$  en

$$\delta F = -2\pi\gamma R \sin \theta \delta \theta \quad (8.21)$$

Si  $A$  est l'amplitude d'oscillation de la fibre, la variation d'angle  $\delta \theta$  induite par la variation de hauteur  $h + A$  sera, d'après les notations de la figure 8.4 :

$$\delta \theta = -\frac{A}{h} \sin \theta \cos \theta \quad (8.22)$$

La hauteur  $h$  est donnée pour un angle de mouillage  $\theta$ , par  $h \sim R \cos \theta \ln \left( \frac{2l}{R} \right)$  ; La longueur  $l$  est la longueur d'étalement du ménisque qui a été mesurée en comparant les déplacements de fréquence aux données expérimentales, et qui est de l'ordre du micron. On obtient donc un déplacement de fréquence, lié au gradient de force par  $\Delta f = \frac{f_0}{2k} \cdot \frac{\partial F}{\partial A}$  :

$$\Delta f = \frac{f_0}{k} \frac{\gamma \pi \sin^2 \theta}{\ln \left( \frac{2l}{R} \right)} \quad (8.23)$$

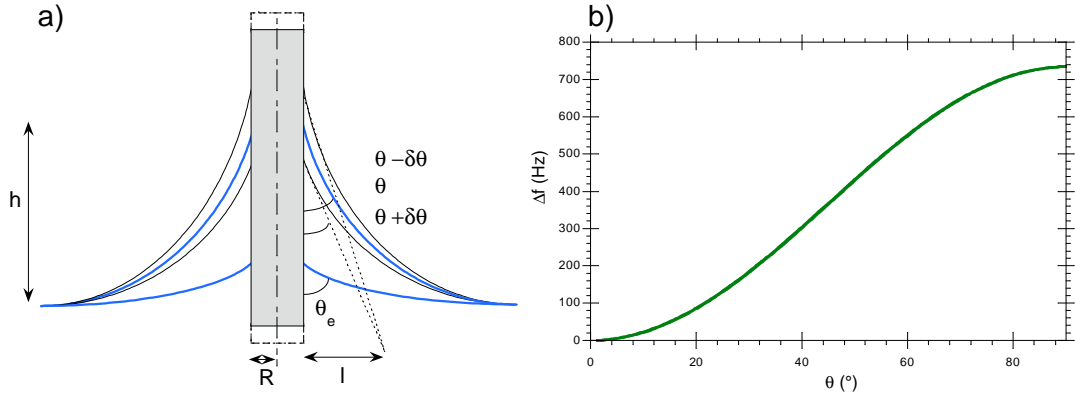


FIG. 8.4: **a)** Notations utilisées pour décrire la géométrie du ménisque. **b)** Déplacement de fréquence pour un levier de 30 mN/m et de fréquence de résonance  $f_0=300$  kHz en fonction l'angle de mouillage  $\theta$  (eq. 8.23)

Le déplacement de fréquence (*i.e.* le gradient de force) dépend peu (logarithmiquement) du rayon de la fibre mais crucialement de l'angle statique de mouillage, *a priori*, non constant pour toutes les fibres. En revanche, cette expression simple, permet de revenir aux angles de mouillages autour duquel est faite la linéarisation. On retiendra qu'avec une hypothèse de ligne piégée, l'évolution du déplacement de fréquence est une image de l'évolution de la forme du ménisque. Pour un angle de mouillage de  $45^\circ$  sur l'eau, une fibre de 100 nm de rayon produira avec les leviers usuels ( $k = 30$  mN/m ;  $f_0 \sim 300$  kHz), un déplacement de fréquence de l'ordre de 250 Hz.

D'après le chapitre 7, il existe aussi un terme de masse ajoutée liée à l'hydrodynamique du système oscillant. Pour des fluides très visqueux, ce terme pourra avoir une grande influence et devra être calculé au cas par cas ; l'annexe C synthétise les calculs de masse ajoutée et de dissipation visqueuse pour un cylindre oscillant selon son axe dans un milieu fini. D'autres forces peuvent être prises en compte pour le calcul du gradient de force, si on suppose par exemple la ligne non piégée, la poussée d'Archimède peut être modulée conduisant à un gradient de force  $\delta F = \rho_{fluid} \pi R^2 g A$  qui est trop faible pour être détecté ; le gradient de force donnera un déplacement de fréquence qui, avec les valeurs numériques des oscillateurs utilisés ( $k = 30$  mN/m ;  $f_0 \sim 160$  à 300 kHz), sera de l'ordre du  $\mu\text{Hz}$ .

### Calcul de la dissipation

La dissipation hydrodynamique associée à l'oscillation d'une fibre oscillante est calculée annexe C. Celle ci suppose qu'aucun gradient de vitesse radial n'est induit lors de l'oscillation et cette approximation, dite de lubrification, pourra se révéler abrupte lorsque le ménisque change de forme (évaporation). Les applications numériques seront faites pour chaque fluide utilisé et, nous verrons par la suite, que l'approximation de lubrification ne suffit pas à expliquer tous les phénomènes dissipatifs observés.

### 8.2.4 Caractéristiques des fluides utilisés

Le tableau 8.1 synthétise les propriétés des fluides utilisés au cours de cette thèse. Les données numériques de certains paramètres physiques seront utiles pour calculer les déplacements de fréquence ainsi que les dissipations attendues.

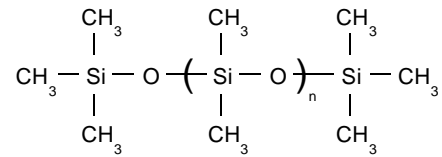
L'eau et le glycérol sont des liquides à haute tension de surface ; cette caractéristique est source d'une contamination rapide pour abaisser leur tension superficielle. Pour éviter toute contamination, nous utilisons pour chaque expérience un nouveau récipient qui n'est utilisé que durant une dizaine de minutes. La principale différence entre l'eau et le glycérol, hormis la viscosité, est que l'eau est un liquide volatil, ce qui comme nous le verrons au prochain paragraphe, peut induire sur les mesures des effets complexes. Outre l'eau et le glycérol, nous avons aussi utilisé des huiles de silicones : Les polydiméthylsiloxanes

(PDMS).

Fluide	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\eta$ (Pa.s)	$\gamma$ (kg.s <sup>-2</sup> )	$Ka = \left(\frac{\gamma^3 \rho}{g \eta^4}\right)^{1/4}$	$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ (mm)	$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho \omega}}$ ( $\mu\text{m}$ )
eau	1000	0,001	0,073	442	2,7	1,3
glycérol	1261	1,49	0,0634	0,28	2,3	43
PDMS V20	973	0,019	0,021	9,16	1,5	5,6
PDMS V50	973	0,049	0,021	3,55	1,5	9,0
PDMS V100	973	0,097	0,021	1,79	1,5	13
PDMS V750	973	0,730	0,021	0,24	1,5	34
PDMS V3500	973	3,41	0,021	0,05	1,5	74

TAB. 8.1: Propriétés physiques de quelques fluides utilisés au cours de ce travail.

Ces huiles de silicones, de formule semi-développée



sont des liquides modèles pour les expériences de mouillage car elles présentent quelques caractéristiques indépendantes du degré de polymérisation ( $n$ ), exceptée la viscosité. Leurs chaînes très flexibles et leurs températures de transition vitreuse basse  $T_g = -128$  °C en font des fluides à température ambiante ; leurs pressions de vapeur est très faible, ce qui en fait des liquides non volatils ; leurs tensions de surface est faible, ce qui évite toute contamination pendant les expériences. Enfin les viscosités  $\eta$  varient fortement avec la masse moléculaire mais décroissent lentement avec la température.

## Conclusion

Dans cette partie, nous avons fait un état de l'art des résultats obtenus sur le mouillage des fibres. Les résultats obtenus ces dernières années utilisent des fibres de rayons micrométriques alors que nous allons proposer de caractériser ici le mouillage à l'échelle du nanomètre. Cette réduction d'échelle ne se fait pas sans peine pour l'interprétation des données car comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, celle-ci implique d'une part que l'on fasse osciller le système pour mesurer les faibles signaux obtenus, et d'autre part, elle implique également une absence totale de contrôle optique des expériences.

# Chapitre 9

## L'AFM dynamique pour l'étude aux interfaces

Dans cette partie, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus aux interfaces air-glycérol et air-eau. Une analyse, basée essentiellement sur le fait que le gradient de force conservatif est l'image de la forme du ménisque, est proposée à la suite de chacun des résultats.

### Sommaire

---

<b>9.1 Interface air-glycérol</b>	<b>121</b>
9.1.1 Méthode expérimentale	121
9.1.2 "Imager" un liquide	123
9.1.3 Interprétation des données	124
<b>9.2 Interface air-eau</b>	<b>127</b>
9.2.1 Méthode expérimentale	127
9.2.2 Interprétation des données	127
<b>9.3 Manipulations complémentaires</b>	<b>132</b>
9.3.1 Huiles de silicone	132
9.3.2 Levier souples	133

---

### 9.1 Interface air-glycérol

Le glycérol étant moins volatil que l'eau, il a été utilisé comme interface test. Cependant, avec des pointes classiques coniques, en modulation de fréquence, il est impossible d'obtenir un gain de boucle suffisant pour pouvoir faire osciller le levier. Ainsi, lorsqu'une pointe commerciale arrive à l'interface de l'air et du glycérol, elle cesse d'osciller, les pertes d'énergie dans le fluide sont trop grandes. Afin de réduire les forces hydrodynamiques s'exerçant sur la pointe, nous avons, en collaboration avec le CEA-LETI, fait usiner les pointes pour leur donner un fort rapport d'aspect. La géométrie choisie, en forme d'aiguille, permet du point de vue expérimental de pouvoir travailler en modulation de fréquence et du point de vue théorique de posséder une géométrie moins complexe nécessaire pour une modélisation simple. Ce rapport d'aspect permet également d'obtenir des forces capillaires faibles ainsi qu'un mouillage réduit.

#### 9.1.1 Méthode expérimentale

##### Choix du capteur - dispositif expérimental

La nanoaiguille, usinée par faisceau d'ions focalisés et dont le profil est présenté figure 9.1, est approchée à l'aide d'un moteur pas à pas (pas minimum de 50 nm) de l'interface en utilisant le mode

modulation de fréquence. L'auto-oscillation est assurée par le même dispositif expérimental détaillé en annexe A. Les signaux sont enregistrés à la sortie de la boucle à verrouillage de phase à l'aide d'une carte Daq de National instrument (PCI-6220 8 voies). En complément, on enregistre aussi le signal de déflexion issu directement des photodiodes. La bande passante de l'oscillateur ( $f_0 \sim 200$  kHz ;  $Q \sim 500$ ) ainsi que celle de la démodulation sont de l'ordre de la milliseconde, la cadence maximale d'acquisition est donc fixée à 1000 Hz dans toutes les expériences. On remarque alors que l'acquisition sur une milliseconde représente une moyenne effectuée sur 200 oscillations du levier.

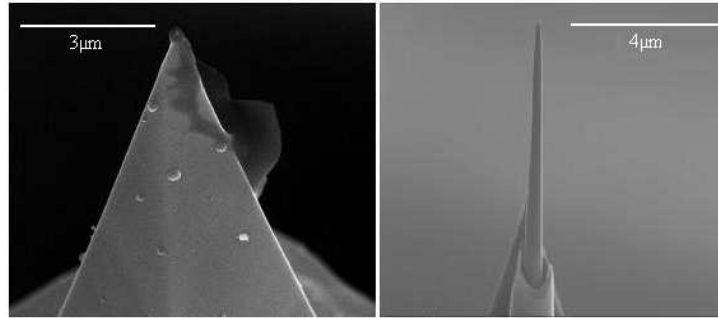


FIG. 9.1: Images de microscopie électronique d'une pointe avant (*gauche*) et après (*droite*) usinage. L'usinage a été réalisé par Denis Mariolle (C.E.A. Léti)

Le liquide à étudier est placé dans une bassine de rayon centimétrique où le liquide déborde un peu pour éviter une immersion complète du levier voire un contact avec le support du levier (figure 9.2). L'approche est d'abord réalisée à l'aide de vis micrométrique et d'une lunette en utilisant la réflexion du levier à l'interface, puis, le moteur est utilisé avec des pas d'un micron. À l'approche de l'interface, le signal de dissipation subit une légère montée (+10 % environ) et le signal de fréquence diminue notablement (−40 Hz), ce qui est en accord avec les prédictions hydrodynamiques de la partie précédente. Commence alors l'approche lente où l'oscillateur est déplacé avec des pas de 50 nm jusqu'à une variation brutale des signaux de dissipation et de déplacement de fréquence.

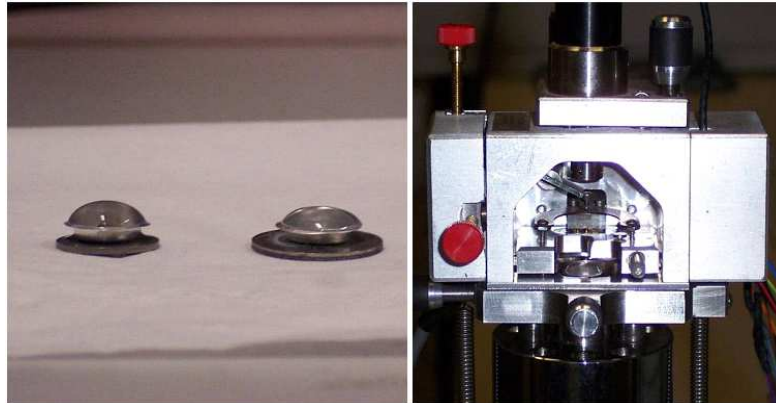


FIG. 9.2: À *gauche*, bassines de rayons centimétriques remplies d'eau et de glycérol, utilisées pour les mesures à l'interface. À *droite*, la bassine est directement placée dans la tête A.F.M.

Ce procédé expérimental préserve le levier d'une immersion complète et donc de conserver un facteur de qualité de l'ordre de 200 dans l'eau et 60 dans le glycérol. Seule l'aiguille cylindrique est partiellement immergée, ce qui permet aussi de conserver un diamètre intercepté par le liquide constant quelle que soit sa hauteur de montée du liquide, ce qui n'est pas vrai avec une géométrie conique par exemple ; en mesurant le rayon du cylindre, on connaîtra exactement la géométrie en regard du fluide ce qui rendra plus facile l'interprétation des données.

Enfin, il arrive de temps à autre que le fluide, pour des raisons de mauvaises manipulations ou de mouillage total, monte complètement sur le levier, l'amplitude d'oscillation devient quasi-nulle et la manipulation avec cette pointe est terminée. L'aiguille est alors mise de côté et n'est plus utilisée.

### Acquisition des signaux

Au contact de l'interface air-glycérol, on observe (figure 9.3) une augmentation de la fréquence de résonance ( $\Delta f \sim 200$  Hz) ainsi qu'une dissipation totale environ 6 fois plus grande que la dissipation intrinsèque du levier à l'air. Les signaux restent constants si on ne modifie ni la position du levier, ni l'amplitude d'oscillation, ce qui est compatible avec le choix d'un liquide non volatil. L'amplitude d'oscillation est ensuite variée dans le liquide et les signaux de fréquence et de dissipation sont simultanément enregistrés. Puis, afin d'avoir des signaux de référence, la même expérience est répétée hors interface pour chaque plongée.

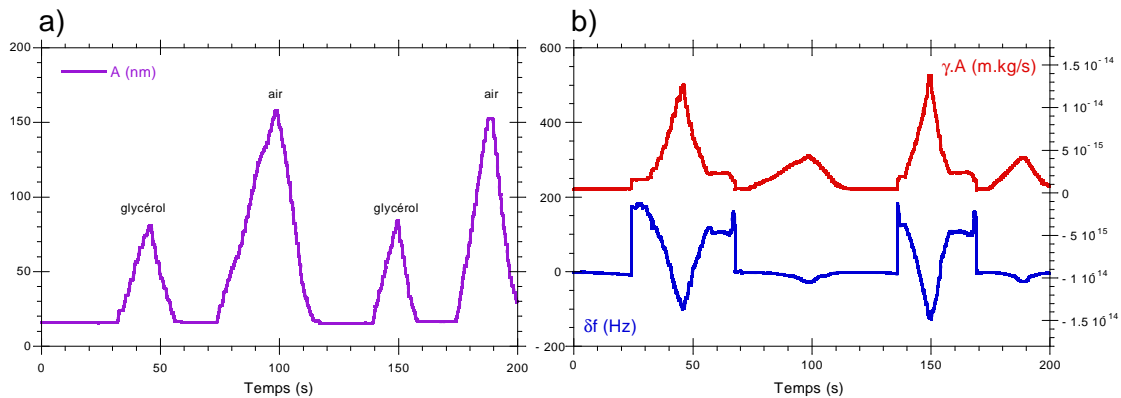


FIG. 9.3: **a)** Principe de la mesure à l'interface air-glycérol (Voir texte) au contact de l'interface et hors de l'interface, des variations d'amplitude sont commandées. **b)** Variation du déplacement de fréquence et du signal de dissipation correspondant aux variations d'amplitude.

### 9.1.2 "Imager" un liquide

#### Courbes de force

Etant donné la stabilité de l'interface air-glycérol, il est possible d'effectuer des courbes de force en modulation de fréquence au voisinage de celle-ci. Le levier est alors déplacé à l'aide de la céramique piézoélectrique de façon plus fine. La figure 9.4 montre la signature en déplacement de fréquence et en dissipation d'une telle courbe d'approche retrait. Lors de l'approche, une brusque variation de fréquence et de dissipation est observée en accord avec les enregistrements temporels précédents. Lors du retrait, un large cycle d'hystérésis apparaît jusqu'à un retour sans interaction de l'oscillateur. Les données obtenues en modulation de fréquence ont été comparées avec celles obtenues en effectuant une courbe de résonance et en ajustant les courbes obtenues avec une lorentzienne. Les déplacements de fréquences et les variations de dissipation obtenues avec les 2 méthodes diffèrent de moins de 5 % en différence relative, l'incertitude étant majoritairement due aux régressions effectuées sur les courbes de résonance.

Enfin, la possibilité d'effectuer des courbes d'approche retrait à l'interface, nous a permis de pouvoir "imager" ce liquide en modulation de fréquence.

#### Image

L'image est effectuée sur un asservissement répulsif de 50 Hz pour une amplitude d'oscillation de 30 nm (Fig. 9.5); la section montre quant à elle les variations de hauteur pour maintenir ce déplacement



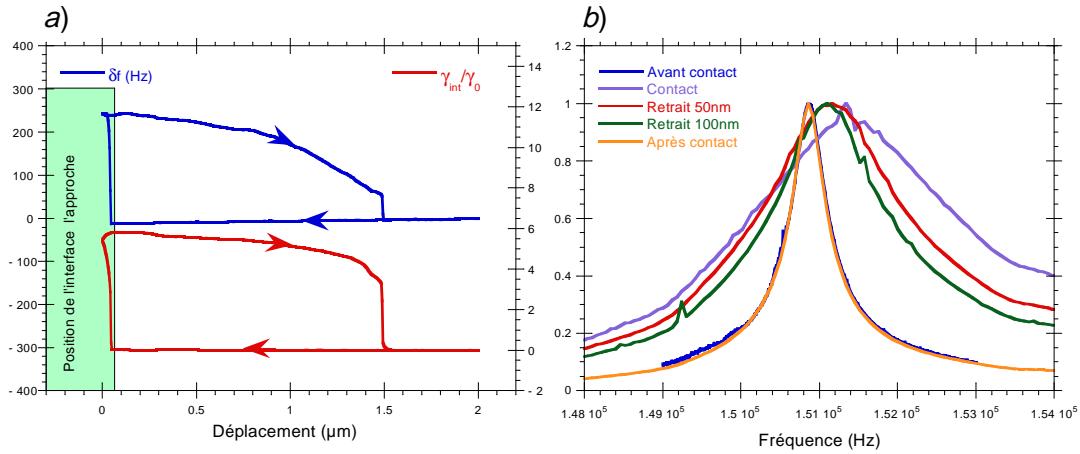


FIG. 9.4: **a)** Courbes d'approche retrait obtenues sur du glycérol en modulation de fréquence. L'asservissement de l'image 9.5 repéré pour un répulsif de 20 Hz. **b)** Courbes de résonance en amplitude normalisée à la résonance en fonction des pas moteur lors du retrait de l'interface de la pointe.

de fréquence constant. Les nombreux accidents observés lors du mouillage des pointes peuvent expliquer les fluctuations observées : les hétérogénéités de la pointe (rugosité ou tension de surface) peuvent produire de brusques variations de fréquence et par la même de brusques variations de hauteur pour compenser ces déplacements de fréquence ; enfin, la courbe d'approche retrait montre une variation de la fréquence avec la hauteur abrupte, ce qui explique les variations rapides [272].

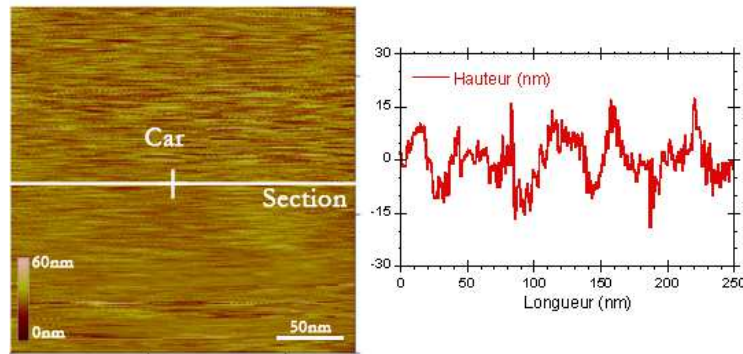


FIG. 9.5: Image à l'interface air-liquide du glycérol sur  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  à 0,2 Hz. L'image en hauteur est enregistrée sur un asservissement du déplacement de fréquence de 50 Hz. La section de l'image montre de petites fluctuations rapides ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) et de grandes fluctuations lentes ( $\sim 10 \text{ nm}$ ).

Ces résultats indiquent que si l'on veut se dégager de telles fluctuations dans l'avenir, il nous faudra produire des aiguilles homogènes à l'échelle du nanomètre. Les nanotubes de carbone sont des matériaux très prometteurs car ils possèdent un fort rapport d'aspect avec une rugosité contrôlée à l'échelle de l'Angström.

### 9.1.3 Interprétation des données

#### Forces conservatives

Le déplacement de fréquence est le résultat de 2 contributions dont les effets sont antagonistes ; la première est la force élastique due à la variation de l'angle de contact (eq. 8.23). La seconde est l'effet inertiel supplémentaire associé à l'oscillation du fluide (voir chapitre 7). Ainsi, le déplacement de fréquence

total est

$$\Delta f \sim \frac{f_0 \gamma \pi \sin^2 \theta}{k \ln\left(\frac{2l}{R}\right)} - \frac{1}{2} f_0 \frac{m_{\text{fluide ajoutée}}}{m^*} \quad (9.1)$$

où  $m^*$  est la masse de l'oscillateur équivalent. Le gradient de force est alors à une constante près, l'image de l'angle statique de mouillage.

