Nanorhéologie de fluides complexes aux interfaces

Chloé Barraud

▶ **To cite this version:**

Chloé Barraud. Nanorhéologie de fluides complexes aux interfaces. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY011 . tel-01449906

HAL Id: tel-01449906
https://theses.hal.science/tel-01449906

Submitted on 30 Jan 2017

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.

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Chloé Barraud

Thèse dirigée par **Elisabeth Charlaix**

préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy)** et de **l'Ecole Doctorale de Physique de Grenoble**

Nanorhéologie de fluides complexes aux interfaces

Thèse soutenue publiquement le **6 juillet 2016**,
devant le jury composé de :

Monsieur Hugues Bodiguel
Pr. chez LRP, Université Grenoble Alpes, Président

Madame Elisabeth Charlaix
Pr. chez LIPhy, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Monsieur Christophe Derail
Pr. chez IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Rapporteur

Madame Liliane Léger
Pr. chez LPS, Université Paris Sud, Rapporteur

Monsieur Elie Raphaël
DR. chez CNRS Gulliver, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris, Examinateur

Monsieur Frédéric Restagno
CR. chez LPS, Université Paris Sud, Invité

Monsieur Enric Santanach Carreras
IGR. chez Total, Pôle d'Etudes et Recherche de Lacq, Examinateur

Remerciements

Les travaux de recherche réalisés durant cette thèse de doctorat, ainsi que la rédaction de ce présent manuscrit, n'ont pu être menés à bien que grâce au soutien et à la contribution de nombreuses personnes envers lesquelles je souhaite exprimer ma profonde gratitude. Nombre d'entre elles m'ont tout d'abord permis d'enrichir mes compétences et ma culture scientifiques, et de développer mon sens critique ainsi qu'une grande autonomie dans mon travail. Je m'excuse par avance de ne pouvoir les citer toutes, en particulier celles qui ont joué un rôle dans le déroulement de ma thèse sans pour autant le savoir, et toutes celles dont le travail a constitué pour moi une source d'inspiration et de motivation essentielle.

Je tiens avant tout à remercier les rapporteurs de ce manuscrit, Liliane Léger et Christophe Derail, pour leur lecture très attentive de ce document et leurs commentaires éclairés et très précieux sur mes résultats, observations et réflexions. Les savoir sensibles à ma démarche d'écriture, ce manuscrit ayant été pensé comme un legs aux futures générations de doctorants, m'a procuré un grand plaisir et conforté dans mon souhait de continuer à transmettre les connaissances acquises durant mon parcours scientifique. Je remercie également les examinateurs de ma thèse, Hugues Bodiguel, Elie Raphaël et Enric Santanach Carreras, pour l'intérêt certain qu'ils ont porté à mes travaux de thèse et les discussions très enrichissantes que nous avons pu avoir ensemble sur ce sujet.

Mes remerciements sincères s'adressent à Elisabeth Charlaix qui a encadré ma thèse pendant ces trois années passées au LIPhy. Dès le stage de M1 que j'ai effectué à l'ILM de Lyon sous sa direction, centré sur l'AFM à sonde colloïdale, elle m'a donné l'envie de me lancer dans l'aventure SFA et ce fut avec un plaisir anticipé que j'ai saisi l'opportunité qu'elle m'a donnée d'intégrer son équipe grenobloise pour réaliser ma thèse. Je la remercie pour le sujet particulièrement intéressant qu'elle m'a proposé, comportant une part très importante d'instrumentation qui m'a permis d'explorer des disciplines très variées. Toujours enthousiaste devant tout type de découverte, y compris les moins encourageantes, elle a su me communiquer sa vitalité et son engagement dans nos différents projets. Je la remercie pour ses nombreux enseignements, pour le temps qu'elle a accordé à mes questionnements malgré un emploi du temps chargé, pour ses conseils, et également pour sa bonne humeur et les dégustations de chocolats qui ont accompagné nos discussions. J'ai beaucoup apprécié de travailler sous sa direction et d'apprendre tant de choses grâce à elle. Je dois également beaucoup au soutien qu'elle m'a accordé au sein d'une équipe de recherche toute jeune afin de me permettre d'y prendre toute ma place. Je la remercie aussi de m'avoir permis de participer à plusieurs conférences et workshops, notamment un séjour mémorable à Hong Kong dès les premiers mois de ma thèse, et de m'avoir introduite auprès de tant de chercheurs du monde entier pour des échanges très riches.

Je remercie également les deux autres membres de l'équipe qui ont suivi, de près ou de loin, l'avancée de mes travaux de thèse. Cyril Picard, pour son soutien dans les (nombreux) moments de doute, ses astuces pratiques qui se sont avérées essentielles pour mener à bien certaines expériences, et son aide très précieuse dans les derniers instants de la thèse, mais aussi pour ses blagues et les très nombreux fous rires que l'on a pu avoir durant ces trois ans. Merci également à Benjamin Cross, qui m'a encadré lors de la construction du SFA, construction qui n'aurait pu être menée à son terme sans son aide. Je le remercie de m'avoir fait rencontrer un grand nombre de ses collègues chercheurs lors de nos chasses aux composants électroniques ou optiques sur le campus. Je suis également reconnaissante d'avoir pu compter sur lui pour m'accompagner à toute heure de la journée dans mon addiction à la caféine. De manière générale, je remercie les membres de l'équipe encadrante pour la confiance qu'ils

m'ont témoignée en me permettant notamment une très grande liberté pendant la réalisation de mes expériences de thèse et la rédaction de ce manuscrit.

Mes salutations et remerciements vont ensuite aux collaborateurs privilégiés avec lesquels j'ai pu interagir durant ces trois ans. Merci tout d'abord à Jérôme Giraud, qui a conçu et dessiné le coeur de notre machine à force et qui s'est toujours montré disponible pour faire fabriquer, parfois dans l'urgence, une nouvelle pièce nécessaire à la réalisation de mes expériences. Je le remercie pour sa sympathie et pour nos discussions revigorantes entre amoureux des félins. Je tiens également à remercier chaleureusement Michaël Betton, qui m'a formée à l'utilisation de la machine à dépôts métalliques et m'a accompagnée lors de ses premiers tests. Je suis heureuse d'avoir pu collaborer avec lui et apprécier ainsi ses qualités humaines et professionnelles. Un grand merci à Frédéric Restagno dont l'attention bienveillante m'a accompagnée tout au long de ces trois ans, et pas uniquement dans le cadre de ma thèse. Toujours généreux en explications de toute sorte, il a su m'éclairer et me rassurer lorsque j'en avais besoin et faire preuve d'un optimisme sans faille. Merci également pour son organisation du séjour à Cargèse qui restera un des meilleurs moments de ma thèse. Je voudrais aussi remercier Joël Chevrier, qui intégrera l'équipe à la rentrée prochaine et avec qui nous avons initié dès 2013 une collaboration AFM/SFA passionnante sur le thème des films minces élastiques. Je le remercie pour ses commentaires enrichissants, tant sur la physique que sur la pédagogie, ainsi que pour toutes ses anecdotes que j'ai pris tant de plaisir à écouter. Merci aussi à Penger Tong, qui nous a accueilli à l'Université de Hong Kong pour deux semaines extraordinaires et avec qui nous avons également collaboré sur le projet des films minces. Merci enfin à Lionel Bureau, Gwennou Coupier, Thomas Podgorski et Martial Balland, pour les échanges que nous avons pu avoir, et pour leur aide dans la réalisation d'expériences annexes à mes expériences SFA.

Je tiens aussi à remercier l'équipe des "SFA-istes" de l'ILM de Lyon avec laquelle j'ai eu la chance de beaucoup interagir lors de cette thèse. Un grand merci tout d'abord à Richard Villey, dont le manuscrit de thèse si complet m'a accompagné tout au long de ces trois ans et a constitué pour moi une référence récurrente au moment de la rédaction. Je le remercie d'avoir initié ma formation aux expériences SFA sur la machine lyonnaise ainsi qu'aux traitements des données, et de s'être toujours montré disponible pour répondre à mes interrogations par mails ou par téléphone. Je remercie aussi chaleureusement Cécile Cottin-Bizonne et Agnès Piednoir qui m'ont accompagnée activement lors des expériences menées à Lyon sur les films minces élastiques au second semestre de ma thèse. Je les remercie pour leur disponibilité, leurs conseils précieux, leur bonne humeur et énergie communicatives, et les bons moments passés en salle café ou à la pause déjeuner. Ces quelques mois passés à Lyon, et le savoir-faire expérimental que j'ai ainsi pu acquérir, ont joué un rôle majeur dans le travail que j'ai ensuite effectué à Grenoble, tant lors de la construction de la machine à force que lors de son utilisation. Ils resteront parmi les moments forts de ma thèse. Merci enfin à Audrey Steinberger, que j'ai certes moins côtoyée, mais qui a suivi avec attention la naissance du SFA du LIPhy.

Je n'oublie pas non plus les doctorants avec lesquels j'ai étroitement travaillé durant ces trois ans. Merci à Léo Garcia pour les très nombreux fous rires que l'on a pu avoir en conférence, en salle SFA ou devant l'ordinateur de manip (en regardant les courbes d'impédance se construire très, très lentement), et pour avoir rendu la chasse aux hexapodes et octopodes dans la salle d'expériences moins périlleuse. Je remercie également Simon Carpentier (de l'Institut Néel) et Dongshi Guan (de l'Université de Hong Kong) avec lesquels j'ai collaboré sur le projet AFM/SFA et passé d'excellents moments.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres du LIPhy qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ma thèse, et en particulier à ceux qui ont rendu cette expérience inoubliable sur le plan humain. Merci à Preeti, Siddi, Loïc et Romain pour leur amitié, leur bonne humeur, et le charme des nombreuses discussions en anglais que l'on a pu avoir en conférence et dans notre bureau. Un grand merci à Irène, ma tutrice, pour ses conseils avisés et son soutien. Merci enfin aux autres doctorants du laboratoire avec lesquels j'ai passé de très bon moments, notamment lors de nos voyages à Lisbonne et Budapest.

Ces remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas le rôle déterminant de ma famille et de mes amis au cours de ces trois années riches en émotions de toute sorte. Je remercie de tout mon coeur mes parents pour leur soutien inconditionnel et leur présence apaisante. Je suis si fière d'avoir pu compter sur leur relecture très attentive de mes textes, et reconnaissante pour leurs conseils qui m'ont été d'une très grande utilité. Un grand merci également à mes grands-parents et à toute ma famille qui ont suivi avec attention mon parcours et qui m'ont toujours soutenu. Un merci tout particulier à Thomas, dont l'amitié et le soutien sans faille ont également été indispensables pour mener cette thèse à son terme, et qui a toujours été présent dans les bons comme dans les mauvais moments. Je suis très heureuse que l'on ait partagé notre expérience de thèse et toutes les émotions qui l'accompagnent ensemble. Je remercie aussi très chaleureusement Alexis pour son amitié et tous les bons moments passés durant ces trois ans. Merci enfin à Timothée, Camille, Benoît, Raphaëlle, Pierre, Claire, Loren, Aisling et Auriane, pour leur soutien et leur gentillesse.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Solutions de polymère : de la macromolécule au comportement rhéologique **5**

1.1 Dimensions caractéristiques et régimes de concentration 7

1.1.1 Paramètre de Manning 7

1.1.2 Taille caractéristique en régime dilué 8

1.1.3 Concentration critique de recouvrement 10

1.1.4 Taille caractéristique en régime semi-dilué non-enchevêtré 10

1.1.5 Concentration critique d'enchevêtrement 12

1.1.6 Taille caractéristique en régime semi-dilué enchevêtré 12

1.1.7 Bilan 13

1.2 Propriétés rhéologiques volumiques des solutions de polyélectrolyte 13

1.2.1 Régimes linéaire et non-linéaire 14

1.2.2 Viscoélasticité linéaire 14

1.2.3 Viscosité à taux de cisaillement nul 16

1.2.4 Viscosité sous cisaillement permanent 16

1.3 Mécanismes du glissement des solutions de polymère 17

1.3.1 Phénomène de glissement interfacial 17

1.3.2 Glissement de lubrification 19

1.3.3 Glissement par rupture de cohésion 21

1.4 Conclusion du chapitre 1 : vers l'étude de solutions de polymère confinées 23

2 Rhéologie en géométrie sphère-plan **25**

2.1 Introduction à l'impédance hydrodynamique 26

2.1.1 Ecoulement de drainage 27

2.1.2 Impédance hydrodynamique de Reynolds 30

2.1.3 Condition limite hydrodynamique de glissement partiel 32

2.1.4 Fluides viscoélastiques 34

2.1.5 Déformation des surfaces confinantes 35

2.2 Théorie de l'élasto-hydrodynamique 38

2.2.1 Equation de l'élasto-hydrodynamique 38

2.2.2 Réponse élastique du plan ou de la couche supportée 43

2.2.3 Cas d'un plan homogène semi-infini (ou massif) 45

2.2.4 Cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat infiniment rigide . 48

2.2.5 Cas d'une couche élastique supportée par un substrat complaisant 50

2.2.6 Prise en compte de la déformabilité de la sphère . . . 53
2.2.7 Bilan sur la théorie de l'élasto-hydrodynamique classique . . . 53
2.3 Introduction à l'impédance électro-mécanique . . . 53
2.3.1 Mesure de distance absolue sous polarisation constante . . . 55
2.3.2 Détermination de l'épaisseur d'une couche supportée ou adsorbée aux parois . 57
2.3.3 Effets parasites sur la mesure d'impédance hydrodynamique . . . 58
2.4 Conclusion du chapitre 2 : nécessité d'une mesure précise de l'impédance . . . 59

3 Développement d'une machine à force de surface dynamique 61
3.1 Présentation des principales machines à force de surface . . . 62
3.1.1 Premier-né : le SFA à lames de mica . . . 62
3.1.2 Le SFA en cisaillement . . . 63
3.1.3 Les SFA sphère-plan en mode dynamique . . . 64
3.1.4 Conclusion . . . 68
3.2 La machine à force de surface développée au LIPhy . . . 69
3.2.1 Architecture générale et environnement . . . 69
3.2.2 Capteur de force . . . 75
3.2.3 Capteur de déplacement . . . 87
3.2.4 Performances des mesures de force et de déplacement . . . 96
3.3 Conclusion du chapitre 3 : un SFA adapté à la mesure précise de l'impédance hydrodynamique sur une grande gamme de confinements . . . 105

4 Caractérisation du SFA et application à la nanorhéologie d'un fluide simple 107
4.1 Premières expériences de nanorhéologie . . . 107
4.1.1 Préparation et déroulement d'une expérience SFA . . . 108
4.1.2 Traitement des données : correction des erreurs systématiques . . . 113
4.1.3 Résultats des expériences de nanorhéologie . . . 122
4.1.4 Conclusion . . . 129
4.2 Vers une mesure de distance absolue . . . 129
4.2.1 Préparation d'une mesure de distance absolue . . . 130
4.2.2 Premières mesures d'impédance électro-mécanique dans un fluide diélectrique . 133
4.3 Conclusion du chapitre 4 : validation du fonctionnement et des performances du SFA . 138

5 Mise en oeuvre de l'étude des solutions de polymère en machine à force 141
5.1 Préparation et caractérisation des solutions de HPAM . . . 142
5.1.1 Préparation des solutions de HPAM . . . 142
5.1.2 Estimation de la concentration des solutions lors des expériences SFA . . . 143
5.1.3 Caractérisation de la rhéologie volumique des solutions de HPAM . . . 145
5.2 Premières mesures d'impédance hydrodynamique et de force quasi-statique . . . 146
5.2.1 Reproductibilité et correction des erreurs systématiques . . . 146
5.2.2 Première interprétation des mesures d'impédance . . . 148
5.3 Conclusion du chapitre 5 : nécessité de développer de nouveaux outils théoriques . . . 150

6 Extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique **151**
6.1 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide viscoélastique . . . 152
6.1.1 Equation de l'élasto-hydrodynamique généralisée . . . 152
6.1.2 Cas d'un plan homogène semi-infini (massif) . . . 153
6.1.3 Cas d'une couche élastique incompressible supportée par un substrat indéformable . . . 156
6.1.4 Cas d'une couche élastique compressible supportée par un substrat indéformable 157
6.1.5 Conclusion . . . 159
6.2 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide newtonien glissant aux parois . . 160
6.2.1 Etablissement de l'équation intégrale pour la surpression . . . 160
6.2.2 Expression analytique en l'absence de déformation des surfaces . . . 164
6.2.3 Conclusion . . . 165
6.3 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide viscoélastique glissant aux parois 166
6.3.1 Hypothèse d'une longueur de glissement réelle . . . 167
6.3.2 Longueur de glissement complexe . . . 168
6.3.3 Conclusion . . . 170
6.4 Conclusion du chapitre 6 : effets de la viscoélasticité du fluide et du glissement aux parois . . . 171

7 Rhéologie de solutions de polyélectrolyte confinées **174**
7.1 Profil de force statique et localisation du zéro de référence . . . 175
7.1.1 Cas des longues chaînes . . . 175
7.1.2 Cas des courtes chaînes . . . 178
7.1.3 Conclusion . . . 180
7.2 Rhéologie et longueur de glissement en champ lointain : cas des longues chaînes . . . 180
7.2.1 Comportement macroscopique des solutions de longues chaînes . . . 181
7.2.2 Confrontation avec la théorie de l'élasto-hydrodynamique avec glissement . . . 183
7.2.3 Synthèse des résultats : longueur de glissement et module de cisaillement . . . 185
7.3 Rhéologie et longueur de glissement en champ lointain : cas des courtes chaînes . . . 188
7.3.1 Comportement macroscopique des solutions de courtes chaînes . . . 188
7.3.2 Confrontation avec la théorie de l'élasto-hydrodynamique avec glissement . . . 190
7.3.3 Synthèse des résultats : longueur de glissement et module de cisaillement . . . 191
7.4 Comportement microscopique : hypothèse sur l'origine du glissement . . . 193
7.4.1 Effet de la déformation des surfaces confinantes . . . 194
7.4.2 Influence du taux de cisaillement . . . 195
7.4.3 Couche de déplétion . . . 198
7.5 Conclusion du chapitre 7 : vers une étude approfondie de la structure des solutions au voisinage des parois . . . 202

Conclusion générale et perspectives **204**

Annexes **209**

A Théorie de l'élasto-hydrodynamique : compléments **210**
A.1 Résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique . . . 210

A.1.1 Cas d'un fluide newtonien vérifiant la condition de non-glissement 211
A.1.2 Cas d'un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement 213
A.1.3 Cas d'un fluide newtonien glissant sur les surfaces confinantes 215
A.1.4 Cas d'un fluide viscoélastique glissant sur les surfaces confinantes 217
A.2 Fonctions maîtresses calculées pour un système constitué d'un fluide newtonien 218
A.2.1 Cas d'un plan homogène semi-infini (massif) 218
A.2.2 Cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat infiniment rigide . 219
A.3 Allure générale de l'impédance hydrodynamique pour un fluide viscoélastique glissant sur des surfaces indéformables 225

B Impédance électro-mécanique : cas d'un fluide conducteur 228

C Effets des imperfections du montage interférométrique 232
C.1 Effet d'une mauvaise inclinaison du Wollaston 232
C.2 Effet d'une différence d'intensités nominales des photocourants ou des tensions 233
C.3 Effet d'une sensibilité en polarisation des miroirs et cubes séparateurs 234

D Protocole de préparation et de montage des surfaces dans le SFA 236
D.1 Préparation et nettoyage des surfaces 237
D.1.1 Préparation du plan 237
D.1.2 Préparation de la sphère 237
D.2 Métallisation des surfaces 238
D.3 Montage des surfaces dans le SFA 240
D.4 Réglage de l'interféromètre 241

E Interprétation et mesure de la raideur machine 244
E.1 Interprétation de la raideur machine 244
E.2 Mesure de la raideur machine 245

Bibliographie 256

Introduction générale

Les liquides confinés à très petite échelle présentent une grande variété de comportements et de propriétés physiques, mécaniques ou thermodynamiques, pouvant différer significativement de ceux observés dans leur volume. Ainsi, le confinement à l'échelle nanométrique peut induire un déplacement de l'équilibre des phases, par exemple de la transition liquide-vapeur dans le cas de la condensation capillaire, modifier la température de transition vitreuse de polymères [1], ou imposer une structuration moléculaire ordonnée dans des fluides simples [2][3][4]. Certaines expériences, encore sujettes à controverse et mises à mal par des simulations numériques, ont aussi mis en évidence des modifications qualitatives des propriétés rhéologiques de fluides newtoniens pour des confinements supérieurs à quelques tailles moléculaires. Dans le cas des liquides complexes, constitués d'objets de grande taille dispersés dans un solvant, le confinement à une échelle voisine de la taille de ces objets entraîne également des modifications surprenantes de comportement : ainsi, l'écoulement d'émulsions concentrées constituées de gouttes micrométriques au sein de microcanaux de hauteur similaire, a permis de mettre en évidence des effets non-locaux et coopératifs de réarrangements de ces dernières [5].

Enfin, les systèmes confinés aux échelles sub-micrométriques deviennent particulièrement sensibles aux effets de surface, dont le rôle n'est que marginal à l'échelle macroscopique. Parmi ces effets, la violation de la condition limite classique de non-glissement se rencontre aussi bien au sein des fluides non-newtoniens que des fluides simples, traduction des interactions microscopiques parfois complexes se produisant à l'interface solide-liquide.

Ces différences remarquables de comportements et de propriétés expliquent en grande partie l'engouement prolifique pour l'étude des liquides et matériaux confinés. Cependant, les très nombreuses applications les mettant en jeu justifient également cet intérêt. Les films de polymère supportés, minces et mous, interviennent dans de nombreuses applications en biomédecine, et se retrouvent notamment dans les revêtements d'articulations artificielles [6]. La mesure et le contrôle de leurs propriétés élastiques, de leur rigidité, sont alors essentiels pour concevoir des films biocompatibles résistants à l'usure, tout comme le contrôle de leurs propriétés de lubrification. Thème d'étude central de la tribologie, le problème de la lubrification des contacts et de la transmission des contraintes à l'interface entre deux matériaux se retrouve également dans de nombreuses applications biologiques, mais aussi industrielles. La biolubrification, naturellement assurée par la synovie s'écoulant, confinée, entre les articulations du corps humain, peut être reproduite dans des cas pathologiques – pour la préservation de l'état du cartilage – par l'utilisation d'hydrogels ou de solutions de polymère telles que l'acide hyaluronique [7]. Dans l'industrie, la diminution par lubrification des frottements entre les pièces constitutives des moteurs de voiture permet d'assurer leur longévité mais également une consommation moindre de carburant, pour un profit tant économique qu'écologique. L'utilisation de revêtements composites polymère-céramique d'épaisseur inférieure au micromètre a ainsi prouvé son efficacité pour réduire l'usure dans les moteurs thermiques [8]. Dans toutes ces applications, la formation et la stabilité des films de lubrifiant dépendent intimement de la rhéologie des fluides utilisés à l'échelle à laquelle ils sont confinés, en général sub-micrométrique. Par ailleurs, notons que la compréhension des mécanismes d'écoulement de liquides confinés dans des milieux poreux, dans lesquels la friction interfaciale joue un rôle majeur, s'avère d'un intérêt capital pour l'industrie pétrolière, dont l'un des objectifs pour les prochaines années sera de maximiser la quantité de pétrole extraite des gisements connus. Mettant à profit l'injection de fluides complexes de grande viscosité

dans des réservoirs aux parois poreuses – pores de taille sub-micrométrique – la récupération assistée du pétrole dite par voie chimique vise en effet à augmenter ce taux d'extraction, et ce à moindre coût. L'utilisation de solutions de polymère de haut poids moléculaire, en remplacement de l'eau utilisée dans les techniques classiques de récupération, permet ainsi de s'affranchir du phénomène limitant de digitation visqueuse. Le contrôle de ce processus suppose cependant une compréhension fine des interactions fluide-surfaces et des propriétés rhéologiques de ces fluides aux échelles concernées.