### Modèle proposé

Le déplacement de fréquence et le signal de dissipation, extraits des figures 9.3, sont alors tracés en fonction de l'amplitude d'oscillation ou de la vitesse efficace de l'aiguille  $A\omega_0/\sqrt{2}$ . Les figures 9.6 montrent la dépendance non linéaire de la dissipation et du déplacement de fréquence avec l'amplitude d'oscillation donc la vitesse efficace. De plus, le déplacement de fréquence débute d'une valeur positive (gradient de force positif ou répulsif) pour tomber vers un déplacement de fréquence négatif (gradient de force négatif ou masse ajoutée). Enfin, au cours des manipulations, la forme générale de ces variations reste inchangée mais les valeurs des dissipations sont de plus en plus élevées et les déplacements de fréquence sont de plus en plus faibles. Comme nous l'avons vu lors du mouillage forcé, pour une vitesse effective de vibration de l'ordre du cm/s comme c'est le cas en AFM<sup>1</sup>, l'épaisseur du film est alors de l'ordre de  $0,2R$  d'après l'équation 8.18. Ce recouvrement de la fibre par le fluide peut expliquer la différence notable entre les résultats issus de la première plongée, et ceux issus de la seconde plongée, la vitesse d'oscillation pilotant l'évolution du fluide sur la fibre. Une autre indication du phénomène est que le déplacement de fréquence, lors d'une seule et même expérience, diminue lorsque la vitesse augmente. La vitesse contrôle alors la hauteur du ménisque et donc l'angle autour duquel est linéarisée la force pour calculer le déplacement de fréquence. L'augmentation de dissipation associée va aussi dans ce sens. Pour une augmentation de vitesse, si l'angle de mouillage diminue, la hauteur augmente et la dissipation totale doit augmenter avec l'augmentation de la masse de fluide induite dans le processus dissipatif.

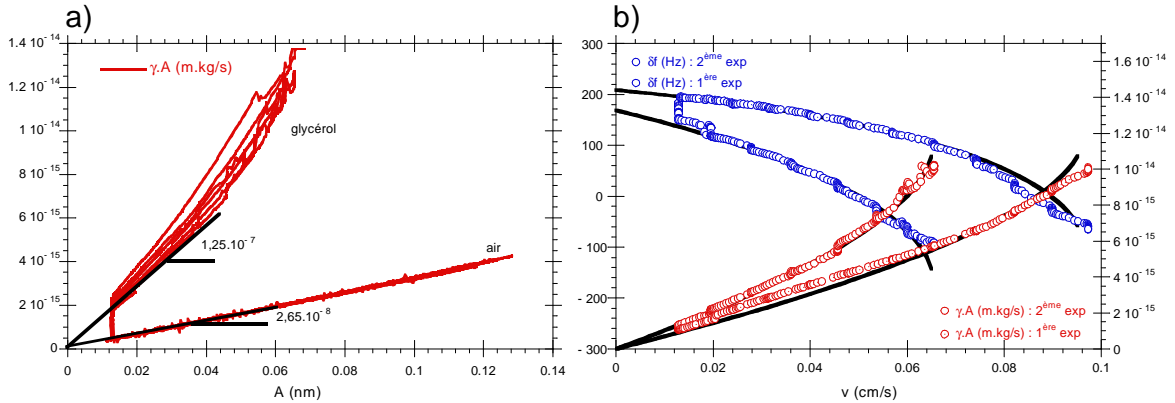


FIG. 9.6: a) Coefficient de friction équivalent en fonction de l'amplitude (données issues de 9.3). b) Variation du déplacement de fréquence et du signal de dissipation en fonction de la vitesse effective  $v = A\omega_0/\sqrt{2}$ . Les traits pleins représentent les modèles de déplacement de fréquence et de dissipation.

En conservant cette approche, si la vitesse effective d'oscillation  $A\omega_0/\sqrt{2}$  pilote l'évolution de la hauteur du ménisque, elle pilote aussi l'évolution de l'angle statique  $\theta_e$  (sans oscillation), conduisant à un angle dynamique de mouillage  $\theta$  lors de l'oscillation (voir figure 8.4). Si l'on suppose un nouvel état stationnaire piloté par la vitesse efficace d'oscillation  $A\omega$ , la force élastique issue de ce changement géométrique est donné par

$$F_{\text{élast}} = 2\pi R\gamma (\cos \theta_e - \cos \theta) \approx \pi R\gamma (\theta^2 - \theta_e^2) \quad (9.2)$$

<sup>1</sup>On pourra retenir les ordres de grandeurs suivants : 10 nm parcourus en 1  $\mu$ s.

$\theta$  est l'angle dynamique résultant de la compétition entre l'énergie élastique et la dissipation visqueuse du liquide coincé dans le ménisque [273, 274]. En utilisant l'approximation de lubrification (aucun gradient de vitesse radial) et une dépendance linéaire entre l'épaisseur du ménisque et la hauteur  $e(z) = \theta z$ , la force dissipative s'écrit

$$F_{diss} = \eta \int_a^l \frac{\partial v}{\partial z} dz = \eta \frac{v}{\theta} \ln \frac{l}{a} \quad (9.3)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide,  $l$  la longueur caractéristique d'extension radiale du ménisque et  $a$  une longueur de coupure de dimension moléculaire. La compétition entre la force élastique et la force visqueuse conduit à une valeur stationnaire de  $\theta$  solution d'une équation cubique

$$\frac{v}{v_c} = \bar{\theta} \left(1 - \bar{\theta}^2\right) \quad (9.4)$$

où  $\bar{\theta} = \theta/\theta_e$  et  $v_c = \frac{\gamma\theta_e^3}{\eta \ln \frac{l}{a}}$  est la vitesse critique pilotant un mouillage total de la fibre. L'équation 9.4 donne une valeur de  $\theta$  pour une vitesse imposée de la fibre. Par soucis de simplicité, nous avons négligé la courbure de l'interface comme discuté récemment dans [275]. La description de la forme du ménisque est alors simplement donnée par l'angle dynamique  $\theta(A)$ . En microscopie de force dynamique, l'énergie dissipée est égale à l'énergie qu'il faut fournir pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante [276]. L'énergie moyenne, dissipée par période, par la nanoaiguille oscillante de rayon  $R$  est  $\langle E_{diss} \rangle_T = 2\pi R\gamma (\cos\theta_e - \cos\theta) vT \propto R\gamma (\cos\theta_e - \cos\theta) \cdot A$ . Dans le glycérol ( $\gamma = 63$  mN/m), avec une aiguille de rayon proche de 50 nm et une amplitude de 10 nm, l'énergie dissipée est de l'ordre de  $10^{-16}$  J. L'énergie dissipée peut être réécrite pour obtenir le coefficient de dissipation mesuré

$$D = \gamma_{frict} A \propto \frac{\gamma R}{\omega} (\cos\theta(A) - \cos\theta_e) \quad (9.5)$$

En résolvant l'équation 9.4, on obtient pour chaque amplitude un angle de mouillage dynamique  $\theta$  à partir duquel il est possible de calculer le déplacement de fréquence et la dissipation à partir des équations 9.1 et 9.5. Les résultats issus de ces équations sont reportés sur la figure 9.6. Les paramètres utilisés pour retrouver les données expérimentales sont respectivement pour la première et seconde expérience (avec la même pointe) une vitesse critique de  $v_c = 0,25$  m/s (0,17 m/s) et un angle de contact statique de  $\theta_e = 0,8$  rad (0,6 rad). Il est important de noter que l'équation 9.1 donne une relation approchée entre l'angle et le déplacement de fréquence, les valeurs obtenues de  $v_c$  et  $\theta_e$  sont donc des valeurs indicatives.

Alors que l'équation 9.2 n'est valable que pour une vitesse de déplacement unidirectionnelle, on peut inévitablement se poser la question de la pertinence de son utilisation lors d'une oscillation. Lors d'une période d'oscillation, deux situations *a priori* différentes doivent être envisagées, l'avancée et le recul de l'aiguille; c'est pourquoi, on doit faire face à la difficulté d'avoir une réponse élastique et une dissipation qui dépendent du sens du déplacement. En utilisant l'équation 9.4, les données expérimentales sont bien reproduites et tout se passe comme si, durant le temps de démodulation, c'est à dire plusieurs milliers de périodes d'oscillation, les valeurs moyennes étaient déterminées par la vitesse efficace  $v = A\omega/\sqrt{2}$  sans regarder le sens du déplacement de l'aiguille.

La dépendance en  $\theta_e^3$  de la vitesse critique de l'équation 9.4 fait que celle-ci est très dépendante du coefficient d'étalement  $S$ .  $\theta_e$  est en effet déterminé par les paramètres thermodynamiques qui s'apparentent à la loi de Young-Dupré dans le cas macroscopique d'une goutte sur un plan. Dans le présent travail, la statique de la ligne de contact est étudiée à une échelle spatiale complètement différente et le paramètre d'étalement peut varier à cause de la naissance d'un film précurseur par exemple. Une preuve expérimentale de ces lentes variations de propriétés de mouillage est montré sur les figures 9.6. Les premières courbes (fig. 9.6 b) correspondent à un premier mouillage de l'aiguille alors que les secondes ont été effectuées à la suite de plusieurs mouillages de l'aiguille. L'augmentation de dissipation et la diminution du déplacement de fréquence est une conséquence de la réduction de l'angle de mouillage statique  $\theta_e$ ;

le liquide mouille de plus en plus la pointe. Même après un court instant de mouillage, typiquement de l'ordre de 20 s (fig. 9.6 a), on attend un volume de liquide extrait du bain n'excédant pas la centaine d'attolitres ; cependant, ce volume est suffisant pour changer le paramètre d'étalement et donc l'angle de mouillage statique. Enfin, il n'y a pas de raison pour que l'aiguille soit recouverte de façon uniforme, ce qui conduirait à un paramètre d'étalement inhomogène et expliquerait les accidents observés sur les courbes. Enfin, un paramètre d'étalement inhomogène pourrait aussi expliquer l'origine de l'hystérésis parfois observée lors de la variation d'amplitude.

Les analyses ci dessus sont basées sur l'hypothèse que la ligne triple reste piégée à l'établissement de l'angle de mouillage dynamique  $\theta$ . Ces résultats ne sont pas toujours obtenus et il arrive parfois que la ligne glisse, en particulier après plusieurs expériences. La pointe est alors recouverte de fluide et lorsque la dissipation devient trop importante, les effets non linéaires ne sont plus observés dans la dissipation et le déplacement de fréquence se comporte de façon similaire à des mesures effectuées avec d'autres dispositifs.

## 9.2 Interface air-eau

Lors de leurs compressions isothermes, les propriétés des monocouches de phospholipides sont étudiées à l'interface air-eau. Il est donc intéressant de savoir ce que la microscopie de force dynamique peut apporter sur ce liquide, même si pour l'instant, l'interface n'est pas stabilisée. Le processus d'évaporation inévitable avec l'eau comme interface air-fluide va comme nous allons le voir, conduire à des processus dissipatifs supplémentaires.

### 9.2.1 Méthode expérimentale

Contrairement à la section précédente, quand la nanoaiguille est plongée dans l'eau, à cause de l'évaporation, celle-ci oscille dans l'eau pendant un court instant (3 à 4 secondes). Ce temps est à rapprocher des courbes d'approche-retrait effectuées sur le glycérol (fig. 9.4). La hauteur mesurée avant que le ménisque se rompt est de  $1,5 \mu\text{m}$  ; pour des vitesses d'évaporation de l'ordre du micromètre par seconde pour l'eau, on retrouve le bon ordre de grandeur du temps d'interaction même si la viscosité peut jouer un rôle important sur le "temps de vie" du ménisque. La figure 9.7 montre les résultats obtenus à l'interface air-eau : L'amincissement du ménisque dû à l'évaporation est corrélé avec une diminution du déplacement de fréquence. En revanche, contrairement à ce que l'on pourrait attendre de l'amincissement d'une couche de fluide sur un cylindre (voir annexe C), la dissipation due à l'interaction augmente notablement avant de retomber à zéro.

Nous allons, dans un premier temps, nous concentrer sur la diminution de la dissipation, puis, dans un second temps, nous nous attarderons sur la divergence de la dissipation sur les derniers instants du mouillage de la nanoaiguille.

### 9.2.2 Interprétation des données

Les origines du gradient de force conservatif ne changent pas par rapport au paragraphe précédent. On pourra toutefois noter que si la tension de surface et la densité du fluide ne changent quasiment pas, la viscosité dynamique chute d'un facteur 1000 faisant passer la longueur de Stokes de  $60 \mu\text{m}$  à  $1 \mu\text{m}$ . Cette longueur à la fois caractéristique de l'évanouissement du champ de vitesse en phase et en quadrature, indique que la masse ajoutée pourra être négligée.

#### Amincissement du ménisque

La force dissipative agissant sur une nanoaiguille oscillante est pilotée par le cisaillement du fluide  $F = \eta \frac{\partial v}{\partial x} \Big|_{x=0} S$  où  $S = 2\pi Rh$  est l'aire de contact entre la nanoaiguille et le ménisque. Avec une

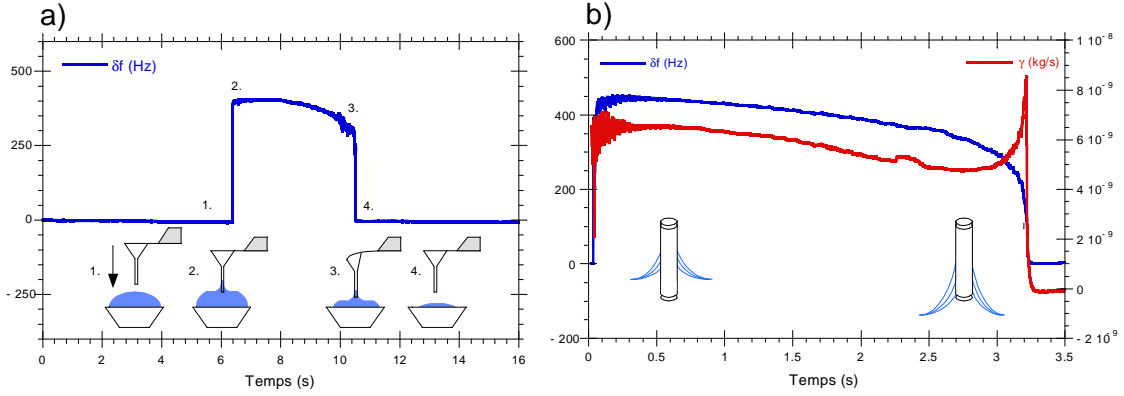


FIG. 9.7: **a)** Variation de la fréquence de résonance à l'interface air-eau et représentation schématique d'une plongée dans l'eau : Dès que l'aiguille touche la surface, la contribution élastique donne un déplacement de fréquence positif et à la suite de l'évaporation, ce gradient de force diminue **b)** Variation du déplacement de fréquence et du signal de dissipation en fonction du temps. L'augmentation brutale de dissipation correspond à la diminution du gradient de force.

nanoaiguille à vitesse constante  $u_0$  et une condition de non glissement à l'interface  $x = 0$ , la hauteur de ménisque est  $d(z) = \theta z$ , nous donne un gradient de vitesse qui est proportionnel à

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{u_0}{\theta z} \quad (9.6)$$

Ce comportement de divergence logarithmique d'énergie perdue proche de la ligne de contact ( $z = 0$ ) ou lorsque l'amincissement du ménisque est prononcé ( $\theta = 0$ ) est bien connu depuis les travaux de Huh et Scriven, et de nombreux auteurs proposent une condition de glissement pour éliminer cette divergence [250, 273, 278]. Toutefois, dans nos expériences, la dissipation présente en première partie une diminution dans le temps (On notera plus tard que cette diminution se fait avec l'angle  $\theta$ ).

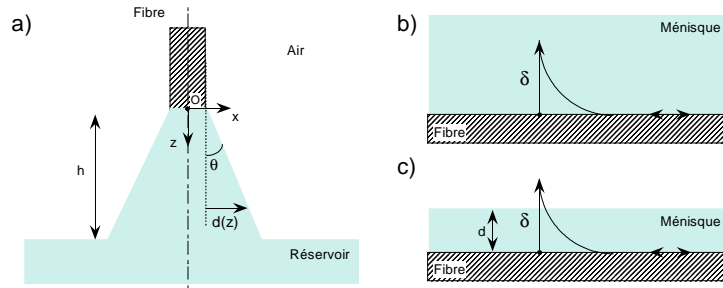


FIG. 9.8: **a)** Notations utilisées pour décrire le ménisque. **b)** et **c)** amincissement du ménisque pour une hauteur  $e$  supérieure puis inférieure à  $\delta$ .

À l'échelle du nanomètre, la compétition entre les forces de surface et de volume joue un grand rôle dans les réponses mécaniques obtenues. Nous nous concentrons ainsi, dans ce paragraphe, sur les conditions aux limites hydrodynamiques pilotées par l'amincissement du ménisque. Cette étude sera faite sur un plan, l'effet courbure de la pointe étant négligeable pour  $R \ll \delta$  (Voir annexe C)

Si l'on considère un plan oscillant de vitesse  $u(t) = u_0 e^{j\omega t}$ , le cisaillement généré produit une perte d'énergie égale à

$$\langle E \rangle_T = \int_0^T F(t) u(t) dt = \pi M_\delta \frac{u_0^2}{2} \quad (9.7)$$

où  $M_\delta$  est la masse de liquide impliquée dans le processus dissipatif [279].

Pour un film mince d'épaisseur  $e$  recouvrant le plan, la condition au limite  $\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=e} = 0$  à l'inter-

face air-liquide donne le profil de vitesse  $v(x, t) = u(t) (\cos(k(e-x)) / \cos(ke))$ . Quand  $e \ll \delta$ , un développement de Taylor donne pour l'énergie dissipée par période

$$\langle E \rangle_T \sim \pi \left( \frac{e}{\delta} \right)^2 M_e u_0^2 \quad (9.8)$$

où  $M_e = \rho_{\text{fluide}} S e$  est la masse de fluide impliquée dans le processus dissipatif. Quand le film s'amenuit, l'équation 9.8 prédit une diminution de la dissipation d'énergie en loi de puissance cubique avec  $e$ ,  $\langle E \rangle_T \sim e^3$ . En transposant ce comportement à celui d'un nanoménisque de hauteur  $h$  et en utilisant la relation linéaire entre l'épaisseur du film et l'angle de mouillage  $e(z) = \theta z$ , l'énergie dissipée suit une loi de puissance en  $e^3 \theta^3$ . En réécrivant ce comportement par rapport au coefficient de friction équivalent, on trouve

$$\gamma_{\text{int}} \sim \theta^3 \rho S \frac{e^3}{\delta^2} \omega \quad (9.9)$$

L'équation précédente prédit une relation simple entre l'angle de mouillage  $\theta$  et le coefficient de friction  $\gamma_{\text{int}}$  :  $\gamma_{\text{int}}/\theta^3 = \text{cte}$ . Cependant, quand le ménisque devient plus fin ( $\theta \rightarrow 0$ ), la prise en compte des conditions aux limites ne suffit pas à expliquer le surplus de dissipation mesuré. Le paragraphe suivant propose une explication du phénomène observé.

### Évaporation

L'évaporation est, selon nous, le mécanisme responsable de l'excédant de dissipation visible à la fin de l'amincissement du ménisque. L'écoulement hydrodynamique généré par cette évaporation est présent tout au long de l'amincissement du ménisque mais les effets ne sont visibles que lorsque la dissipation hydrodynamique imposée par l'oscillation de la paroi devient assez faible pour être négligée par rapport à cet effet.

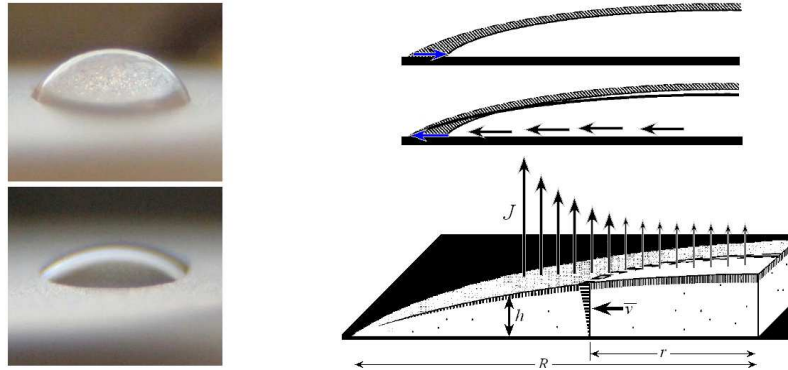


FIG. 9.9: À gauche, suivi vidéo de l'évaporation d'une goutte dont la ligne de contact est piégée (extrait de [281]). À droite, écoulement hydrodynamique compensant l'évaporation afin que la ligne de contact reste piégée (extrait de [284]).

La figure 9.9 montre la forme que prend une goutte d'eau posée sur un substrat solide, une microbalance à quartz ici. Lors de son évaporation, la goutte reste avec une surface de contact circulaire de rayon constant et on observe macroscopiquement une ligne de contact piégée ; cette observation est confortée par les mesures expérimentales faites avec le quartz (déplacement de fréquence) [281]. Ce comportement est en accord avec différentes études précédentes [282, 283]. Pour expliquer le mécanisme d'accumulation de colloïdes près de la ligne de contact lors de l'évaporation du solvant <sup>2</sup> et en notant que la ligne de contact était piégée tout au long de l'évaporation, Deegan *et al.* proposent de calculer l'écoulement hydrodynamique généré par l'évaporation [284, 285]. Cet écoulement hydrodynamique compense à chaque instant la perte de matière due à l'évaporation sur les bords de la goutte pour que la ligne de contact

<sup>2</sup>Ce qui arrive typiquement dans une goutte de peinture ou une goutte de café que l'on laisse sécher : les pigments ou les particules de café sont déposés en auréoles lors de l'évaporation du solvant.

reste piégée (Figure 9.9). Sans écoulement hydrodynamique (évaporation constante de type radiale), le profil de la goutte sera modifié de façon uniforme (aire grisée sur la figure) et l'aire de contact entre la goutte et le substrat diminuerait. Le calcul de cet écoulement se fait en 2 étapes, la première est de calculer le vecteur densité de flux de particule, la seconde est un simple bilan de conservation de la quantité de matière où l'on égalera au bord du ménisque la quantité de matière perdue par évaporation et celle apportée par écoulement hydrodynamique.

L'évaporation conduit au voisinage de la goutte à une saturation locale de la concentration en vapeur de solvant  $n_s$ , qui diffusera, dans l'état stationnaire, selon la loi de Laplace :

$$\Delta n = 0 \quad (9.10)$$

où  $n$  est la concentration de solvant. Les conditions aux limites sont  $n_s$  sur la surface de la goutte et  $n_\infty$  loin de la goutte. On relie enfin le vecteur densité de flux de particule à la concentration des particules par la loi de Fick

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}n \quad (9.11)$$

Le flux peut être calculé en résolvant un problème d'électrostatique équivalent<sup>3</sup>. Près de la ligne de contact, on trouve alors :

$$J \sim (R - r)^{-\lambda} \quad (9.12)$$

où  $\lambda = (\pi - 2\theta) / (2\pi - 2\theta)$  et  $\theta$  est l'angle de contact du liquide avec le substrat. Lorsque  $\theta$  tend vers 0 (fin de l'évaporation),  $\lambda = 1/2$ . La divergence de ce flux entraîne, pour compenser la perte de matière, une divergence du champ de vitesse moyenne avec la même loi de puissance :  $\bar{v} \sim (R - r)^{-\lambda}$ . L'écoulement généré est donc non oscillant mais accéléré au cours de l'évaporation, ce qui conduit à une force dissipative supplémentaire [279]. La divergence de cette force avec le temps conduit à un recouvrement spectral entre la transformée de Fourier de celle ci et la fonction de transfert de l'oscillateur. L'oscillateur deviendra sensible à cette dissipation supplémentaire lorsque le recouvrement spectral sera suffisant pour que les effets soient comparables aux effets hydrodynamiques associés à l'oscillation.

La densité de flux de particules est également donnée par la loi de Darcy  $J = \frac{1}{nk_B T} D \vec{\nabla} P$  où  $n_l$  est la densité de particules à l'interface ( $3, 3.10^{28} \text{ m}^{-3}$ ),  $k_B T$  est l'énergie thermique ( $4, 21.10^{-21} \text{ J}$ ) et  $D$  est le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans l'air ( $2.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour une humidité ambiante faible, le gradient de pression est évalué comme le rapport de la pression de vapeur saturante sur la plus petite distance du ménisque  $e = \theta z = \theta.10 \text{ nm}$  (loi d'échelle)  $\nabla P \sim (P_{sat} - P_0) / e \sim P_{sat} / e$ . Le flux calculé se réduit donc à

$$J \sim \frac{1}{nk_B T} D \frac{P_{sat}}{\theta z} \sim \frac{4,2 \text{ cm/s}}{\theta} \quad (9.13)$$

L'équation précédente prévoit une vitesse dans le ménisque relativement importante, plus grande que la vitesse d'oscillation elle-même de l'ordre du centimètre par seconde ( $v = A\omega \sim 1 \text{ cm/s}$  pour  $A = 10 \text{ nm}$  et  $f_0 = 260 \text{ kHz}$ ). La divergence de la dissipation lorsque l'effet d'évaporation est prédominant suit donc une loi en  $1/\theta$  sous ces hypothèses.

### Normalisation de la dissipation

Les différentes hypothèses de comportements de la dissipation vis à vis de l'angle de mouillage  $\theta$  ont été testées en renormalisant la dissipation mesurée par rapport à  $\theta$ . En divisant les dissipations mesurées par l'angle au cube obtenu à l'aide de la variation de fréquence ( $\theta = \sin^{-1} \sqrt{C\Delta f/f_0}$  avec  $C = 450$ ), on observe que chaque courbe donne un plateau de la quantité extraite mais aussi que pour toutes les mesures effectuées à différentes amplitudes, on arrive à la même renormalisation. Puis, lorsque l'angle devient suffisamment petit pour que l'évaporation produise un effet suffisant, cette renormalisation ne

<sup>3</sup> $n$  joue alors le rôle du potentiel électrique qui est fixé sur le conducteur dont la géométrie est une lentille convexe.



donne plus une valeur constante.

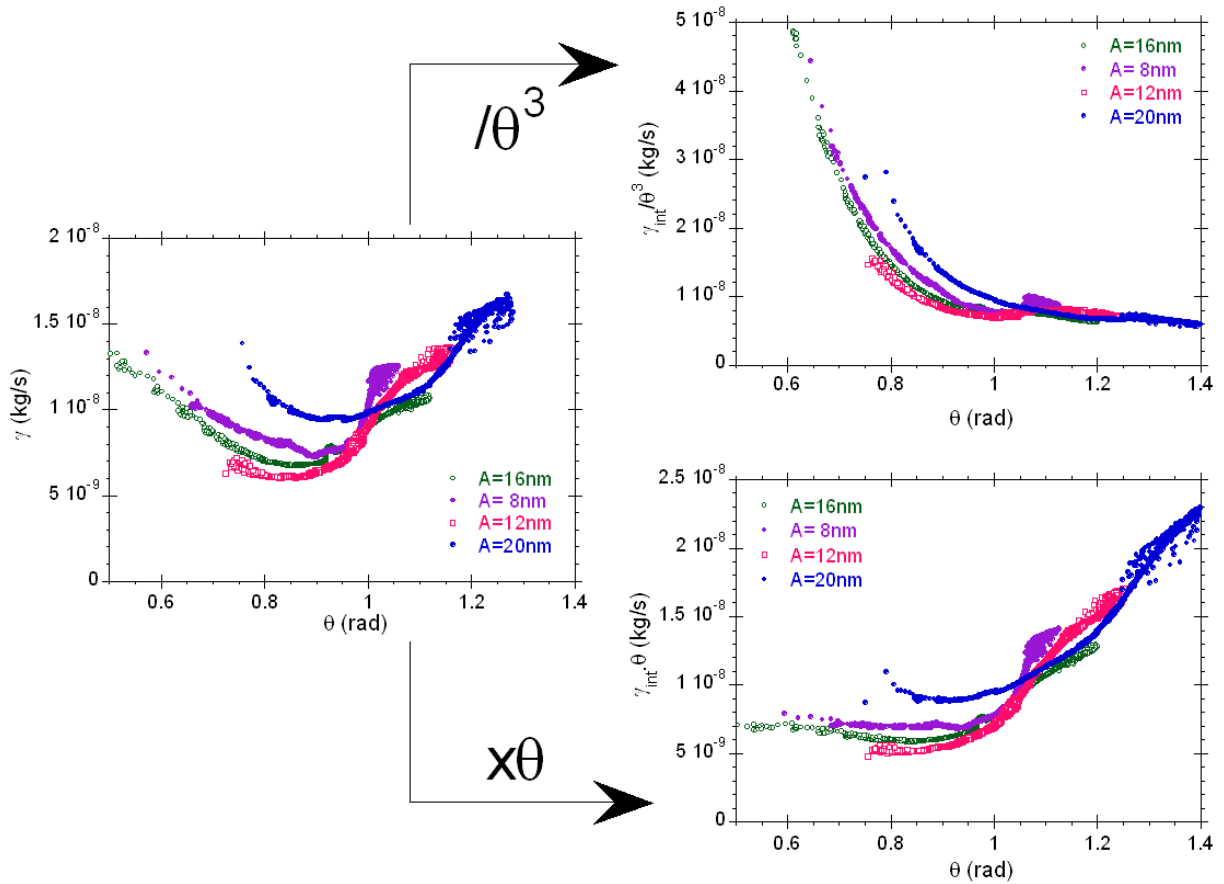


FIG. 9.10: Normalisation du signal de dissipation fonction de l'angle  $\theta$ . Dans la première partie de la courbe, l'amincissement du ménisque domine et donne une dépendance en  $\theta^3$  ( $\gamma_{int}/\theta^3 = cte$ ), dans la seconde partie où c'est le flux "statique" qui pilote majoritairement la dissipation, une loi en  $1/\theta$  est extraite ( $\gamma_{int} \cdot \theta = cte$ )

En multipliant alors la dissipation mesurée par l'angle mesurée, on observe alors que la quantité extraite est aussi une constante sur la fin du processus d'amincissement. Dans la plupart des cas, quand l'angle devient petit, le produit de la dissipation par l'angle de contact conduit à un plateau. Bien que le processus d'amincissement soit toujours présent, l'augmentation drastique de la vitesse à l'intérieur du ménisque devient le phénomène prépondérant. A ce niveau, on pourra retenir que l'équation 9.13 prévoit des vitesses pouvant atteindre des valeurs aussi grande que 0,1 m/s. En gardant à l'esprit les dimensions nanométriques du ménisque, il ne serait pas étonnant que la ligne triple finisse par lâcher l'aiguille et commence à glisser avant la rupture du ménisque.

L'analyse précédente souligne une compétition subtile entre la perte de dissipation provoquée par l'amincissement du ménisque et le gain de dissipation causée par un champ de vitesse accéléré par l'évaporation. Au début de l'expérience, l'hydrodynamique de l'oscillation est le processus dissipatif dominant et la résolution de l'équation de Navier-Stokes donne des résultats cohérents avec les mesures : quand le ménisque devient plus fin, les conditions aux limites aux interfaces conduisent à une diminution du cisaillement du fluide. L'évaporation quant à elle conduit à un champ de vitesse ajouté linéairement à celui de l'oscillation. Cette hypothèse est raisonnable, cependant, il est difficile de faire une description complète des conditions aux limites lors de l'évaporation, surtout proche de la ligne de contact et proche de la divergence. Enfin, nous avons supposé que la ligne de contact restait constamment piégée au cours de l'évaporation et que la vitesse imposée par l'oscillation de l'aiguille était complètement transférée au liquide jusqu'à la fin du ménisque.

En conséquence, toutes ces hypothèses conduisent à une description uniquement qualitative de la



dissipation visqueuse à l'intérieur du ménisque. En particulier, une description exacte de l'interface, donc des conditions aux limites, près de la ligne triple serait d'un grand secours mais reste hors de portée à cet instant.

### 9.3 Manipulations complémentaires

Nous avons aussi testé d'autres liquides pour faire ces expériences et avoir plus de données. Les huiles de silicone ont certaines propriétés physiques qui en font de bons candidats pour les études de mouillage. Pour tester l'effet de la viscosité sur l'évaporation, nous avons également testé des mélanges eau-glycérol mais les résultats avec un fluide biphasique sont difficiles à interpréter (l'évaporation observée est-elle imputable au mélange parfait ou à l'eau seule?). Nous avons enfin exploré la possibilité d'utiliser des leviers plus souples où la déflexion statique pouvait être mesurée.

#### 9.3.1 Huiles de silicone

Un des avantages majeur des huiles de silicone est qu'il est possible de faire varier la viscosité sans pour autant changer la tension de surface ni la masse volumique.

Avec le même protocole expérimental que pour le glycérol (variation d'amplitude dans le liquide), nous avons mesuré la dissipation en fonction de l'amplitude pour extraire le coefficient de friction d'interaction équivalent. Le déplacement de fréquence est quant à lui mesuré au saut produit dès le premier contact de l'interface. Pour extraire une dépendance en viscosité, nous avons effectué les manipulations de l'huile la moins visqueuse vers l'huile la plus visqueuse puis dans le sens contraire avec une autre pointe de la même série (Veeco FIB4-200). Les résultats sont présentés en figure 9.11 et la figure 9.12 ne retient que les trois premiers points (zoom).

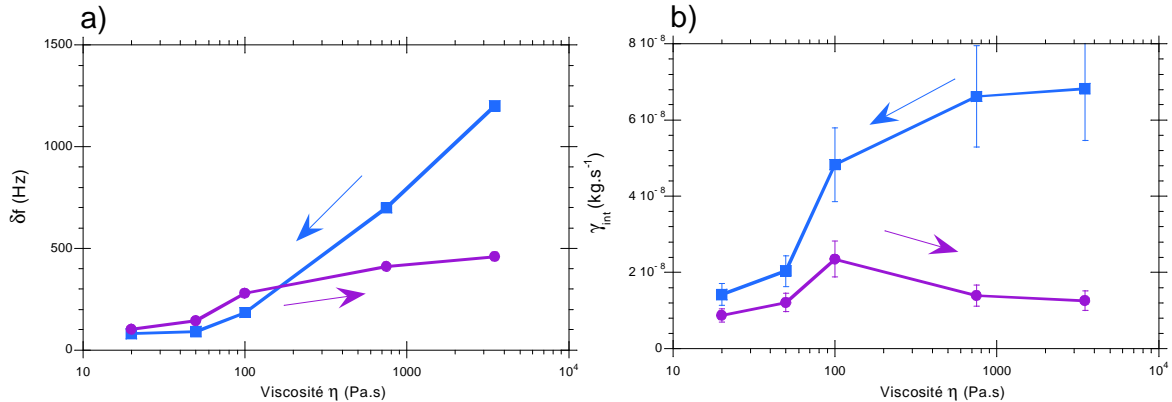


FIG. 9.11: Évolution du déplacement de fréquence (a) et de la dissipation (b) en fonction de la viscosité dynamique de l'huile. Les flèches indiquent le sens dans lequel ont été faites les manipulations.

Suivant le sens de manipulations, on s'aperçoit que les signaux ne varient pas de la même façon si l'on considère l'ensemble des 5 viscosités présentées (fig. 9.11) mais lorsqu'on ne retient que les trois premiers points, la variation reste similaire quel que soit le sens des manipulations (fig. 9.12). Ensuite, pour un fluide newtonien, rien ne prévoit une augmentation du gradient de force avec la viscosité du fluide ou diminution de la dissipation avec l'augmentation de la viscosité.

Si l'on considère les huiles de silicones comme des fluides viscoélastiques, on peut qualitativement comprendre que la raideur associée (ainsi que la dissipation) augmentera avec la viscosité. Alors, pourquoi ne retenir que les trois premiers points qui suivraient cette prédiction qualitative ?

Une explication complémentaire est que lorsqu'on change la viscosité du fluide, il est possible que l'on passe la transition d'un comportement newtonien vers un comportement non newtonien où un autre temps

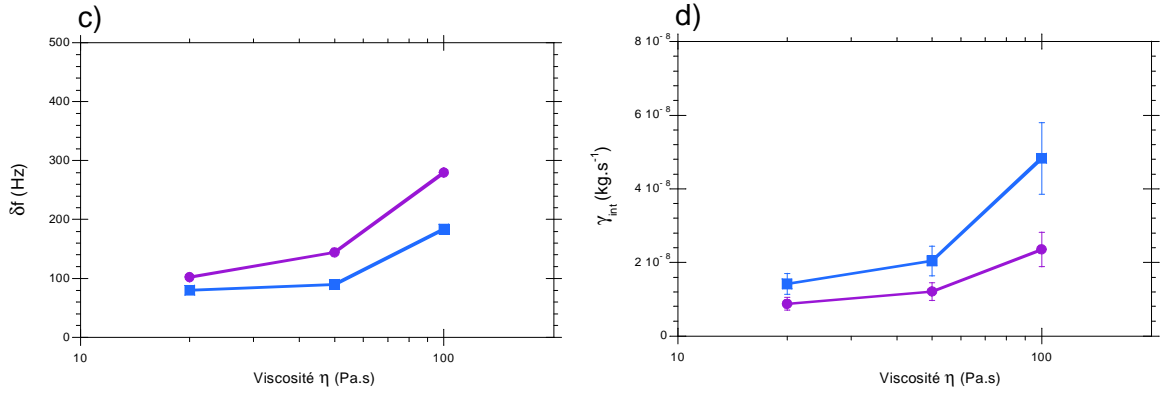


FIG. 9.12: Zoom de la figure précédente sur les trois premiers points où le comportement hydrodynamique pourrait être considéré comme newtonien.

caractéristique serait impliqué [286] (désenchevêtrement des longues chaînes de polymère). Suivant cette proposition, les premiers points seraient le résultat d'un comportement newtonien où l'aller et le retour, effectués avec des pointes différentes seraient identiques à un facteur géométrique près uniquement dû au changement de pointe. Le déplacement de fréquence ainsi que la dissipation seraient toutefois à recalculer pour intégrer la partie de réponse élastique et dissipative sur la surface d'où pourrait sortir un coefficient géométrique qui expliquerait les différences entre les deux expériences. Le traitement viscoélastique des huiles de silicone est en cours d'étude avec une microbalance à quartz où les cisaillements proposés se font à des fréquences pouvant aller du MHz à plusieurs dizaines de MHz (harmoniques de la microbalance). Le traitement des données pour les huiles de silicone est encore récent mais se devait d'être présenté afin que le travail soit le plus exhaustif possible.

### 9.3.2 Levier souples

La déflexion statique du levier surmonté d'une nanoaiguille due à la tension de surface est difficilement mesurable : L'ordre de grandeur de la force statique mesurée est  $F = 2\pi R\gamma \cos\theta \sim 4 \text{ nN}$  ( $R=10 \text{ nm}$ ) associée à une déflexion de 1 nm pour des leviers de raideur  $k = 30 \text{ mN/m}$ . La détection de la déflexion statique avec le dispositif expérimental actuel reste difficile mais en utilisant des leviers plus souple et des pointes commerciales, il est possible de mesurer cette déflexion statique en fonction du temps.

Le protocole expérimental reste inchangé par rapport aux manipulations précédentes mais nous enregistrons maintenant un signal supplémentaire : la composante statique directement issue de la sortie des photodiodes. Nous avons réalisé les expériences avec un levier dont les dimensions  $l = 225 \mu\text{m}$ ,  $w = 28 \mu\text{m}$ ,  $t = 3 \mu\text{m}$  permettent d'obtenir une raideur ( $k = 2,8 \text{ N/m}$ ) et une fréquence de résonance ( $f_0 = 75 \text{ kHz}$ ) moins élevées. L'inconvénient de ces leviers souples est que la résonance du premier mode est le plus souvent non lorentzienne; nous avons alors utilisé le second mode du levier ( $f_0 = 448 \text{ kHz}$ ;  $Q = 552$ ;  $k = 100 \text{ N/m}$ ). Les courbes de la figure 9.13 montrent les résultats obtenus avec un tel levier.

Les déplacements de fréquence restent négatifs lors de la première et la seconde plongée; la dissipation quant à elle est de l'ordre de celle du levier pour chaque plongée. Le signal statique, image de la force capillaire, évolue brusquement lors du contact avec l'interface puis linéairement lors de l'évaporation, et enfin, lors de la rupture du ménisque, celui ci retourne à son état d'équilibre. Le déplacement de fréquence négatif indique une grande masse ajoutée associée à l'oscillation du levier compensant les effets élastiques de la tension de surface; ceci est dû à la déflexion associée au contact de la surface, le levier n'a plus la force de rappel nécessaire au maintien de son équilibre. L'évolution du signal statique, une déflexion augmentant avec le temps, est compatible avec une ligne piégée; dans le cas contraire, la géométrie conique de la pointe induirait une déflexion qui diminuerait avec le temps puisque le diamètre intercepté deviendrait de plus en plus petit. L'utilisation du second mode d'oscillation induit aussi une raideur

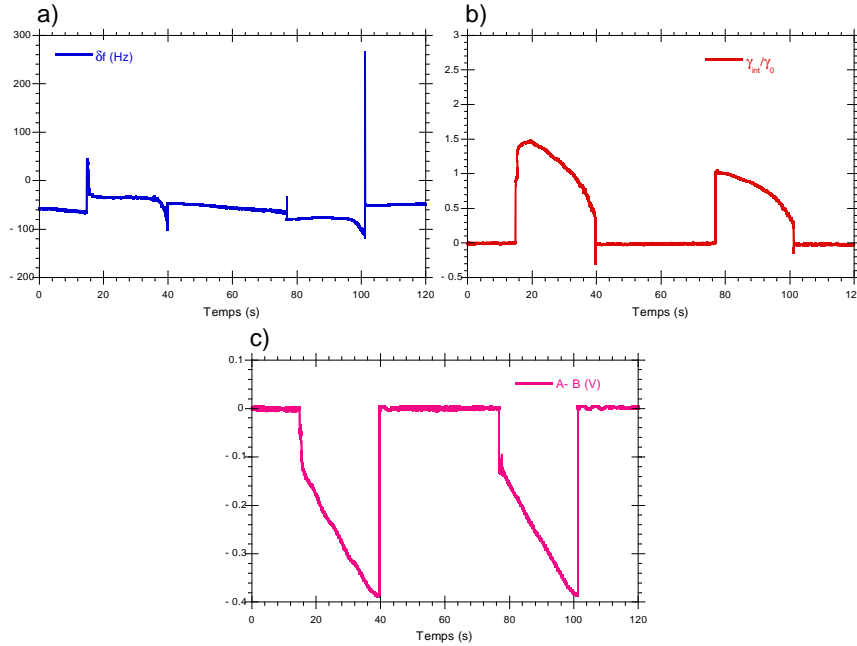


FIG. 9.13: Signal de fréquence (a), de dissipation (b) et de déflexion statique (c) lors de l'immersion dans l'eau d'un levier souple avec une pointe conique.

dynamique associée au mode ( $k = 100 \text{ N/m}$ ) très grande devant la raideur due à la tension de surface (de l'ordre de  $\gamma = 70 \text{ mN/m}$ ). Le rapport de ces deux raideurs pilotant le déplacement de fréquence, l'effet sur le gradient de force devient quasiment du même ordre de grandeur que l'effet de masse ajoutée. La mesure associée au gradient de force conservatif est alors proche de zéro, ce qui ne présente pas beaucoup d'intérêt.

Pour palier au problème d'une déflexion statique non mesurable pour des leviers raides (typiquement  $30 \text{ N/m}$ ), nous proposons d'effectuer une détection synchrone sur un déplacement de la bassine à une fréquence qui pourrait être de l'ordre de  $1 \text{ kHz}$ . Cette fréquence permettrait d'être suffisamment loin de la fréquence de résonance du levier tout en étant éloigné du bruit basse fréquence en  $1/f$ .

## Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons pu mettre en oeuvre une méthode expérimentale permettant de mouiller une nanopointe oscillante sans pour autant immerger le levier qui la supporte. Nous avons pu identifier les processus dissipatifs, mais aussi les forces conservatives, associés à l'oscillation d'une nanoaiguille dans du glycérol et dans l'eau. Pour le glycérol, l'interface étant stabilisée, pas d'évaporation, nous avons pu imager l'interface révélant ainsi une certaine hétérogénéité de la pointe. L'utilisation de nanotube de carbone pourrait être un moyen de contourner cette difficulté.