Bien que l'étude en micro et nanocanaux de ces liquides confinés ait permis d'établir une description très satisfaisante des lois hydrodynamiques en milieu confiné [9], elle n'offre pas la possibilité de faire varier continûment le confinement et d'observer les variations de comportements fascinantes qui en résultent. Cette limitation est cependant absente dans les expériences de nanorhéologie réalisées à l'aide d'une *machine à force de surface – Surface Force Apparatus* ou SFA, acronyme qui sera largement utilisé dans cette thèse. Confinant liquides et matériaux au sein d'une géométrie sphère-plan, cet appareil est constitué de deux surfaces solides rigides de taille macroscopique dont l'espacement peut être modifié continûment sur une plage allant d'une dizaine de micromètres jusqu'au contact entre ces surfaces. Ce déplacement imposé des surfaces permet un contrôle très précis du drainage des liquides confinés se produisant lors de l'approche sphère-plan. Dans le cas des machines à force de surface dites *dynamiques* ou dSFA, cette approche peut être couplée à l'oscillation à une fréquence donnée de l'une de ces surfaces. Des mesures indépendantes des forces dynamiques exercées sur ces surfaces – notamment des forces visqueuses résultant de l'expulsion du liquide – et de leur déplacement relatif permettent alors de sonder la nanorhéologie du liquide confiné mais également la nanomécanique des surfaces confinantes. Elles renseignent aussi sur la condition limite hydrodynamique aux parois du fluide étudié, riche en informations sur les caractéristiques de l'interface solide-liquide.

Notre équipe a ainsi développé, lors de précédentes thèses, un cadre théorique permettant de décrire de manière simple et exhaustive la mécanique du système {surfaces confinantes+liquide confiné} en régime linéaire : la méthode de l'impédance hydrodynamique Z – adaptée aussi bien à l'interprétation des expériences en SFA qu'à celles menées sur des plate-formes instrumentales similaires, telles l'AFM à sonde colloïdale. Cette quantité complexe macroscopique, définie comme le rapport entre la résultante des forces dynamiques aux parois et leur déplacement relatif dynamique à la fréquence d'oscillation, a permis lors des thèses de Samuel Leroy [10] et de Richard Villey [11] de montrer théoriquement et expérimentalement les effets de couplage mécanique entre liquide confiné et parois confinantes. Il a ainsi été prouvé que le liquide confiné pouvait agir comme une véritable *sonde fluide* venant indenter les surfaces confinantes et sonder leurs propriétés mécaniques. La mesure de l'impédance hydrodynamique résultante est alors apparue comme une méthode non-intrusive et non-ambiguë – car sans contact entre les surfaces, donc sans risque de détérioration ni de limitation due à l'adhésion – de détermination de propriétés mécaniques d'interfaces telles que le module d'Young de films minces d'élastomères supportés par des substrats de verre. Dans le cas de surfaces de verre séparées par un liquide simple, il a également été possible d'élucider l'origine des fortes modifications apparentes de la rhéologie des liquides confinés en les attribuant à la déformation élastique picométrique des parois confinantes, plutôt qu'à un véritable effet intrinsèque dû au confinement [12]. Enfin, les thèses de Cécile Cottin-Bizonne [13] et d'Audrey Steinberger [14] ont prouvé la puissance de la méthode de l'impédance hydrodynamique et des mesures au dSFA pour mettre en évidence et quantifier le phénomène de glissement interfacial sur une grande variété de systèmes {surfaces+liquide simple}. Il a ainsi été possible de déterminer l'influence, sur la condition limite aux parois, des paramètres de surface tels que l'interaction solide-liquide et la topographie des surfaces solides.

Dans la continuité des travaux cités ci-dessus, cette thèse a eu pour objectif de poursuivre les développements théoriques et instrumentaux initiés autour du dSFA de l'Institut Lumière Matière de Lyon – conçu pour l'étude de fluides simples – pour adapter la méthode de l'impédance hydrodynamique à l'étude de la nanorhéologie de fluides complexes, en particulier de solutions de polymères hydro-solubles de haut poids moléculaire d'intérêt pour la récupération assistée du pétrole.

A l'instar des fondus de polymère, ces fluides viscoélastiques donnent généralement lieu à un

glissement interfacial important qui se manifeste dès l'échelle d'étude micrométrique et joue un rôle prépondérant sur la physique des écoulements aux échelles plus petites. La compréhension fine de ce phénomène et de son origine microscopique, qui reste encore débattue dans le cas de ces systèmes, s'avère essentielle pour rendre compte des effets observés dans de nombreuses applications les mettant en jeu, comme par exemple leur fluidification lors de leur écoulement au sein de milieux nanoporeux tels les parois des réservoirs de pétrole. Cette compréhension constitue aussi un préalable nécessaire pour permettre, à termes, de contrôler ces effets.

L'étude exhaustive de ces solutions de polymère nécessite cependant de pouvoir discriminer leur comportement rhéologique sous confinement – telle une modification de leur viscosité – de la condition limite qu'elles vérifient sur les parois confinantes. Pour atteindre cet objectif, une part très importante de ce travail de thèse a donc consisté à concevoir et développer, au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, un nouveau dSFA aux performances accrues capable d'accéder directement aux propriétés de couplage entre le liquide confiné et les parois solides, et de caractériser la condition limite hydrodynamique à l'échelle sub-micrométrique. Il s'agissait en particulier de concevoir un instrument permettant d'explorer de larges gammes de confinement et de sonder ainsi indépendamment le comportement macroscopique et microscopique du fluide étudié.

Un autre objectif capital de cette thèse a consisté à développer des outils théoriques voués à l'interprétation des mesures d'impédance hydrodynamique réalisées en dSFA. Si de tels outils avaient déjà été mis en oeuvre, lors des précédentes thèses, pour permettre l'étude de fluides simples confinés, ce travail de thèse se devait de les étendre au cas de fluides viscoélastiques donnant lieu à du glissement.

Appliqués à l'investigation des solutions de polymère confinés, ces éléments instrumentaux et théoriques devaient enfin permettre de répondre à plusieurs interrogations concernant le comportement des solutions de polymère confinées : est-il possible de déduire de cette étude des éléments renseignant sur l'origine microscopique de la condition limite hydrodynamique aux parois ? Comment cette dernière dépend-elle des caractéristiques "volumiques" – concentration, taille des macromolécules, viscoélasticité volumique – des solutions ? Quelle structure adoptent ces solutions au voisinage des parois solides ? L'hydrodynamique interfaciale permet-elle de sonder les propriétés – élastiques et tribologiques – de l'interface solide-liquide ?

Ce manuscrit résume les éléments de réponse à ces interrogations qui ont pu être apportés à l'issue de ce travail de thèse, mais présente également les perspectives qui ont été ouvertes par cette première étude détaillée en machine à force de surface dynamique de solutions de polymère sujettes au glissement. Il s'articule naturellement en sept chapitres.

Dans un premier chapitre (1), nous présentons les systèmes les plus largement sondés durant ces travaux de thèse, à savoir des solutions aqueuses de polyélectrolyte de haut poids moléculaire. Après une introduction exposant les enjeux de cette étude, liés notamment à l'utilisation de ces solutions pour la récupération assistée du pétrole, nous décrivons leur structure et leur rhéologie volumique en nous basant sur les théories existantes en physique des polymères. Nous nous attachons en particulier à estimer la taille moyenne des objets déformables présents au sein de ces solutions, donnée qui sera essentielle pour interpréter les effets du confinement sur le comportement rhéologique de ces liquides. Nous résumons ensuite quelques unes des études expérimentales et théoriques décrivant le glissement interfacial de solutions de polymère sur des parois solides, observé à l'échelle micrométrique, et les mécanismes les plus probables susceptibles de lui donner naissance. Enfin, nous concluons ce chapitre en citant le résultat – qui a en partie motivé notre intérêt pour ces systèmes – de premières études expérimentales de ces solutions menées en nanocanaux, mettant en évidence un effet possible du confinement sur le glissement interfacial de ces solutions de polymère.

Une fois les enjeux de notre étude définis, nous exposons dans les trois chapitres suivants l'outil principal que nous avons choisi d'utiliser pour la mener à bien. Nous décrivons ainsi le principe et la mise en oeuvre expérimentale de la mesure d'impédance hydrodynamique à l'aide d'une machine à force de surface.

Dans le chapitre 2, présentant les bases théoriques de notre étude, nous définissons cette observable permettant de décrire quantitativement la mécanique du système {surfaces confinantes + liquide confiné} en géométrie sphère-plan. Nous présentons également la théorie, développée par S. Leroy *et al.*, permettant d'interpréter les mesures d'impédance hydrodynamique dans le cas d'un liquide newtonien vérifiant la condition de non-glissement sur les parois qui le confinent, et d'en extraire des informations sur la rhéologie du fluide et la mécanique des surfaces confinantes. Cette présentation succincte est effectuée afin de permettre au lecteur de comprendre l'apport à cette théorie réalisé lors de ces travaux de thèse.

Dans un troisième chapitre (3), nous décrivons l'implémentation expérimentale de la mesure d'impédance hydrodynamique au sein de la machine à force de surface conçue durant cette thèse. Nous insistons en particulier sur le fonctionnement et la caractérisation des performances des capteurs de force et de déplacement qui le constituent. Nous montrons ainsi que ce SFA s'avère adapté à l'étude précise et non intrusive de la rhéologie de fluides simples et complexes sur une grande gamme de confinements.

Dans un quatrième chapitre (4), en nous appuyant sur de premières expériences de nanorhéologie réalisées avec des liquides simples, nous confirmons cette assertion et les performances des mesures d'impédance hydrodynamique réalisées avec notre machine à force. Nous détaillons également le résultat des premiers tests d'un nouveau capteur intégré au SFA, dont le développement a été initié durant cette thèse, permettant la mesure en temps réel de la distance entre les surfaces confinantes.

Une fois le cadre théorique et expérimental posé, nous abordons dans les trois derniers chapitres de ce manuscrit l'étude en machine à force de surface des solutions de polyélectrolyte dont la structure a été présentée au chapitre 1.

Au chapitre 5, nous présentons le résultat des premières expériences SFA effectuées sur ces solutions. Nous montrons alors que ces premières mesures d'impédance hydrodynamique justifient la nécessité de développer de nouveaux outils théoriques pour permettre leur interprétation.

Nous détaillons donc au chapitre 6 le développement théorique effectué durant cette thèse, ayant consisté à étendre la théorie présentée au chapitre 2 au cas de fluides confinés viscoélastiques donnant lieu ou non à du glissement sur les parois solides. Nous dégageons alors un résultat remarquable sur la forme de la condition limite de glissement partiel dans un fluide viscoélastique et sur le comportement aux faibles confinements de l'impédance hydrodynamique dans un tel système.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous interprétons l'ensemble des expériences SFA menées sur les solutions de polyélectrolyte confinées au regard de ces nouveaux modèles théoriques. Nous montrons en particulier que ces mesures ont permis de caractériser la condition limite hydrodynamique vérifiée par ces solutions sur des surfaces de verre métallisées et d'émettre des hypothèses sur son origine microscopique.

Parce qu'un manuscrit de thèse est également un outil de transmission des connaissances et savoirs-faire acquis au cours des trois années de doctorat, nous y présentons également de nombreux éléments jugés indispensables pour reproduire et poursuivre l'étude de fluides complexes sur la machine à force de surface que nous avons développée. Cependant, afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, et de ne pas masquer les résultats centraux de cette thèse, nous avons choisi de présenter ces éléments en Annexes. Y figurent les protocoles de préparation et de mise en place des échantillons au sein du SFA, mais également les calculs exploités par les algorithmes – dont l'écriture a également constitué une part importante de ce travail de thèse – permettant la résolution numérique des équations établies dans les chapitres théoriques de ce manuscrit.

Chapitre 1

Solutions de polymère : de la macromolécule au comportement rhéologique

Les solutions de polymère, formées de macromolécules diluées dans un solvant, constituent un exemple particulièrement intéressant de fluides complexes. Leur comportement rhéologique est en effet intimement lié à leur structure interne. Ainsi, les macromolécules étant des objets déformables, ces solutions exhibent pour la plupart un comportement **viscoélastique** mesurable aux petites échelles de temps. Leurs propriétés dépendent également de la taille caractéristique des objets présents en solution, elle-même influencée par de nombreux paramètres tels que la masse molaire moyenne des macromolécules, le régime de concentration et la charge des unités monomères. Dans le cas des polymères de grande masse molaire, ces objets peuvent par exemple atteindre une taille caractéristique de plusieurs centaines de nanomètres. Confiner de telles solutions à l'échelle micrométrique voire submicrométrique est donc susceptible de permettre l'observation de propriétés rhéologiques différant de celles qu'elles présentent en volume.

En effet, à ces échelles de confinement, les interactions entre les objets en solution et les parois confinantes deviennent prépondérantes, ce qui modifie la structure microscopique de la solution et donne lieu à un ensemble de phénomènes remarquables. Il a ainsi été observé expérimentalement que ces solutions – tout comme les fondus de polymère, qui ont été beaucoup plus largement étudiés [15][16] – donnent généralement lieu à un **glissement interfacial important** dont il n'est cependant pas toujours facile de déterminer l'origine microscopique. Ainsi, des études menées en microcanaux [17] ou dans des rhéomètres [18][19] ont permis de mesurer des longueurs de glissement sur des surfaces de verre comprises entre 1 μm et plus de 100 μm suivant le polymère considéré et les caractéristiques de la solution. Etant donné cet ordre de grandeur, on comprend également que le glissement lui-même aura un impact majeur sur la rhéologie des solutions de polymère confinées à l'échelle sub-micrométrique, en particulier sur leur viscosité apparente. De premières expériences récentes de nanofluidique [20] semblent par ailleurs suggérer que cette longueur de glissement se trouve considérablement réduite lorsque l'échelle de confinement passe sous le micromètre.

L'intérêt de la compréhension de ce phénomène est grand car certaines solutions de polymère sont couramment utilisées comme fluide d'injection pour la récupération assistée du pétrole, technique exploitant leur écoulement au sein de milieux poreux dont les pores sont précisément de taille nanométrique.

Depuis les années 1950, la demande en énergie fossile n'a cessé d'augmenter partout dans le monde, mais le rythme de découverte de nouveaux gisements de pétrole de taille significative stagne depuis à peu près 30 ans. Face à ce constat alarmant, la solution trouvée par l'industrie pétrolière a été de chercher à augmenter la quantité de pétrole extraite des gisements existants, qui n'est en moyenne que de 30 à 40 % et de moins de 15 % pour le pétrole extra-lourd, très visqueux, dont on estime les réserves sur la planète à deux fois celles du pétrole léger traditionnel. Lors des opérations de récupération, un réservoir contenant du pétrole est connecté à plusieurs puits dans lesquels ce pétrole se déverse. La récupération assistée la plus répandue consiste à injecter de l'eau dans ce réservoir –

qui pousse et remplace le pétrole qui s'y trouve – pour maintenir une différence de pression avec la surface et garantir que l'écoulement du pétrole du réservoir vers les puits n'est pas ralenti. Cependant, la mobilité de l'eau étant plus grande que celle du pétrole, il n'est pas rare que des instabilités de fronts se produisent lors de son injection dans le réservoir. La digitation visqueuse, en particulier, constitue la principale source de baisse de rendement lors de ces opérations de récupération assistée.

Depuis quelques années, l'utilisation de polymères de haut poids moléculaire solubles dans l'eau s'est au contraire révélée très efficace pour accroître ce rendement [21]. Augmenter la viscosité de l'eau injectée, grâce à cet ajout de polymères, permet en effet de diminuer sa mobilité et donc l'apparition des instabilités. Plus particulièrement, les solutions de polyacrilamide (PAM) sont privilégiées pour cette opération du fait de leur viscosité élevée et de leur coût moindre. De manière surprenante, il a même été observé, sur le terrain et en laboratoire, que l'augmentation de rendement se produit également lorsque le rapport de mobilité entre le pétrole et la solution de polymère injectée est pourtant assez peu différent de celui obtenu avec l'eau. L'argument de la viscosité ne suffit donc pas toujours à expliquer l'efficacité de la récupération observée. Comprendre les mécanismes de friction à l'interface solution de polymères/solide s'avère donc essentiel pour pouvoir à terme tenter de résoudre cette question qui déconcerte et passionne la communauté de l'industrie pétrolière depuis près d'une décennie.

Loin de prétendre trancher ici cette question fondamentale – dont les intérêts pratiques sont indéniables –, nous proposons dans ces travaux de thèse une amorce de l'étude de la nanorhéologie des solutions de polymères confinées, et des effets de glissement dans ces systèmes. Nous utilisons pour cela l'un des polymères les plus couramment utilisés dans l'industrie pétrolière [22][23][24][25], à savoir du polyacrilamide partiellement hydrolysé (HPAM) et de haut poids moléculaire.

Ce polymère, dont la formule semi-développée est présentée en figure 1.1, possède des groupements carboxyles qui se dissocient dans l'eau en groupement carboxylate [1]. Il s'agit donc d'un **polyélectrolyte chargé négativement**, dont les solutions sont très visqueuses même à faible concentration. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur la rhéologie de telles solutions [26][27][28], et nous nous appuyons en partie sur leurs résultats pour développer les principaux points abordés dans ce chapitre.

Les expériences que j'ai pu réaliser en machine à force de surface utilisaient plus précisément du HPAM de haut poids moléculaire de la série *FLOPAM S* fourni par la société *SNF* [25] à l'état de poudre : un premier polymère (numéro de série 3330) de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1}, et un deuxième polymère (numéro de série 3630) de masse molaire moyenne 20.10^6 g.mol^{-1}. Pour ces deux polymères, le taux d'hydrolyse [2] est annoncé de l'ordre de 25 à 30 %.

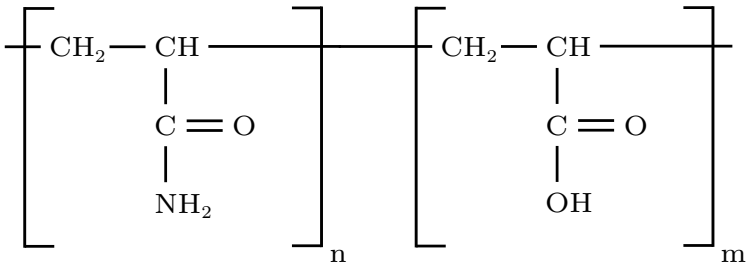


FIGURE 1.1 – Formule semi-développée du polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM). Les groupements amides $CONH_2$ présents sur la chaîne linéaire de cette macromolécule sont en partie hydrolysés en groupement carboxyles COOH, qui se dissocient en groupement carboxylate COO^- dans l'eau. Le HPAM est donc un polyélectrolyte chargé négativement. Le taux d'hydrolyse $m/(n+m)$ des polymères étudiés durant cette thèse est compris entre 25 et 30 %.

1. Le pKa des groupements carboxyles est en effet de l'ordre de 3, 5, d'où le fait qu'ils se dissocient dans une eau laissée à l'air libre, dont le pH est de l'ordre de 5, 5.

2. Qui a un impact direct sur la densité de charges du polyélectrolyte dissout, cf. paragraphe 1.1.1.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une brève description de la structure interne des solutions de HPAM, ainsi que de quelques unes de leurs propriétés rhéologiques, afin de fournir les outils nécessaires à la compréhension des résultats des mesures SFA présentés aux chapitres 5 et 7. De manière générale, la connaissance du comportement rhéologique – en volume – de ces solutions est un préalable nécessaire à l'étude des effets du confinement. Nous nous intéressons en particulier à l'évaluation de la taille des objets présents en solution en fonction du régime de concentration considéré, évaluation essentielle lorsque l'on cherche à établir à quelle échelle ces solutions peuvent être considérées confinées.

Nous décrivons également les mécanismes microscopiques, connus à l'heure actuelle, permettant d'expliquer le glissement interfacial apparent sur des surfaces solides qui a pu être observé par plusieurs équipes de recherche avec différentes solutions de polymère étudiées à l'échelle micrométrique, et notamment des solutions de HPAM de haut poids moléculaire.

Remarque : les propriétés caractéristiques des solutions de HPAM présentées dans ce chapitre constituent des estimations réalisées à partir de lois d'échelle que nous présentons, ainsi que des caractéristiques annoncées par le fournisseur du polymère – qui ne spécifie pas, par exemple, le taux de polydispersité de ce dernier.

1.1 Dimensions caractéristiques et régimes de concentration

Les macromolécules constituant un matériau polymère sont formées de l'assemblage covalent d'unités de répétition appelées unités monomères. La longueur moyenne des macromolécules dans le matériau dépend de son degré N de polymérisation, correspondant au nombre moyen de monomères par chaîne, et de la longueur a de chaque monomère [1].

De manière générale, les chaînes de polymère peuvent adopter différentes conformations lorsqu'elles sont mises en solution. Ces conformations dépendent de la structure chimique des chaînes – charges, présence ou non de ramifications –, du type d'interaction inter et intramoléculaires qu'elles mettent en jeu, de la température, de la concentration, mais également du solvant dans lequel elles sont dissoutes – "bon" ou "mauvais" solvant. La conformation usuelle, la plus stable entropiquement, pour une unique chaîne linéaire dissoute est celle d'une pelote de rayon caractéristique inférieur à la longueur de la macromolécule. Dans le cas d'une chaîne idéale au sein de laquelle les interactions entre monomères sont négligées, on parle de pelote statistique, ou de conformation gaussienne, car les unités de répétition y sont arrangées aléatoirement dans les trois directions de l'espace et soumises uniquement à l'agitation thermique. La taille caractéristique d'une telle pelote est donc donnée par la loi d'échelle $aN^{1/2}$ typique d'une statistique gaussienne [29].

Dans le cas de chaînes de polyélectrolyte réelles, par exemple du HPAM constitué de macromolécules linéaires dissoutes dans de l'eau avec laquelle elles présentent une grande affinité [2], on comprend que les interactions électrostatiques répulsives entre les segments de chaînes chargés négativement vont jouer un rôle essentiel sur la forme, la taille et les interactions entre ces pelotes de polymère. Ces interactions peuvent être décrites par un paramètre, appelé paramètre de Manning, défini dans le paragraphe suivant.

1.1.1 Paramètre de Manning

La conformation des macromolécules au sein d'un polyélectrolyte résulte de la minimisation de l'énergie des monomères, qui sont soumis entre autres à l'agitation thermique et aux répulsions électrostatiques entre les charges qu'ils portent. Du fait de ces répulsions, et également de l'affinité des chaînes avec un bon solvant tel que l'eau, on peut s'attendre à ce que les macromolécules prennent

1. On supposera pour simplifier que les deux unités de répétition du HPAM sont de longueur identique.
2. Du fait de leurs groupements carboxyles

une configuration globalement étirée, et forment des pelotes bien plus étendues et dépliées que dans le cas d'un polymère neutre de même longueur de chaînes.