Cette méthode de mouillage a été par ailleurs utilisée pour recouvrir les pointes, commerciales ou prolongées par un nanotube, de nanoparticules [287]. Le dépôt de ces particules, solubilisées en solution aqueuse, est, au contact de la pointe, piloté par le flux du à l'évaporation et l'ancrage de la ligne. Il a été montré expérimentalement avec des images de microscopie électronique du recouvrement de ces pointes par les nanoparticules que 2 comportements pouvaient être extraits :

- Glissement de la ligne de contact : le ménisque glisse le long de la pointe sans modification de l'angle de contact entre le liquide et la pointe. Les signaux de dissipation et de déplacement de fréquence sont constants tout au long du mouillage et le dépôt des nanoparticules est alors uniforme.
- Ancrage de la ligne de contact : le ménisque s'amincit et la ligne triple est ancrée. L'angle de

mouillage diminue tout au long du processus d'évaporation. Les signaux de dissipation et de déplacement de fréquence diminuent pendant le mouillage et le dépôt des nanoparticules se concentre autour de l'ancrage de la ligne de contact (auréole).

Dans nos mesures, aucun cas de glissement n'a pu être observé et les mesures montrent un ancrage de la ligne de contact. Il pourrait être intéressant d'utiliser le mouillage d'un nanotube de carbone, couplé à l'aide d'une seconde détection synchrone pour mesurer la déflexion statique, afin de vérifier la pertinence des conditions de non glissement à cette échelle sur de tels objets.

# Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié, dans cette thèse, les propriétés mécaniques des monocouches et des multicouches de phospholipides, et principalement du DPPC. Ces systèmes biomimétiques sont un nouveau champ d'investigation pour la physique tournée vers la biologie. Le microscope de force dynamique a été utilisé dans l'air et le vide, où nous obtenions une résolution suffisante pour extraire des résultats quantitatifs; puis, lorsque nous avons voulu réaliser ces études dans l'eau, nous avons évalué et mesurer les forces hydrodynamiques lorsque l'on fait osciller une micropoutre. La valeur de ces forces, bien au delà de ce que l'on attend comme réponse mécanique d'un système biologique, ne nous permet pas d'en extraire des informations quantitatives. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé des aiguilles, réalisées par faisceau d'ions focalisés, qui permettent, d'une part de posséder une géométrie mieux contrôlée, et d'autre part, de pouvoir osciller dans des liquides visqueux.

Dans le cas des multicouches lipidiques, nous avons montré que la microscopie de force dynamique pouvait apporter des renseignements inaccessibles au mode contact :

- Sur les monocouches de phospholipides, le signal supplémentaire de phase, qui est un gain intrinsèque du mode dynamique, est un outil précieux pour identifier une différence de comportement rhéologique.
- Sur les tricouches, une dissipation supplémentaire a pu être mesurée de façon récurrente sur les bords d'une bicouche dite inversée. Cette information a été comparée aux résultats obtenus en mode contact dans d'autres travaux où cette mesure n'apparaît pas.
- Pour les peptides insérés dans les monocouches, nous avons là encore, montrer une ségrégation de phase, plus visqueuse, en présence de peptide à forte concentration.
- Pour les peptides insérés dans des tricouches, il a été possible d'identifier 2 phases peptidiques dont le comportement dissipatif était totalement différent.

L'interprétation plus facile du mode modulation de fréquence, où les contributions des forces conservatives et dissipatives sont découplées, fait de lui le premier choix pour la réalisation de courbe de force. Nous avons cependant montré que la modulation d'amplitude présentait aussi des caractéristiques intéressantes du point de vue de l'imagerie : Son facteur d'amplification dynamique permet de réaliser une topographie sans trop indenter le matériaux tout en accédant aux propriétés mécaniques. Contrairement à la modulation de fréquence, le mélange des signatures des forces conservatives et dissipatives ne permet pas une interprétation non ambiguë des images. Pour combiner les avantages de la modulation de fréquence, en contournant l'indentation, nous avons utilisé un nanotube de carbone fixé sur la pointe. Là encore, la flexibilité du nanotube permet une petite indentation du matériaux en y sondant pourtant les propriétés mécaniques.

Pour un maximum de pertinence biologique, l'étude d'échantillons biomimétique doit se faire autant que faire ce peu, dans l'eau. Nous avons donc étudié l'hydrodynamique des leviers loin et proche d'une surface. Les résultats expérimentaux et numériques montrent une force dissipative de l'ordre de la dizaine de nanoNewtons pour une amplitude d'oscillation de 10 nm. Nous avons essayé de réduire les forces de

traînée et de pincement exercées par le fluide en usinant le levier mais, ce faisant, nous avons aussi réduit l'inertie du résonateur ce qui conduisait à des facteurs de qualité de l'ordre de l'unité. L'utilisation d'un levier usiné permet toutefois de réduire ces forces à 1 nN pour une amplitude d'oscillation de 10 nm, proche de la surface

Nous avons aussi montré que la composition des mouvements de l'excitateur et du résonateur rendait l'extraction des paramètres de l'interaction (raideur et dissipation) beaucoup moins triviale qu'à l'air ou dans le vide où cette composition pouvait être négligée grâce au grand facteur de qualité de l'oscillateur.

Enfin, nous avons exposé une alternative intéressante de l'utilisation de la microscopie de force : l'étude d'une interface air-liquide permet d'étudier les propriétés d'objets situés à cette interface sans pour autant diminuer de façon notable le facteur de qualité de l'oscillateur. Cette étude a commencé avec une interface air-glycérol puis nous nous sommes attardés sur l'interface air-eau où l'évaporation joue un rôle central sur les processus de dissipations dans le ménisque. L'étude de différentes interfaces (mélanges eau-glycérol, huiles de silicones...) est aussi présentée mais reste pour le moment difficile à interpréter du fait de la difficulté de comparaison entre les différentes manipulations. Cependant, nous avons montré pour la première fois la possibilité expérimentale d'étudier les surfaces air-liquide avec un microscope de force dynamique.

Pour terminer, voici quelques directions de travail qui pourront servir à des travaux ultérieurs.

Une perspective qui découle naturellement de ce travail est de coupler une cuve de Langmuir à une microscope de force. Ceci pourrait permettre une approche de l'oscillateur en contrôlant la pression de surface des phospholipides. Le gradient de force étant essentiellement piloté par la tension de surface locale, on pourra s'attendre à une différence entre la phase expansée et condensée du DPPC par exemple. Nous avons commencé à injecter des phospholipides à l'interface à l'aide d'une seringue sur nos interfaces mais la disparité des résultats montrent que tant que l'étalement des molécules est non maîtrisé, il sera difficile d'extraire des informations quantitatives. La cuve permettrait aussi d'obtenir des interfaces rigoureusement planes, ce qui n'a pas été le cas lors de l'utilisation des bassines millimétriques.

Un autre point qui pourrait être traité avec ce montage est la diffusion des peptides ou des domaines lipidiques. Le substrat utilisé en microscopie de force semblait inhiber toute diffusion, qu'elles soient lipidique (Chapitre 5) ou peptidique (Chapitre 6). Nous espérons qu'en enlevant le substrat on puisse accéder à des mesures de temps de diffusion. Cela dit, étant donné la mobilité, de l'ordre du micromètre carré par seconde, et la flexibilité des systèmes, nous suggérons ici de sonder de petites échelles spatiales avec des vitesses de balayage très rapide.

Le dernier point que l'on pourra souligner est l'importance du capteur de force utilisé ici. Les pointes utilisées ont d'abord été des pointes commerciales pour les manipulations à l'air et dans le vide, puis usinée de façon artisanale à l'unité pour une utilisation à l'interface. Mis à part le prix prohibitifs de ces produits, on s'aperçoit que la qualité des oscillateurs fournis n'est pas toujours celle que l'on attendrait : Les facteurs de qualités sont faibles ce qui entraîne une dissipation intrinsèque.

Pour augmenter la sensibilité du capteur, il faudrait d'une part baisser sa dissipation intrinsèque et d'autre part augmenter l'ensemble des oscillations sur lequel est calculée la moyenne d'une mesure : une phase de développement et de réalisation est en cours en partenariat avec l'I.E.M.N. de Lille où la fréquence du nouveau capteur atteindrait le GigaHertz pour un facteur de qualité de l'ordre de plusieurs milliers. La géométrie du capteur serait alors un disque micrométrique excité sur un de ces modes propres diminuant ainsi les effets hydrodynamiques associés à son oscillation.



# Annexes



# Annexe A

## Instrumentation

Dans cette partie, nous nous détailler le dispositif expérimental de microscopie de force utilisé au cours de ce travail de thèse. L'annexe s'articule autour de quatre points : Le premier détaille de façon précise le matériel utilisé ainsi que les protocoles d'approche de la surface. Les trois points suivants sont consacrés à différents éléments du microscope : le système pointe-levier, les céramiques piézoélectriques qui assurent le déplacement de l'échantillon dans les trois directions de l'espace et la détection 4 quadrants avec laquelle est mesurée la déflexion du levier.

### Sommaire

---

<b>A.1 Détails du dispositif expérimental</b> . . . . .	<b>140</b>
A.1.1 Système de détection optique . . . . .	141
A.1.2 Electronique de différence . . . . .	142
<b>A.2 Les céramiques piézoélectriques haute-tension</b> . . . . .	<b>143</b>
A.2.1 Calibration sur des petites distances . . . . .	143
A.2.2 Calibration sur des grandes distances . . . . .	143
<b>A.3 Système pointe-levier</b> . . . . .	<b>144</b>
A.3.1 Calibration de l'amplitude d'oscillation . . . . .	144
A.3.2 Thermalisation du levier . . . . .	145

---

### A.1 Détails du dispositif expérimental

Le montage de la figure A.1 présente les différents blocs électroniques utilisés pour l'acquisition des signaux. Un interrupteur (**a**) permet de permuter le mode de fonctionnement du microscope alternativement de la modulation d'amplitude à la modulation de fréquence. Cette permutation est assurée en choisissant l'excitation du levier piézoélectrique soit par la boucle à verrouillage de phase (**b** EasyPLL plus / nanoSurf) soit par la détection synchrone (**c** 7280 DSP / PerkinElmer); en parallèle, il permet aussi d'orienter les observables à numériser issus de ces blocs, l'amplitude et la phase pour la détection synchrone et le déplacement de fréquence et le signal de dissipation pour la boucle à verrouillage de phase. Le microscope à force atomique ainsi que le contrôleur associé (**d**) sont à l'origine des modules commerciaux de mode contact (Veeco Nanoscop II E [288]) et nécessitent une mise en forme des signaux pour l'asservissement. Cette opération en modulation d'amplitude par la détection synchrone qui inverse les signaux selon les opérations :

$$U_{sortie}^{In0} = \frac{10 \text{ V}}{10000} \frac{(C_1 - 10000 \cdot \text{Mag})}{C_2} \quad (\text{A.1a})$$

$$U_{sortie}^{AuxC} = \frac{10 \text{ V}}{10000} \frac{(C_1 + 18000 \cdot \text{Phase}/180)}{C_2} \quad (\text{A.1b})$$

où  $\text{Mag} = \frac{R}{S_{\text{ens}}}$  est le rapport de l'amplitude d'oscillation  $R$  en mV sur la sensibilité choisie ( $S_{\text{ens}}$ ) en mV de la détection synchrone (Typiquement 100 mV) et la phase est le déphasage entre l'excitation et le signal d'oscillation. Ces opérations sont effectuées pendant des temps ( $\tau = 4$  ms) de l'ordre de ceux des filtres de sortie (choisis à  $\tau = 5$  ms). Les constantes  $C_1$  permettent de choisir une valeur d'asservissement de l'amplitude ou de la phase puisque le dispositif initial cherche à maintenir la tension de sortie à 0 par un système d'asservissement. Les constantes  $C_2$  permettent de réduire la sensibilité; ceci est surtout utile lors de la formation des images car cette réduction permet d'éviter d'asservir sur des fluctuations d'amplitudes dues aux bruits<sup>1</sup>. La constante  $C_2$  ainsi que la sensibilité sont ajustées pour obtenir un bon rapport signal sur bruit.

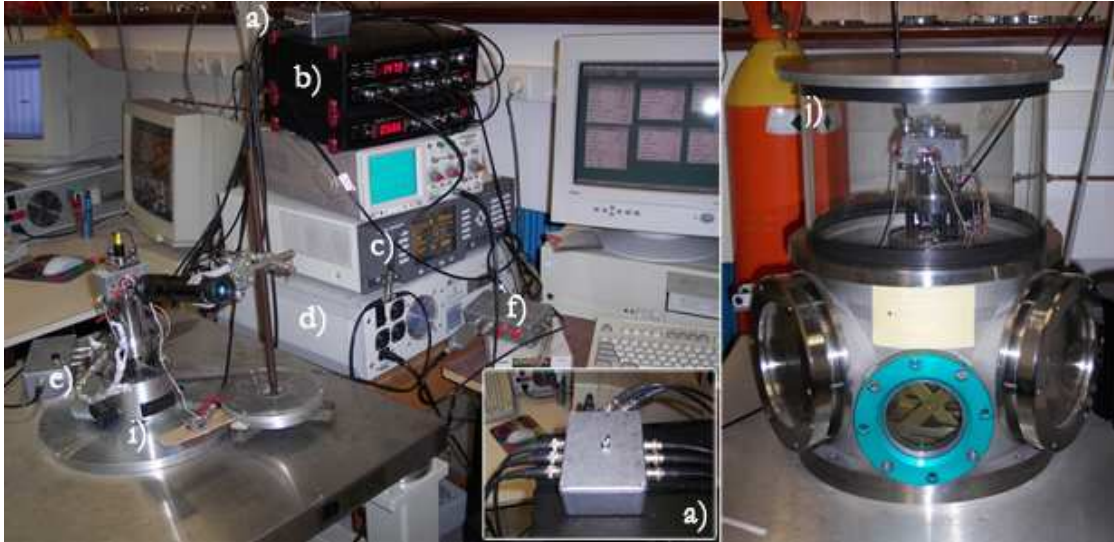


FIG. A.1: Photographie du dispositif expérimental. À gauche, partie électronique et microscope à force atomique fonctionnant à l'air (encadré : détails de l'interrupteur de bascule). À droite, microscope à force atomique fonctionnant sous vide.

La détection synchrone permet aussi d'obtenir les courbes de résonance des leviers. À l'aide de l'interface GPIB pilotée par Labview<sup>2</sup>, la wobblulation en fréquence est effectuée de manière automatique en tenant compte du régime transitoire de la réponse du levier : dans l'air, la wobblulation numérique est effectuée avec un pas de 50 ms alors que dans le vide ( $P = 10$  mBars), celui ci est fixé à 200 ms. La réponse est alors approchée par une lorentzienne dont les paramètres, facteur de qualité et fréquence de résonance, serviront à la modélisation de l'oscillateur en interaction. La courbe de résonance est effectuée à une centaine de nanomètre de la surface à étudier pour éviter soustraire les interactions supplémentaires due à l'hydrodynamique associée aux leviers : cette interaction donne en règle générale à l'air un déplacement de fréquence de  $-10$  Hz ainsi qu'une diminution du facteur de qualité de l'ordre de 20 %.

### A.1.1 Système de détection optique

Le faisceau laser issu d'une photodiode laser (Toshiba told 9211  $\mathcal{P} \approx 10$  mW -  $\lambda = 670$  nm) est focalisé à l'aide d'une lentille sur la face du levier ne supportant pas la pointe. Le waist du faisceau atteint, au niveau du levier, la vingtaine de microns. Celui ci est ensuite réfléchi par le levier sur un système de photodiodes 4 quadrants (Hamamatsu S4349). Le courant alors collecté par chaque photodiode est envoyé vers un boîtier électronique permettant d'effectuer la différence entre eux par une conversion courant-tension. On a donc une tension proportionnelle sur chaque quadrant à la surface éclairée. Un système de

<sup>1</sup>En décrivant le dispositif en terme de diagramme, on montre que cette constante diminue le gain proportionnel de l'asservissement.

<sup>2</sup>Programme modifié à partir d'une idée originale de J.Y. Grouffal.

vis micrométrique permet alors de centrer les photodiodes sur la "tâche" de réflexion en minimisant les signaux de déflexion et de torsion tout en maximisant le signal de somme (voir paragraphe suivant).

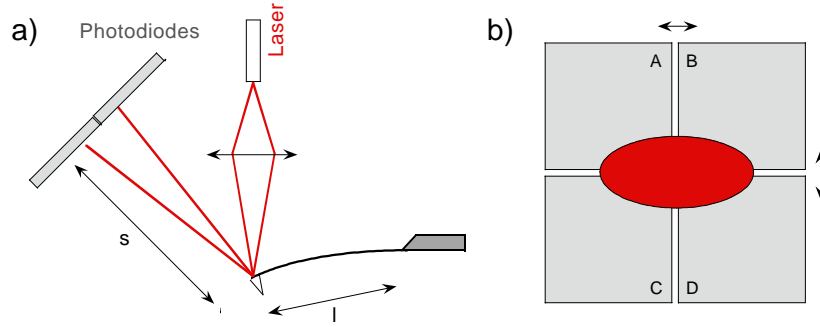


FIG. A.2: **a)** Trajet optique du faisceau laser : après focalisation, celui-ci réfléchi par le levier est collecté sur un système de photodiodes 4 quadrants. **b)** Nomenclature des quadrants

En reliant l'angle de déflexion de la poutre à la puissance détectée par les photodiodes, la référence [289] propose une relation liant la différence de courant mesuré entre la partie haute des quadrants et la partie basse (cf figure A.2)

$$\delta i = \eta P \frac{3s}{ld} z(t) \quad (\text{A.2})$$

où  $\eta$  est l'efficacité quantique d'un quadrant,  $d$  la longueur caractéristique de la tâche réfléchie et  $P$  la puissance totale reçue par l'ensemble des quadrants. Le facteur  $\frac{3s}{l}$  est communément appelé le facteur d'amplification optique qui est de l'ordre de 100 ( $s \sim \text{cm}$ ;  $l \sim 0,1 \text{ mm}$ ); la proportionnalité en  $s$  s'explique par l'amplification de la détection d'angle lorsque l'on écarte le capteur (méthode dite de Pogendorff) alors que celle en  $1/l$  prend racine à la relation qui lie l'amplitude à l'angle en fin de poutre. La sensibilité est aussi dépendante de la puissance totale collectée par les photodiodes ce qui amène souvent au compromis entre le maximum de lumière collectée et la position du laser en bout de levier pour augmenter celle-ci.

### A.1.2 Electronique de différence

L'électronique associée aux photodiodes (Hamamatsu S4349 - 4 quadrants) a été modifiée afin d'augmenter la bande passante associée (**e**). Initialement, la tête du microscope était une tête de mode contact, dont les convertisseurs courant-tension de chaque photodiode étaient constitués d'un amplificateur opérationnel et où les photodiodes étaient utilisées en générateur de courant (La photodiode est reliée directement à l'entrée différentielle), permettant ainsi de diminuer le bruit électronique mais réduisant aussi la bande passante à quelques Hz; ce qui ne pose pas de problème pour un microscope fonctionnant en mode contact.

Pour le mode dynamique, les leviers oscillant à la centaine de kHz, cette bande passante a été élargie en polarisant les diodes en inverse, ce qui a pour effet d'augmenter la zone de déplétion et la capacité associée. Cette opération permet ainsi d'augmenter le rapport signal sur bruit. Les opérations de différence, de somme et de normalisation sont ensuite réalisées par des amplificateurs opérationnels (AD812 - Analog Devices) et des diviseurs (AD734 - Analog Devices), selon les opérations suivantes :

$$U_{\text{déflexion}} = 10 \cdot \{(A + B) - (C + D)\} / U_{\text{somme}} \quad (\text{A.3a})$$

$$U_{\text{torsion}} = 10 \cdot \{(A + C) - (B + D)\} / U_{\text{somme}} \quad (\text{A.3b})$$

$$U_{\text{somme}} = A + B + C + D \quad (\text{A.3c})$$

La normalisation par le signal de somme de toutes les tensions permet de conserver une sensibilité

(conversion nm->V) constante pour des leviers de même longueur. La mesure de ces tensions continues par les entrées ADC - Analog to Digital Converter de la détection synchrone ( $\tau = 5$  ms) permet de centrer la tâche réfléchiée par le levier de manière à augmenter la sensibilité.

## A.2 Les céramiques piézoélectriques haute-tension

La calibration des céramiques piézoélectriques de déplacement de l'échantillon est importante pour deux raisons : d'une part, pour des raisons métrologiques évidentes sur l'exactitude des déplacements réalisés et les distances mesurées, d'autre part, car c'est avec le déplacement de l'échantillon que l'amplitude d'oscillation des leviers est calibrée. Les céramiques segmentées utilisées pour les déplacements d'échantillons sont pilotées par des hautes tensions ( $\pm 220$  V) pour le déplacement maximal, quelle que soit la direction. En pratique, les céramiques sont utilisées sur une petite gamme de tension autour de 0 pour éviter les hystérésis ; de plus, un diviseur permet de numériser les données de déplacement en  $z$  sur une plus petite gamme de tension, ce qui permet d'éviter le bruit de numérisation pour des surfaces planes à l'échelle du nanomètre. Le prix à payer est alors que toute dérive thermique des céramiques amènera le signal moyen de  $z$  hors de la plage de numérisation. Pour minimiser ces dérives, le microscope est placé en *faux engagement* la veille : la pointe balaye en  $(x,y)$  sur des surfaces de l'ordre du  $\mu\text{m}^2$  alors que la consigne en  $z$  est nulle.

### A.2.1 Calibration sur des petites distances

Les distances latérales  $(x,y)$  sont ajustée à l'aide de grilles calibrées servant à déterminer la relation  $\text{nm.V}^{-1}$  de la céramique. Pour la plupart, ces relations sont non linéaires et hystérétiques. Ainsi, les en utilisant ces grilles pour chaque céramique, le logiciel de contrôle corrige numériquement les non linéarités des céramiques sur des extensions pouvant aller jusqu'au déplacement maximal des céramiques. Le tableau suivant résume les extensions maximales des céramiques commerciales utilisées sur notre dispositif expérimental :

Référence	Extension latérale ( $\mu\text{m}^2$ )	Extension verticale ( $\mu\text{m}$ )
A	0,9 x 0,9	0,33
D	14 x 14	1,65
E	15,4 x 15,4	1,85
J	130 x 130	2,75

Pour les manipulations des chapitres 8 et 9, nous avons privilégié le dégagement vertical à la précision du dit déplacement lors des courbes d'approche-retrait sur une surface de glycérol par exemple, l'extension verticale mis en jeu étant proche du maximum.