Plus précisément, si on note b la distance entre deux charges consécutives présentes au sein d'une chaîne, la force des interactions électrostatiques répulsives, et donc indirectement la taille de la pelote, dépendra d'un paramètre sans dimension $u = l_B/b$, où l_B désigne la longueur de Bjerrum associée à l'électrolyte [1]. Typiquement, plus u sera grand, plus la répulsion électrostatique se fera sentir au sein de la chaîne, et plus la pelote sera étirée.

Il est par ailleurs possible de relier ce paramètre u au taux de charges f d'une chaîne, défini comme le rapport entre le nombre d'unités monomère ionisées [2] et le nombre total d'unités monomères. Ainsi, en remarquant que $b = a/f$, on peut écrire

$$u = \frac{l_B}{b} = \frac{l_B f}{a} \tag{1.1}$$

On peut ainsi supposer que plus le taux de charges sera élevé, c'est-à-dire plus la distance b entre deux charges consécutives sera petite, plus la taille de la pelote formée par la macromolécule sera grande.

Cependant, Manning a montré en 1969 [30] que lorsque le taux de charges d'un polyélectrolyte est très élevé, la présence de contre-ions au sein de la solution électrolytique va tendre à défavoriser cette conformation de pelote très étirée. En effet, lorsque la distance b devient inférieure à l_B – soit $u > 1$ – les contre-ions de la solution se condensent sur les charges de la chaîne, venant ainsi neutraliser ces charges via la formation de paire d'ions. Les interactions répulsives au sein de la macromolécule s'en trouvent donc écrantées. Le paramètre u permet donc également de traduire la compétition entre les interactions électrostatiques attractives polyion-contre-ions et l'agitation thermique des contre-ions.

Cette condensation des contre-ions va donc tendre à limiter la densité de charges sur la chaîne, ou, de manière équivalente la distance b entre deux charges consécutives. Cette dernière ne peut donc être plus petite que l_B – ce qui donne au maximum $u = 1$ –, et la densité de charges effective de la chaîne sera limitée à $f_{\text{eff}} = a/l_B$, même si la densité de groupements ionisables sur la chaîne est plus importante. On comprend donc que cette condensation va limiter l'expansion des pelotes sous l'effet des répulsions électrostatiques intramoléculaires.

Dans le cas des solutions de HPAM qui nous intéressent, en supposant un taux de dissociation des groupes carboxyles de 100 % – ce qui correspond à peu près à la dissociation obtenue aux concentrations des solutions étudiées expérimentalement durant cette thèse – et sachant que le taux d'hydrolyse du polyacrylamide initial est au maximum de 30 %, la densité de charges maximale des chaînes est $f = 0,3$. Sachant par ailleurs que la taille d'une unité monomère est de l'ordre de $a = 4$ Å et que la longueur de Bjerrum dans l'eau est de 7 Å [3], on trouve $u \approx 0,53$ pour les polyélectrolytes étudiés durant cette thèse. La condensation des contre-ions ne se produira donc pas et la densité de charges effective des chaînes en solution restera égale à f.

1.1.2 Taille caractéristique en régime dilué

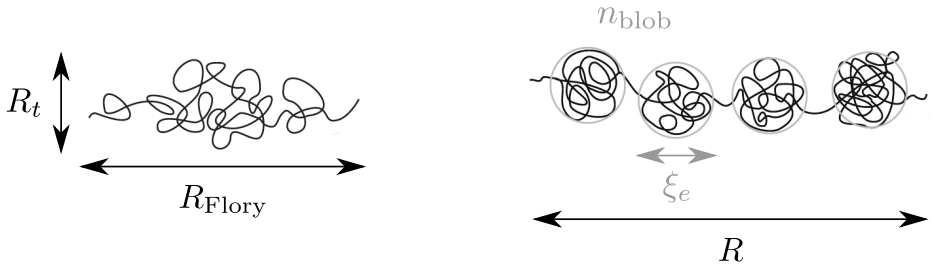
Pour des solutions de polymère suffisamment diluées, les pelotes de macromolécules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les interactions intermoléculaires puissent être négligées. La taille de ces pelotes dépend alors uniquement des interactions intramoléculaires et de celles existant entre le polymère et son solvant.

Dans le cas de macromolécules de longueur suffisamment courte, P.-G. de Gennes montra [31] qu'une chaîne de polyélectrolyte isolée adopte une conformation étirée longitudinalement sur une

1. Cette longueur, définie par $l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T}$ avec e la charge élémentaire et ε la permittivité diélectrique de la solution, correspond à la distance à laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre les charges égale celle liée à leur agitation thermique.

2. En tenant compte de la condensation des contre-ions de la solution décrite plus loin

3. On suppose ici que la permittivité diélectrique de la solution est égale à celle de l'eau, ce qui n'est en pratique pas exactement le cas.



chaîne courte chaîne longue

FIGURE 1.2 – Conformations adoptées par une chaîne de polyélectrolyte en régime dilué, c'est-à-dire lorsque les interactions entre les chaînes présentes en solution sont négligeables (régime des faibles concentrations). On distingue le cas d'une chaîne courte, étirée sur une longueur R_{Flory}, de celui d'une chaîne longue, formée d'une assemblée longiligne sur une distance R de blobs électrostatiques au sein desquels les interactions électrostatiques répulsives exercées entre les monomères chargés sont négligeables. ξ_e désigne la taille caractéristique de chaque blob, et n_{blob} le nombre de monomères qu'il contient.

distance appelée rayon de Flory (cf. Fig. 1.2) – du nom du modèle en champ moyen établi par P. J. Flory [32] – donnée par la loi d'échelle :

$$R_{\text{Flory}} \sim aN \left(uf^2\right)^{1/3} \left[\ln\left(N(uf^2)^{2/3}\right)\right]^{1/3} \tag{1.2}$$

L'extension transverse des pelotes est quant à elle donnée par la loi :

$$R_t \sim aN^{1/2} \tag{1.3}$$

Ce rayon transverse correspond alors à la distance quadratique moyenne qui sépare les deux extrémités d'une chaîne idéale dans laquelle les interactions entre monomères – ainsi que les interactions avec le solvant – sont négligées [1].

Ceci n'est cependant valable que pour des chaînes suffisamment courtes, c'est-à-dire dont le nombre de monomères ne dépasse pas $N_{\text{max}} = u^{-2/3} f^{-4/3} \exp\left(u^{-1/3} f^{-2/3}\right)$. Dans le cas du HPAM, sachant que la masse molaire d'un monomère est $M_0 = 71$ g.mol^{-1} et que la masse molaire moyenne du polymère est donnée par $M = N\,M_0$, on trouve que chaque chaîne contient en moyenne $N = 1,1.10^5$ monomères pour le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et $N = 2,8.10^5$ monomères pour le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. Ce nombre de monomères dépasse donc $N_{\text{max}} \approx 120$ et la taille caractéristique de ces chaînes ne peut donc pas être décrite par la loi d'échelle 1.2.

Pour les chaînes suffisamment longues en effet, chaque macromolécule s'arrange sous forme d'une assemblée de *blobs électrostatiques* [31][33], c'est-à-dire d'unités au sein desquelles les monomères ne sont pas affectés par la répulsion électrostatique intramoléculaire et adoptent la même conformation qu'une chaîne idéale – celle d'une pelote statistique. Cette conformation est représentée sur la figure 1.2. La taille ξ_e d'un blob électrostatique est donnée par la loi d'échelle :

$$\xi_e \sim a \left(uf^2\right)^{-1/3} \tag{1.4}$$

1. Ce cas idéal est celui d'une conformation dont l'énergie est purement entropique et dont le positionnement des monomères suit une statistique gaussienne.

et le nombre de monomères par blob est :

$$n_{\text{blob}} \sim \left(uf^2\right)^{-2/3} \tag{1.5}$$

Sur une échelle de longueur plus grande que ξ_e, la répulsion électrostatique domine les interactions entre les monomères : les blobs se repoussent, ce qui entraîne un étirement de la chaîne sur une distance caractéristique R donnée par :

$$R \sim \frac{N}{n_{\text{blob}}}\xi_e \sim aN\left(uf^2\right)^{1/3} \tag{1.6}$$

Dans le cas des solutions de HPAM étudiées, la taille caractéristique des macromolécules est donc de $R \approx 16$ μm pour le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et $R \approx 40,6$ μm pour celui de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}.

1.1.3 Concentration critique de recouvrement

La taille caractéristique des chaînes de HPAM étant très grande, l'interaction entre les macromolécules présentes en solution devient significative pour de très faibles concentrations et ne peut alors plus être négligée. Plus précisément, les chaînes de polyélectrolyte commencent à interagir quand la distance entre les chaînes devient de l'ordre de leur taille caractéristique R. Les sphères de rayon R contenant chaque macromolécule peuvent alors se recouvrir.

Pour caractériser cette limite, on définit la concentration critique de recouvrement :

$$C^* \sim \frac{M_0\, N}{N_A\, R^3} \tag{1.7}$$

où R est donnée par l'expression 1.6 et où N_A désigne le nombre d'Avogadro.

On trouve ainsi $C^* \approx 3.10^{-6}$ g.L^{-1} pour le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et $C^* \approx 5.10^{-6}$ g.L^{-1} pour celui de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. Les concentrations des solutions utilisées pour réaliser les expériences en machine à force de surface étant bien supérieures à ces concentrations critiques, ces solutions ne pourront pas être considérées comme diluées mais appartiendront au régime de concentration dit semi-dilué, décrit dans le paragraphe suivant.

1.1.4 Taille caractéristique en régime semi-dilué non-enchevêtré

Comme nous venons de le voir, les macromolécules d'une solution de concentration $C > C^*$ sont suffisamment proches les unes des autres pour que les interactions intermoléculaires ne puissent plus être négligées. Les chaînes se déforment alors et adoptent une conformation semblable à celle présentée sur la figure 1.3. Elles évoluent chacune au sein d'un volume cylindrique de diamètre ξ appelé longueur de corrélation, caractérisant les interactions électrostatiques répulsives intra et inter-chaînes. Leur mouvement est donc contraint, ceci à cause de la proximité des autres chaînes chargées.

En-dessous de cette échelle ξ, les forces électrostatiques répulsives sont dominantes, et les chaînes conservent la même configuration d'assemblée longiligne de blobs électrostatiques qu'en régime dilué. Au-dessus de cette échelle, les interactions électrostatiques répulsives sont écrantées. La chaîne se comporte donc comme une assemblée de blobs de taille ξ – contenant eux-mêmes des blobs plus petits – qui n'interagissent pas entre eux et qui adoptent donc la même conformation aléatoire qu'une chaîne idéale.

Notons x_ξ le nombre de blobs électrostatiques contenus dans un cylindre de diamètre et de longueur ξ, et n_ξ le nombre de monomères contenus dans ce même cylindre. On a alors $n_\xi = x_\xi\, n_{\text{blob}}$,

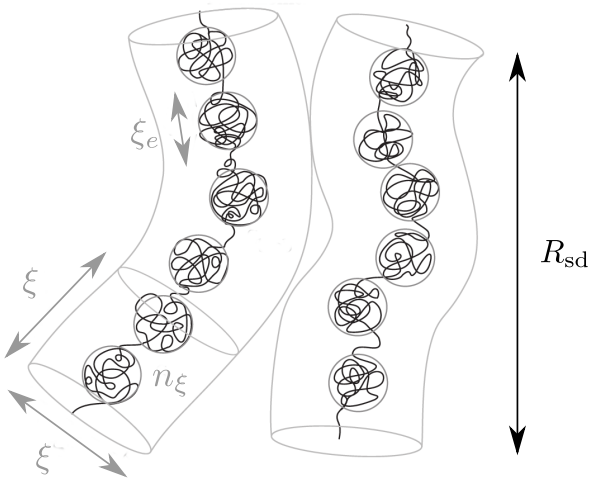


FIGURE 1.3 – Conformation adoptée par les chaînes de polyélectrolyte en régime semi-dilué non-enchevêtré : le mouvement de chaque chaîne est contraint dans un cylindre de longueur R_{sd} et de diamètre ξ (longueur de corrélation des interactions électrostatiques répulsives) dépendant de la concentration de la solution. Sur une échelle inférieure à ξ_e, taille des blobs électrostatiques, l'agitation thermique et les interactions de volume exclu dominent. Sur une échelle comprise entre ξ_e et ξ, les interactions électrostatiques répulsives dominent et l'assemblée de blobs électrostatiques est complètement étendue. Sur une échelle plus grande que ξ, les interactions électrostatiques sont écrantées. Les blobs de corrélation forment une chaîne idéale de conformation gaussienne. n_ξ désigne le nombre de monomères contenus dans chaque cylindre de longueur et diamètre ξ. Cette figure est largement inspirée de [17].

en rappelant que n_{blob} désigne le nombre de monomères contenus dans un blob électrostatique. On a par ailleurs $x_\xi \approx \xi/\xi_e$, d'où $n_\xi \approx n_{\mathrm{blob}}\,\xi/\xi_e$.

En supposant par ailleurs que la concentration en monomères dans le cylindre de diamètre ξ est la même que la concentration en polymère de la solution, on trouve :

$$n_\xi = \frac{C\,N_A}{M_0}\xi^3 \;\approx\; n_{\mathrm{blob}}\,\frac{\xi}{\xi_e} \tag{1.8}$$

d'où, en utilisant les expressions 1.4 et 1.5 pour ξ_e et n_{blob}, on déduit la loi d'échelle

$$\xi \sim \left(\frac{C\,N_A}{M_0}\right)^{-1/2} a^{-1}(\xi_e)^{1/2} \;\sim\; \left(\frac{C\,N_A}{M_0}\right)^{-1/2} a^{-1/2}\left(uf^2\right)^{-1/6} \tag{1.9}$$

On trouve que ξ est proportionnel à $C^{-1/2}$ et diminue donc à mesure que C augmente : le mouvement de chaque chaîne est de plus en plus contraint par la proximité des autres chaînes.

D'autre part, on considère que la chaîne de polyélectrolyte, composée d'une assemblée de $X = N/n_\xi$ cylindres de longueur ξ, se comporte comme une chaîne idéale suivant une statistique gaussienne. La longueur R_{sd} du cylindre contenant chaque macromolécule en régime semi-dilué s'écrit donc $R_{\mathrm{sd}} \approx \xi\,X^{1/2} \approx \xi\,(N/n_\xi)^{1/2}$. En utilisant le résultat de l'équation 1.8, on trouve donc

$$R_{\mathrm{sd}} \sim N^{1/2}\left(\frac{C\,N_A}{M_0}\right)^{-1/4} a^{1/2}(\xi_e)^{-1/4} \sim N^{1/2}\left(\frac{C\,N_A}{M_0}\right)^{-1/4} a^{1/4}\left(uf^2\right)^{1/12} \tag{1.10}$$

Pour nos solutions mères de HPAM de concentration $C = 1$ g.L^{-1}, on a donc $\xi \approx 28,5$ nm et $R_{\mathrm{sd}} \approx 675$ nm (pour $M = 8.10^6$ g.mol^{-1}) et $R_{\mathrm{sd}} \approx 1,08$ μm (pour $M = 20.10^6$ g.mol^{-1}).

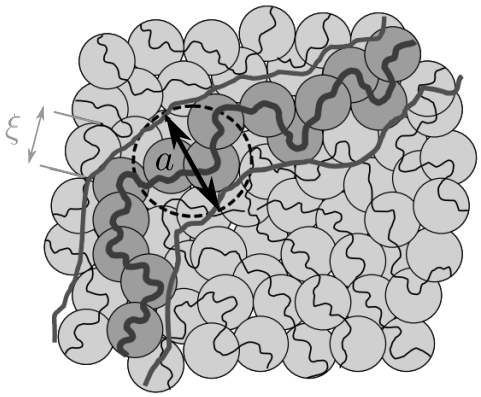


FIGURE 1.4 – Conformation adoptée par les chaînes de polyélectrolyte en régime semi-dilué enchevêtré : le mouvement de chaque chaîne est contraint dans un cylindre de diamètre $a = n\xi$ avec ξ la longueur de corrélation des interactions électrostatiques répulsives et n le nombre de chaînes enchevêtrées avec une macromolécule donnée, c'est-à-dire contenues dans le cylindre de diamètre ξ contenant cette macromolécule. Le schéma présenté ici est adapté de [34].

1.1.5 Concentration critique d'enchevêtrement

La concentration critique d'enchevêtrement, notée C_e, marque la limite pour laquelle les chaînes de polyélectrolyte sont suffisamment proches les unes des autres pour que les cylindres de rayon ξ et de longueur R_{sd} définis au paragraphe précédent se recouvrent. Les chaînes s'enchevêtrent alors, et on peut montrer [34] que si n désigne le nombre d'autres chaînes se trouvant dans le cylindre qui entoure une macromolécule donnée, alors la concentration critique d'enchevêtrement s'écrit :

$$C_e \approx n^4 C^* \tag{1.11}$$

En général, on considère le régime semi-dilué enchevêtré atteint pour $5 < n < 10$, ce qui ne permet qu'une estimation assez vague de C_e. Pour le HPAM, on considère en général le régime enchevêtré atteint lorsque $n = 10$ [17], ce qui donne $C_e \approx 3.10^{-2}$ g.L^{-1} pour le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et $C_e \approx 5.10^{-2}$ g.L^{-1} pour celui de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. Les chaînes de polyélectrolyte en régime semi-dilué suivent donc une dynamique non-enchevêtrée sur une grande gamme de concentrations comprises entre C^* et C_e.

Les solutions de HPAM étudiées durant cette thèse, de concentration C de l'ordre de 1 g.L^{-1} $> C_e$ seront donc probablement constituées de chaînes enchevêtrées.

1.1.6 Taille caractéristique en régime semi-dilué enchevêtré

La dynamique de chaque macromolécule est fortement impactée par les enchevêtrements avec les autres chaînes présentes en solution. Nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit les modèles permettant de décrire cette dynamique, et renvoyons le lecteur à la revue très complète de A. V. Dobrynin *et al.* [34] pour de plus amples informations. Nous indiquons ici uniquement que le mouvement des chaînes est alors contraint dans un cylindre de diamètre $a = n\xi$ correspondant à la distance moyenne entre deux enchevêtrements à un instant t donné (cf. Fig. 1.4).

Notons que les lois d'échelle données au paragraphe 1.1.4 restent valables pour décrire la longueur des chaînes et leur longueur de corrélation sur une grande gamme de concentrations $C > C_e$ [1].

1. Plus précisément pour les concentrations $C_e < C < C_b$ où C_b désigne la concentration au-delà de laquelle $\xi < \xi_e$, c'est-à-dire à partir de laquelle les blobs électrostatiques des différentes chaînes se recouvrent. Les interactions électrostatiques ne sont alors plus prédominantes et la solution de polyélectrolyte se comporte comme une solution de polymère neutre enchevêtrée.

1.1.7 Bilan

Les solutions étudiées durant cette thèse, de concentration massique de l'ordre de 1 g.L^{-1}, peuvent être décrites dans le cadre des modèles présentés aux paragraphes 1.1.4 et 1.1.6 relatifs aux solutions de polyélectrolyte en régime semi-dilué. Les caractéristiques de ces solutions sont résumées dans le tableau 1.1. Notons que la plupart des valeurs données ici constituent des estimations réalisées à partir des lois d'échelle que nous avons présentées dans cette section. Il s'agit de plus de valeurs moyennes ne prenant pas en compte la polydispersité – malheureusement non-renseignée par le fournisseur – du matériau polymère.

Masse molaire M (g.mol^{-1})	8.10^6	20.10^6
Masse molaire d'un monomère M_0 (g.mol^{-1})	71	
Longueur d'un monomère a (m)	4.10^{-10}	
Nombre moyen de monomères par chaîne N	$1,1.10^5$	$2,8.10^5$
Nombre moyen de charges (négatives) par chaîne fN	$3,3.10^4$	$8,4.10^4$
Charge moyenne d'une chaîne q (C)	$5,3.10^{-15}$	$1,3.10^{-14}$
Paramètre d'interaction de Manning u	0,53	
Taille d'un blob électrostatique ξ_e (m)	$1,1.10^{-9}$	
Nombre moyen de monomères par blob électrostatique n_{blob}	8	
Longueur de corrélation ξ (m)	$28,5.10^{-9}$	
Longueur d'une chaîne R_{sd} (m)	675.10^{-9}	$1,08.10^{-6}$
Concentration critique de recouvrement C^* (g.L^{-1})	3.10^{-6}	5.10^{-6}
Concentration critique d'enchevêtrement C_e (g.L^{-1})	3.10^{-2}	5.10^{-2}

TABLE 1.1 – Caractéristiques des solutions aqueuses de HPAM (polyélectrolyte chargé négativement, en "bon" solvant) étudiées expérimentalement durant cette thèse. Ces valeurs sont déterminées à partir des lois d'échelles présentées dans les paragraphes précédents. La concentration choisie pour réaliser ces applications numériques est de 1 g.L^{-1}.

Nous pouvons donc supposer, étant données les dimensions caractéristiques des chaînes de HPAM étudiées, que l'échelle sub-micrométrique s'avère adaptée si l'on cherche à étudier les effets du confinement sur la rhéologie de ces solutions. Nous verrons dans les chapitres suivants que les séparations sphère-plan accessibles avec notre machine à force sont comprises entre 1 nm et 10 μm, soit jusqu'à à peine 10 fois la longueur des chaînes de HPAM de plus grande masse molaire. Nos expériences permettront donc *a priori* de mettre en évidence de tels effets.

1.2 Propriétés rhéologiques volumiques des solutions de polyélectrolyte

Les propriétés rhéologiques des solutions de polyélectrolyte sont très dépendantes de la structure interne de ces solutions, décrite dans la section précédente. Ainsi, l'étirement des chaînes chargées, sous l'effet des interactions répulsives électrostatiques, induit une viscosité plus grande que celle de solutions d'un polymère neutre de même concentration. Les objets en solutions occupent en effet un plus grand volume et interagissent fortement entre eux, même aux plus faibles concentrations. On s'attend de plus à ce que l'enchevêtrement des chaînes accroisse encore cette viscosité et renforce sa dépendance en la concentration des solutions.

De plus, comme nous l'avons énoncé précédemment, la présence de macromolécules déformables dans les solutions de polymère – neutre ou chargé – induit un comportement viscoélastique du milieu. Un mécanisme basé sur cette viscoélasticité a d'ailleurs été proposé par plusieurs équipes

de recherche pour tenter d'expliquer la récupération accrue du pétrole par injection de solutions aqueuses de polymère [35][36].

Nous présentons ici les éléments essentiels des théories existantes permettant de décrire cette rhéologie en volume.

1.2.1 Régimes linéaire et non-linéaire

De manière générale, lorsque l'on relâche la contrainte responsable de la déformation des objets constituant la structure d'un fluide viscoélastique, ces derniers reviennent à leur configuration d'équilibre avec un temps caractéristique τ appelé temps de relaxation viscoélastique. Ce temps joue un rôle majeur dans les propriétés rhéologiques des fluides viscoélastiques, et intervient également dans la définition de la limite entre les régimes de comportement linéaire et non-linéaire.

De manière générale, le fluide considéré sera dit dans son régime linéaire si la déformation des objets qui le constituent est proportionnelle à la contrainte appliquée, ce qui suppose en général que cette dernière est de faible intensité.