### A.2.2 Calibration sur des grandes distances

Lors de l'étude hydrodynamique des leviers, nous avons eu besoin de balayer un champ vertical très grand par rapport au besoin habituel de l'AFM. Nous devons donc vérifier la précision de la correction de la non linéarité du déplacement des céramiques proposée par le constructeur. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode interférométrique issue de la référence [290]. Le laser est envoyé pour moitié sur un levier et sur un miroir posé sur une calle compensant l'angle d'inclinaison du levier  $\phi$  ( $\phi \approx 12^\circ$ ). Le système miroir-levier forme alors un dispositif interférométrique à séparation du front d'onde et le déphasage induit par la modulation de  $Z$  est égal à  $\delta\varphi^{\text{mod}} = \frac{2\pi}{\lambda} 2nZ \cos^2 \phi$ , où  $n$  est l'indice du milieu séparant le levier du miroir ( $n \approx 1$  pour l'air),  $\lambda$  la longueur d'onde du laser ( $\lambda = 670$  nm) et  $Z$  l'amplitude de la modulation. L'intensité totale collectée par les photodiodes dépendra alors du nombre

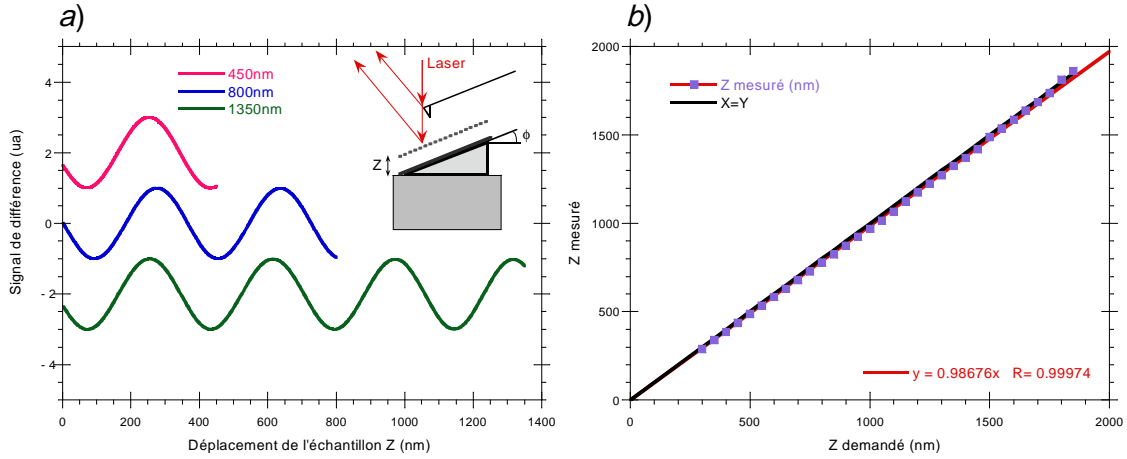


FIG. A.3: **a)** Principe de la calibration interférométrique et modulation obtenue du signal. **b)** Relation entre déplacement mesuré et déplacement de consigne

d'interfranges intercepté par l'aire active. En ajustant les photodiodes 4-quadrants tel que la différence entre les quadrants  $A - B$  soit nulle pour éliminer la constante sur l'intensité détectée, on obtient alors une longueur d'onde de modulation

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \cos^2 \phi} \quad (\text{A.4})$$

on accède ainsi à des points de repère sur les courbes d'approche-retrait permettant de calibrer les déplacements. La figure A.3 montre les courbes collectées pour 3 longueurs de modulation différentes et compare le déplacement mesuré à celui demandé par l'expérimentateur. Une bonne linéarité est trouvée et s'écarte de 2 % de la linéarité idéale ( $x = y$ ), cet écart peut être imputable à l'incertitude sur l'angle  $\phi$ . Par ailleurs, nous avons pu vérifier que pour des fréquences de 1 Hz, les hystérésis entre l'aller et le retour n'excédaient pas 2 nm.

### A.3 Système pointe-levier

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le système pointe-levier constitue l'élément principal du microscope à force atomique. Dans cette section nous détaillerons la méthode expérimentale de la calibration de l'amplitude d'oscillation des leviers, puis, nous soulignerons l'importance de la thermalisation des leviers.

#### A.3.1 Calibration de l'amplitude d'oscillation

Nous utilisons 2 méthodes permettant de calibrer les amplitudes des leviers. Ces 2 méthodes sont basées sur le déplacement de l'échantillon, où pour la première, on fait varier l'amplitude du levier et on déplace l'échantillon jusqu'à retrouver une signature de la surface sur la courbe d'approche retrait (méthode dite du  $Z_{center}$ ), et pour la seconde, on déplace l'échantillon pour amener une réduction d'amplitude dont la valeur sera exactement celle du déplacement de l'échantillon (figure A.4) en régime répulsif. Cette méthode est toutefois plus invasive que celle du  $Z_{center}$  mais permet de calibrer la détection d'amplitude de la modulation de fréquence (Détecteur de crête) et de la modulation d'amplitude (Valeur efficace) en même temps. Cette conversion  $V.nm^{-1}$  dépend de la longueur du levier comme déjà mentionné au chapitre 2 et à la section précédente. Plus le levier est court, meilleure est la sensibilité.

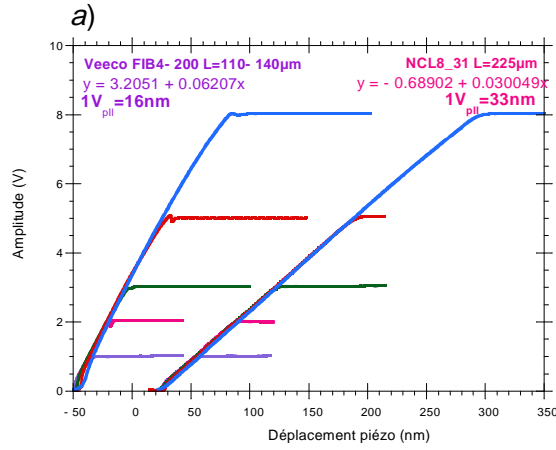


FIG. A.4: **a)** Réduction d'amplitude en modulation d'amplitude pour différents amplitudes libres pour 2 leviers de longueurs différentes (La seconde courbe a été décalée pour une meilleure lisibilité). **b)** Comparaison des 2 méthodes de calibration, réduction d'amplitude et déplacement de l'échantillon pour un levier donné.

### A.3.2 Thermalisation du levier

La dérive thermique de la fréquence de résonance du levier est un effet rendant difficile une extraction propre des données. En effet en modulation d'amplitude par exemple, la phase est ajustée à  $-90^\circ$  à la résonance et une telle dérive amène au cours du temps une erreur de phase. Lors de la mise en position du levier, le laser constitue une source de chaleur dont le principal effet est de faire dilater le levier. À l'aide de l'acquisition développée pour la partie 9, nous avons mesurer cette variation de fréquence en mode modulation de fréquence, permettant ainsi de suivre l'évolution de  $\Delta f$  (voir figure A.5) et du signal de damping en fonction du temps. Celle ci montre une évolution de  $\Delta f$  avec un temps caractéristique de l'ordre de l'heure mais qui dépend de la nature du levier et de la température de la pièce. Ainsi, aucune étude systématique ne peut être faite mais on peut dégager un temps maximum au bout duquel le levier sera thermalisé. Le signal de dissipation lui ne varie pas en valeur relative, ce qui tend à montrer que l'effet est purement de la dilatation. En conclusion, pour effectuer des images, dont la durée peut aller de 2h à 14h, sur les échantillons de la partie 5, nous avons thermalisé le levier 24h avant toute manipulation.

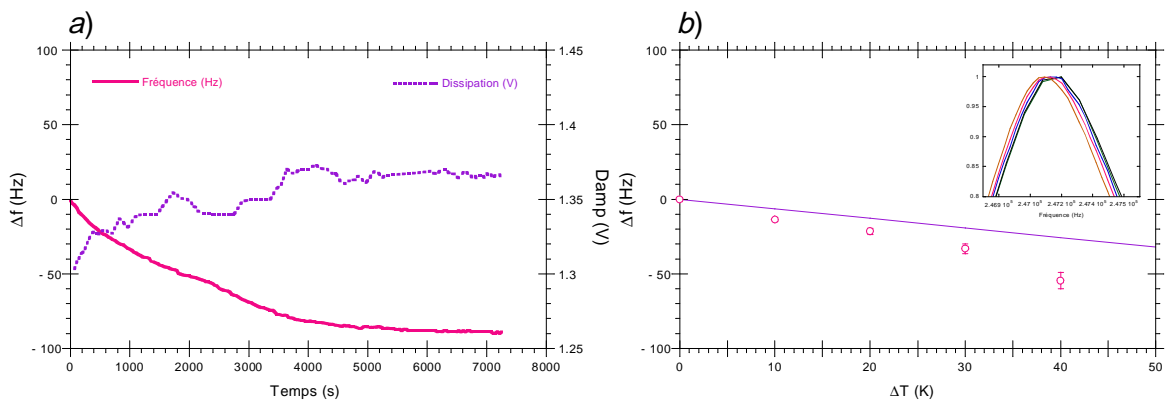


FIG. A.5: **a)** Effet de la thermalisation du levier sur les signaux mesurés. **b)** Influence de la température sur la fréquence de résonance du levier.

Cette dilatation a aussi été observée lors des manipulations en température en mode dynamique effectuée au Service de Chimie des Matériaux Nouveaux de Mons en Belgique. Le contrôle de température de l'échantillon est assuré par un effet . Lorsque l'on effectue des courbes de résonance à différente température, la fréquence de résonance se décale vers les basses fréquences, ce qui est cohérent avec

l'expression de  $f_0 \sim \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$  qui réduit une dilatation à une variation linéaire de la fréquence en fonction de l'écart en température :

$$\Delta f = -\alpha \Delta T f_0 \quad (\text{A.5})$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique du silicium ( $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [291]). Cependant, comme le montre la figure A.5, la dépendance est sous évaluée puisque nous ne tenons pas compte de la variation de la masse ajoutée avec la température : La viscosité dynamique passe de 1,85 à 2,05 ( $10^{-5} \text{ kg/m.s}$ ) et la densité de 1,15 à 1,05 ( $\text{kg/m}^{-3}$ ) sur la gamme de température utilisée (30 °C à 70 °C).

## Résumé

Dans cette annexe, nous avons détaillé le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail de thèse. La particularité de celui-ci est qu'il permet de passer alternativement du mode modulation de fréquence au mode modulation d'amplitude; cette spécificité nous a emmenés à rajouter des éléments externes (détection synchrone, boucle à verrouillage de phase...) au dispositif commercial. L'assemblage de ces éléments ainsi que leurs réglages ont été détaillés.

# Annexe B

## Mécanique des nanotubes de carbone

L'objectif de cette annexe est de présenter la mécanique liée à l'utilisation de nanotube de carbone en microscopie de force dynamique. Nous commencerons par rappeler les raideurs associées à la déformation d'un nanotube de carbone puis nous présenterons les comportements généraux lors d'une courbe d'approche retrait, l'objectif étant de clarifier son utilisation en imagerie. Pour cela, nous nous limiterons à la description de ce que nous appellerons la première partie des courbes, où il existe un mélange entre une réponse adhésive et une réponse élastique, seule partie utile à l'imagerie.

### Sommaire

---

<b>B.1 Nanotubes de carbone</b>	<b>147</b>
B.1.1 Multiparois-Monoparoi	147
B.1.2 Raideurs associées	148
<b>B.2 Modulation de fréquence avec un nanotube de carbone</b>	<b>148</b>
B.2.1 Interaction	148
B.2.2 Courbe d'approche-retrait	150

---

## B.1 Nanotubes de carbone

Les études mécaniques [292, 293] des nanotubes de carbone sont nombreuses depuis leur découverte en 1991 par Sumio Iijima [294, 295]. Beaucoup d'équipes utilisent l'A.F.M. sonder les propriétés mécaniques d'un nanotube en arrachant celui-ci à une surface à l'aide de la pointe [296] ou en le déposant sur un support adéquate [297, 298, 299]. Pour notre part, nous les utilisons fixés à la pointe de l'A.F.M. en mode dynamique car ils présentent des caractéristiques idéales pour l'imagerie en A.F.M. : petit diamètre, forte anisotropie, grande robustesse due à un fort module d'Young et des propriétés chimiques uniques. Le rôle clef de la pointe en A.F.M. font déjà de celui ci un outil pratique pour l'imagerie biologique [300, 301, 302].

### B.1.1 Multiparois-Monoparoi

Plusieurs architectures moléculaires des nanotubes ont été découvertes, la première fut la structure multiparois découverte par Sumio Iijima [294] comme résidu de la synthèse des fullerènes. Il s'en est suivi d'effort de nombreux groupes pour synthétiser des nanotubes monoparois; ce fut réalisé en 1993 [303, 304] en utilisant un arc électrique. Il existe donc deux structures principales de nanotubes qui sont les multiparois et les monoparois. Comme le montre la figure B.1, les nanotubes monoparois (SWNT) sont un arrangement d'atome de carbone identique à un feuillet de graphite mais replié sur lui même et formant un cylindre. De ce fait, les atomes de carbone forment tous des liaisons covalentes avec une hybridation  $sp^2$ . Les nanotubes multiparois sont formés de plusieurs cylindres concentriques et possèdent donc des



propriétés mécaniques plus "robustes". Toutefois, la cohésion des différents feuillets, à la manière du graphite, est assurée par des liaisons de type van Der Waals beaucoup moins énergétiques que les liaisons covalentes, Cumings *et al.* ont pu ainsi montrer la propriété prometteuse des différents feuillets de glisser relativement les uns par rapport aux autres [305].

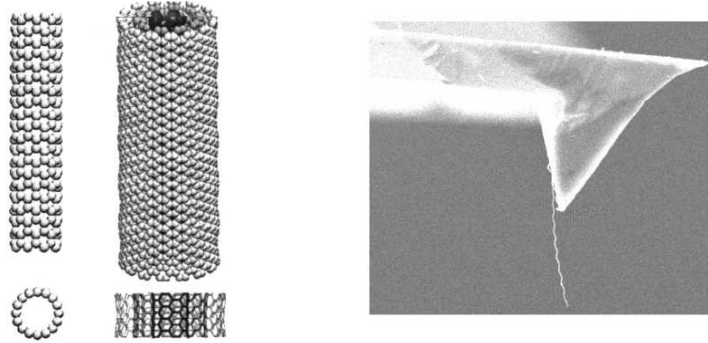


FIG. B.1: A gauche, nanotubes monoparoï et multiparoï (figure adaptée de la référence [306]) A droite, nanotube de carbone multiparoï fixé sur une pointe de microscopie à force atomique [307].

### B.1.2 Raideurs associées

La forte anisotropie (poutre de section circulaire de ratio de forme de  $1/100$  à  $1/10^4$ ) font de cet objet quasi-unidimensionnel un sujet d'étude passionnant quant aux propriétés mécaniques à l'échelle du nanomètre. Les simulations numériques ainsi que les observations expérimentales des déformations ne manquent pas dans la littérature; toutefois, pour décrire le comportement de cet objet sur une pointe d'A.F.M., il semble qu'au niveau de l'élasticité la théorie d'Euler soit suffisante pour décrire les réponses observées. En effet, les détails de la déformation sont de toute façon inaccessibles à la microscopie de force dans cette configuration, ainsi, une approche globale de la déformation est utilisée.

La théorie classique de la mécanique des milieux continus définie aux moins 4 raideurs [308] susceptibles d'intervenir dans les situations expérimentales de microscopie de force. Les valeurs sont données dans le tableau suivant

	Bending	Elongation	Compression	Compression (hélice)
Condition sur la surface	<i>Glissement</i>	<i>Glissement</i>	<i>Fixé</i>	<i>Fixé</i>
Raideur	$\frac{E\pi r^4}{L^3}$	$\frac{E\pi r^2}{L}$	$\frac{192\pi r^4}{4L^3}$	$\frac{Er^4}{8} \frac{b^2}{a^2(a^2+b^2)^{3/2}}$

où  $a$  est le rayon de courbure de la structure hélicoïdale et  $2\pi b$  le pas de l'hélice. Suivant la géométrie du nanotube utilisé, les différentes contributions seront différentes mais on peut cependant observer que pour un tube long, la plus petite raideur sera celle de bending.

## B.2 Modulation de fréquence avec un nanotube de carbone

Dans la section précédente, nous avons vu quelles étaient les modes de déformation possibles du nanotube, nous allons maintenant voir comment intégrer la raideur du nanotube dans les équations donnant le déplacement de fréquence et le signal de dissipation.

### B.2.1 Interaction

Lorsque l'on fait l'hypothèse d'une interaction élastique, celle ci ne suffit pas pour expliquer le signal de dissipation constant obtenu en microscopie de force [309]. Or comme nous l'avons vu au chapitre 2, une

dissipation constante est liée à une dissipation par hystérésis. C'est l'hystérésis générée par l'adhésion du nanotube sur la surface qui permet d'expliquer une dissipation constante supplémentaire. On introduit alors la raideur due au nanotube  $k_{NT}$  et la raideur due à l'adhésion  $k_{Adh}$  (figure B.2). Le cycle alors décrit correspond à l'énergie dissipée par période :  $E_{diss} = \frac{1}{2}k_{Adh}\Delta$ . La transformée de Fourier (eq.

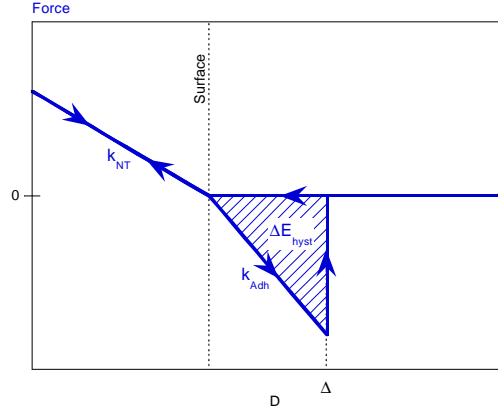


FIG. B.2: Hypothèse d'interaction d'un nanotube avec une surface. Au contact de la surface, l'élasticité du nanotube produit une force répulsive ; Lors du retrait, il y a une force attractive d'adhésion dont le module est donné par  $k_{Adh}$  et la portée par  $\Delta$ . Le cycle d'hystérésis généré produira un signal de dissipation constant.

3.15a) nécessaire au calcul du déplacement de fréquence (eq. 3.17) est alors définie par morceaux :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kAT} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F_{int}(z) \cos(\omega t) dt \quad (\text{B.1a})$$

$$= -\frac{f_0}{kAT} \left[ \int_{-\tau_{res}/2}^{\tau_{res}/2} k_{NT}(D - A \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt + \int_{\tau_{res}/2}^{\tau_{\Delta}} k_{Adh}(D - A \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt \right] \quad (\text{B.1b})$$

avec  $\tau_{res} = \frac{T}{\pi} \arccos\left(\frac{D}{A}\right)$  et  $\tau_{\Delta} = \frac{T}{2\pi} \arccos\left(\frac{D}{A} - \frac{\Delta}{A}\right)$ . En normalisant les variables par rapport à l'amplitude d'oscillation :  $d = D/A$  et  $\delta = \Delta/A$ , on arrive à

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\kappa_{NT}}{2\pi} \left( \cos^{-1} d - d\sqrt{1-d^2} \right) + \frac{\kappa_{Adh}}{4\pi} \left( \cos^{-1}(d-\delta) - \cos^{-1} \delta + d\sqrt{1-d^2} - (d+\delta)\sqrt{1-(d-\delta)^2} \right) \quad (\text{B.2})$$

L'expression B.2 est équivalente à 3.28 pour une adhésion nulle et pour  $A-D \ll A$ . On ne peut cependant pas simplifier celle-ci comme 3.28 puisque le temps de résidence peut être proche de la période. Le contact permanent est atteint pour  $d = \delta - 1$ . Dans ce cas là, les bornes d'intégration changent et deviennent

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{kAT} \frac{1}{T} \int_{-\tau_{res}/2}^{\tau_{res}/2} k_{NT}(D - A \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt - \frac{1}{kAT} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{-\tau_{res}/2} k_{Adh}(D - A \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt \quad (\text{B.3a})$$

$$+ \int_{\tau_{res}/2}^{T/2} k_{Adh}(D - A \cos(\omega t)) \cos(\omega t) dt \quad (\text{B.3b})$$

$$= \frac{\kappa_{NT}}{2\pi} \left( \cos^{-1}(d) - d\sqrt{1-d^2} \right) + \frac{\kappa_{Adh}}{2\pi} \left( \pi - \cos^{-1}(d) + d\sqrt{1-d^2} \right)$$

Lors du contact intermittent, le déplacement de fréquence est positif correspondant à l'élasticité du nanotube. Au passage du contact intermittent au contact permanent, l'attractif d'adhésion agit exactement en opposition de phase de l'oscillation ; ainsi, l'attractif agit en pseudo-répulsif, ce qui explique le changement de régime. Enfin, au contact permanent, la raideur du nanotube agit tout au long de la période dont la contribution devient alors un gradient de force constant, le pseudo-répulsif de l'adhésion diminuant peu à peu puisque le temps d'intégration se rapproche de zéro. La dissipation quant à elle n'est constante que quand l'oscillateur décrit le cycle de la figure B.2 et retombe à 0 en contact permanent

puisque la force n'est plus hystérétique.

Pour calculer la dissipation, il suffit de reprendre les expressions [B.1b](#) et en remplaçant le cosinus par un sinus et en ajoutant les préfacteurs de [3.16](#), il vient en contact intermittent

$$\gamma_{int} = \frac{k_{Adh}\delta^2}{2\pi\omega} \quad (\text{B.4})$$

Le calcul peut se retrouver en en égalant l'énergie dissipée sur une période  $\langle E_{diss} \rangle_T = \frac{1}{2}k_{Adh}\Delta^2$  au travail d'une force dissipative sur une période  $\langle W_{diss} \rangle_T = \pi\gamma_{int}A^2\omega$ . En contact permanent,  $\gamma_{int} = 0$  car le cycle n'est plus décrit par l'oscillateur (on intègre une fonction impaire sur un intervalle pair eq. [B.3b](#))

## B.2.2 Courbe d'approche-retrait

La figure [B.3](#) montre les influences des différents paramètres  $\delta$ ,  $k_{Adh}$  et  $k_{NT}$  sur les observables normalisées pour plus de généralités. On retrouve l'influence "triviale" de ces paramètres sur le signal de dissipation; en revanche, l'influence sur le signal du déplacement de fréquence est moins intuitif. La raideur d'adhésion va piloter la rapidité de la descente du déplacement de fréquence alors que celle du nanotube va fixer la valeur du gradient de force en contact permanent.

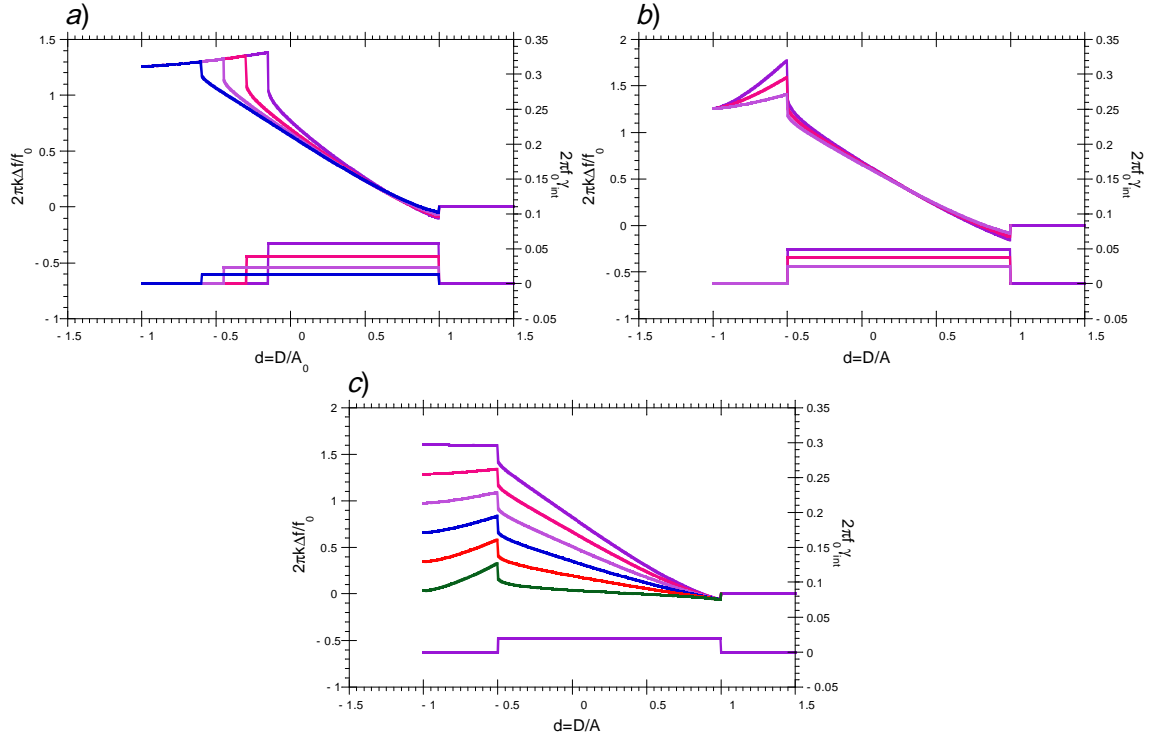


FIG. [B.3](#): Déplacement de fréquence et dissipation normalisée pour une variation de  $\delta = 0,40$ ,  $0,55$ ,  $0,70$  et  $0,85$  (a), de  $k_{Adh} = 0,50$ ,  $0,65$  et  $0,80$  (b) et de  $k_{NT} = 0,01$ ,  $0,11$ ,  $0,21$ ,  $0,31$ ,  $0,41$  et  $0,51$  (c). Le domaine de variation des paramètres a été agrandi pour montrer l'influence sur les observables.

## Résumé

Dans cette annexe, nous avons utilisé un modèle simple pour décrire la première partie des courbes d'approche retrait observées sur une surface dure avec un nanotube. La seconde partie peut être raffinée suivant les signaux observés (dépendance non linéaire de l'élasticité d'adhésion, variation de l'aire de contact....) mais reste peu utile au regard de son utilisation en imagerie ou même en spectroscopie sur la matière molle.

# Annexe C

## Hydrodynamique à 2 dimensions d'un système oscillant

Dans cette annexe, nous présenterons deux calculs de la force hydrodynamique exercée sur un cylindre vibrant perpendiculairement à son axe et parallèlement à son axe. Pour la première partie, utile pour l'hydrodynamique associée à l'oscillation d'une poutre en MFA, nous ajouterons une condition de glissement. Pour la seconde, utile pour le mouillage d'une nanopointe, nous calculerons ces oscillations dans un milieu fini.

### Sommaire

---

<b>C.1 Oscillations transverses d'un cylindre rigide vibrant</b> . . . . .	<b>151</b>
C.1.1 Expression de la fonction courant . . . . .	152
C.1.2 Calcul de la force . . . . .	153
C.1.3 Condition de glissement . . . . .	153
<b>C.2 Fibre oscillante</b> . . . . .	<b>155</b>
C.2.1 Milieu infini . . . . .	155
C.2.2 Milieu fini . . . . .	156

---

### C.1 Oscillations transverses d'un cylindre rigide vibrant

Calculons la force hydrodynamique par unité de longueur qui s'exerce sur un cylindre, de rayon  $R$  et de longueur  $l$ , oscillant perpendiculairement à son axe dans un milieu infini. La longueur  $l$  sera considérée comme grande devant  $R$  de telle sorte que l'on puisse réduire l'écoulement à 2 dimensions. Le fluide de masse volumique  $\rho$  et de viscosité  $\eta$  est supposé incompressible<sup>1</sup>. Si l'amplitude d'oscillation n'est pas trop forte<sup>2</sup>, le terme inertiel non linéaire devient négligeable. L'équation de Navier-Stokes et l'équation d'incompressibilité s'écrivent sous la forme

$$\rho \partial_t \vec{v} = -\vec{\nabla} P + \eta \Delta \vec{v} \quad (\text{C.1a})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (\text{C.1b})$$

---

<sup>1</sup>La vitesse maximale atteinte par un levier en MFA est de l'ordre du  $\text{cm.s}^{-1}$  ( $A = 10 \text{ nm}$  et  $\omega = 10^6 \text{ rad.s}^{-1}$ ) est négligeable devant la vitesse du son dans l'air ou l'eau.

<sup>2</sup>L'évaluation du nombre de Reynolds donne  $\text{Re} = \left| \frac{\rho v^2 / l}{\eta v / l^2} \right| = \frac{\rho A \omega l}{\eta} = \frac{2Al}{\delta^2}$  où  $A$  est l'amplitude de vibration de l'ordre du nanomètre et  $l$  une longueur caractéristique de l'oscillation, le rayon donc, de l'ordre du micromètre pour la MFA.  $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$  est la longueur de Stokes de l'ordre du micron dans l'air ou l'eau. Le nombre de Strouhal quant à lui  $\beta = \left| \frac{\rho\omega v}{\eta v / l^2} \right| = \frac{\rho\omega l^2}{\eta} = \frac{2l^2}{\delta^2}$  est de l'ordre de l'unité.

où  $\vec{v}$  est le champ de vitesse,  $P$  le champ de pression.

### C.1.1 Expression de la fonction courant

Soit  $\vec{v}(t) = V_0.e^{-j\omega t}\vec{e}_z$  la vitesse du cylindre instantanée du cylindre, trouver la force s'exerçant sur le cylindre revient à trouver le champ vectoriel de vitesse du fluide  $\vec{v}(r, \theta, t)$  (fig. C.1). Afin de ramener cette étude à celui d'un champ scalaire, on introduit une fonction  $\Psi$  courant telle que pour un écoulement incompressible

$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad (\text{C.2a})$$

$$v_\theta = -\frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad (\text{C.2b})$$

En prenant le rotationnel de l'équation C.1a, on arrive à l'équation de diffusion du vecteur tourbillon

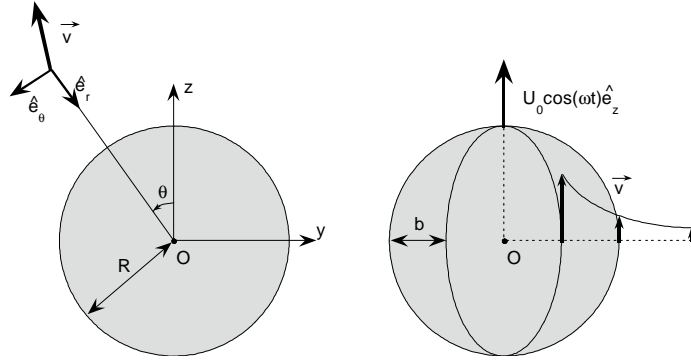


FIG. C.1: a) Système de coordonnées choisi pour étudier le problème. b) Champ de vitesse schématisé pour l'oscillation d'un cylindre avec condition de glissement.

$$\vec{\Omega} = \vec{\nabla} \times \vec{v} \quad [310] :$$

$$\partial_t \vec{\Omega} - \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{\Omega} = \vec{0} \quad (\text{C.3})$$

avec  $\vec{\Omega} = [\Omega_x = \Delta \Psi, \Omega_y = 0, \Omega_z = 0]$ . L'équation C.3 se réduit à

$$\left( \frac{j\rho\omega}{\eta} - \Delta \right) \Delta \Psi = 0 \quad (\text{C.4})$$

En posant  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ , la résolution de l'équation précédente s'obtient en résolvant les équations suivantes

$$\Delta \Psi_1 = 0 \quad (\text{C.5a})$$

$$\left( \frac{j\rho\omega}{\eta} - \Delta \right) \Psi_2 = 0 \quad (\text{C.5b})$$

Les équations C.2 et C.1a permettent d'exprimer la relation entre le champ de pression et la fonction courant

$$j\omega \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_1}{\partial \theta} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r}(r, \theta, t) \quad (\text{C.6})$$

En notant que le champ de vitesse sur le cylindre est de la forme  $v_r(R, \theta, t) = V_0 \cos \theta . e^{-j\omega t}$  et  $v_\theta(R, \theta, t) = -V_0 \sin \theta . e^{-j\omega t}$ , on trouve après séparation des variables que  $\Psi_1 = F_1(r) \sin \theta e^{-j\omega t}$  et  $\Psi_2 = F_2(r) \sin \theta e^{-j\omega t}$ , où les deux fonctions  $F_1(r)$  et  $F_2(r)$  satisfont les équations différentielles suivantes

$$r^2 \frac{\partial^2 F_1}{\partial r^2} + r \frac{\partial F_1}{\partial r} - F_1 = 0 \quad (\text{C.7})$$

$$r^2 \frac{\partial^2 F_2}{\partial r^2} + r \frac{\partial F_2}{\partial r} - \left[ -\frac{j\omega\rho}{\eta} r^2 + 1 \right] F_2 = 0 \quad (\text{C.8})$$

En assurant que le champ de vitesse soit nul à l'infini, soit  $F_1(r \rightarrow \infty) = 0$  et  $F_2(r \rightarrow \infty) = 0$ , on obtient la fonction courant :

$$\Psi(r, \theta, t) = \left[ \frac{C_1 R^2}{r} + C_2 R K_1 \left( \sqrt{-j\beta} \frac{r}{R} \right) \right] V_0 \sin \theta e^{-j\omega t} \quad (\text{C.9})$$

où  $K_1$  est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce [311],  $\beta = \frac{2R^2}{\delta^2}$  est le nombre de Strouhal et les constantes  $C_1$  et  $C_2$  seront déterminées par les conditions aux limites sur le cylindre. Le lien entre la fonction courant et le champ de vitesse d'une part C.2 et de pression C.6 d'autre part donne

$$v_r(r, \theta, t) = \left[ \frac{C_1 R^2}{r^2} + \frac{C_2 R}{r} K_1 \left( \sqrt{-j\beta} \frac{r}{R} \right) \right] V_0 \cos \theta e^{-j\omega t} \quad (\text{C.10a})$$

$$v_\theta(r, \theta, t) = \left[ \frac{C_1 R^2}{r^2} + C_2 R \left( \frac{\sqrt{-j\beta}}{R} K_0 \left( \sqrt{-j\beta} \frac{r}{R} \right) + \frac{1}{r} K_1 \left( \sqrt{-j\beta} \frac{r}{R} \right) \right) \right] V_0 \sin \theta e^{-j\omega t} \quad (\text{C.10b})$$

$$P(r, \theta, t) = \frac{-j\omega\rho C_1 R^2}{r} V_0 \cos \theta e^{-j\omega t} \quad (\text{C.10c})$$

### C.1.2 Calcul de la force

La force totale s'exprime en intégrant le tenseur des contraintes, il vient

$$F = Rl \int_0^{2\pi} (-P(R, \theta) \cos \theta - \sigma_{rr} \cos \theta - \sigma_{\theta r} \sin \theta) d\theta \quad (\text{C.11})$$

avec  $\sigma_{rr} = 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r}$  et  $\sigma_{\theta r} = \eta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right]$ . Le calcul de l'intégrale C.11 donne

$$F = j\omega\rho\pi R^2 l \Gamma(\beta) V_0 e^{-j\omega t} \quad (\text{C.12a})$$

$$\Gamma_\circ(\beta) = C_1 - C_2 K_1 \left( \sqrt{-j\beta} \right) \quad (\text{C.12b})$$

La fonction  $\Gamma$  est communément appelée la fonction hydrodynamique de l'écoulement considéré ; elle est introduite pour un écoulement oscillatoire à 2 dimensions. En prenant la partie réelle de C.12a, on montre que sa partie réelle  $\Gamma'_\circ$ , en phase avec l'oscillation, est un terme inertiel alors que sa partie imaginaire  $\Gamma''_\circ$ , en quadrature avec l'oscillation introduit un terme dissipatif. On calcule à partir de C.12 la masse ajoutée et le coefficient de friction équivalent<sup>3</sup>

$$m_{ajoutée} = \rho\pi R^2 l \Gamma'_\circ = \pi\eta l \frac{\beta}{\omega} \Gamma'_\circ \quad (\text{C.13a})$$

$$\gamma_{int} = \rho\pi R^2 l \omega \Gamma''_\circ = \pi\eta l \beta \Gamma''_\circ \quad (\text{C.13b})$$

### C.1.3 Condition de glissement

Avec les progrès actuel de revêtement de structure, il est possible de déposer sur les leviers une couche de matériau où les conditions aux limites du champ de vitesse sur le levier ne serait pas la vitesse du levier :

<sup>3</sup>Pour la vibration d'une poutre, où toute la géométrie ne se meut pas, ces coefficients seront pondérés d'un facteur 1/4.

On parle alors de glissement [312, 313]. Pour ne pas perdre en généralité, surtout pour les développements futurs de la MFA en milieu liquide, nous calculerons la force hydrodynamique avec une telle contrainte. Les conditions aux limites traduisant le glissement du liquide sur une telle surface prennent la forme :

$$v_r(R, \theta, t) = U_0 \cos \theta . e^{-j\omega t} \quad (\text{C.14a})$$

$$v_\theta(R, \theta, t) = b \left. \frac{\partial v_\theta(r, \theta, t)}{\partial r} \right|_{r=R} - U_0 \sin \theta . e^{-j\omega t} \quad (\text{C.14b})$$

où  $b$  est la longueur de Navier caractéristique du glissement, au bout de laquelle le champ de vitesse prendra la valeur qui assurerait la continuité du champ de vitesse. Les constantes  $C_1$  et  $C_2$  sont alors déterminées par C.10a et C.10b :

$$C_1 = 1 + \frac{2(1 + \frac{b}{R}) K_1(\sqrt{-j\beta})}{\sqrt{-j\beta} (1 + \frac{b}{R}) K_0(\sqrt{-j\beta}) - j\frac{b}{R}\beta K_1(\sqrt{-j\beta})} \quad (\text{C.15a})$$

$$C_2 = \frac{-2(1 + \frac{b}{R})}{\sqrt{-j\beta} (1 + \frac{b}{R}) K_0(\sqrt{-j\beta}) - j\frac{b}{R}\beta K_1(\sqrt{-j\beta})} \quad (\text{C.15b})$$

La fonction hydrodynamique devient alors

$$\Gamma_\circ(\beta, b) = 1 + \frac{4(1 + \frac{b}{R}) K_1(\sqrt{-j\beta})}{\sqrt{-j\beta} (1 + \frac{b}{R}) K_0(\sqrt{-j\beta}) - j\frac{b}{R}\beta K_1(\sqrt{-j\beta})} \quad (\text{C.16})$$

pour  $b = 0$ , on retrouve la fonction hydrodynamique avec des conditions de non-glissement [314, 315] :

$$\Gamma_\circ(\beta, b = 0) = 1 + \frac{4K_1(\sqrt{-j\beta})}{\sqrt{-j\beta} K_0(\sqrt{-j\beta})} \quad (\text{C.17})$$

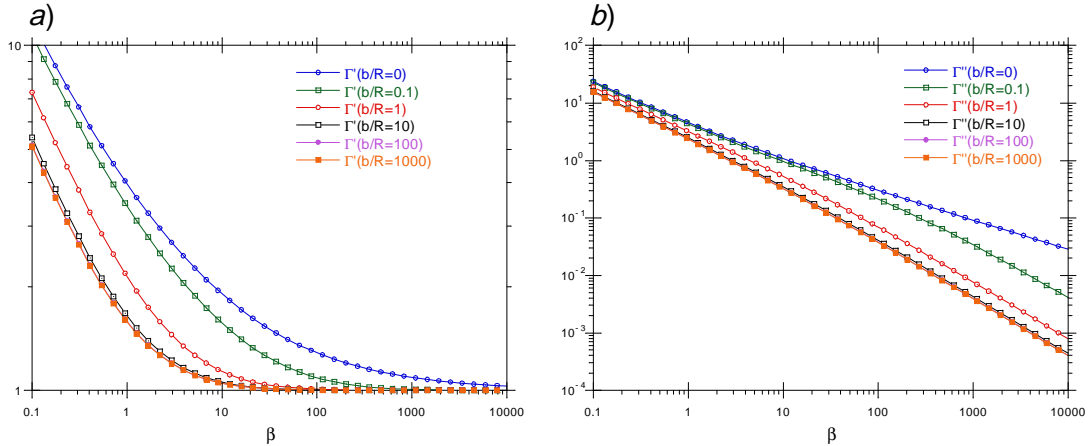


FIG. C.2: Partie réelle  $\Gamma'_\circ$  a) et partie imaginaire  $\Gamma''_\circ$  b) de la fonction hydrodynamique  $\Gamma_\circ(\beta, b) = \Gamma'_\circ + j\Gamma''_\circ$  pour différents rapports  $b/R$ .

Pour des valeurs de glissement de l'ordre de  $R$ , on remarque que l'on réduit notablement la dissipation alors que l'inertie est elle conservée; ce qui constitue une alternative à la stratégie développée au chapitre 7. Cependant, la section des leviers devra être obligatoirement circulaire car une longueur de glissement n'aurait aucune conséquence sur une section rectangulaire où l'effet dominant pour la force hydrodynamique est le champ de pression.

## C.2 Fibre oscillante

### C.2.1 Milieu infini

Calculons la force hydrodynamique par unité de longueur exercée sur une fibre cylindrique oscillant dans un fluide par rapport à son axe et de grande longueur immergée par rapport à son rayon. Si l'on pose que la vitesse du cylindre  $\vec{v}(t)$  est dirigée suivant  $\vec{e}_z$ , nous avons  $\vec{v}(R, t) = V_0.e^{-j\omega t}\vec{e}_z$ . L'équation de Navier Stokes linéarisée (puisque le gradient de vitesse sera orthogonal au champ de vitesse) et l'équation de continuité s'écrivent sous la forme suivante :

$$-j\rho\omega\vec{v}(r) = -\vec{\nabla}P(r, z) + \eta\vec{\Delta}\vec{v}(r) \quad (\text{C.18a})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (\text{C.18b})$$

La gravité ne jouant pas de rôle à cette échelle, il n'y a pas de variation du champ de pression. En coordonnées cylindriques, étant données les symétries du système, on obtient alors l'équation différentielle suivante

$$\partial_{rr}v_z(r) + \frac{\partial_r v_z(r)}{r} = \frac{-j\rho\omega v_z(r)}{\eta} \quad (\text{C.19})$$

dont la solution s'annulant à l'infini et se raccordant sur le cylindre est :

$$v_z(r) = V_0 \frac{K_0(\sqrt{-j\beta} \frac{r}{R})}{K_0(\sqrt{-j\beta})} e^{-j\omega t} \quad (\text{C.20})$$

avec, comme dans la section précédente,  $\beta = \frac{\omega\rho R^2}{\eta} = \frac{2R^2}{\delta^2}$  et  $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$ . La force s'exprime à l'aide du tenseur des contraintes en coordonnées cylindriques dont le seul terme non nul est  $\sigma_{zr} = \eta \frac{\partial v_z}{\partial r}$ , il vient

$$F_z = \iint_{Plan} \eta \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{r=R} R d\theta dz \quad (\text{C.21})$$

soit

$$F_z = -2\pi\eta h \sqrt{-j\beta} \frac{K_1(\sqrt{-j\beta})}{K_0(\sqrt{-j\beta})} V_0 e^{-j\omega t} \quad (\text{C.22})$$

où  $h$  est la hauteur du fluide en regard (qui doit être grande par rapport aux autres longueurs  $\delta, R$  pour que le modèle à une dimension soit valable). En posant que le déplacement de la fibre est égal à  $z = z_0 e^{-j\omega t}$ , la vitesse de la fibre est égale à  $v(R, t) = -j\omega z_0 e^{-j\omega t}$  et la force hydrodynamique s'écrit sous la forme d'une fonction hydrodynamique de la même façon que précédemment :

$$F = 2\pi h \omega^2 \rho R^2 \Gamma_{\odot}(\beta) Z_0 . e^{-j\omega t} \quad (\text{C.23a})$$

$$\Gamma_{\odot}(\beta) = \frac{K_1(\sqrt{-j\beta})}{\sqrt{-j\beta} K_0(\sqrt{-j\beta})} \quad (\text{C.23b})$$

Lorsque  $\beta \rightarrow \infty$  (soit  $R \gg \delta$ ),  $\Gamma_{\odot} = \frac{1}{\sqrt{-j\beta}}$ , la force tend asymptotiquement vers celle que subirait un plan oscillant de surface  $2\pi R h$ . De manière plus pratique pour les utilisateurs d'A.F.M., on écrit une masse ajoutée et un coefficient de friction équivalent<sup>4</sup> reliés à la fonction hydrodynamique par :

$$m_{ajoutée} = 2\pi h \rho R^2 \Gamma'_{\odot} \quad (\text{C.24a})$$

$$\gamma_{int} = 2\pi h \omega \rho R^2 \Gamma''_{\odot} \quad (\text{C.24b})$$

avec  $\Gamma'_{\odot} = \text{Re}(\Gamma'_{\odot})$  et  $\Gamma''_{\odot} = \text{Im}(\Gamma'_{\odot})$ .

<sup>4</sup>Contrairement au paragraphe précédent, il n'existe pas de facteur de pondération puisque la pointe est considérée en fin de levier.