Dans le cas où un écoulement oscillant est imposé au fluide, il existe donc un cisaillement limite noté γ_c au-delà duquel cette proportionnalité n'est plus assurée et la relation constitutive du matériau devient non-linéaire. Pour les cisaillements $\gamma < \gamma_c$, la structure du fluide demeure quasiment invariante en fonction de la contrainte appliquée, et sa viscosité ainsi que son module viscoélastique sont donc à peu près constants. Pour les fondus et solutions de polymère, et des fréquences d'oscillation de l'écoulement inférieures au kilohertz, γ_c est en général de l'ordre de 1.

Dans le cas où le fluide viscoélastique est soumis à un cisaillement permanent, le paramètre pertinent pour décrire les caractéristiques de l'écoulement n'est plus la déformation γ – qui est en général telle que $\gamma \gg 1$ – mais le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui quantifie la fréquence de collision entre les objets déformables. Ainsi, si $\dot{\gamma}$ est petit devant γ_c/τ, les objets déformables ont alors le temps de revenir à leur état d'équilibre entre deux collisions. Leur déformation reste alors faible, et le système demeure localement dans son régime linéaire : il se comporte alors principalement comme un fluide newtonien et sa viscosité reste constante en fonction de $\dot{\gamma}$. Sachant que le temps de relaxation maximal τ des solutions de HPAM étudiées durant cette thèse est d'environ 100 s [17], le taux de cisaillement critique de ces solutions sera $\dot{\gamma}_c \approx 10^{-2}$ s^{-1}.

1.2.2 Viscoélasticité linéaire

Lorsqu'une solution de polymère est soumise à un écoulement oscillant de pulsation ω, le cisaillement qui lui est imposé peut s'écrire sous la forme $\gamma(t) = \mathcal{R}_e\left[\gamma_0\, e^{i\omega t}\right]$. En régime linéaire, c'est-à-dire pour $\gamma_0 < \gamma_c \approx 1$, la proportionnalité entre contrainte et déformation permet d'écrire l'amplitude complexe de la contrainte de cisaillement sous la forme $\widetilde{\sigma} = \widetilde{G}(\omega)\widetilde{\gamma}$ avec $\widetilde{G}$ le module de cisaillement complexe de la solution. On peut de plus décomposer ce module sous la forme :

$$\widetilde{G}(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \tag{1.12}$$

où G' désigne le module élastique – aussi dit "de stockage" – du matériau, et G'' son module visqueux – aussi appelé module de perte. La viscosité du fluide sera quant à elle définie par :

$$\eta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{1.13}$$

et dépendra également *a priori* de la fréquence d'oscillation de l'écoulement [1].

Un matériau possédant un unique temps de relaxation τ peut être correctement décrit par le modèle de Maxwell. Ce modèle, qui considère que le matériau se comporte comme l'association série

1. Cette viscosité correspond également à la partie réelle de la viscosité complexe $\widetilde{\eta}$ définie par $\widetilde{\sigma} = \widetilde{\eta}(\omega)\widetilde{\dot{\gamma}}$ avec $\widetilde{\dot{\gamma}} = j\omega\widetilde{\gamma}$ l'amplitude complexe du taux de cisaillement.

d'un amortisseur visqueux de viscosité η_0 et d'un ressort de module élastique $G_0 = \eta_0/\tau$, permet de décrire le comportement fréquentiel des modules G' et G'', donnés par :

$$G'(\omega) = \frac{\eta_0 \tau \omega^2}{1+\omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{\eta_0 \omega}{1+\omega^2\tau^2} \tag{1.14}$$

Ainsi, aux grandes fréquences d'oscillation, ces expressions se réécrivent sous la forme asymptotique $G'(\omega \to \infty) \approx \eta_0\tau$ et $G''(\omega \to \infty) \approx \eta_0/\omega\tau^2$: le comportement du matériau aux grandes fréquences est donc essentiellement élastique. A l'inverse, aux petites fréquences, $G'(\omega \to 0) \approx \eta_0\tau\omega^2$ et $G''(\omega \to 0) \approx \eta_0\omega$: le comportement du matériau est alors principalement visqueux. On comprend que η_0 désigne également la viscosité du matériau à taux de cisaillement nul.

Le cas des solutions de polymère, et en particulier de polyélectrolyte, est plus complexe car ces systèmes ne peuvent être correctement décrits à l'aide d'un unique temps de relaxation. La dynamique des macromolécules fait en effet intervenir une distribution de temps caractéristiques τ_p associés aux modes propres de diffusion des chaînes de polymère. En première approximation, il est possible de considérer que ces solutions se comportent comme une association parallèle d'éléments de Maxwell – de viscosité η_p – si bien que les modules G' et G'' de la solution peuvent s'écrire :

$$G'(\omega) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p \tau_p \omega^2}{1+\omega^2\tau_p^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p \omega}{1+\omega^2\tau_p^2} \tag{1.15}$$

Les inconnues η_p et τ_p présentes dans les expressions 1.15 sont données par les modèles de Zimm – pour les solutions diluées – et de Doi-Edwards – pour les solutions semi-diluées – qui ne seront pas décrits ici en détails. Dans le cas des solutions de polyélectrolyte, une loi d'échelle pour les temps caractéristiques τ_p peut être trouvée dans [34] pour le cas des solutions diluées, semi-diluées non-enchevêtrées et semi-diluées enchevêtrées.

Il est cependant intéressant de noter que lorsque la fréquence d'oscillation tend vers 0, seul le temps caractéristique le plus long, noté τ, intervient dans la relaxation des contraintes et la dynamique des solutions de polymère. Ces dernières peuvent alors être décrites par le modèle de Maxwell et donc par les équations 1.14 prises dans leur régime asymptotique $\omega \to 0$. On retiendra en particulier que le module de perte G'' d'une solution de polymère évolue proportionnellement à ω aux petites fréquences – soit pour $\omega \ll 1/\tau \approx 10^{-2}$ s^{-1} pour les solutions de HPAM que nous étudions - et que le coefficient de proportionnalité correspond à la viscosité de la solution à taux de cisaillement nul η_0. Dans le cas d'une solution de polymère enchevêtrée, l'élasticité résulte par ailleurs de la transmission des contraintes par les enchevêtrements. Celle-ci étant essentiellement d'origine entropique, le module élastique de la solution aux temps courts peut s'écrire :

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi a^2} \tag{1.16}$$

avec ξa^2 le volume des chaînes contenues entre deux enchevêtrements [34].

Comme nous le verrons dans le chapitre 2 suivant, les expériences réalisées en machine à force de surface mettent en jeu un écoulement de drainage oscillant du fluide étudié à une pulsation donnée. Elles permettront donc *a priori* de sonder la viscoélasticité linéaire des solutions de polymère. Il sera néanmoins nécessaire de vérifier que le cisaillement imposé aux chaînes de polymère lors de ces expérience reste inférieur à γ_c pour s'assurer que ces solutions restent dans leur régime de réponse linéaire. L'estimation de ce cisaillement, tenant compte de la condition limite hydrodynamique des solutions de HPAM sur les surfaces confinantes, est présenté au paragraphe 7.4.2 du chapitre 7 de ce manuscrit.

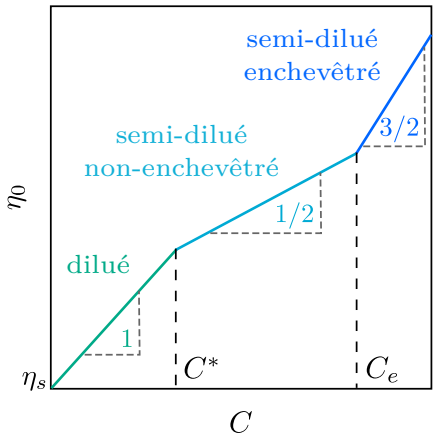


FIGURE 1.5 – Lois d'échelle pour l'évolution de la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 d'une solution de polyélectrolyte (cas de longues chaînes en bon solvant) en fonction de la concentration C en polymère de la solution. On distingue trois lois de puissance différentes en fonction du régime de concentration considéré.

1.2.3 Viscosité à taux de cisaillement nul

La viscosité η_0 introduite dans le paragraphe précédent correspond à la viscosité à taux de cisaillement nul du matériau considéré. Dans le cas des solutions de polyélectrolyte, cette viscosité peut être reliée à la concentration des solutions grâce à des lois d'échelle déduites de l'étude de la dynamique des chaînes et de l'expression du temps de relaxation le plus long qui intervient dans cette dynamique.

Ainsi, dans le cas de solutions diluées de polyélectrolyte, et pour des chaînes longues (cf. paragraphe 1.1.2), on peut montrer [37] que η_0 est donnée par la loi d'échelle :

$$\eta_0(C < C^*) \sim \eta_s a^3 N^{-2} u f^2 C N_A \, {M_0}^{-1} \tag{1.17}$$

avec η_s la viscosité du solvant – de l'eau dans le cas des solutions de HPAM.

Pour des solutions en régime semi-dilué non-enchevêtré, la viscosité η_0 de la solution évolue quant-à-elle en $C^{1/2}$ [34] :

$$\eta_0(C^* < C < C_e) \sim \eta_s a^{3/2} N (uf)^{1/2} C^{1/2} \, {N_A}^{1/2} \, {M_0}^{-1/2} \tag{1.18}$$

Enfin, dans le cas des solutions en régime semi-dilué enchevêtré telles que $C > C_e$ [1], la présence des enchevêtrements accroît la dépendance de η_0 en la concentration de la solution [34] :

$$\eta_0(C > C_e) \sim \eta_s n^{-4} a^3 N^3 (uf)^{1/2} C^{3/2} \, {N_A}^{3/2} \, {M_0}^{-3/2} \tag{1.19}$$

où on rappelle que n désigne le nombre de chaînes enchevêtrées avec une macromolécule donnée.

Un bilan de ces différentes lois d'échelle est représenté à titre d'illustration sur la figure 1.5.

1.2.4 Viscosité sous cisaillement permanent

Considérons pour finir le cas d'un fluide complexe soumis à un cisaillement permanent, ce qui correspond à la situation mise en oeuvre lors des expériences de rhéologie menées en micro ou nanocanaux. Dans ce cas, comme énoncé précédemment, la relation entre la contrainte exercée sur ce

1. Mais telles que $\xi > \xi_e$, c'est-à-dire telles que les blobs électrostatiques des différentes chaînes ne se recouvrent pas.

fluide et le taux de cisaillement reste linéaire tant que ce taux de cisaillement n'excède pas $\dot{\gamma}_c \approx 1/\tau$ où τ désigne à nouveau le temps de relaxation le plus long du système. Le fluide se comporte alors comme un fluide newtonien et sa viscosité est alors indépendante du taux de cisaillement – donc confondue avec la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 :

$$\eta = \eta_0 = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \tag{1.20}$$

Pour des taux de cisaillements plus importants, la relation $\sigma = f(\dot{\gamma})$ devient non-linéaire, ce qui se traduit par une dépendance de la viscosité du fluide en fonction du taux de cisaillement. Suivant le fluide considéré, cette viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ peut alors augmenter – cas d'un fluide rhéoépaississant – ou diminuer – cas d'un fluide rhéofluidifiant – avec $\dot{\gamma}$.

Dans le cas des solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et 20.10^6 g.mol^{-1}, le taux de cisaillement limite est de l'ordre de 10^{-2} s^{-1}. Au-delà de cette limite, des mesures de viscosité en régime permanent réalisées au rhéomètre par différentes équipes de recherche ont permis de mettre en évidence un comportement rhéofluidifiant de ces solutions de HPAM de grande masse molaire [17][38]. Dans le cas des solutions de plus grandes concentrations, le désenchevêtrement des chaînes s'avère le principal responsable de cette diminution de la viscosité. On comprend de plus que ce phénomène est susceptible de nuire grandement à la récupération du pétrole qui nécessite l'injection de fluides très visqueux dans les réservoirs d'hydrocarbures. Cependant, cet effet diminue considérablement aux températures supérieures à 75 °C [39] – température usuelle des réservoirs de pétrole – si bien que la récupération assistée ne s'en trouve en pratique pas affectée.

Contrairement aux écoulements étudiés en microcanaux, les expériences SFA n'ont pas pour but de sonder la rhéologie en régime permanent des fluides confinés, mais plutôt leur réponse dynamique à une fréquence donnée correspondant à la fréquence d'oscillation du plan. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ces mesures dynamiques, qui permettent d'obtenir des informations cruciales sur la condition limite hydrodynamique des liquides étudiés, sont réalisées simultanément à une variation quasi-statique du confinement de ces derniers. Si le taux de cisaillement associé à cette variation quasi-statique venait à excéder le taux de cisaillement limite $\dot{\gamma}_c = 10^{-2}$ s^{-1}, l'état de référence des macromolécules en solution autour duquel est étudié leur réponse dynamique ne correspondrait pas à leur état de repos : les chaînes seraient en effet en permanence étirées, mais les non-linéarités résultantes n'impacteraient *a priori* pas la composante dynamique sur laquelle se base notre étude rhéologique.

1.3 Mécanismes du glissement des solutions de polymère

1.3.1 Phénomène de glissement interfacial

La condition de non-glissement au niveau de parois solides est une condition largement utilisée pour décrire les écoulements de liquides simples et déterminer leur profil de vitesse, et elle s'avère très robuste à l'échelle macroscopique. Formulée pour la première fois par Bernoulli en 1738 [40], son origine physique et sa validité furent rapidement débattues par de grands noms de l'hydrodynamique, tels Coulomb, Couette, ou encore Stokes. Navier, en 1823 [41], puis Maxwell, en 1867 [42], appuyèrent alors la possibilité d'une vitesse tangentielle du fluide non-nulle à la paroi. La condition de continuité de la vitesse tangentielle $\vec{v}_{/\!/}$ à l'interface solide-liquide fut alors abandonnée au profit d'une condition limite généralisée, dite *de glissement partiel*, reposant sur la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface : la contrainte de cisaillement dans le liquide au niveau de la paroi, $\eta \left(\partial \vec{v}_{/\!/}/\partial z\right)\Big|_{z=0}$, est alors équilibrée par la contrainte de friction $\lambda \vec{v}_g$ – avec λ le coefficient de frottement interfacial et $\vec{v}_g$ la vitesse de glissement du fluide à la paroi – exercée par la surface solide sur le liquide. Cet équilibre

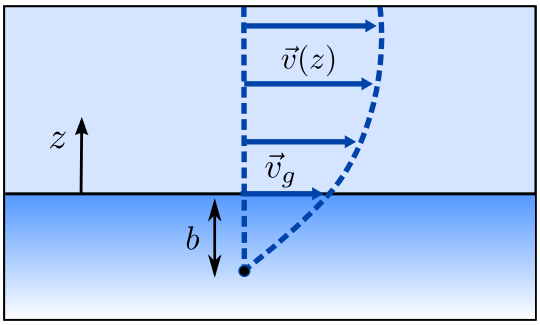


FIGURE 1.6 – Profil de vitesse d'un écoulement au voisinage d'une paroi solide en présence de glissement. La vitesse tangentielle du liquide sur la surface $z = 0$ est appelée *vitesse de glissement* $\vec{v}_g$. Le glissement s'accompagne donc d'une discontinuité de vitesse tangentielle à l'interface – celle-ci étant nulle dans le solide. La *longueur de glissement*, b, rapport entre la viscosité du fluide et le coefficient de friction propre au solide, correspond à la profondeur à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule.

peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\vec{v}_g = \vec{v}_{/\!/}(z=0) = b \left.\frac{\partial \vec{v}_{/\!/}}{\partial z}\right|_{z=0} \tag{1.21}$$

et fait apparaître une longueur caractéristique $b = \eta/\lambda$ appelée *longueur de glissement*. La condition de non-glissement correspond quant à elle au cas particulier $b = 0$. Comme illustré sur la figure 1.6, cette longueur correspond à la profondeur par rapport à la surface du solide à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse du liquide s'annule.

La mesure de cette longueur de glissement renseigne donc sur l'état de friction à l'interface solide-liquide. b est d'autant plus grand que la friction interfaciale quantifiée par λ est faible, ce qui se produit lorsque liquide et solide possèdent une faible affinité et interagissent par exemple de manière non-mouillante.

Du fait de la robustesse de la condition de non-glissement aux échelles accessibles à l'expérience au 19$^{\text{ème}}$ siècle, cette hypothèse de glissement partiel ne put être vérifiée expérimentalement à cette époque. Richardson montrera en effet en 1973 [43] que la présence de rugosités microscopiques suffit à annihiler tout effet de glissement sur une surface solide pourtant susceptible d'être localement glissante [1], obligeant à chercher des manifestations de ce glissement à l'échelle sub-micrométrique. De manière générale, pour les liquides simples, il est communément admis que les perturbations induites par la présence d'une surface solide ne peuvent être ressenties que sur des échelles comparables à la taille des molécules de fluide, qui correspond donc à l'ordre de grandeur de b. Il fallut donc attendre les années 1980 pour voir les premières études expérimentales approfondies de la condition limite hydrodynamique, et la mise en évidence du glissement interfacial pour de l'eau s'écoulant dans des capillaires rendus hydrophobes [44]. Dans les années 1990, la mise au point des premières machines à force de surface permit également, pour la première fois, de sonder continûment le comportement des liquides jusqu'à l'échelle nanométrique : l'absence de glissement sur des surfaces lisses à l'échelle du nanomètre pour des liquides mouillants pu ainsi être montrée expérimentalement [45][46].

Comme nous l'avons mentionné, dans le cas des fluides simples, il est couramment admis que la perturbation induite par la présence d'une interface ne produit pas d'effet sur des échelles supérieures à celle sur laquelle s'exercent les interactions entre les molécules de liquide. b est alors suffisamment petite pour que le glissement de ces fluides newtoniens sur des parois solides reste négligeable. Ce n'est cependant plus le cas si le coefficient de friction λ des surfaces est réduit, par exemple en

1. En effet, plus une surface est rugueuse, moins le cisaillement imposé par le liquide est important. La vitesse de glissement étant proportionnelle à la contrainte de cisaillement, elle est elle-même fortement diminuée, voire annulée, par la présence de rugosités.

les fonctionnalisant pour diminuer leur affinité avec le liquide. Des longueurs de glissement pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres ont ainsi pu être mesurées pour des fluides simples cisaillés entre des surfaces très lisses et donnant lieu à très peu d'adhésion [44][9]. Dans ce cas, le glissement est alors dit **intrinsèque** [1], c'est-à-dire associé à un véritable mouvement des couches de molécules de fluide sur les parois.

Dans le cas des solutions de polymère, les interactions mises en jeu agissant à des échelles plus grandes, il est naturel que les longueurs de glissement mesurées soient bien plus importantes. Comme nous l'avons déjà évoqué, les solutions de polymère de haut poids moléculaire donnent généralement lieu à un glissement interfacial important dont la longueur caractéristique peut atteindre plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de microns suivant la nature du polymère et de la surface solide au voisinage de laquelle il s'écoule. La mesure de cette longueur de glissement passe en général [2] par l'estimation de la vitesse du fluide au niveau de l'interface.

Les mécanismes avancés pour expliquer ce glissement restent encore à ce jour vivement débattus et il n'est pas toujours évident de déterminer avec certitude lequel est le plus adapté à la description d'un système donné. En effet, les vitesses – dites de glissement – mesurées pour ces solutions correspondent en général à celle qu'elles possèdent à proximité des parois solides et non vraiment à la vitesse sur les parois. La position de ces parois n'est par ailleurs pas toujours connue avec précision. De manière générale, il s'avère difficile de sonder avec précision le comportement et la structure des solutions à moins de quelques centaines de nanomètres des surfaces.

Beaucoup de travaux numériques et expérimentaux s'accordent cependant sur le fait que, dans la majorité des cas, le glissement des solutions de polymère sur des surfaces solides n'est qu'un glissement **apparent** et ne résulte pas d'un véritable mouvement des particules de fluide au niveau de l'interface. Il existe alors deux mécanismes principaux avancés pour expliquer ce glissement apparent, que nous allons détailler dans cette section. Chacun de ces mécanismes s'avère alors plus adapté à un régime de concentration donné pour la solution de polymère considérée.

Il est important de noter que ces mécanismes sont ceux les plus souvent invoqués – considérés les plus probables – pour tenter d'expliquer l'origine du glissement observé, sans qu'aucune certitude ne soit pour le moment établie. Lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux obtenus en SFA, nous tâcherons de ne pas restreindre notre interprétation en vue de ne privilégier qu'une seule opinion.

1.3.2 Glissement de lubrification

En régime dilué, le glissement des solutions de polymère est en général attribué à l'existence d'une fine couche de solvant, de viscosité η_s plus faible que la viscosité η de la solution, localisée au voisinage de la surface solide. Cette couche, appelée **"couche de déplétion"**, semble se développer lorsque le solvant de la solution possède une plus grande affinité avec le solide que le polymère lui-même. Ce mécanisme peut donc être à même d'expliquer le glissement apparent observé en régime dilué ou même semi-dilué non-enchevêtré pour des polyélectrolytes s'écoulant à proximité de surfaces portant des charges de même signe que celles portées par les macromolécules. Notons aussi que, dans le cas des polymères de haut poids moléculaire, les chaînes tendent par ailleurs naturellement à rester à une distance finie de la paroi pour des raisons purement entropiques.

L'existence d'une telle couche de solvant permet d'expliquer le glissement apparent qui peut être observé avec de telles solutions de polymère faiblement concentrées. En effet, on peut montrer que, si la solution reste ainsi stratifiée pendant l'écoulement, et si l'on note δ l'épaisseur de la couche de déplétion, alors la solution de polymère semble glisser sur la paroi solide avec une longueur de glissement :

$$b = \delta \left(\frac{\eta}{\eta_s} - 1 \right) \tag{1.22}$$

1. On parle également de glissement véritable, ou adhésif.
2. C'est le cas notamment de la mesure de longueur de glissement par la méthode de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) et de la méthode de vélocimétrie laser en champ proche (VLCP).

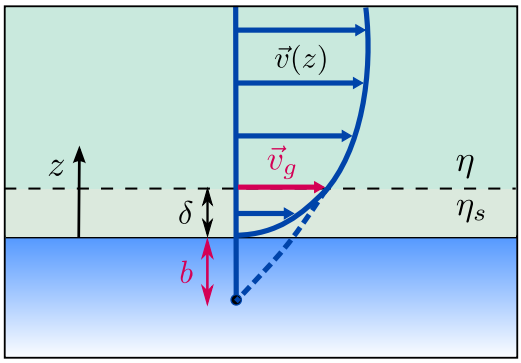


FIGURE 1.7 – Profil de la vitesse tangentielle d'une solution de polymère faiblement concentrée (viscosité η) s'écoulant à proximité d'une surface solide, dans le cadre du modèle dit "à deux fluides". Le glissement interfacial apparent observé pour un tel système est en général attribué à la présence d'une couche de solvant (viscosité $\eta_s < \eta$) d'épaisseur δ appelée "couche de déplétion", localisée à l'interface solide-liquide. Lorsqu'observée à des distances $D \gg \delta$, la solution semble glisser sur la paroi solide avec une vitesse $\vec{v}_g$ qu'il est possible de mesurer à l'aide de différentes techniques telles que la vélocimétrie par suivi de particules fluorescentes. La longueur de glissement apparente sur la paroi solide, notée b, peut ensuite être déduite de cette mesure connaissant le taux de cisaillement dans l'écoulement.

et ce même si le solvant satisfait la condition limite de non-glissement sur la paroi (cf. Fig. 1.7). Remarquons que cette relation 1.22 résulte directement de la continuité de la contrainte de cisaillement à l'interface entre la couche de solvant et la solution. On parle alors de **"glissement de lubrification"** car la solution de polymère semble alors glisser sur la paroi du fait de la présence de la couche de solvant, qui joue le rôle de lubrifiant. Ce mécanisme décrit cependant un glissement qui n'est qu'apparent, c'est-à-dire qui ne peut être interprété comme du glissement que lorsque l'échelle sur laquelle est étudiée le fluide est grande devant δ. Considérer que la solution de polymère glisse effectivement revient à négliger le transport du fluide dans la couche de déplétion. En réalité, comme le montre la figure 1.7, la vitesse du fluide est bien sûr continue à l'interface avec la couche. Notons que plus le rapport η/η_s sera grand, plus la longueur de glissement obtenue sera grande devant l'épaisseur δ de la couche de déplétion.

La détermination expérimentale de δ se fait en général de manière indirecte, en déterminant tout d'abord b à partir de la vitesse de glissement mesurée et de la contrainte de cisaillement appliquée au fluide. Suivant la nature de la solution de polymère et de la surface solide considérées, δ varie en général entre 100 nm et 10 μm [47].

A l'équilibre, on peut supposer que δ est typiquement de l'ordre du rayon caractéristique des chaînes de polymère [1]. Dans le cas des polyélectrolytes, on peut donc s'attendre à une épaisseur de l'ordre du rayon R_t en régime dilué (cf. Eq. 1.3) et de l'ordre de la longueur de corrélation ξ (cf. Eq. 1.9) en régime semi-dilué. En présence d'un écoulement, il arrive également que cette épaisseur augmente sous l'effet de la migration des chaînes des zones de fort cisaillement – c'est-à-dire à proximité de la surface solide – vers les zones de faible cisaillement – c'est-à-dire vers l'intérieur de la solution [2]. Si une description à deux couches suffit en pratique pour rendre compte du glissement observé, il s'établit en réalité dans ces cas précis un gradient de concentration en polymère [3] sur une épaisseur pouvant être assez grande devant la taille caractéristique des chaînes [47].

Ce mécanisme de glissement s'avère particulièrement adapté à la description des solutions de HPAM en régime dilué ou semi-dilué non-enchevêtré s'écoulant à proximité de surfaces de verre. En effet, ces dernières tendent à se charger négativement lorsqu'elles sont mises en contact avec un

1. Ce point est cependant encore largement débattu [20].
2. Les chaînes dans les régions fortement cisaillées sont contraintes de s'étirer. Pour maximiser leur entropie de conformation, elles migrent alors vers les régions de plus faible cisaillement.
3. L'agitation thermique s'oppose en effet à la migration des chaînes, d'où l'apparition d'un gradient de concentration.

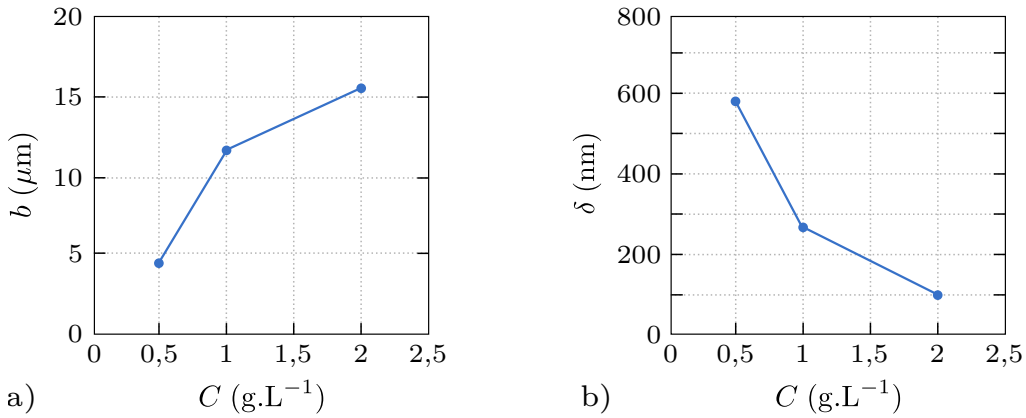


FIGURE 1.8 – Reproduction des mesures de longueur de glissement b et de longueur de déplétion δ réalisées par vélocimétrie par suivi de particules fluorescentes par A. Cuenca [17] lors de l'écoulement de solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} dans le régime semi-dilué enchevêtré au sein un microcanal de hauteur 40 μm.

solvant polaire tel que l'eau. On peut donc s'attendre à ce que la répulsion électrostatique entre ces surfaces et les chaînes de HPAM, elles aussi chargées négativement, soit responsable de la formation d'une couche de déplétion.

En supposant cette hypothèse de glissement de lubrification bien vérifiée, des mesures de longueur de glissement et de déplétion ont ainsi été réalisées par A. Cuenca durant sa thèse de doctorat [17] à partir de l'étude par vélocimétrie par imagerie de particules de solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} s'écoulant dans un microcanal de 40 μm de hauteur environ. Les solutions étudiées, de concentration comprise entre $0,5$ et 2 g.L^{-1}, appartenaient alors au régime de concentration semi-dilué non-enchevêtré [1].

Les résultats de telles mesures sont reproduits sur la figure 1.8. On constate que la longueur de déplétion – déduite de la formule 1.22 – est près de 10 fois supérieure à la longueur de corrélation ξ des chaînes. Ceci encourage à penser que la couche de déplétion résulte en grande partie de la migration des macromolécules vers l'intérieur de la solution.

Un résultat similaire a été obtenu par H. Müller-Mohnssen *et al.* [48] qui ont également mis en évidence l'existence d'une couche de déplétion dans les écoulements, dans des capillaires en verre, de solutions de HPAM de masse molaire 3.10^6 g.mol^{-1} appartenant au régime de concentration semi-dilué enchevêtré. L'épaisseur de la couche de déplétion est alors directement mesurée grâce à la visualisation du profil de vitesse dans le capillaire, et elle s'avère également [2] 10 fois supérieure à la longueur de corrélation des macromolécules. Comme pour les mesures présentées sur la figure 1.8, une décroissance de δ en fonction de la concentration de la solution est également mesurée.

Notons cependant que les modèles existant pour décrire la migration des chaînes prédisent une augmentation de δ avec la concentration de la solution [49], ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux cités ci-dessus. Cette dépendance en la concentration de δ n'est donc pas encore tout à fait comprise. De manière générale, nombreux sont les résultats expérimentaux, numériques et théoriques qui fournissent des informations contradictoires sur l'origine et l'épaisseur de la couche de déplétion.

1.3.3 Glissement par rupture de cohésion

Dans les solutions de polymère les plus concentrées, et en particulier celles au sein desquelles les macromolécules sont enchevêtrées, le glissement apparent observé est en général attribué au

1. En effet, l'ajout de fluorescéine et de soude dans la solution avait alors vraisemblablement augmenté la concentration critique d'enchevêtrement C_e par rapport à celle d'une solution simple.

2. Les contraintes de cisaillement imposées au fluide étant par ailleurs du même ordre de grandeur que lors des expériences de A. Cuenca.

désenchevêtrement des chaînes adsorbées sur les parois solides avec celles situées dans le volume de la solution.

Si le mécanisme de formation des couches adsorbées de polymères en solution, ainsi que les effets de l'écoulement sur la conformation de ces couches, restent encore à ce jour méconnus, l'existence de telles couches a été mise en évidence par de nombreux travaux de recherche pour une grande variété de polymères et de surfaces [18][34]. L'adsorption se produit alors lorsque les macromolécules possèdent une grande affinité avec les parois solides. C'est le cas par exemple pour des polyélectrolytes en contact avec des surfaces portant des charges de signe opposé à celles portées par les macromolécules.

Dans le cas d'une solution de polyélectrolyte en contact avec une surface métallique – de constante diélectrique infinie – l'attraction des polyons et la formation d'une couche adsorbée résulte principalement de la polarisation des deux milieux du fait de l'apparition de charges images de signe contraire à celles des polyons. A notre connaissance, peu de travaux ont pour le moment été menés en vue de caractériser la conformation de ces couches de polyélectrolyte adsorbées sur des surfaces métalliques. Citons cependant l'étude réalisée par T. Grchev *et al.* [50] sur des solutions de polyacrylamide neutre en contact avec des surfaces d'or. Lors de cette étude, des mesures capacitives ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche de PAA adsorbée à environ $0,8$ nm, soit une épaisseur à peine plus grande que la taille d'un monomère, ce qui suggère une tendance des chaînes de polyacrylamide adsorbées à adopter une conformation aplatie sur les surfaces métalliques.

A l'instar de ce qui a été montré dans le cas des fondus de polymère [15][16], la présence de ces couches adsorbées, et plus précisément le changement de conformation des chaînes qui les composent sous l'effet de l'écoulement, peut permettre d'expliquer la faible friction interfaciale observée dans ces solutions fortement enchevêtrées. En effet, lorsque la contrainte de cisaillement imposée à ces chaînes adsorbées dépasse un certain seuil, ces dernières s'étirent et ne sont alors plus à même de s'enchevêtrer avec les molécules situées dans le volume. Ces dernières peuvent alors glisser sur la couche adsorbée, comme le montre la figure 1.9. Ce mécanisme de glissement résulte donc du découplage entre les chaînes liées à la surface solide et celles situées dans le volume.

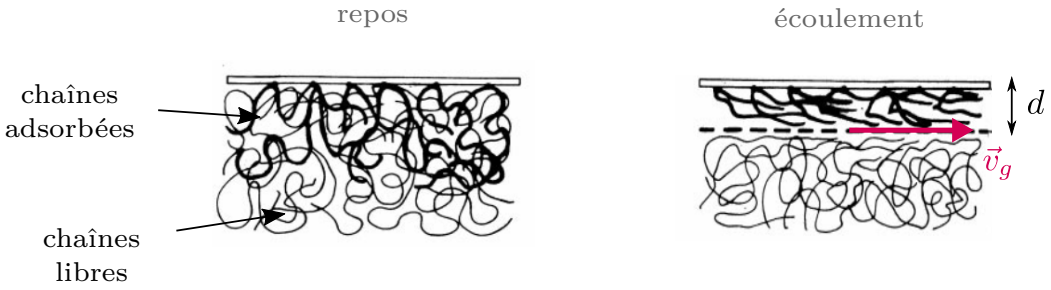


FIGURE 1.9 – Représentation du mécanisme de glissement apparent par désenchevêtrement des chaînes de polymère adsorbées avec celles présentes en solution, tel qu'envisagé par Joshi *et al.* [51]. Lorsque la contrainte de cisaillement imposée à ces chaînes adsorbées dépasse un certain seuil, ces dernières s'étirent et ne peuvent plus s'enchevêtrer avec les autres macromolécules de la solution, qui glissent alors sur la couche adsorbée. Cette figure est une adaptation de [51].

Si, à notre connaissance, peu de travaux portent pour le moment sur l'étude du glissement par désenchevêtrement dans les solutions de polyélectrolyte, il existe plusieurs études concernant les solutions de polymère neutre. Sanchez-Reyes *et al.* [18] se sont ainsi intéressés au glissement de solutions de polystyrène de haut poids moléculaire fortement enchevêtrées. Ces travaux montrent que la longueur de glissement qui est alors mesurée – obtenue via des mesures de viscosité dans un rhéomètre de gap variable – augmente en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée jusqu'à une valeur de saturation [1]. Cette dernière augmente elle-même en fonction de la concentration de la solution et de la masse molaire du polymère. La loi d'échelle reliant cette longueur de glissement

1. Pour des contraintes plus importantes que cette valeur seuil, une diminution de b, imputable au caractère rhéofluidifiant des solutions, est également observée.

maximale à ces deux paramètres correspond alors exactement à celle déduite des théories existantes décrivant le glissement par désenchevêtrement des chaînes [19].

1.4 Conclusion du chapitre 1 : vers l'étude de solutions de polymère confinées

Les solutions de HPAM, polyélectrolyte chargé négativement, étudiées durant cette thèse sont *a priori* des **solutions semi-diluées constituées de macromolécules enchevêtrées dont la longueur est estimée de l'ordre du micromètre**. Comme la plupart des solutions et fondus de polymère, elles présentent un comportement viscoélastique, et donnent lieu à un glissement interfacial apparent important – de longueur caractéristique $b \approx 10$ μm – lorsqu'elles s'écoulent à proximité de surfaces solides. Il existe deux principaux mécanismes envisagés pour expliquer cette faible friction interfaciale : le mécanisme par couche de déplétion, privilégié pour les solutions faiblement concentrées ou en interactions répulsives avec les parois solides ; et le mécanisme par couche adsorbée et désenchevêtrement des chaînes, privilégié pour les solutions les plus concentrées et dans lesquelles les macromolécules présentent une forte affinité avec les surfaces solides.

Pour conclure cet état de l'art sur la rhéologie des solutions de polymère, évoquons le résultat remarquable mis en évidence par des expériences récentes menées en nanocanaux [17][20] sur des solutions de HPAM similaires – en concentration et masse molaire moyenne – à celles que nous étudions. La longueur de glissement usuelle pour ce type de système étant micrométrique, on s'attend à ce que ce glissement joue un rôle prépondérant sur la physique de l'écoulement de ces solutions confinées à une échelle plus petite. Des mesures de viscosité effective de solutions s'écoulant au sein de nanofentes de verre de hauteur comprise entre $0,1$ et 5 μm ont permis de conclure à une diminution de près d'un ordre de grandeur de la longueur de glissement sous confinement. Le glissement micrométrique observé avec ces solutions étant probablement lié à une migration des macromolécules loin des parois solides sous l'effet de l'écoulement, comme nous l'avons évoqué précédemment, ce résultat est interprété comme une forte atténuation de cette migration sous confinement. De récentes simulations numériques réalisées sur des systèmes similaires semblent en accord avec cette conclusion [52].

Ces expériences menées en nanocanaux se basent cependant sur une mesure de viscosité effective des solutions confinées, et non sur celle d'une véritable vitesse de glissement. Or, il n'est pas possible de discriminer avec certitude une modification de viscosité induite par du glissement – et par un changement de la longueur de glissement –, d'une modification de viscosité induite par d'autres phénomènes liés au confinement, comme les auteurs de ces expériences le signalent à juste titre.

Une telle discrimination s'avère cependant tout à fait réalisable dans le cadre d'expériences de nanorhéologie menées avec une machine à force de surface. Comme nous allons le voir dans les prochains chapitres (2, 3 et 4) de ce manuscrit, cet appareil permet en effet d'accéder directement aux propriétés de couplage entre le liquide confiné et les parois solides, et notamment de caractériser quantitativement la condition limite hydrodynamique. Il permet de plus de faire varier continûment le confinement du fluide et donc de repérer les éventuels changements de comportement en fonction de ce confinement.

Chapitre 2

Rhéologie en géométrie sphère-plan

L'ensemble des expériences de nanorhéologie réalisées durant cette thèse ont mis à profit **l'écoulement de drainage de liquides confinés au sein d'une géométrie sphère-plan**. Cette géométrie, mise en pratique, présente entre autres l'avantage de permettre un contrôle précis de la distance entre les surfaces solides. De plus, la mesure des forces hydrodynamiques exercées par un liquide drainé sur les parois qui le confinent, dans cette géométrie, est un outil puissant qui a notamment permis les premières vérifications de l'hydrodynamique à l'échelle du nanomètre [4]. Dans ce chapitre, nous montrons comment cette mesure permet d'accéder à la fois aux propriétés rhéologiques du liquide mais également aux propriétés mécaniques de l'interface, c'est-à-dire aux propriétés mécaniques des surfaces solides et à la condition limite hydrodynamique sur ces dernières.

Pour ce faire, nous introduisons, dans une première section, une quantité outil que nous nommons "impédance hydrodynamique" et qui peut être assimilée à la **fonction de transfert mécanique du système** {surfaces + liquide}. Comme nous le verrons dans ce chapitre, cette quantité macroscopique peut être facilement explicitée dans le cas d'un écoulement de drainage stationnaire à faible nombre de Reynolds se produisant lors de l'approche des surfaces sphère et plan, à condition de supposer le liquide confiné newtonien, les surfaces infiniment rigides, et de négliger tout glissement interfacial. Nous présentons les caractéristiques locales de cet écoulement dont nous nous servirons lors de l'étude de fluides complexes pour déterminer la validité de notre approche linéaire. Du fait des hypothèses réductrices mentionnées, cet écoulement constitue un cas idéal dont nous n'aurons de cesse d'étudier les limites tout au long de cette thèse. Nous présentons ici les conséquences connues, sur l'expression de l'impédance hydrodynamique ou plus généralement sur le couplage entre écoulement et surfaces, d'une éventuelle viscoélasticité du fluide ou de la présence de glissement à l'interface solide-liquide, sur lesquelles nous reviendrons plus en détails dans les chapitres 6 et 7.

Nous insistons plus particulièrement sur les effets de l'élasticité des surfaces confinantes, car ces derniers peuvent avoir un impact majeur sur la réponse mécanique du système sondé, même avec des surfaces confinantes aussi rigides que du verre [12]. Ces dernières se trouvent en effet sollicitées par les champs de cisaillement et de pression, imposés par l'écoulement, pouvant induire des déformations élastiques agissant à leur tour sur l'écoulement. Nous présentons ainsi, dans une seconde section, le modèle physique théorique permettant de coupler, en géométrie sphère-plan, la réponse élastique des surfaces solides et l'équation de lubrification décrivant l'écoulement de drainage d'un fluide newtonien. On aboutit ainsi à l'équation dite de l'élasto-hydrodynamique – **établie lors de précédents travaux de thèse** [10] **et étendue au cas de fluides complexes durant cette thèse** – dont l'impédance hydrodynamique est solution. Nous présentons, à titre d'illustration, le tracé de la solution numérique exacte de cette équation en fonction de la distance sphère-plan dans le cas de parois homogènes, c'est-à-dire constituées d'un unique matériau massif.

Dans une dernière section, nous introduisons une autre grandeur outil adaptée à la description des systèmes en géométrie sphère-plan et dont la mesure permet entre autres la détermination de la position absolue du contact entre les surfaces confinantes, sans pour autant avoir à atteindre ce contact. Il s'agit de l'"impédance électro-mécanique" rendant compte de la **réponse en courant**

électrique du système {surfaces+liquide} **lorsque les surfaces confinantes sont conductrices et polarisées à l'aide d'une tension électrique**. Nous verrons que la mesure de cette grandeur peut permettre de confirmer ou d'infirmer l'existence de couches minces adsorbées aux parois et d'accéder à leur épaisseur, ce qui peut se révéler utile dans le cas des systèmes auxquels nous nous intéressons dans cette thèse.

Notons que l'ensemble des concepts et des expressions introduits dans ce chapitre peuvent être appliqués à différentes plate-formes expérimentales fonctionnant en géométrie sphère-plan et capables de sonder des distances entre les surfaces allant jusqu'à l'échelle nanométrique, telles que la machine à force de surface (SFA) ou le microscope à force atomique (AFM) à sondes colloïdales ou fibrées. Seule la taille de la sonde fluide, reliée à celle de la sphère – millimétrique en SFA et micrométrique ou sub-micrométrique en AFM –, et les échelles de déformation des surfaces diffèrent alors entre ces dispositifs expérimentaux.

2.1 Introduction à l'impédance hydrodynamique

L'ensemble des résultats présentés dans cette thèse reposent sur la mesure d'une grandeur macroscopique appelée "impédance hydrodynamique" permettant de décrire la réponse mécanique **linéaire** du système {surfaces confinantes+liquide confiné} étudié. Pour définir cette quantité d'intérêt, considérons dans un premier temps la configuration axisymétrique idéale représentée sur la figure 2.1 : une sphère, de rayon R, et un plan, supposés pour le moment indéformables, sont immergés dans un fluide visqueux. La distance minimale séparant l'apex de la sphère du plan, notée $D(t)$, traduit alors le confinement du liquide, d'autant plus important que $D(t)$ est petit.

La méthode de l'impédance hydrodynamique est une méthode d'étude *dynamique* de ce système lorsque cette distance sphère-plan oscille à une pulsation donnée ω, avec une amplitude que nous noterons h_0. Dans la suite de cette thèse, nous supposerons donc que la distance sphère-plan peut varier suivant la relation $D(t) = D + \widetilde{h}_{\text{dyn}} = D + h_0 \cos(\omega t) = D + \mathcal{R}_e\left[h_0 e^{j\omega t}\right]$, où D désigne sa valeur moyenne – ou quasi-statique – supposée varier lentement par rapport à la composante harmonique $\widetilde{h}_{\text{dyn}}$. Nous supposerons que $h_0 \ll D$ et $h_0 \ll R$ afin de garantir la linéarité des phénomènes étudiés [1].

Sous l'effet de la variation de la distance sphère-plan, un écoulement, oscillant lui aussi, apparaît perpendiculairement à l'axe du système : le fluide est drainé vers l'extérieur ou l'intérieur du système en phase avec l'oscillation de $D(t)$. Le champ de pression dans le fluide est alors responsable de l'apparition d'une force normale notée $F(t)$, résultante des forces de pression exercées par le liquide sur la sphère et le plan. Dans le cadre d'une réponse en force linéaire, ce que garantit en particulier l'hypothèse des petites amplitudes d'oscillation h_0, cette résultante présente elle-même une composante harmonique $\widetilde{F}_{\text{dyn}}$ à ω et peut s'écrire $F(t) = F + \widetilde{F}_{\text{dyn}} = F + F_0 \cos(\omega t + \phi) = F + \mathcal{R}_e\left[F_0 e^{j(\omega t+\phi)}\right]$ où F désigne la force moyenne – ou quasi-statique – exercée sur les surfaces. Cette linéarité entre force et déplacement est traduite par l'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D)$, nombre complexe que nous définissons naturellement comme le rapport des amplitudes complexes des composantes $\widetilde{F}_{\text{dyn}}$ et $\widetilde{h}_{\text{dyn}}$:

$$Z(\omega, D) = \frac{\widetilde{F}_{\text{dyn}}}{\widetilde{h}_{\text{dyn}}} = \frac{F_0 e^{j\phi}}{h_0} = Z'(\omega, D) + jZ''(\omega, D) \tag{2.1}$$

Cette quantité, dépendant de la pulsation ω et de la distance moyenne sphère-plan D, caractérise donc la réponse linéaire dynamique en force du liquide, ou plus généralement du système {surfaces confinantes + liquide confiné} dans le cas où les surfaces solides ne sont plus considérées indéformables, comme nous le verrons dans la Section 2.2. Il s'agit donc d'un outil privilégié pour l'étude du couplage entre l'écoulement et la mécanique des surfaces.