### C.2.2 Milieu fini

Dans le cas d'une couche de fluide d'épaisseur  $e$  entourant le cylindre, les équations C.19 décrivant le champ restent inchangées mais les conditions aux limites sont maintenant  $v_z(R, t) = V_0.e^{-j\omega t}$  et  $\partial_r v_z(e, t) = 0$ . L'expression de la force C.22 devient alors

$$F_z = -2\pi\eta h \sqrt{-j\beta} \sqrt{j\beta} \frac{J_1(\sqrt{j\beta}(1+e/R)) K_1(\sqrt{-j\beta}) - J_1(\sqrt{j\beta}) K_1(\sqrt{-j\beta}(1+e/R))}{\sqrt{j\beta} J_1(\sqrt{j\beta}(1+e/R)) K_0(\sqrt{-j\beta}) - \sqrt{-j\beta} J_0(\sqrt{j\beta}) K_1(\sqrt{-j\beta}(1+e/R))} V_0 e^{-j\omega t} \quad (\text{C.25})$$

La transposition du paragraphe précédent pour la fonction hydrodynamique donne alors

$$F = 2\pi h \omega^2 \rho R^2 \cdot \Gamma_{\odot}(\beta) Z_0 \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{C.26a})$$

$$\Gamma_{\odot}(\beta, e/R) = \frac{\sqrt{j\beta} J_1(\sqrt{j\beta}(1+e/R)) K_1(\sqrt{-j\beta}) - J_1(\sqrt{j\beta}) K_1(\sqrt{-j\beta}(1+e/R))}{\beta J_1(\sqrt{j\beta}(1+e/R)) K_0(\sqrt{-j\beta}) + j J_0(\sqrt{j\beta}) K_1(\sqrt{-j\beta}(1+e/R))} \quad (\text{C.26b})$$

où l'expression de la masse ajoutée et du coefficient de friction supplémentaire restent inchangés, c'est à dire qu'il suffit de calculer la partie réelle et imaginaire de la nouvelle fonction hydrodynamique pour avoir l'expression de la masse ajoutée et celle du coefficient de friction supplémentaire.

Le comportement de la fonction hydrodynamique est piloté par deux paramètres adimensionnés qui sont  $R/\delta$  et  $e/R$ . Lorsque  $R \gg e$  et  $R^2/\delta^2 \sim \beta \gg 1$ , la fonction hydrodynamique tend vers celle qu'aurait une fibre oscillante dans un milieu infini. En revanche, à épaisseur  $e$  constante, quand  $R/\delta \sim \beta^{1/2}$  est de l'ordre de  $e/\delta$ , la dissipation tend vers 0 alors que la masse ajoutée reste constante, ce qui s'explique par le fait qu'il n'y a aucun gradient de vitesse et que le fluide oscille en bloc et donc contribue pour une masse ajoutée égale à  $\rho\pi((R+e)^2 - R^2)h$  dont on pourra faire la comparaison avec la figure C.3.

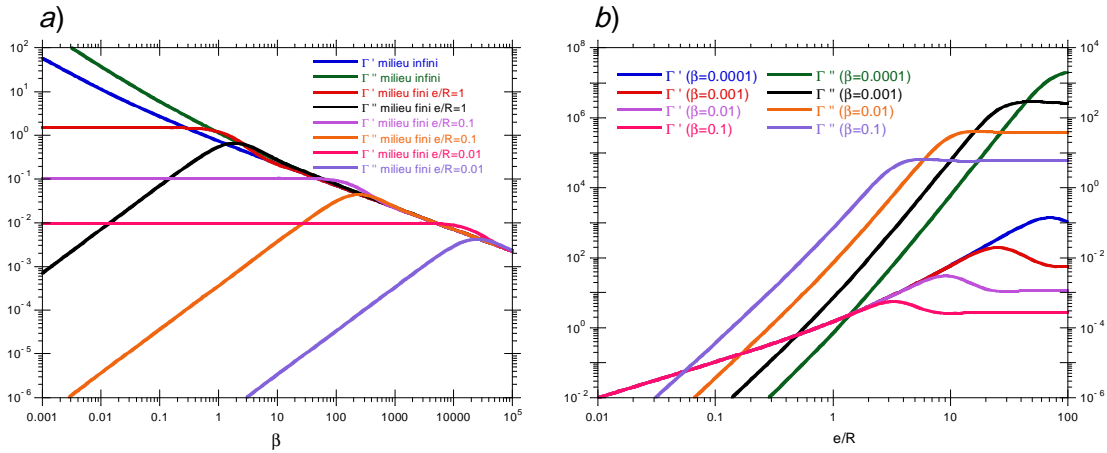


FIG. C.3: Partie réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique pour une fibre recouverte d'un film de fluide d'épaisseur  $e$ , à épaisseur constante en fonction de  $\beta$  (a) et à  $\beta$  constant en fonction de  $e/R$  (b).

Une façon plus intéressante de représenter l'amincissement de la couche de fluide est de tracer  $\Gamma_{\odot}$  en fonction de  $e/R$  à  $\beta$  constant (figure C.3). La dissipation ainsi que la masse ajoutée tendent de façon intuitive vers 0. Pour comparaison, en réécrivant le résultat de [316] par rapport à un plan, on trouve en introduisant  $R$  pour la surface d'intégration<sup>5</sup> :

$$F = 2\pi h \omega^2 \rho R^2 \cdot \Gamma_{plan}(\beta) Z_0 \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{C.27a})$$

$$\Gamma_{plan}(\beta, e/R) = \frac{1}{\sqrt{j\beta}} \tan\left(\sqrt{j\beta} \frac{e}{R}\right) \quad (\text{C.27b})$$

<sup>5</sup>Pour retrouver la fonction hydrodynamique d'une fibre oscillant dans un milieu infini introduite dans le paragraphe précédent, on se servira de l'égalité  $\lim_{x \rightarrow +\infty} \tan(\sqrt{jx}) = j$ .

On retrouve, de la même façon que précédemment, que quand  $R \gg \delta$  la force (partie réelle et imaginaire) tend vers celle que subirait un plan de surface  $2\pi Rh$  grande et ceci quelle que soit l'épaisseur  $e$  de fluide. De même, lorsque  $R \gg e$ , la force tend vers celle que subirait un plan et ceci quelsoit  $\delta$  ( $\beta \sim R^2/\delta^2$  pilotant le degré d'approximation).

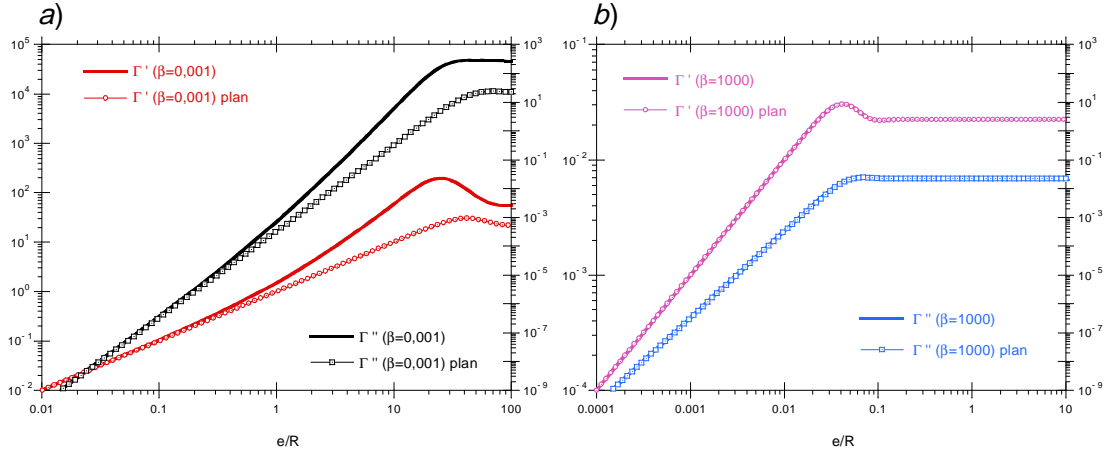


FIG. C.4: Partie réelle et imaginaire de la fonction hydrodynamique pour une fibre recouverte d'un film de fluide d'épaisseur  $e$  à  $\beta$  constant en fonction de  $e/R$  pour un  $\beta$  faible (0,001) (a) et pour un  $\beta$  élevé (1000) (b) ainsi que les comparaisons avec les cas plans.

De la même façon que pour un plan [316], on assiste à une résonance pour la dissipation et la masse ajoutée lorsque  $e$  est égale à  $\frac{\pi}{2}\delta$  et de l'ordre de  $\delta$  ( $0,94.\delta$  précisément) dans le cas du plan. Cette différence notable de différence de valeur de résonance s'explique par le fait que les conditions aux limites ( $v(r=0) = V_0$ ;  $\partial_r v(r=e) = 0$ ) pour le champ de vitesse réel qui pilote la dissipation sont différentes de celles ( $v(r=0) = 0$ ;  $\partial_r v(r=e) = 0$ ) du champ imaginaire qui pilote la masse ajoutée. Aucune loi simple de condition de résonance en géométrie cylindrique n'a pu être extraite, sauf si  $R \gg \delta$  où l'on retrouve les conditions obtenues avec un plan.

## Résumé

Dans cette annexe, nous aurons détaillé les calculs qui nous ont permis de quantifier les forces hydrodynamiques agissant sur un levier oscillant (Chapitre 7) ou une fibre oscillante (Chapitre 8 à 9). Pour le levier oscillant assimilable à une poutre de section circulaire vibrant perpendiculairement à son axe, on pourra retenir qu'une longueur de glissement peut réduire de façon notable la dissipation du levier sans pour autant lui faire perdre son inertie, ce qui était le désavantage majeur de la stratégie développée au chapitre 7 qui consistait à réduire les dimensions du levier.

De plus, on notera que les fonctions hydrodynamiques de la fibre oscillante se rapprochent de celle d'un plan de surface  $2\pi Rh$  pour les cas asymptotiques où  $R \gg e$  quelle que soit  $\delta$  et où  $R \gg \delta$  quelle que soit  $e$ .



# Bibliographie

- [1] Allemand J.F., *Micro-manipulations de molécules d'ADN isolées*.  
PhD thesis, Université Paris VI, (1997).
- [2] Charitat T., *Contributions théorique et expérimentale à l'étude des propriétés élastiques de systèmes physiques "inspirés" de la biologie*.  
PhD thesis, Université Grenoble I, (1999).
- [3] Cross B., *Étude expérimentale des propriétés mécaniques de membranes supportées*.  
PhD thesis, Université Lyon I, (2000).
- [4] Martin P., *Étude par AFM dynamique d'ADN sur des surfaces chimiquement modifiées*.  
PhD thesis, Université Bordeaux I, (2004).
- [5] Binnig G. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1986) **56** 9, p.930-933.
- [6] Binnig G. *et al.*, Appl. Phys. Lett. (1982) **40** 2, p.178-180.
- [7] Weisenhorn A. L. *et al.*, Langmuir (1991) **7** 1, p.8-12.
- [8] Murray M. N. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (1993) **90** 9, p.3811-3814.
- [9] Martin Y. *et al.*, J. Appl. Phys. (1987) **61** 10, p.4723-4729.
- [10] Albrecht T. R. *et al.*, J. Appl. Phys. (1991) **69** 2, p.668-673.
- [11] Fukuma T. *et al.*, Rev. Scientif. Instrum. (2006) **77** 4, 043701.
- [12] Schäffer T. E. *et al.*, J. Appl. Phys. (1996) **80** 7, p.3622-3627.
- [13] Viani M. B. *et al.*, Nature Struct. Biol. (2000) **7** 8, p.644-647.
- [14] Fukuma T. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2007) **98** 10, 106101.
- [15] Nony L., *Analyse de la Microscopie de Force Dynamique : Application à l'étude de l'ADN*.  
PhD thesis, Université Bx I, (2000).
- [16] Dubourg F., *Nanomécanique des polymères par microscopie de force en contact intermittent*.  
PhD thesis, Université Bx I, (2002).

## Bibliographie de la partie I

- [17] Cleveland J. P. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1993) **64** 2, p.403-405.
- [18] Sader J. E. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1999) **70** 10, p.3967-3969.
- [19] Maeda N. *et al.*, Langmuir (2000) **16** 24, p.9282-9286.
- [20] Butt H.-J. *et al.*, Nanotechnology (1995) **6** 1, p.1-7.
- [21] Burnham N. A. *et al.*, Nanotechnology (2003) **14** 1-2, p.1-6.
- [22] Stark R. W. *et al.*, Ultramicroscopy (2001) **86** 1-2, p.207-215.
- [23] Butt H.-J. *et al.*, J. Microsc. (1993) **169** , p.75-84.
- [24] Gibson C. T. *et al.*, Nanotechnology (1996) **7** 3, p.259-262.

- [25] Landau L. D. *et al.*, *Physique théorique (1) : Mécanique*, éditions MIR Moscou, 1982.
- [26] Feynman R. P. *et al.*, *Les cours de physique de Feynman (1) : Mécanique*, Dunod Paris, 1999.
- [27] Sarid D. *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [28] Cleland A. N. *et al.*, *Journ. Appl. Phys.* (2002) **92** 5, p.2758-2769.
- [29] Giessibl F. J., *Rev. Mod. Phys.* (2003) **75** 3, p.949-983.
- [30] Tamayo J., *J. Appl. Phys.* (2005) **97** 4, 044903.
- [31] Maali A. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2006) **88** 16, 163504.
- [32] Revenko I. *et al.*, *Journ. Appl. Phys.* (2000) **87** 1, p.526-533.
- [33] Burnham N. A. *et al.*, *Nanotechnology* (1997) **8** 2, p.67-75.
- [34] Lee S. I. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2002) **66** 11, 115409.
- [35] Yagasaki K. , *Phys. Rev. B* (2004) **70** 24, 245419.
- [36] Wang L. , *Appl. Phys. Lett.* (1998) **73** 25, p.3781-3783.
- [37] Sasaki N. *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* (1999) **140** 3-4, p.339-343.
- [38] Gauthier M. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2001) **64** 8, 085409.
- [39] Gleyzes P. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (1991) **58** 25, p.2989-2991.
- [40] Kühle *et al.*, *Journ. Appl. Phys.* (1997) **81** 10, p.6562-6569.
- [41] Loppacher Ch. *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* (1999) **140** 3-4, p.287-292.
- [42] Erlandsson *et al.*, *Appl. Phys. A* (1998) **66** S1, p.S879-S883.
- [43] Polesel-Maris *et al.*, *Nanotechnology* (2003) **14** 9, p.1035-1042.
- [44] Nony L. *et al.*, *Eur. Phys. Journ. B* (2001) **24** 2, p.221-229.
- [45] Dubourg F. *et al.*, *Europhys. Lett.* (2003) **62** 5, p.671-676.
- [46] Albrecht T. R. *et al.*, *J. Appl Phys.* (1991) **69** 2, p.668-673.
- [47] Giessibl F. J. *et al.*, *Phys. Rev. B* (1997) **56** 24, p.16010-16015.
- [48] Giessibl F. J. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2000) **61** 15, p.9968-9971.
- [49] Hölscher H. *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* (1999) **140** 3-4, p.344-351.
- [50] Hölscher H. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2000) **61** 19, p.12678-12681.
- [51] Schirmeisen A. *et al.*, *Nanotechnology* (2005) **16** 3, p.S13-S17.
- [52] Dürig U. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (1999) **75** 3, p.433-435.
- [53] Sader J. E. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2004) **84** 10, p.1801-1803.
- [54] Sader J. E. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2004) **70** 1, 012303.
- [55] Couturier G. *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* (2003) **74** 5, p.2726-2734.
- [56] Gauthier M. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2000) **85** 25, p.5348-5351.
- [57] Hölscher H. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2002) **88** 1, 019601.
- [58] Boisgard R. *et al.*, *Int. J. Non-Linear Mech.* (2007) **42** 4, p.673-680.
- [59] Cleveland J. P. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (1998) **72** 20, p.2613-2615.
- [60] Schirmeisen A. *et al.*, *Phys. Rev. B* (2005) **72** 4, 045431.
- [61] Martin Y. *et al.*, *J. Appl. Phys.* (1987) **61** 10, p.4723-4729.
- [62] Aimé J. P. *et al.*, *Microscopie de Force Dynamique*, École thématique Nanosciences CNRS 2003.
- [63] Bruhat G., *Cours de mécanique physique*, Masson, Paris, 1934.
- [64] Proksch R. *et al.*, *Nanotechnology* (2004) **15** 9, p.1344-1350.

- [65] Stark R. W. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2004) **75** 11, p.1-3.
- [66] Schäffer T. E. *et al.*, Journ. Appl. Phys. (1998) **84** 9, p.4661-4666.
- [67] Schäffer T. E. *et al.*, Journ. Appl. Phys. (2005) **97** 8, 083524.
- [68] Feynman R., *The Feynman lectures on physics 2*, Addison Wesley, Reading Ma ,1964.
- [69] Guyader J.-L., *Vibrations des milieux continus*, SFA Hermes Science, Paris, 2002.
- [70] Rabe U. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1996), **67** 9, p.3281-3293.
- [71] Stark R. W. *et al.*, Surf. Sci. (2000) **457** 1-2, p.219-228.
- [72] Landau L. D., Lifchitz, E.M., *Théorie de l'élasticité*, Editions MIR, Moscou,1990.
- [73] Rayleigh J. W. S., *The theory of sound vol. 1*, Dover Publications, New York,1947.
- [74] Maali A. *et al.*, J. Appl. Phys. (2005) **97** 7, 074907.
- [75] Goldstein H., *Classical mechanics*, Addison Wesley, Reading Ma ,1950.
- [76] Nony L., *Analyse de la Microscopie de Force Dynamique : Application à l'étude de l'ADN*.  
PhD thesis, Université Bx I, (2000).
- [77] Dubourg F., *Nanomécanique des polymères par microscopie de force en contact intermittent*.  
PhD thesis, Université Bx I, (2002).
- [78] Ilic B. *et al.*, Journ. Appl. Phys. (2004) **95** 7, p.3694-3703.
- [79] Arnold T. W. *et al.*, Am. Journ. Phys. (1982) **50** 3, p.220-224.
- [80] Khosropour R. *et al.*, Am. Journ. Phys. (1992) **60** 5, p.429-432.
- [81] Nayfeh A. H. *et al.*, Nonlinear Dynamics (1997) **13** 3, p. 203-220.
- [82] Nony L. *et al.*, J. Chem. Phys. (1999) **111** 4, p.1615-1627.
- [83] Herrera L. *et al.*, Am. Journ. Phys. (1999) **54** 3, p.273-277.
- [84] Hu S. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2006) **96** 3, 036107.
- [85] Boisgard R., Communication personnelle.
- [86] Dürig U., Surf. Interface Anal. (1999) **27** 5-6, p.467-473.
- [87] Dürig U., New J. Phys. (2000) **2** 5, p.1-12.
- [88] Dubourg F. *et al.*, Eur. Phys. Journ. E (2001) **6** 1, p.49-55.
- [89] Dubourg F. *et al.*, Eur. Phys. Journ. E (2001) **6** 5, p.387-397.
- [90] Leclère Ph. *et al.*, Appl. Surf. Sc. (2002) **188** 3-4, p.524-533.
- [91] Dietzel D. *et al.*, J. Scann. Probe Microsc. (2006) **1** 1, p.39-44.
- [92] Dietzel D. *et al.*, Phys. Rev. B (2005) **72** 3, 035445.
- [93] Couturier G. *et al.*, Nanotechnology (2005) **16**, p.1346-1353.
- [94] Martin P. *et al.*, Nanotechnology (2005) **16** 6, p.901-907.
- [95] Casimir H. B. G. *et al.*, Phys. Rev. B (1946) **73** 4, p.360-360.
- [96] Keesom W. H., Z. Phys. (1921) **22**, p.643.
- [97] Debye P. J. W., Physik. Z. (1912) **13**, p.97-100.
- [98] London F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1937) **33**, p.8-26.
- [99] Hamaker H. C., Physica (1937) **4**, p.1058-1072.
- [100] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, 1992.
- [101] Nony L. *et al.*, Biomacromolecules (2001) **2** 3, p.927-835.
- [102] Derjaguin B. V. *et al.*, J. Colloid Interf. Sci. (1975) **53** 2, 314-326.

- [103] Johnson K. L. *et al.*, Proc. R. Soc. London (1971) **324**, p.301-313.
- [104] Butt H. J. *et al.*, Surf. Sci. Rep. (2005) **59** 1-6, p.1-152.
- [105] Garcia R. *et al.*, Surf. Sci. Rep. (2002) **47** 6-8, p.197-301.
- [106] Dubourg F. *et al.*, Surf. Sci. (2000) **466** 1-3, p.137-143.
- [107] Martin P. *et al.*, Langmuir (2005) **21** 15, p.6934-6943.
- [108] Hertz V. H. H., Journal für die reine und angewandte Math. (1882) **92**, p.156-171.
- [109] Chaikin P. M. *et al.*, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, 1995.
- [110] Boisgard R. *et al.* (Aime), Appl. Surf. Sc. (2002) **188** 3-4, p.363-371.
- [111] Aime J.-P. *et al.*, J. Chem. Phys. (2001) **114** 11, p.4945-4954.
- [112] Couturier G. *et al.*, J. Phys. D Appl. Phys. (2001) **34** 8, p.1266-1270.
- [113] Couturier G. *et al.*, Appl. Phys. A (2001) **72** S1, p.S47-S50.
- [114] Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley & Sons, New York, 1980.
- [115] Dubourg F. *et al.*, J. Phys. Condensed Matter (2003) **15** 36, p.6167-6177.
- [116] Gotsmann B. *et al.*, Appl. Phys. A (2001) **72**, p.S55-S58.
- [117] Kantorovich L. N. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2004) **93** 23, 236102.
- [118] Zitzler L. *et al.*, Phys. Rev. B (2002) **66** 15, 155436.

## Bibliographie de la partie II

- [119] Singer S. J. *et al.*, Science (1972) **175** 4023, p.720-731.
- [120] Simons K. *et al.*, Nature (1997) **387** 6633, p.569-572.
- [121] Schechter E. *et al.*, *Biochimie et biophysique des membranes*, 2<sup>ème</sup> édition, Dunod Paris, 1997.
- [122] Sinensky M., Proc. Natl. Acad. Sci. (1974) **71** 2, p.522-525.
- [123] Mabrey S. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (1976) **73** 11, p.3862-3866.
- [124] McConnell H. M. *et al.*, Biochemistry (1971) **10** 7, p.1111-1120.
- [125] Chang C. H. *et al.*, J. Biochem. (1981) **90** 4, p.997-1004.
- [126] Morrot G. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (1986) **83** 18, p.6863-6867.
- [127] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, 1992.
- [128] Dimitriadis E. K. *et al.*, Biophys. J. (2002) **82** 5, p.2798-2810.
- [129] Domke J. *et al.*, Langmuir (1998) **14** 12, p.3320-3325.
- [130] Oommen B. *et al.*, Thin Solid Films (2006) **513** 1-2, p.235-242.
- [131] Mahaffy R. E. *et al.*, Biophysical J. (2004) **86** 3, p.1777-1793.
- [132] De Gennes P. G., Adv. Coll. Interf. Sci. (1987) **27** 3-4, p.189-209.
- [133] Cappella B. *et al.*, Surf. Sci. Rep. (1999) **34** 1-3, p.1-104.
- [134] Leonenko Z. V. *et al.*, Biophys. J. (2004) **86** 6, p.3783-3793.
- [135] Dufrêne Y. F. *et al.*, Faraday Discuss. (1999) **111**, p.79-94.
- [136] Peterson I. R., Rev. Scientif. Instrum. (1997) **68** 2, p.1130-1136.
- [137] Grigoriev D. *et al.*, Journ. Phys. Chem. B (2003) **107** 51, p. 14283-14288.
- [138] Keller D. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2005) **94** 2, 025701.
- [139] Takamoto D. Y. *et al.*, Biophys. J. (2001) **81** 1, p.153-169.