1. Nous verrons par la suite que h_0 n'excède pas quelques dizaines de nanomètres dans les expériences menées en SFA et en AFM

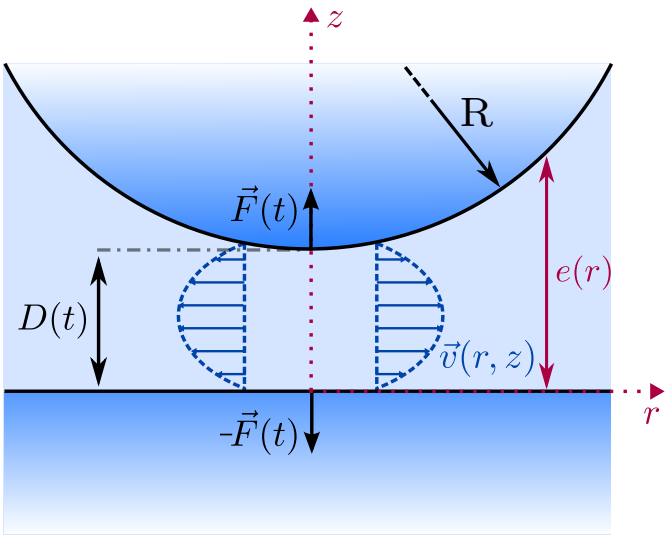


FIGURE 2.1 – Ecoulement de drainage axisymétrique d'un liquide simple entre une sphère et un plan indéformables (cas idéal) : la distance entre les surfaces solides au niveau de l'apex de la sphère, notée $D(t)$, varie harmoniquement suivant la relation $D(t) = D + h_0 \cos(\omega t)$, où $h_0 \ll (D, R)$. L'écoulement oscillant qui résulte de ce déplacement harmonique possède un profil de vitesse $\vec{v}(r, z)$ de type écoulement de Poiseuille. L'épaisseur du film de liquide au rayon r est notée $e(r)$. L'écoulement est à son tour responsable de l'apparition d'une force normale exercée sur la sphère et le plan, de norme $F(t) = F + F_0 \cos(\omega t + \phi)$.

2.1.1 Ecoulement de drainage

Intéressons-nous dans un premier temps au cas idéal, décrit ci-dessus et sur la figure 2.1, d'un fluide simple de viscosité η, incompressible, confiné entre une sphère et un plan supposés infiniment rigides et par là non-déformables. L'écoulement de drainage du film liquide, présenté plus haut, peut alors être décrit dans le cadre de l'approximation de lubrification, moyennant certaines hypothèses :

- Supposons tout d'abord que la distance D traduisant le confinement du film liquide est très petite devant le rayon de la sphère R [1].
- Supposons ensuite que l'écoulement est incompressible, si bien que le drainage se fait suivant la direction radiale, parallèle au plan.
- Le nombre de Reynolds de l'écoulement est supposé faible [2], et on considère que le fluide s'adapte instantanément à tout changement de conditions aux limites. Ces deux hypothèses se traduisent par une profondeur de pénétration visqueuse associée à l'oscillation de distance – donnée par $\sqrt{\eta/\rho\omega}$, avec ρ masse volumique du fluide – très grande devant la taille caractéristique D de l'écoulement [3].

Rappelons également les hypothèses simplificatrices que nous utilisons dans un but didactique et dont nous étudierons plus loin les limites :

- **Hypothèse 1** : le fluide est considéré newtonien, si bien que la contrainte de cisaillement σ_{rz} exercée en son sein dans la direction r de l'écoulement est proportionnelle au gradient de vitesse dans le fluide dans la direction z perpendiculaire à l'écoulement, le coefficient de

1. Pour les expériences menées en SFA, $R \approx 3$ mm et les distances sphère-plan sondées n'excèdent pas une dizaine de micromètres. Cette condition est donc bien vérifiée
2. L'ordre de grandeur de ce nombre de Reynolds lors des expériences en SFA sera donné dans la suite de ce paragraphe.
3. Nous reviendrons en détails sur cette hypothèse et sa validité durant les expériences de SFA dans le chapitre 3 de cette thèse

proportionnalité étant la viscosité dynamique η du fluide. Cette condition s'écrit :

$$\sigma_{rz} = \eta \frac{dv_r}{dz} \tag{2.2}$$

— **Hypothèse 2** : l'écoulement vérifie la condition de non-glissement, et la vitesse tangentielle du fluide est donc nulle au niveau des parois solides – dont le mouvement n'a lieu que suivant z –, ce qui s'écrit :

$$v_r(r, z = 0) = v_r(r, z = e(r)) = 0 \tag{2.3}$$

— **Hypothèse 3** : les surfaces solides, sphère et plan, sont supposées indéformables.

Dans ces conditions, l'écoulement de drainage se produisant entre la sphère et le plan est stable et laminaire, et est correctement décrit par l'équation de Stokes stationnaire. Il présente un profil de vitesse de Poiseuille, représenté sur la figure 2.1. Intéressons-nous dans la suite aux caractéristiques cinématiques et dynamiques locales de cet écoulement qui seront utiles pour justifier les résultats de la section 2.2 et du chapitre 7.

Du fait de la faible épaisseur du film liquide, le champ de pression à D fixée ne dépend que de la distance r à l'axe de symétrie du système. On montre alors facilement, à l'aide des hypothèses décrites précédemment, que ce champ de pression est décrit par l'expression suivante :

$$P(r) = P_0 - \frac{3\eta R\dot{D}}{e(r)^2} \tag{2.4}$$

où P_0 désigne la pression hydrostatique du fluide loin de la zone de confinement – c'est-à-dire pour $r \gg R$ – et $\dot{D}$ la vitesse de variation de la distance sphère-plan ou vitesse relative des surfaces. Ainsi, lorsque les deux surfaces confinantes se rapprochent – $\dot{D} < 0$ – il apparaît une surpression au sein du fluide. Pour $r \ll R$, l'épaisseur $e(r)$ du film liquide est correctement décrite par l'approximation parabolique : $e(r) \approx D + r^2/2R$. Il est alors possible de représenter l'évolution, à $\dot{D}$ fixée et pour différents D, de la surpression $P(r) - P_0$ en fonction de r. Cette évolution est représentée sur la figure 2.2 a) : on constate ainsi que la pression au centre de la zone de confinement du liquide reste sensiblement uniforme sur une distance caractéristique $r_s = \sqrt{2RD}$. A mesure que le confinement augmente, c'est-à-dire que D diminue, la surpression peut atteindre dans cette zone des valeurs très importantes – de l'ordre de 5.10^6 Pa à $D = 10$ nm pour un fluide de viscosité $\eta = 100$ mPa.s, un rayon de sphère $R = 3$ mm et une vitesse d'approche des surfaces $\dot{D} = -500$ nm/s, ce qui correspond à des valeurs usuelles pour des expériences en SFA.

Comme énoncé précédemment, le champ de vitesse dans l'écoulement se limite quant à lui à une composante tangentielle au plan $v_r(r, z)$. En considérant la condition aux limites de non-glissement sur les parois solides, il est simple de déduire l'expression de ce champ à partir de l'intégration de l'équation de Stokes :

$$v_r(r, z) = -\frac{3r\dot{D}}{e(r)^3} z\,(e(r) - z) \tag{2.5}$$

Cette vitesse est alors maximale, pour un r fixé et quelconque, en $z = \frac{e(r)}{2}$, c'est-à-dire à la moitié du profil parabolique de vitesse. La figure 2.2 b) représente le tracé de cette vitesse $v_r(r, z = \frac{e(r)}{2})$ en fonction du rayon r, pour différents confinements, en utilisant les paramètres typiques d'une expérience en SFA. On constate alors que cette vitesse atteint sa valeur maximale pour $r = r_s = \sqrt{2RD}$, rayon caractéristique qui à l'instar de la surpression quantifie l'extension latérale du champ de vitesse. La vitesse maximale atteinte s'écrit alors :

$$v_{\max} = -\frac{3\dot{D}}{8}\sqrt{\frac{2R}{D}} \tag{2.6}$$

Cette vitesse peut ainsi atteindre, comme le montre la figure 2.2 b), quelques centaines de μm/s.

Une autre grandeur d'intérêt dans cet écoulement, sur laquelle nous reviendrons lors de l'étude des fluides complexes en SFA, est le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{rz}(r,z)$ du fluide, dont on peut déduire l'expression à partir de celle du champ de vitesse (Eq. 2.5) :

$$\dot{\gamma}_{rz}(r,z) = \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{3r\dot{D}}{e(r)^3}\left(2z - e(r)\right) \tag{2.7}$$

Ce champ de cisaillement est maximal en valeur absolue, pour un r fixé et quelconque, au niveau des parois solides $z = 0$ et $z = e(r)$. La figure 2.2 c) représente l'évolution en fonction de r de la valeur absolue de ce taux de cisaillement $|\dot{\gamma}_{rz}(r, z = 0)|$. On constate ainsi que cette quantité s'annule au niveau de l'axe de symétrie sphère-plan $r = 0$. Par ailleurs, le taux de cisaillement atteint un maximum global en $r = \sqrt{2RD/3}$, dont l'expression est donnée par :

$$|\dot{\gamma}|_{\max} = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\right)^{5/2}\frac{\sqrt{R}|\dot{D}|}{D^{3/2}} \tag{2.8}$$

Ce taux de cisaillement maximal, qui pourra par abus être considéré comme le taux de cisaillement effectif ressenti par l'intégralité du film liquide, augmente donc non-linéairement avec la distance D au cours de l'approche des surfaces confinantes. Un exemple de cette évolution en fonction de D sur 1 μm est représentée sur la figure 2.2 d) et montre, conformément à l'expression 2.8, une divergence du taux de cisaillement maximum se produisant au contact entre les surfaces. Tenir compte de cette variation du taux de cisaillement se produisant au cours des expériences de SFA sera capital lors de l'étude des écoulements confinés de fluides complexes – en particulier lorsque leurs propriétés rhéologiques dépendent précisément du taux de cisaillement.

A partir de ces résultats, il est possible d'évaluer le nombre de Reynolds de l'écoulement afin de vérifier l'hypothèse d'écoulement laminaire établie précédemment. Ainsi, on peut définir ce nombre caractéristique de la manière suivante :

$$\mathcal{R}\mathrm{e} = \frac{\rho}{\eta} \times \frac{3|\dot{D}|}{8}\sqrt{\frac{2R}{D}} \times \sqrt{2RD} \approx \frac{\rho R|\dot{D}|}{\eta} \approx \frac{Rh_0\omega}{\nu} \tag{2.9}$$

avec ν viscosité cinématique du fluide confiné. En considérant les paramètres caractéristiques des expériences menées en SFA durant cette thèse, à savoir l'utilisation d'une sphère de taille millimétrique, d'une fréquence d'oscillation maximale de la distance sphère-plan de 300 Hz, d'une amplitude d'oscillation ne dépassant pas 30 nm, et de fluides de viscosité cinématique au moins égale à celle de l'eau, on trouve que ce nombre de Reynolds ne dépasse pas, lors de nos expériences, une valeur de $0,19$, ce qui reste suffisamment faible pour considérer les écoulements de drainage laminaires.

Les caractéristiques de cet écoulement de drainage qui viennent d'être présentées permettent de définir un concept et une méthode de mesure des propriétés mécaniques de surfaces confinantes : il s'agit du principe de "sonde fluide", introduit par S. Leroy et E. Charlaix [10][53], qui consiste à tirer parti des propriétés de l'écoulement d'un liquide confiné en géométrie sphère-plan pour solliciter en douceur – car sans contact direct entre les parois confinantes – des surfaces solides. Cette sollicitation résulte directement des champs de surpression et de taux de cisaillement décrits précédemment qui agissent tous deux, en première approximation, sur une distance caractéristique $r_s = \sqrt{2RD}$ – extension de la zone sur laquelle l'écoulement de drainage impose une surpression quasi-uniforme et un taux de cisaillement maximal dont les valeurs respectives augmentent avec le confinement, c'est-à-dire lorsque D diminue. Cette distance r_s tient donc lieu de taille caractéristique de la sonde fluide, et elle diminue quant-à-elle à mesure que le confinement augmente, concentrant spatialement les efforts normaux et tangentiels exercés par le fluide sur les surfaces. L'intensité de cette sollicitation peut par ailleurs être modulée en jouant sur la viscosité du fluide utilisé, les champs de surpression (cf. Eq. 2.4)

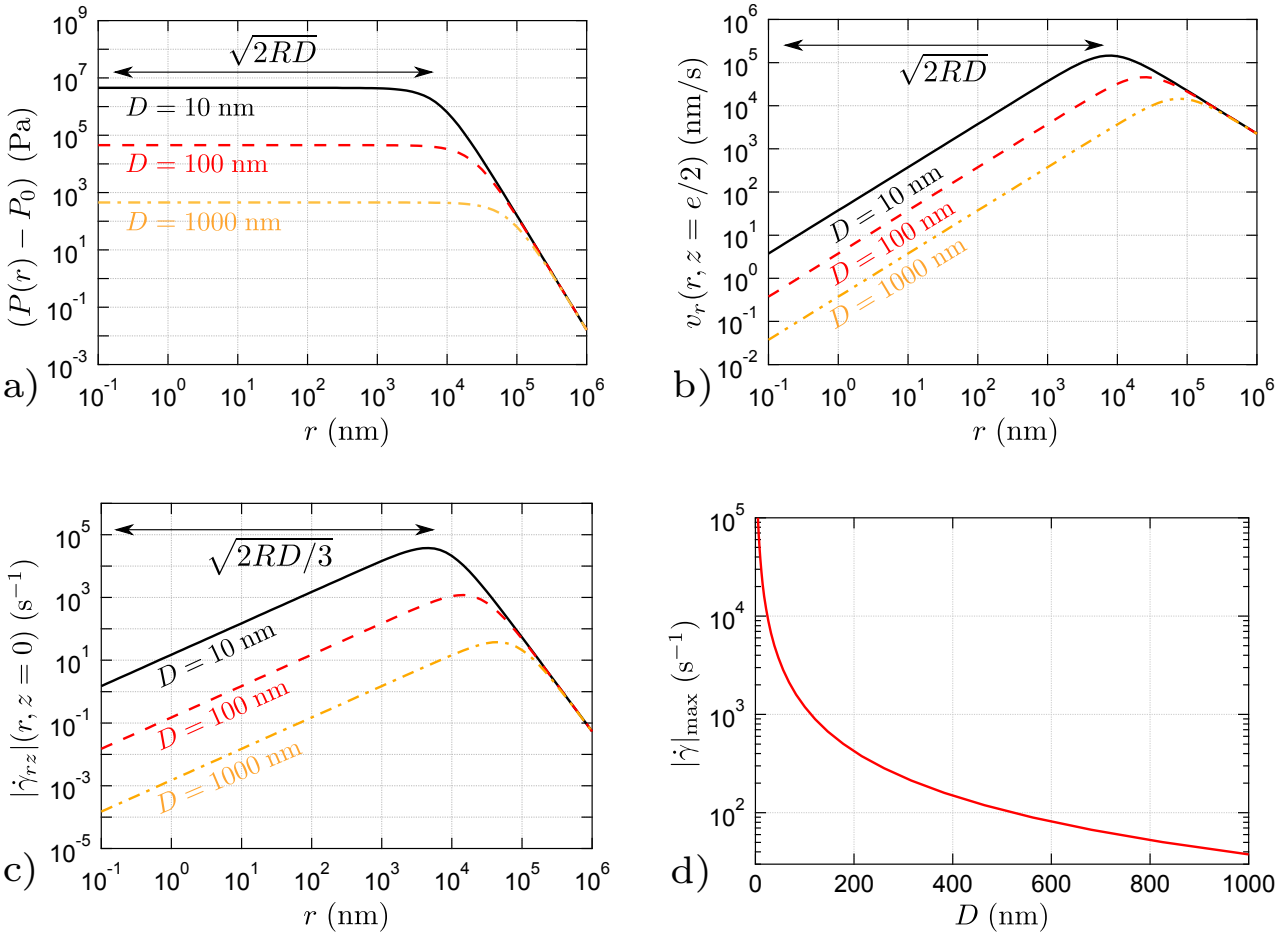


FIGURE 2.2 – Caractéristiques de l'écoulement de drainage d'un fluide newtonien entre une sphère et un plan indéformables. Le tracé des différents profils présentés ici est réalisé en utilisant les paramètres usuels d'une expérience de dSFA : $R = 3$ mm rayon de la sphère, $\eta = 100$ mPa.s, et $\dot{D} \approx -h_0\omega \approx -500$ nm/s pour une oscillation de distance d'amplitude 3 nm et de fréquence 30 Hz. a) Profil radial de la surpression provoquée par le drainage du liquide. b) Profil radial de la vitesse tangentielle au plan en $z = e/2$. c) Profil radial du taux de cisaillement en $z = 0$. d) Allure du taux de cisaillement maximal – obtenu en $z = 0$ et $r = \sqrt{2RD/3}$ – en fonction de la distance sphère-plan D

et de contrainte de cisaillement (cf. Eq. 2.2 et 2.7) étant proportionnels à η, mais aussi sur l'amplitude et la fréquence d'oscillation de la distance sphère-plan. Cette modularité s'avère essentielle lorsque cette sonde fluide est utilisée pour indenter des surfaces élastiques – cas que nous traiterons dans la prochaine section –, les surfaces d'intérêt biologique, de structure en général assez fragile, devant par exemple être sollicitées par des forces de moindre intensité que des surfaces inorganiques très rigides.

2.1.2 Impédance hydrodynamique de Reynolds

A partir des résultats précédents, et en particulier de l'expression du champ de pression, ou par résolution exacte de l'équation de Stokes dans le cadre de l'approximation de lubrification [54], il est possible de déterminer l'expression analytique, pour $D \ll R$, de la résultante des forces de pression exercées sur les surfaces solides par l'écoulement appelée *force de Reynolds* :

$$F_{\text{Rey}} = \frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D} \tag{2.10}$$

Il est intéressant de noter que cette force, purement visqueuse, dépend de la vitesse relative de déplacement des surfaces confinantes $\dot{D}$. Elle peut donc, dans des expériences semblables à celles menées

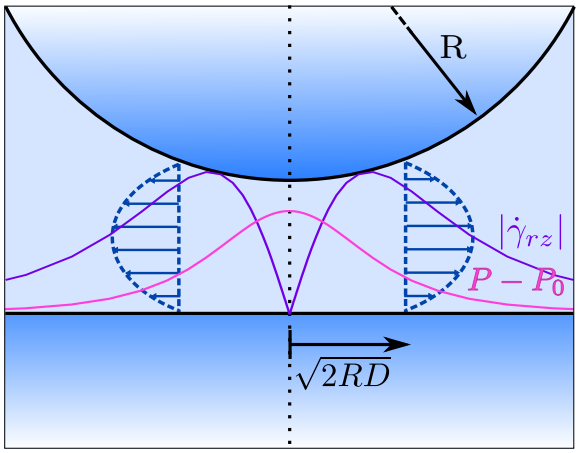


FIGURE 2.3 – Principe de la "sonde fluide" : lors de l'approche sphère-plan, l'écoulement de drainage du fluide confiné sollicite mécaniquement les surfaces confinantes sur une extension $\sqrt{2RD}$ avec D distance moyenne sphère-plan. Cette sollicitation résulte des champs de surpression $P(r) - P_0$ et de taux de cisaillement sur les parois $|\dot{\gamma}_{rz}|(r, z = 0)$ dont l'allure des profils radiaux à D fixée est représentée sur cette figure. Le taux de cisaillement atteint sa valeur maximale à une distance $\sqrt{2RD/3}$ de l'axe de symétrie du système.

en SFA où une approche quasi-statique des surfaces est couplée à une oscillation harmonique de distance à la pulsation ω, posséder une composante quasi-statique ainsi qu'une composante dynamique à ω. De plus, du fait de sa dépendance en $1/D$, cette résultante hydrodynamique devient très grande aux forts confinements, divergeant même lorsque les surfaces arrivent au contact. Cette divergence n'est évidemment pas physique, et ne se rencontre pas dans les systèmes réels car aucun solide n'est infiniment rigide. Nous nous intéresserons ainsi dans la suite aux modifications intervenant dans cette expression de la force de Reynolds lorsque l'on prend en compte les déformations des surfaces confinantes.

En remarquant qu'en notation complexe $\dot{D} = jh_0\omega$, l'impédance hydrodynamique associée à la composante dynamique de cette force de Reynolds s'écrit donc :

$$Z_{\text{Rey}}(\omega, D) = j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} \tag{2.11}$$

L'impédance hydrodynamique pour l'écoulement de drainage d'un fluide newtonien entre une sphère et un plan indéformables est donc purement imaginaire et proportionnelle à la viscosité du fluide. Elle traduit donc une réponse purement dissipative du liquide à la variation dynamique de distance imposée. Notons que la linéarité de l'équation de Stokes, qui s'applique ici du fait du faible nombre de Reynolds de l'écoulement, garantit la linéarité de cette réponse en force au déplacement et justifie par là-même l'introduction de l'impédance hydrodynamique comme outil d'étude naturel.

Tracer l'inverse de cette impédance hydrodynamique – lorsqu'elle permet de décrire correctement le système étudié – en fonction du déplacement relatif des surfaces permet d'obtenir une droite, de pente $(6\pi\eta R^2\omega)^{-1}$, pointant vers l'origine $D = 0$ des distances sphère-plan. Ce tracé permet donc non seulement de déterminer avec précision l'emplacement des parois solides, mais également, grâce à la pente de la droite obtenue, d'obtenir une mesure de la viscosité dynamique du fluide confiné. Cette méthode fut employée par Georges *et al.* [46] pour déterminer la position du contact hydrodynamique notamment entre des surfaces de mica séparées par du n-dodécane, mais aussi pour prouver la robustesse des lois hydrodynamiques – et en particulier de l'approximation de lubrification – jusqu'à des séparations de l'ordre de 5 nm entre les surfaces.

2.1.3 Condition limite hydrodynamique de glissement partiel

Nous revenons ici sur l'hypothèse 2 formulée lors de notre étude de l'écoulement de drainage de Reynolds et définissons les effets, en particulier sur l'impédance hydrodynamique, de l'existence d'un glissement à l'interface solide-liquide. Ce phénomène, et la définition de la grandeur le caractérisant appelée "longueur de glissement" et notée b, ont été présentés au paragraphe 1.3.1 du chapitre 1.

Intéressons-nous ici au cas d'un écoulement de drainage en géométrie sphère-plan, comme celui intervenant en SFA, pour lequel s'applique une condition limite de glissement partiel telle que celle introduite par Navier. En présence de glissement, l'expression de la force visqueuse exercée sur les parois solides indéformables confinant un écoulement de fluide newtonien diffère de celle de la force de Reynolds donnée dans l'équation 2.10. O. I. Vinogradova [55] a ainsi calculé, à partir des équations formulées par Hocking [56] dans le cadre de l'approximation de lubrification, l'expression de cette force visqueuse en considérant la condition limite de glissement partiel pour l'écoulement. Cette expression présente un simple facteur correctif, noté $f^*(D/b)$, dont l'expression en fonction de la longueur de glissement b dépend de si le glissement se produit sur une seule des parois confinantes, ou sur les deux. Ce dernier cas est abordé en considérant un système symétrique, c'est-à-dire la même longueur de glissement sur chacune des surfaces. Les expressions de la force visqueuse sont alors les suivantes :

$$F_{\text{visc}} = \frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D} f^*(D/b) \tag{2.12}$$

$$\text{avec} \quad f^*(D/b) = \frac{1}{4}\left[1 + \frac{6D}{4b}\left((1+\frac{D}{4b})\ln(1+\frac{4b}{D}) - 1\right)\right] \quad \text{pour une surface glissante}$$
$$\text{et} \quad f^*(D/b) = \frac{D}{3b}\left((1+\frac{D}{6b})\ln(1+\frac{6b}{D}) - 1\right) \quad \text{pour deux surfaces glissantes}$$

On peut facilement déduire de ce résultat que l'impédance hydrodynamique en présence de glissement s'écrit elle-même :

$$Z_{\text{b}}(\omega, D) = j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} f^*(D/b) = jZ''_{\text{b}}(\omega, D) \tag{2.13}$$

Rappelons qu'on se limite ici au cas d'un fluide newtonien drainé entre des surfaces indéformables.

La figure 2.4 représente l'allure en fonction de D/b de la fonction $\frac{D/b}{f^*(D,b)}$ à laquelle est proportionnelle l'inverse de la partie imaginaire Z''_b de cette impédance, grandeur d'intérêt en SFA, comme nous l'avons vu précédemment. La droite noire représente le cas sans glissement, pour lequel $f^*(D,b) = 1$ et $Z = Z_{\text{Rey}}$. Comme on pouvait s'y attendre, cette droite passe par l'origine des distances $D = 0$ qui correspond à l'emplacement de la paroi solide sur laquelle s'applique la condition de non-glissement. Au contraire, on constate que dans chacun des deux autres cas – une (en orange) ou deux (en rouge) surfaces glissantes – cette fonction s'infléchit pour des séparations $D \lesssim b$ et passe par l'origine des distances sphère-plan. Cette courbure, plus marquée dans le cas de deux surfaces glissantes, s'avère donc être un marqueur facilement détectable de la présence de glissement aux parois.

Pour des distances $D \gg b$, ces deux courbes présentent un comportement asymptotique linéaire dont l'extrapolation (pointillés) coupe l'axe des abscisses en $D = -b$ pour le cas d'une surface glissante, et en $D = -2b$ pour le cas de deux surfaces glissantes. Ce comportement asymptotique résulte de la limite aux grands D/b de la fonction f^* :

$$f^*\left(\frac{D}{b} \to \infty\right)\frac{D}{D+nb} \quad Z_{\text{b}}(\omega, D \gg b) \approx j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D+nb} \tag{2.14}$$

avec n le nombre de surfaces glissantes du système. L'impédance Z_b tend donc vers l'impédance de

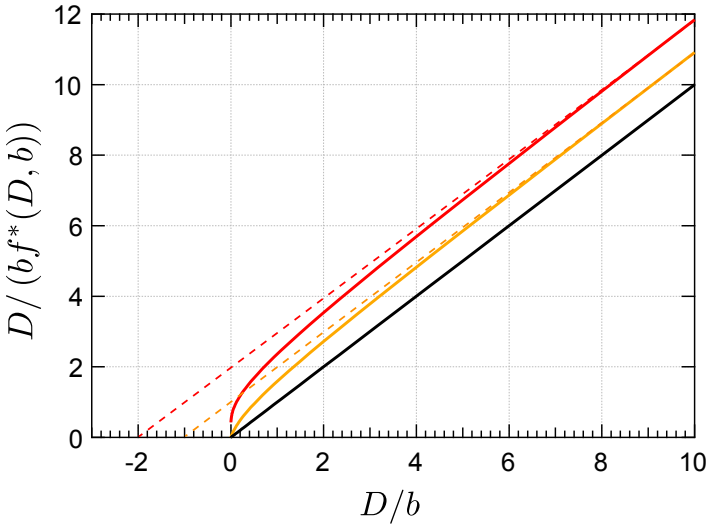


FIGURE 2.4 – Tracé de la fonction adimensionnée $\frac{D/b}{f^*(D,b)}$, en fonction de D/b, rendant compte de l'allure de l'inverse de la partie imaginaire de Z_b en fonction de la distance sphère-plan. La courbe noire correspond au cas sans glissement pour lequel $f^*(D,b) = 1$. Les courbes orange et rouge représentent respectivement le cas d'une ou de deux surfaces glissantes – considérées identiques dans ce dernier cas, donnant lieu à la même longueur de glissement. Les droites en pointillé correspondent aux extrapolations linéaires de ces courbes pour $D \gg b$.

Reynolds qui serait obtenue avec des surfaces distantes de $D + nb$. Tout se passe donc comme si, à grande distance, on appliquait la condition de non-glissement à l'intérieur de chaque paroi glissante, à une distance b de la surface.

Ce comportement nous permet de définir la notion de **"zéro hydrodynamique"**, correspondant à la position du plan de non-glissement vers laquelle pointe la courbe $1/Z''(D)$ prise aux grandes valeurs de D. Cette origine hydrodynamique est confondue avec l'origine $D = 0$ des distances sphère-plan en l'absence de glissement : nous verrons dans la suite que cette détermination de la position de l'interface solide-liquide utilisant le tracé de $1/Z''(D)$ aux grandes distances s'avère bien plus précis que sa détermination à l'aide de l'évolution de la force statique agissant sur les surfaces. Mais ce zéro hydrodynamique peut, au contraire, être situé à l'intérieur des parois solides en présence de glissement interfacial [1]. La courbure des fonctions $1/Z''(D)$ tend alors vers un autre zéro, appelé **"zéro de référence"**, correspond à l'emplacement du plan de glissement sur lequel s'applique la condition de glissement partiel. Ce zéro de référence est alors séparé du zéro hydrodynamique d'une distance égale à la longueur de glissement b. **Nous retiendrons donc que l'étude du comportement asymptotique de $1/Z''(D)$ renseigne sur la longueur de glissement du système**.

Ces expressions 2.12 et 2.13 pour la force et l'impédance hydrodynamique ont été vérifiées lors de nombreuses expériences [57][58][59][60][61] et notamment en SFA où elles ont permis par exemple de mesurer des longueurs de glissement de l'ordre de la vingtaine de nanomètres pour de l'eau confinée entre une sphère hydrophile et un plan hydrophobe [13].

Comme nous l'avons déjà évoqué, bien que des valeurs de longueurs de glissement aient pu être mesurées pour une grande variété de systèmes, le phénomène de glissement, son origine microscopique, ses propriétés et parfois son existence même, restent encore sources d'interrogations et de débats virulents. Cette absence de consensus se manifeste notamment en physique des polymères où plusieurs mécanismes sont avancés pour rendre compte du glissement observé, tant pour les fondus que pour les solutions de polymère (cf. chapitre 1). Comme nous l'avons déjà évoqué, nombre de travaux de recherche attribuent le glissement apparent de ces systèmes à une diminution de leur viscosité au sein d'une couche limite de déplétion située à l'interface avec les surfaces solides [15][62].

1. Il peut également être localisé à l'intérieur du fluide si des couches immobiles de liquide sont localisées à l'interface solide-liquide.

Nous reviendrons largement sur ce point dans le chapitre 7 de ce manuscrit où nous interprétons les mesures d'impédance hydrodynamique réalisées sur des solutions de polymère. Nous étendrons également au chapitre 6 l'expression 2.13 de l'impédance hydrodynamique en présence de glissement au cas d'un fluide viscoélastique.

2.1.4 Fluides viscoélastiques

L'expression 2.11 de l'impédance de Reynolds a été établie en supposant le fluide drainé parfaitement newtonien (hypothèse 1). Nous avons vu que dans ce cas, la mesure de cette impédance hydrodynamique donne accès à celle de la viscosité η du fluide.

Dans le cas d'un fluide viscoélastique, l'expression de l'impédance hydrodynamique – en l'absence de glissement, de déformation des surfaces confinantes, et en supposant que la réponse du fluide à sa sollicitation en déplacement reste linéaire – peut se généraliser en faisant intervenir, au lieu du produit $\eta\omega$, le module de cisaillement complexe $\widetilde{G}(\omega)$ du fluide [63] :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi R^2 \widetilde{G}(\omega)}{D} \quad \text{avec} \quad \widetilde{G}(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \tag{2.15}$$

où $G'(\omega)$, appelé module de conservation, caractérise la réponse élastique du fluide et l'énergie stockée pendant sa déformation, et $G''(\omega)$, appelé module de perte, caractérise la réponse visqueuse du fluide et l'énergie dissipée lors de cette déformation.

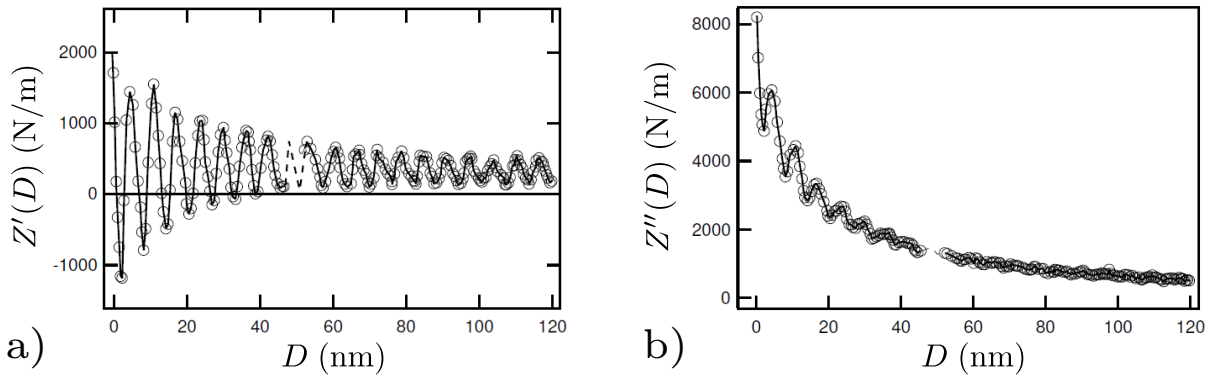


FIGURE 2.5 – Evolution, adaptée de [64], des parties réelle Z' (a) et imaginaire Z'' (b) de l'impédance hydrodynamique en fonction de la distance sphère-plan mesurée en dSFA par B. Cross et J. Crassous pour un système constitué d'un fluide lamellaire structuré à l'échelle nanométrique, confiné entre deux parois de verre. La fréquence d'excitation utilisée est ici $f = 18$ Hz. Ce fluide possède donc des propriétés viscoélastiques accessibles à l'expérience par la méthode de l'impédance hydrodynamique.

La mesure de $Z(\omega, D)$ pour un fluide viscoélastique confiné en géométrie sphère-plan doit donc permettre d'accéder à son module de cisaillement complexe. Cette technique de caractérisation des propriétés viscoélastiques d'un fluide n'a toutefois été que rarement mise en application dans des études expérimentales. Citons tout de même les expériences de Pelletier *et al.*, ayant permis de réaliser les premières caractérisations de fluides viscoélastiques en machine à force dynamique, mais également les travaux réalisés en 2004 par B. Cross et J. Crassous [64] centrés sur l'étude en SFA du comportement viscoélastique d'un fluide lamellaire. Les expériences réalisées dans ce dernier cas, consistant à comprimer harmoniquement un film mince structuré en couches et constitué de dodécylsulfate de sodium – un tensioactif ionique –, de pentanol et d'eau, ont montré que la réponse du film possède deux composantes : l'une, décrite par $Z'(D)$, en phase avec la compression, et l'autre, décrite par $Z''(D)$, en quadrature de phase. Les oscillations observées sur ces deux fonctions, représentées sur la figure 2.5, à partir de confinements de l'ordre de quelques dizaines de couches

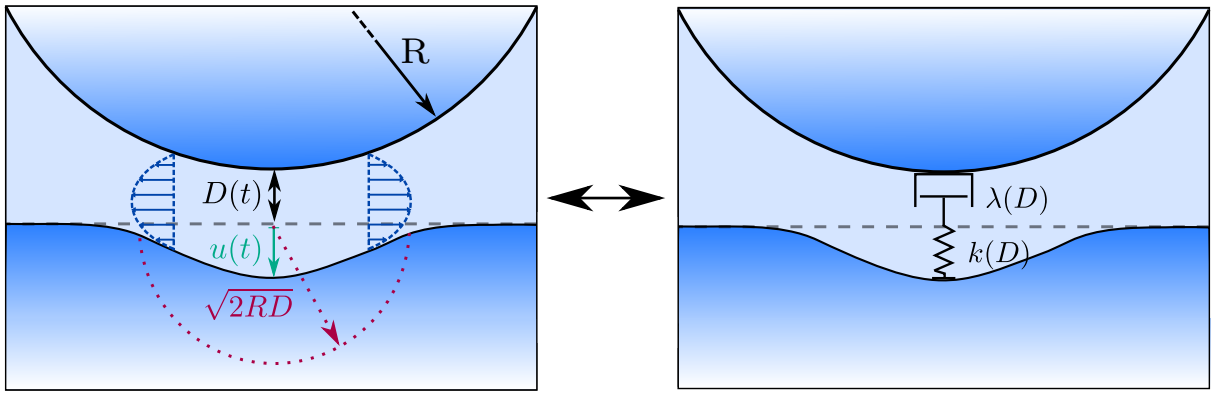


FIGURE 2.6 – Modèle "amortisseur visqueux + ressort" associés en série permettant de décrire la réponse mécanique d'un système constitué d'un fluide newtonien s'écoulant sans glissement entre une sphère infiniment rigide et un plan complaisant, pour de *faibles confinements*. Sous l'effet de la force visqueuse de Reynolds exercée par le liquide, le plan est déformé dans un volume de rayon $r_s = \sqrt{2RD}$, taille caractéristique de la "sonde fluide". Il subit une indentation maximale $u(t)$ au niveau de l'axe de symétrie du système. La réponse du système {surfaces + liquide} à la variation dynamique de la distance sphère-plan $D(t)$ est donc à la fois élastique – modélisée par une constante de raideur $k(D)$ – et visqueuse – modélisée par une constante d'amortissement $\lambda(D)$.

lamellaires, ont permis d'obtenir des informations sur la rhéologie et la structure microscopique de ce fluide lamellaire.

2.1.5 Déformation des surfaces confinantes

Intéressons-nous enfin à la dernière hypothèse formulée lors de l'étude de l'écoulement de drainage de Reynolds, à savoir l'indéformabilité des surfaces confinantes (hypothèse 3). Le devenir de l'impédance hydrodynamique pour un système constitué d'un liquide newtonien confiné entre des surfaces susceptibles d'être déformées élastiquement, en l'absence de glissement interfacial, a été étudié théoriquement par S. Leroy et E. Charlaix [53]. Cette théorie sera largement développée et illustrée dans la seconde partie de ce chapitre.

Nous l'introduisons ici en présentant un modèle simplifié pour l'interprétation physique des effets de la déformation de l'une des surfaces confinantes. Ce modèle permet également d'aborder la notion de couplage entre la structure de l'écoulement de drainage du fluide et la déformation des surfaces, l'un influençant l'autre et *vice versa*. Pour simplifier les descriptions qui vont suivre, nous considérons que seul le plan est complaisant et que la sphère est quant à elle infiniment rigide. Nous supposons enfin le plan immobile, et la sphère animée d'une oscillation verticale de position d'amplitude h_0 et de pulsation ω.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la force de Reynolds, résultant de la variation de la distance sphère-plan, est exercée par le fluide dans la direction perpendiculaire aux surfaces et principalement sur une zone de taille caractéristique $r_s = \sqrt{2RD}$. La contrainte normale qui lui est associée [1] est à peu près uniforme sur une extension égale à r_s, et est d'autant plus intense que le confinement est important. Lorsque le plan peut se déformer élastiquement, cette contrainte normale peut alors devenir suffisante pour entraîner une indentation maximale u de la paroi (cf. Fig. 2.6).

Il existe ainsi un couplage entre la force visqueuse transmise par le liquide et la réponse élastique du plan ainsi déformé. Le système {surfaces + liquide} peut donc être modélisé en dynamique, pour $h_0 \gg u$ par l'association série, représentée sur la figure 2.6, d'un amortisseur visqueux – ou piston – et d'un ressort. Le coefficient d'amortissement λ de cette association peut être estimé à partir du

1. Qui s'écrit en première approximation $\sigma_n = F_{\text{Rey}}/(\pi r_s^2) = F_{\text{Rey}}/(2\pi RD)$.

rapport entre la force de Reynolds et la vitesse relative du piston :

$$\lambda(D) = \frac{F_{\text{Rey}}}{|\dot{D} + \dot{u}|} = \frac{F_{\text{Rey}}}{(h_0 + u)\omega} \approx \frac{6\pi\eta R^2}{D} \quad \text{pour } h_0 \gg u \tag{2.16}$$

tandis que la raideur du ressort est donnée par la formule de Boussinesq [11] [1] :

$$k(D) = \frac{F_{\text{Rey}}}{u} \approx E^* \pi \sqrt{2RD} \tag{2.17}$$

Cette relation fait intervenir le module d'Young réduit du plan qui s'écrit $E^* = E/(1-\nu^2)$ avec E son module d'Young et ν son coefficient de Poisson.

Les équations 2.16 et 2.17 permettent de déduire une expression approchée de F_{Rey} et donc de l'indentation et de l'impédance hydrodynamique :

$$u = \frac{h_0}{1 - j\frac{k}{\omega\lambda}} \quad \text{et} \quad Z(\omega, D) = \frac{F_{\text{Rey}}}{h_0} = \frac{j\omega\lambda}{1 - j\omega\frac{\lambda}{k}} \tag{2.18}$$

Ainsi, $\lambda(D)$ évoluant en $1/D$ et $k(D)$ en $\sqrt{D}$, la raideur du système domine son amortissement aux grandes valeurs de D. Plus précisément, $k \gg \lambda\omega$ tant que $D \gg D_{\text{critique}}$ avec :

$$D_{\text{critique}} \propto R\left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} \tag{2.19}$$

joue le rôle de distance critique – ou de coupure – pour l'interprétation du comportement du système {surfaces+liquide} ainsi modélisé [2]. Pour un fluide de viscosité $\eta = 100$ mPa.s sollicité à 100 Hz entre une sphère indéformable de rayon millimétrique et un plan de rigidité $E^* = 10$ GPa, cette distance critique est de l'ordre de 1 nm, tandis que pour un plan constitué d'un matériau beaucoup plus mou, tel un élastomère de module d'Young réduit de l'ordre de 1 MPa, $D_{\text{critique}} \approx 1$ μm.

On montre alors facilement à partir de 2.18 qu'aux confinements $D \gg D_{\text{critique}}$ pour lesquels $k \gg \lambda\omega$, la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique est en première approximation donnée par la loi de Reynolds 2.11 obtenue dans le cas de surfaces indéformables, et que sa partie réelle, traduisant la réponse élastique du système, constitue quant à elle une petite correction au premier ordre par rapport à cette impédance de Reynolds. L'indentation u reste quant à elle très petite devant h_0. Ce régime de l'écoulement aux faibles confinements ($D \gg D_{\text{critique}}$) pour lequel la réponse est essentiellement visqueuse est naturellement appelé "régime visqueux".

Au contraire, à mesure que la distance D diminue et se rapproche de D_{critique}, la raideur équivalente du système diminue, tout comme le rayon r_s de la zone du plan qui est déformée, tandis que l'indentation augmente jusqu'à devenir du même ordre que l'amplitude d'oscillation h_0 (cf. Eq. 2.18). Pour $D < D_{\text{critique}}$, la raideur du plan devient insuffisante pour permettre au liquide confiné de s'écouler : le déplacement de la sphère est intégralement transmis au plan qui se déforme en compensant les oscillations de la sphère. L'indentation ne peut donc augmenter davantage et sature à $u \approx h_0$. La surpression dans le fluide sature donc également [3].

Dans ce régime $D < D_{\text{critique}}$, la modélisation présentée sur la figure 2.6 n'est plus valide, et doit être remplacée par celle de la figure 2.7 faisant apparaître deux zones d'intérêt : une zone centrale, pour $r < \sqrt{2RD_{\text{critique}}}$, où le film liquide est d'épaisseur inférieure à D_{critique} et ne s'écoule pas, et une zone extérieure telle que $r > \sqrt{2RD_{\text{critique}}}$, dans laquelle le fluide drainé vérifie les caractéristiques de

1. Qui décrit la réponse élastique d'une surface indentée par un poinçon cylindrique de rayon que nous prenons ici égal à r_s.

2. L'expression exacte de la distance de coupure marquant la limite entre régime élastique et régime visqueux pour un système constitué de surfaces homogènes déformables sera donnée dans la prochaine section

3. Car en l'absence d'écoulement, le gradient de surpression suivant r s'annule également.

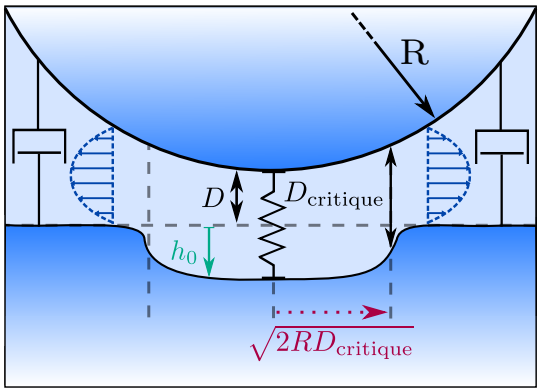


FIGURE 2.7 – Modèle "amortisseurs visqueux + ressort" associés en parallèle permettant de décrire l'impédance hydrodynamique pour l'écoulement d'un fluide newtonien, en l'absence de glissement interfacial, entre une sphère infiniment rigide et un plan complaisant, pour de *forts confinements* $D < D_{\text{critique}}$. Dans la zone centrale $r < \sqrt{2RD_{\text{critique}}}$, le déplacement h_0 de la sphère est intégralement transmis au plan, et l'indentation sature à $u \approx h_0$. La surpression est alors maximale et uniforme, et le fluide ne s'écoule plus du fait de l'absence de gradient de pression dans cette zone. Cette dernière, où se produit l'essentiel de la déformation élastique du plan, est donc modélisée par un simple ressort. A l'extérieur de cette zone, l'épaisseur du film liquide est plus grande que D_{critique} : l'indentation du plan est alors négligeable devant h_0, ce qui entraîne une chute de la surpression dans le fluide. Celle-ci diminuant avec r, le fluide se remet alors à couler et à exercer une force d'origine visqueuse sur les parois confinantes, d'où la modélisation de cette zone par un piston.

l'écoulement de Reynolds. Le système {surfaces + liquide} peut donc être modélisé par une nouvelle association de ressort et d'amortisseurs visqueux, mais cette fois-ci associés en parallèle (cf. Fig. 2.7).

Pour les forts confinements, la partie réelle de l'impédance hydrodynamique est donc engendrée par la déformation de la zone centrale du système et est de l'ordre de $\frac{ku}{h_0}|_{u=h_0} \approx k(D_{\text{critique}})$. La partie imaginaire peut quant à elle être correctement décrite par $\frac{\lambda\omega(h_0+u)}{h_0}|_{u=h_0} \approx \lambda(D_{\text{critique}})\omega$. En première approximation, la partie élastique et la partie dissipative de l'impédance, pour les confinements $D < D_{\text{critique}}$, saturent donc toutes deux à la même valeur $6\pi\eta R^2\omega/D_{\text{critique}}$ dépendant directement de la distance critique et donc du module E^*. On comprend alors que la mesure de cette valeur de saturation de l'impédance est à même de renseigner sur les caractéristiques mécaniques des surfaces confinantes. D'où le terme de "sonde fluide", que nous avons déjà employé, pour désigner l'action de l'écoulement venant indenter les surfaces qui le confinent, et venant par là-même "sonder" leurs propriétés mécaniques sur une largeur caractéristique $r_s = \sqrt{2RD}$.

Ce régime d'écoulement pour lequel la partie élastique de l'impédance n'est plus négligeable et devient du même ordre de grandeur que sa partie dissipative est appelé "régime élastique". Notons que, du fait de cette saturation de l'impédance hydrodynamique au forts confinements, la force exercée par l'écoulement sur les surfaces ne diverge plus lorsque $D \to 0$, comme le suggérait initialement l'expression de la force de Reynolds (cf. Eq. 2.10). La description que nous venons d'effectuer du système {surfaces + liquide} en prenant en compte la déformation d'au moins l'une des surfaces confinantes est donc bien plus adaptée à la description des systèmes réels en géométrie sphère-plan.