- [140] Xue J. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1992) **69** 3, p.474-477.
- [141] Saccani J. *et al.*, Langmuir (2004) **20** 21, p.9190-9197.
- [142] Dynarowicz P. *et al.*, Adv. Coll. Interf. Sci. (2001) **91** 2, p.221-293.
- [143] Möhwald, Phospholipids monolayer
- [144] Qiu X. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1991) **67** 6, p.703-706.
- [145] Weis R. M. *et al.*, Nature (1984) **310** 5972, p.47-49.
- [146] Moy V. T. *et al.*, J. Phys. Chem. (1986) **90** 14, p.3198-3202.
- [147] Hénon S. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1991) **62** 4, p.936-939.
- [148] Rivière S. *et al.*, J. Chem. Phys. (1994) **101** 11, p.10045-10051.
- [149] de Mul M. N. G. *et al.*, Langmuir (1998) **14** 9, p.2455-2466.
- [150] Ducharme D. *et al.*, J. Phys. Chem. (1990) **94** 5, p.1925-1932.
- [151] Herron J. N. *et al.*, Langmuir (1992) **8** 5, p.1413-1416.
- [152] Koppel D. E. *et al.*, Biophys. J. (1976) **16** 11, p.1315-1329.
- [153] Fahey P.F. *et al.*, Science (1977) **195** 4275, p.305-306.
- [154] Przybylo M. *et al.*, Langmuir (2006) **22** 22, p.9096-9099.
- [155] Dluhy R. A. *et al.*, J. Phys. Chem. (1985) **89** 15, p.3195-3197.
- [156] Mitchell M. L. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (1988) **110** 3, p.712-718.
- [157] Hunt R. D. *et al.*, J. Molec. Struct. (1989) **214**, p.93-109.
- [158] Dluhy R. A. *et al.*, J. Phys. Chem (1986) **90** 7, p.1373-1379.
- [159] Chamberlain J. R. *et al.*, Langmuir (1997) **13** 12, p.3074-3079.
- [160] Lafleur M. *et al.*, Biophys. Biochim. Acta (1989) **980** 1, p.85-92.
- [161] Kjaer K. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1987) **58** 21, p.2224-2227.
- [162] Kaganer V. M. *et al.*, Rev. Mod. Phys. (1999) **71** 3, p.779-819.
- [163] Lavoie H. *et al.*, Biochem. (2002) **41** 45, p.13424-13434.
- [164] Bayerl T. M. *et al.*, Biophys. J. (1990) **57** 5, p.1095-1098.
- [165] Zhao X. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1991) **67** 15, p.2025-2028.
- [166] Rasing Th. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1985) **55** 26, p.2903-2906.
- [167] Rinuy J. *et al.*, Biophys. J. (1999) **77** 6, p. 3350-3355.
- [168] Ohe C. *et al.*, J. Phys. Chem. B (2004) **108** 46, p.18081-18087.
- [169] Ohe C. *et al.*, J. Phys. Chem. B (2007) **111** 7, p.1693-1700.
- [170] Ebara Y. *et al.*, Langmuir (1996) **12** 21, p.5165-5170.
- [171] Sato T. *et al.*, Biochim. Biophys. Acta (1998) **1380** 1, p.82-92.
- [172] Kurnaz M. L. *et al.*, Journ. Rheol. (1997) **41** 5, p.1173-1181.
- [173] Ghaskadvi R. S. *et al.*, Langmuir (1997) **13** 19, p.5137-5140.
- [174] Krägel J. *et al.*, Coll. Polym. Sci. (1996) **274** 12, p.1183-1187.
- [175] Vénien-Bryan C. *et al.*, Biophys. J. (1998) **74**, p.2649-2657.
- [176] Charitat T., *Contributions théorique et expérimentale à l'étude des propriétés élastiques de systèmes physiques "inspirés" de la biologie.*  
PhD thesis, Université Grenoble I, (1999).
- [177] Cross B., *Étude expérimentale des propriétés mécaniques de membranes supportées.*  
PhD thesis, Université Lyon I, (2000).



- [178] Charitat T. *et al.*, Eur. Phys. J. B (1999) **8** 4, p.583-593.
- [179] Israelachvili J.N. *et al.*, Nature (1973) **241** 5390, p.429-430.
- [180] Israelachvili J.N. *et al.*, J. Coll. Interf. Sci. (1973) **44** 2, p.259-271.
- [181] Chen Y. L. E. *et al.*, J. Phys. Chem. (1989) **93** 20, p.7057-7059.
- [182] Marra J. *et al.*, Biochem. (1985) **24** 17, p.4608-4618.
- [183] Smith D. P. E. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (1991) **84** 4, p.969-972.
- [184] Weisenhorn A. L. *et al.*, Langmuir (1987) **7** 1, p.8-12.
- [185] Nony L. *et al.*, J. Chem. Phys. (1999) **111** 4, p.1615-1627.
- [186] Hölscher H. *et al.*, Phys. Rev. B (2000) **61** 19, p.12678-12681.
- [187] Quéré D. *et al.*, Europhys. Lett. (1997) **37** 4, p.305-310.
- [188] de Gennes P.-G. *et al.*, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris, 2002.
- [189] Couturier G. *et al.*, Appl. Phys. A (2001) **72** S1, p.S47-S50.
- [190] Couturier G. *et al.*, J. Phys. D Appl. Phys. (2001) **34** 8, p.1266-1270.
- [191] Schief W. R. *et al.*, J. Chem. Phys. B (2000) **104** 31, p.7388-7393.
- [192] Schief W. R. *et al.*, J. Chem. Phys. B (2000) **104** 44, p.10444-10444.
- [193] Klopper K. J. *et al.*, J. Coll. Interf. Sc. (1996) **182** 1, p.220-229.
- [194] Zhai X. *et al.*, Thin Solid Films (1997) **304** 1-2, p.327-332.
- [195] Hollars *et al.*, Biophys. J. (1998) **75** 1, p.342-353.
- [196] Galli T. *et al.*, Medecine/Sci. (2002) **18**, p.1113-1119.
- [197] Sollner T. *et al.*, Nature (1993) **362** 6418, p.318-324.
- [198] Yersin A. *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (2003) **100** 15, p.8736-8741.
- [199] Seagar M. *et al.*, Medecine/Sci. (2001) **17**, p.669-674.
- [200] Sutton R. B. *et al.*, Nature (1998) **395** 6700, p.347-353.

### Bibliographie de la partie III

- [201] Meier T. *et al.*, FEBS Lett. (2001) **505** 3, p.353-356.
- [202] Muller D. J. *et al.*, J. Mol. Biol. (2003) **327** 5, p.925-930.
- [203] Neff D. *et al.*, J. Struc. Bio. (1997) **119** 2, p.139-148.
- [204] Seelert H. *et al.*, Nature (2000) **405** 6785, p.418-419.
- [205] Viani M. B. *et al.*, Nature Struct. Biol. (2000) **7** 8, p.644-647.
- [206] Giraud M.-F. *et al.*, soumis.
- [207] Stock D. *et al.*, Science (1999) **286** 5445, p.1700-1705.
- [208] Stock D. *et al.*, Curr. Opin. Struct. Biol. (2000) **10** 6, p.672-679.
- [209] Guyon E. *et al.*, *Hydrodynamique physique*, CNRS Éditions, Paris, 2001.
- [210] Landau L. D. *et al.*, *Mécanique des fluides, physique théorique vol.6*, MIR, Moscou, 1971.
- [211] Kirstein S. *et al.*, J. Appl. Phys. (1998) **84** 4, p.1782-1790.
- [212] Chen G. Y. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1994) **65** 8, p.2532-2537.
- [213] Hosaka H. *et al.*, Sensors and Actuators A (1995) **49** 1-2, p.87-95.
- [214] Ray M., Z. Angew. Math. Mech. (1936) **16**, p.99-108.

- [215] Kanwal R. P., Z. Angew. Math. Mech. (1955) **35**, p.17-22.
- [216] Elmer F.-J. *et al.*, J. Appl. Phys. (1997) **81** 12, p.7709-7714.
- [217] Weigert S. *et al.*, Appl. Phys. Lett. (1996) **69** 19, p.2834-2836.
- [218] Dareing D. W. *et al.*, Ultramicroscopy (2006) **106** 8-9, p.789-794.
- [219] Tuck E. O., J. Eng. Math (1969) **3** 1, p.29-44.
- [220] Acikalin T. *et al.*, J. Acoustic. Soc. Am. (2003) **114** 4, p.1785-1795.
- [221] Basak S. *et al.*, J. Appl. Phys (2006) **99**, 114906.
- [222] Sader J. E., J. Appl. Phys. (1998) **84** 1, p.64-76.
- [223] Maali A. *et al.*, J. Appl. Phys. (2005) **97** 7, 074907.
- [224] Mazur V. Y. *et al.*, Fluid Dynamics. (1966) **1** 3, p.49-51.
- [225] Vinogradova O. *et al.*, Rev. of Sci. Instrum. (2001) **72** 5, p.2330-2339.
- [226] Maali A. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2006) **96**, 086105.
- [227] Ulcinas A. *et al.*, Ultramicroscopy (2001) **86** 1-2, p.217-222.
- [228] Benmouna F. *et al.*, Eur. Phys. Journ. E (2002) **9** 5, p.435-441.
- [229] Maali A. *et al.*, J. Appl. Phys. (2006) **99** 2, 024908.
- [230] Chan D. Y. C. *et al.*, J. Chem. Phys. (1985) **83** 10, p.5311-5322.
- [231] Vinogradova O., Langmuir (1995) **11** 6, p.2213-2220.
- [232] Viani M. B. *et al.*, J. Appl. Phys. (1999) **86** 4, p.2258-2262.
- [233] Kawakatsu K. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2002) **73** 3, p.1188-1192.
- [234] Viani M. B. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1999) **70** 11, p.4300-4303.
- [235] Kawai S. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2005) **76** 8, 083703.
- [236] Hodges A. R. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2001) **72** 10, p.3880-3883.
- [237] Sarid D. *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [238] Jai C. *et al.*, Appl. Phys Lett. (2007) **90** 11, 113512.
- [239] Lantz M. *et al.*, Surf. Interf. Anal. (1999) **27** 5-6, p.354-360.
- [240] Yagasaki K. , Phys. Rev. B (2004) **70** 24, 245419.
- [241] O'Shea S. J., Phys. Rev. Lett. (2006) **97** 17, 179601.
- [242] Maali A. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2006) **97** 17, 179602.
- [243] Rankl C. *et al.*, Ultramicroscopy (2003) **100** 3-4, p.301-308.

#### Bibliographie de la partie IV

- [244] Arscott S. *et al.*, J. Phys. Condens. Matter (2006) **18** 18, p.S677-S690.
- [245] Fang A. *et al.*, Nano Lett. (2006) **6** 10, p.2368-2374.
- [246] Checco A. *et al.*, Langmuir (2006) **22** 1, p.116-126.
- [247] Yum K. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2005) **95** 18, 186102.
- [248] Guyon E. *et al.*, *Hydrodynamique physique*, CNRS Éditions, Paris, 2001.
- [249] de Gennes P.-G. *et al.*, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris, 2002.
- [250] de Gennes. P. G. , Rev. Mod. Phys. (1985) **57** 3, p.827-863.
- [251] Huh C. *et al.*, J. Colloid Interf. Sci (1969) **30** 3, p.323-337.

- [252] James D. F., J. Fluid Mech. (1974) **63** 4, p.657-664.
- [253] Azoulay E. *et al.*, *Mathématiques tome 4*, Ediscience international, Paris, 1997.
- [254] Takahashi K. M. , J. Colloïd Interf. Sci (1989) **134** 1, p.181-187.
- [255] White D. A. *et al.*, J. Fluid Mech. (1965) **23** 2, p.325-335.
- [256] Hildebrand M. A. *et al.*, J. Fluid Mech. (1970) **44** 4, p.811-812.
- [257] Lo L. L., J. Fluid Mech. (1983) **132**, p.65-78.
- [258] Quéré D. *et al.*, Science (1990) **249**,4974 p.1256-1260.
- [259] Brochard F. , J. Chem. Phys. (1986) **84** 8, p.4664-4672.
- [260] Quéré D. *et al.*, Revue Phys. Appl. (1988) **23** 6, p.1023-1030.
- [261] Quéré D. *et al.*, Annu. Rev. Fluid Mech. (1999) **31**, p.347-384.
- [262] Landau L. D. *et al.*, Acta Physicochim. USSR (1942) **17** , p.42-54.
- [263] Derjaguin B. V., Acta Physicochim. USSR (1943) **20** , p.349-352.
- [264] Levich V. G., *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
- [265] Derjaguin B. V. *et al.*, *Film Coating Theory*, The Focal Press, London, 1964.
- [266] White D. A. *et al.*, AIChE J. (2002) **13** 4, p.745-750.
- [267] De Ryck A. *et al.*, J. Fluid Mech. (2002) **311**, p.219-237.
- [268] Quéré D. *et al.*, Adv. Colloïd Interf. Sci. (1994) **48**, p.141-150.
- [269] Clanet C. *et al.*, J. Fluid Mech. (2002) **460**, p.131-149.
- [270] Vega M.-J. *et al.*, Langmuir (2005) **21** 21 p.9584-9590.
- [271] Seveno D. *et al.*, Langmuir (2004) **20** 3 p.737-742.
- [272] Jai C. *et al.*, Nano Lett. (2006) **6** 11, p.2554 -2560.
- [273] Leger L. *et al.*, Rep. Prog. Phys. (1992) **55** 4, p.431-486.
- [274] Golestanian R. *et al.*, Phys. Rev. E (2001) **64** 3, 031601.
- [275] Eggers J., Phys. Fluids (2004) **16** 9, p.3491-3494.
- [276] Couturier G. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2003) **74** 5, p.2726-2734.
- [277] Charlaix E. *et al.*, J. Phys. II (1992) **2** 11, p.2025-2038.
- [278] Huh C. *et al.*, J. Colloid Interf. Sci. (1971) **35** 1, p.85-101.
- [279] Landau L. D. *et al.*, *Mécanique des fluides, physique théorique vol.6*, MIR, Moscou, 1971.
- [280] de Gennes P.-G., Coll. Polym. Sci. (1986) **264** 5, p.463-465.
- [281] Couturier G. *et al.*, J. Appl. Phys. (2007) **101**, 093510.
- [282] Birdi K. S. *et al.*, J. Phys. Chem. (1989) **93** 9, p.3702-3703.
- [283] Rowan S. M. *et al.*, J. Phys. Chem. (1995) **99** 35, p.13268-13271.
- [284] Deegan R. D. *et al.*, Nature (1997) **389** 6653, p.827-829.
- [285] Deegan R. D. *et al.*, Phys. Rev. E (2000) **62** 1, p.756 - 765.
- [286] Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley & Sons, New York, 1980.
- [287] Bernard C. *et al.*, Nanoscale Res. Lett. (2007) *accepté*.

### Bibliographie des annexes

- [288] Veeco Metrology (Santa Barbara, United States ), <http://www.veeco.com/>.

- [289] Sarid D. *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [290] Jaschke M. *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (1995) **66** 2, p.1258-1259.
- [291] Okada Y. *et al.*, Journ. Appl. Phys. (1984) **56** 2, p.314-320.
- [292] Treacy M. M. J. *et al.*, Nature (1996) **381** 6584, p.678-680.
- [293] Yu M. F. *et al.*, Science (2000) **287** 5453, p.637-640.
- [294] Iijima S., Nature (1991) **354** 6348, p.56-58.
- [295] Ajayan P. M. *et al.*, Nature (1992) **358** 6381, p.23-23.
- [296] Yu M.-F. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2000) **84** 24, p.5552-5555.
- [297] Volodin A. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2000) **84** 15, p.3342-3345.
- [298] Salvétat J.-P. *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1999) **82** 5, p.944-947.
- [299] Tomblin T. W. *et al.*, Nature (2000) **405** 6788, p.769-772.
- [300] Hafner J. H. *et al.*, Nature (1999) **398** 6730, p.761-762.
- [301] Cheung C. L. *et al.*, P.N.A.S. (2000) **97** 8, p.3809-3813.
- [302] Woolley A.T. *et al.*, Nature Biotech. (2000) **18** 7, p.760-763.
- [303] Iijima S. *et al.*, Nature (1993) **363** 6430, p.603-605.
- [304] Bethune D. S. *et al.*, Nature (1993) **363** 6430, p.605-607.
- [305] Cumings J. *et al.*, Science (2000) **289**. 5479, p.602-604.
- [306] Liew K. M. *et al.*, Phys. Rev. B (2004) **69** 11, 115429.
- [307] Dietzel D. *et al.*, Phys. Rev. B (2005) **72** 3, 035445.
- [308] Landau L. D., Lifchitz, E.M., *Théorie de l'élasticité*, Editions MIR, Moscou,1990.
- [309] Marsaudon S. *et al.*, *Carbon nanotubes as scanning Microscopy tips, understanding carbon nanotube tips mechanical properties and consequent use for imaging* dans "Applied Scanning Probe Methods", Vol 8-10, édité par B. Bhushan, H. Fuchs and M. Tomitori, Springer Verlag, Heidelberg, 2008.
- [310] Guyon E. *et al.*, *Hydrodynamique physique*, CNRS Éditions, Paris, 2001.
- [311] Abramowitch M. *et al.*, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, New York,1970.
- [312] Cottin-Bizonne *et al.*, Phys. Rev. Let. (2005) **94** 5, 056102.
- [313] Vinogradova O. I., Langmuir (1995) **11** 6, p.2213-2220.
- [314] Rosenhead L., *Laminar boundary layers*, Dover Publications, New York,1988.
- [315] Sader J. E., Journ. Appl. Phys. (1998) **84** 1, p.64-76.
- [316] Landau L. D. *et al.*, *Mécanique des fluides, physique théorique vol.6*, MIR, Moscou, 1971.





## Résumé :

La microscopie à force atomique (M.F.A.), grâce à sa grande résolution spatiale et sa grande sensibilité dans la mesure de force, est utilisée dans de nombreuses applications. Ce travail a ici pour but d'étudier, à l'échelle du nanomètre, les propriétés mécaniques de monocouches et de multicouches de phospholipides avec un microscope à force atomique en mode dynamique (Modulation d'amplitude et modulation de fréquence). Le comportement non linéaire du système pointe-levier, proche des couches de phospholipides, est étudié avec un modèle de granulation. Le MFA est aussi utilisé pour étudier l'influence d'un peptide membranaire, la syntaxine, et la structure des couches de phospholipides autoassemblées sur du mica. Dans un second temps, nous étudions l'oscillation d'un microlevier de MFA clampé en milieu liquide. Les résultats sont comparés aux prédictions théoriques des simulations numériques de la résolution des équations de Navier-Stokes à trois dimensions, pour mesurer l'influence du mouvement du fluide sur le comportement d'un levier oscillant de MFA. Nous montrons aussi comment la force hydrodynamique peut être réduite d'au moins un ordre de grandeur en usinant, à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB), la largeur du levier. Enfin, nous présentons une description analytique qui détermine le mouvement d'un levier excité acoustiquement en milieu liquide. La troisième partie est une étude du comportement dynamique d'un nanoménisque avec une nanopointe oscillante. La nanoaiguille, découpée avec un faisceau d'ions focalisés, est approchée d'une interface air-liquide et seule son extrémité oscille dans le liquide (Eau-Glycérol-PDMS). À l'interface air-eau, à cause de la faible viscosité, la vitesse de la pointe ne produit pas de comportement non linéaire, mais l'évaporation génère un comportement complexe de la dynamique du ménisque. À l'interface air-glycérol, l'amincissement du ménisque est un processus non linéaire induit par la vitesse de la pointe. L'angle de contact dynamique se comporte comme un paramètre d'ordre d'une transition de phase de première espèce. Il est aussi montré qu'il est possible d'imager une interface de liquide avec une résolution à l'échelle du nanomètre.

## Mots clés :

Microscopie de force dynamique - Phospholipides - Couche de Langmuir (Monocouche et multicouche) - Hydrodynamique - Analyse numérique - Mouillage - Nanoménisque.

## Abstract :

Atomic force microscopy (AFM) is used for various applications due to its high spatial resolution and high force sensitivity. This work aims here at studying mechanical properties, at the nanometer scale, of phospholipids monolayers and multilayers with an atomic force microscope in the dynamic mode (Amplitude modulation and frequency modulation). The non-linear dynamic behaviour of an oscillating tip-cantilever system, near phospholipids layers, is analyzed based on a coarse graining model. AFM is also applied to study the influence of a membrane peptid, Syntaxyn, and the features of self-assembled phospholipids layers on mica. In a next step, we investigate the oscillation behaviour of a clamped AFM microlever in liquids. The experimental results are compared to theoretical predictions from the numerical solutions of the three-dimensional Navier-Stokes equation, to measure the influence of the fluid motion on the oscillating behaviour of an AFM cantilever. We also show that the drag hydrodynamic force can be reduced by almost an order of magnitude when reducing the cantilever width, using focused ion beam (F.I.B.) milling. Then, we present an analytical description that enables determining the motion of an acoustic-driven atomic force microscope cantilever in liquid. The third part is a study of the dynamical behavior of a nanomeniscus with an oscillating nanoneedle. The nanoneedle, carved with a focus ion beam, is approached to the air-liquid interface and the very end of the tip oscillates in the liquid (Water-Glycerol-PDMS). At the air-water interface, because of the low viscosity, the tip velocity does not produce a nonlinear behavior, but the evaporation of the water generates a complex dynamical behavior of the meniscus. At the air-glycerol interface, the thinning is a nonlinear process induced by the tip velocity. The dynamical contact angle behaves as the order parameter of a first-order phase transition. Also shown is the capability to record height images of the liquid interface with resolutions at nanometer scale.

## Keywords :

Dynamic force microscopy - Phospholipids - Langmuir layer (Monolayer and multilayer) - Hydrodynamics - Numerical analysis - Wetting - Nanomeniscus.

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences.

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH)  
351 cours de la Libération  
33405 Talence Cedex