Pour décrire de manière exacte le comportement du système en tenant compte de la déformation élastique des surfaces, il est donc nécessaire de coupler les équations hydrodynamiques de l'écoulement avec la réponse élastique des solides afin de déterminer de manière précise les modifications de la force hydrodynamique par rapport à la force de Reynolds. Cette approche, plus complexe que celle que nous venons de développer avec un modèle mécanique équivalent, permet d'aboutir à la théorie dite de l'élasto-hydrodynamique en mode oscillant que nous allons à présent détailler.

2.2 Théorie de l'élasto-hydrodynamique

Après avoir entrevu de manière simplifiée les effets, sur l'impédance hydrodynamique et sur l'écoulement de drainage, de la déformation de l'une au moins des surfaces confinantes, nous détaillons ici la théorie exacte – sans paramètre ajustable – de l'élasto-hydrodynamique décrivant ces effets. Cette théorie a été développée par S. Leroy et E. Charlaix et a fait l'objet d'un article [53] paru dans *Journal of Fluid Mechanics*. Nous présentons ici les principaux éléments de leur démonstration afin que le lecteur puisse par la suite comprendre les apports à cette théorie qui ont été réalisés durant cette thèse. Une partie de ce travail de thèse a en effet consisté à **adapter cette théorie à la description de systèmes plus complexes** que ceux pour lesquels elle avait été initialement développée, c'est-à-dire à ceux constitués de fluides viscoélastiques donnant lieu à du glissement interfacial [1] (cf. chapitre 6).

Nous présentons donc pour le moment les bases de la théorie de l'élasto-hydrodynamique permettant de décrire des systèmes plus simples constitués d'un liquide newtonien s'écoulant entre un plan complaisant – soit un substrat homogène, soit un film élastique déposé sur un substrat infiniment rigide ou complaisant – et une sphère infiniment rigide, en l'absence de glissement interfacial. Les surfaces sont approchées l'une de l'autre de manière quasi-statique – la distance sphère-plan moyenne D peut alors varier continûment jusqu'au contact $D = 0$ entre les surfaces – et leur séparation $D(t)$ est animée d'une oscillation d'amplitude $h_0 \ll D$ et de pulsation ω [2].

Nous complétons ici les calculs présents dans l'article [53] en donnant l'expression en fonction de D de l'indentation du plan dans le cas de surfaces confinantes homogènes. Nous traçons également le profil de vitesse radiale du fluide confiné dans ce même cas de parois homogènes, non-présenté dans [53]. Nous illustrons par ailleurs ce cas particulier par des tracés en fonction de D des parties réelle et imaginaire des impédances hydrodynamiques, dont nous détaillons le comportement en fonction des paramètres d'intérêt. Notons que nous nous concentrons sur le cas d'un fluide confiné entre des surfaces de type massif car il s'agit de la situation la plus adaptée, *a priori*, à la description des systèmes étudiés expérimentalement durant cette thèse – fluide simple ou solutions de polymère confinés entre des surfaces de verre. Nous donnons cependant aussi des éléments, qui pourront s'avérer utiles pour étudier la déformation de couches de polymère adsorbées sur les surfaces, permettant de traiter le cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat complaisant.

2.2.1 Equation de l'élasto-hydrodynamique

Pour établir l'équation de base de l'élasto-hydrodynamique, considérons la situation représentée sur la figure 2.8 qui permet de rappeler les notations qui seront employées dans cette démonstration : nous appellerons en particulier $u(r,t)$ le champ d'indentation du plan – ou, suivant les cas considérés plus loin, de la couche élastique d'épaisseur au repos τ située à sa surface. Cette indentation, pour des amplitudes d'excitation $h_0 \ll D$, est également très petite. Plaçons-nous ensuite dans le cadre de l'approximation de lubrification pour décrire l'écoulement de drainage du fluide, ce qui suppose, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1.1, que l'écoulement est incompressible et se fait à petit nombre de Reynolds, que l'épaisseur du film liquide est très petite devant les autres dimensions du système, c'est-à-dire $e(r,t) \ll R$, et que la profondeur de pénétration visqueuse $\sqrt{\eta/\rho\omega}$ est au contraire très grande devant la distance moyenne sphère-plan.

Dans ce cas, l'écoulement a lieu uniquement suivant la direction r et est correctement décrit par l'équation de Stokes stationnaire [56]. Cette dernière permet d'aboutir à la loi de Poiseuille pour la

1. Les cas "intermédiaires" – fluide viscoélastique sans glissement et fluide newtonien avec glissement – seront également traités théoriquement au chapitre 6.

2. Lors de nos expériences de dSFA, seul le déplacement du plan, quasi-statique et oscillant, est imposé. La sphère ne se déplace donc que sous l'effet de son interaction avec le plan, via le liquide.

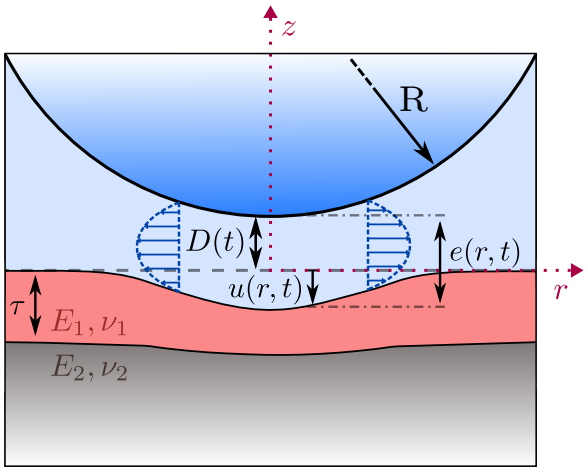


FIGURE 2.8 – Ecoulement de drainage d'un fluide newtonien entre une sphère infiniment rigide et un plan complaisant constitué de l'empilage d'une couche élastique d'épaisseur τ – en l'absence de déformation – et d'un substrat complaisant. $u(r,t)$ désigne le champ d'indentation du plan provoqué par le champ de surpression imposé par l'écoulement. L'épaisseur du film liquide au même point est notée $e(r,t)$. Cette représentation permet d'illustrer le principe de la "sonde fluide", c'est-à-dire l'utilisation d'un liquide confiné comme indenteur afin de déterminer les propriétés mécaniques de la couche élastique et du substrat, quantifiées par leurs modules E_i et ν_i $(i = \{1,2\})$

vitesse moyenne du fluide définie par $v(r,t) = \frac{1}{e(r,t)} \int_0^{e(r,t)} v_r(r,z,t)dz$:

$$v(r,t) = -\frac{e(r,t)^2}{12\eta}\frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \quad \text{avec} \quad e(r,t) = D(t) + \frac{r^2}{2R} + u(r,t) \tag{2.20}$$

où $P(r,t)$ désigne le champ de pression dans le liquide.

La conservation du volume dans le liquide s'écrit quant à elle :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(2\pi r e(r,t)v(r,t)\right) = -\frac{\partial}{\partial t}\left(2\pi r e(r,t)\right) \tag{2.21}$$

La forme de ces équations 2.20 et 2.21 reste donc la même qu'en l'absence de déformation du plan.

Dans le cadre de la réponse linéaire du système à une oscillation harmonique de $D(t) = D + \mathcal{R}_e\left[h_0 e^{j\omega t}\right]$, les champs de pression et d'indentation sont également harmoniques et peuvent être écrits :

$$P(r,t) = P_0 + \mathcal{R}_e\left[\delta\tilde{P}(r)e^{j\omega t}\right] \quad \text{et } u(r,t) = \mathcal{R}_e\left[\tilde{u}(r)e^{j\omega t}\right] \tag{2.22}$$

avec P_0 la pression hydrostatique loin de l'axe sphère-plan, et $\delta\tilde{P}(r)$ et $\tilde{u}(r)$ l'amplitude complexe des champs de surpression et d'indentation.

En remplaçant, dans l'équation 2.21, la vitesse moyenne par son expression donnée par 2.20, et en ne conservant que les termes du premier ordre en $\tilde{u}$ et $\delta\tilde{P}$ pour une étude de la réponse linéaire du système, on aboutit à l'équation de lubrification dite "élasto-hydrodynamique" dans laquelle apparaît l'indentation du plan, liée au champ de surpression axisymétrique qui lui a donné naissance :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{12\eta}\left(D + \frac{r^2}{2R}\right)^3 \frac{\partial\delta\tilde{P}(r)}{\partial r}\right) = j\omega r\left(h_0 + \tilde{u}(r)\right) \tag{2.23}$$

Une seconde relation entre champ d'indentation dans le plan élastique et champ de pression a

par ailleurs été calculée de manière indépendante par J. Li et T.-W. Chou [65] et T. Nogi et T. Kato [66] en 1997. Cette expression permet, dans le cas général d'un plan élastique semi-infini recouvert d'une couche élastique solidaire d'épaisseur τ en géométrie axisymétrique (cf. Fig. 2.8), de relier les transformées de Hankel d'ordre zéro de $\tilde{u}$ et de $\delta\tilde{P}$ [67] :

$$\tilde{u}(\xi) = \frac{2}{E_1^*}\frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}(\xi) \tag{2.24}$$

avec $E_1^* = E_1/(1-\nu_1^2)$ le module d'Young réduit de la couche élastique et $X(\xi\tau)$ la réponse mécanique de l'empilement constitué de la couche élastique et du substrat sous-jacent [1], dont l'expression sera détaillée plus loin pour les différents cas envisagés. ξ désigne ici la variable conjuguée de la distance radiale r dans l'espace de Hankel. Les transformées de Hankel d'ordre zéro de l'indentation $\tilde{u}(\xi)$ et de la surpression $\delta\tilde{P}(\xi)$ vérifient les propriétés suivantes – écrites pour $f = \{\tilde{u}, \delta\tilde{P}\}$:

$$f(\xi) = \int_0^\infty f(r)J_0(\xi r)rdr \quad \text{et} \quad f(r) = \int_0^\infty f(\xi)J_0(\xi r)\xi d\xi \tag{2.25}$$

avec J_0 fonction de Bessel d'ordre zéro de première espèce [68].

Revenons à l'équation 2.23 que nous intégrons entre 0 et r :

$$r\left(D + \frac{r^2}{2R}\right)^3 \frac{\partial\delta\tilde{P}(r)}{\partial r} = 12\eta\omega j h_0 \int_0^r r'dr' + 12\eta\omega j \int_0^r r'\tilde{u}(r')dr' \tag{2.26}$$

soit d'après 2.25 et 2.24

$$r\left(D + \frac{r^2}{2R}\right)^3 \frac{\partial\delta\tilde{P}(r)}{\partial r} = 6\eta\omega j h_0 r^2 + 24j\left(\frac{\eta\omega}{E_1^*}\right)\int_0^r r'dr' \int_0^\infty \frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}(\xi)J_0(\xi r')\xi d\xi \tag{2.27}$$

La réponse du système en terme de surpression étant proportionnelle à sa sollicitation en déplacement h_0, on peut opérer le changement de variable $\delta\tilde{P} = h_0\delta\tilde{P}'$. En utilisant par ailleurs la relation [68] :

$$\int_0^r J_0(\xi r')r'dr' = \frac{J_1(\xi r)r}{\xi} \tag{2.28}$$

on aboutit à :

$$\frac{\partial\delta\tilde{P}'(r)}{\partial r} = \frac{6j\eta\omega r}{\left(D + \frac{r^2}{2R}\right)^3} + \frac{24j}{\left(D + \frac{r^2}{2R}\right)^3}\left(\frac{\eta\omega}{E_1^*}\right)\int_0^\infty \frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}'(\xi)J_1(\xi r)d\xi \tag{2.29}$$

Après avoir éliminé l'une des inconnues du problème élasto-hydrodynamique, à savoir le champ d'indentation, on cherche désormais à obtenir une relation permettant de lier le champ de surpression – et non sa dérivée par rapport à r comme dans cette équation 2.29 – et sa transformée de Hankel.

Pour simplifier l'écriture de cette relation finale, nous travaillons avec les grandeurs adimensionnées suivantes, faisant notamment intervenir le rayon de la sonde fluide $\sqrt{2RD}$:

$$\delta\tilde{P}'(r) = \frac{\eta\omega R}{D^2}\tilde{p}(r), \qquad x = \frac{r}{\sqrt{2RD}}, \qquad \zeta = \xi\sqrt{2RD}, \qquad \tau' = \frac{\tau}{\sqrt{2RD}} \tag{2.30}$$

ζ désigne alors la variable conjuguée de x dans l'espace de Hankel. Remarquons qu'on a ainsi $\delta\tilde{P}'(\xi) =$

1. Dans le cas où ces deux éléments sont infiniment rigides, soit pour $\tilde{u}(r) = 0$, cette fonction vérifie $X(\xi\tau) = 0$.

$(2\eta\omega R^2/D)\,\tilde{p}(\zeta)$.

Il est également possible d'introduire une distance caractéristique notée D_k, qui, à l'instar de la distance critique introduite au paragraphe 2.1.5, aura une importance majeure pour l'interprétation du comportement du système {surfaces + liquide} :

$$D_k = 8R\left(\frac{\eta\omega}{E_1^*}\right)^{2/3} \tag{2.31}$$

L'équation 2.29 devient donc l'équation adimensionnée :

$$\frac{\partial p(x)}{\partial x} = 12j\frac{x}{(1+x^2)^3} + 3j\frac{1}{(1+x^2)^3}\left(\frac{D_k}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta\tau')}{\zeta}\tilde{p}(\zeta)J_1(\zeta x)d\zeta \tag{2.32}$$

On applique enfin la transformation de Hankel d'ordre 1 – similaire à la transformation d'ordre 0 présentée en 2.25 mais en remplaçant J_0 par la fonction J_1 – à cette dernière équation pour obtenir :

$$\int_0^\infty \frac{\partial\tilde{p}(x)}{\partial x}J_1(\zeta x)xdx = 12j\int_0^\infty \frac{x^2J_1(\zeta x)}{(1+x^2)^3}dx + 3j\alpha\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')}{\zeta'}\tilde{p}(\zeta')d\zeta'\int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta' x)J_1(\zeta x)}{(1+x^2)^3}dx \tag{2.33}$$

en notant $\alpha = (D_k/D)^{3/2}$.

Le terme de gauche de cette équation 2.33 étant égal à $-\zeta\tilde{p}(\zeta)$ [69], on en déduit **l'équation intégrale linéaire dite de l'élasto-hydrodynamique** qui ne dépend que du champ de surpression adimensionné et de la réponse mécanique de l'empilement élastique exprimés dans l'espace réciproque de Hankel :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\alpha\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}d\zeta'\int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^3}dx} \tag{2.34}$$

où K_1 désigne la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre 1.

L'un des termes de cette équation, appelé noyau d'intégration $M_3^1(\zeta,\zeta')$, peut être simplifié à l'aide d'une intégration par parties pour obtenir l'expression analytique suivante :

$$\begin{aligned} M_3^1(\zeta,\zeta') = \int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^3}dx &= \frac{\zeta^2+\zeta'^2}{8}K_1(\zeta)I_1(\zeta') - \frac{\zeta\zeta'}{4}K_2(\zeta)I_2(\zeta') \quad \text{pour } \zeta > \zeta' \\ &= \frac{\zeta'^2+\zeta^2}{8}K_1(\zeta')I_1(\zeta) - \frac{\zeta'\zeta}{4}K_2(\zeta')I_2(\zeta) \quad \text{pour } \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{2.35}$$

avec I_1 et I_2 les fonctions de Bessel modifiées de première espèce respectivement d'ordre 1 et 2, et K_1 et K_2 les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce respectivement d'ordre 1 et 2.

L'équation de l'élasto-hydrodynamique 2.34 se présente donc comme l'équation à résoudre afin de déterminer le profil du champ de surpression dans le liquide. Elle fait intervenir un premier terme indépendant de la réponse élastique du système, couplé à une perturbation dépendant de la réponse X du plan et du rapport D_k/D traduisant le degré de confinement du liquide. **Nous verrons au chapitre 6 comment se modifie cette équation en présence de glissement interfacial et dans le cas d'un fluide confiné viscoélastique**. Notons par ailleurs dès à présent qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de solution analytique exacte de cette équation, qui doit donc être résolue numériquement. Parce qu'une partie conséquente de ce travail de thèse a consisté à **développer et optimiser des algorithmes** à même de réaliser cette résolution numérique[1], nous présentons en

1. Pour résoudre l'équation précédente mais également celles obtenues par extension de la théorie de l'élasto-

Annexe A.1 les calculs préliminaires à la base de ces algorithmes.

Plus précisément, seule une valeur de cette surpression $\tilde{p}(\zeta)$ présente un intérêt dans le cadre de la méthode de l'impédance hydrodynamique et suffit à décrire entièrement le comportement du système {surfaces + liquide}. En effet, en exprimant la résultante des forces de pression exercées sur le plan en fonction du champ de surpression complexe $\delta\tilde{P}(r)$, on trouve que l'impédance hydrodynamique peut s'écrire :

$$Z(\omega, D) = -\frac{1}{h_0}\int_0^\infty \delta\tilde{P}(r)2\pi r dr = -2\pi\delta\tilde{P}'(\xi = 0)$$
$$\text{soit} \quad \boxed{Z(\omega, D) = -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\tilde{p}(\zeta = 0)} \tag{2.36}$$

sachant que $J_0(0) = 1$. Z ne dépend donc que de la valeur de $\tilde{p}$ en $\zeta = 0$.

Il est intéressant de noter que, pour D suffisamment grand, en particulier devant la distance D_k apparue au cours du calcul, le second terme de l'équation 2.34 tend à s'annuler, et ce quelle que soit la réponse élastique du système – nous verrons dans la suite que l'expression de $X(y)$ permet de justifier cette déclaration. Dans cette limite des faibles confinements, et sachant que $K_1(\zeta) \sim 1/\zeta$ lorsque $\zeta \to 0$, on peut donc écrire :

$$\tilde{p}(\zeta = 0, D \gg D_k) \approx -\frac{3j}{2} \quad \Rightarrow \quad Z(\omega, D \gg D_k) \approx j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} \tag{2.37}$$

On retrouve donc l'expression classique de l'impédance hydrodynamique de Reynolds loin du contact sphère-plan, limite naturelle étant donné que pour de grands D la surpression du liquide est trop faible pour indenter le plan : le système est alors équivalent à un liquide confiné entre des parois indéformables. De plus, dans le cas d'un plan effectivement infiniment rigide, la distance $D_k \propto 1/E_1^*$ s'annule – et, comme nous le verrons ci-dessous, $X(y) = 1$. Le second terme de 2.34 s'annule donc à nouveau et l'impédance hydrodynamique devient donc égale à l'impédance de Reynolds quelle que soit la distance D.

En supposant $\tilde{p}(\zeta)$ connue numériquement, il est également possible de déduire le champ d'indentation complexe $\tilde{u}(r)$. En effet, en combinant les équations 2.24 et 2.25, on trouve l'expression suivante :

$$\tilde{u}(r) = \frac{2}{E_1^*}\int_0^\infty X(\xi\tau)\delta\tilde{P}(\xi\tau)J_0(\xi r)d\xi \tag{2.38}$$

En particulier, l'indentation au niveau de l'axe de symétrie sphère-plan ($r = 0$), qui correspond à l'indentation maximale du plan, est donnée par :

$$\tilde{u}(r = 0) = h_0\frac{\eta\omega}{E_1^*}\left(\frac{2R}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty \tilde{p}(\zeta)d\zeta$$
$$\text{soit} \quad \boxed{\tilde{u}(0) = \frac{h_0}{8}\left(\frac{D_k}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty \tilde{p}(\zeta)d\zeta} \tag{2.39}$$

sachant que $J_0(0) = 1$ et en utilisant le changement de variable 2.30. Cette expression assez simple, absente de l'article [53], prouve donc que la résolution de l'équation de l'élasto-hydrodynamique permet non seulement de décrire les propriétés mécaniques des surfaces et du liquide – quantifiées par l'impédance Z – mais également le champ de déformation dans la paroi complaisante.

hydrodynamique au cas d'un fluide viscoélastique et/ou glissant aux parois.

2.2.2 Réponse élastique du plan ou de la couche supportée

La réponse mécanique de l'empilement élastique dont est constitué le plan dans notre problème a été exprimée par J. Li et T. W. Chou [65] dans le cas d'une couche élastique d'épaisseur τ et de modules d'Young et de Poisson (E_1, ν_1), supportée par un substrat semi-infini de modules (E_2, ν_2) :

$$X(\xi\tau) = \frac{1 + 4b\xi\tau e^{-2\xi\tau} - abe^{-4\xi\tau}}{1 - (a + b + 4b\xi^2\tau^2)e^{-2\xi\tau} + abe^{-4\xi\tau}} \tag{2.40}$$

$$\text{avec} \quad a = \frac{\alpha\gamma_2 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_2}, \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1}, \quad \alpha = \frac{E_1(1+\nu_1)}{E_2(1+\nu_2)}, \quad \gamma_i = 3 - 4\nu_i \;\; (i = \{1, 2\})$$

On notera dans la suite $y = \xi\tau$ pour alléger les expressions.

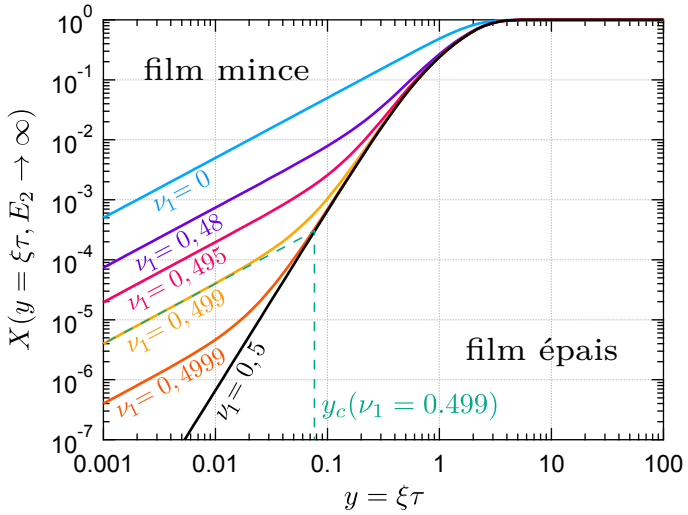


FIGURE 2.9 – Evolution de la réponse $X(y)$ d'une couche élastique supportée par un substrat infiniment rigide en fonction de $y = \xi\tau$, pour différents modules de Poisson ν_1. La limite des $y > 1$ correspond à celle du film épais, la limite des $y < 1$ à celle du film mince. La valeur $y_c(\nu_1 = 0, 499)$ correspond à la transition entre le comportement de film mince compressible et de film mince incompressible pour la couche de module $\nu_1 = 0, 499$. Cette transition, et l'expression de y_c, sont détaillés dans [53].

Cette expression peut prendre plusieurs formes limites en fonction du système considéré. Ainsi, dans le cas où le plan est constitué d'un **milieu élastique homogène semi-infini** aussi appelé "massif" – ce qui revient à considérer une couche élastique d'épaisseur $\tau \to \infty$ – on trouve que $X(y) = 1$.

Dans le cas d'une **couche élastique d'épaisseur quelconque supportée par un substrat infiniment rigide**, ce qui correspond à faire tendre E_2 vers l'infini, on trouve que $\alpha = 0$, et que $a = 1/b = -\gamma_1$, et la réponse de la couche s'écrit donc :

$$X(y, E_2 \to \infty) = \frac{\gamma_1\left(1 - e^{-4y}\right) - 4ye^{-2y}}{\gamma_1\left(1 + e^{-4y}\right) + (1 + \gamma_1^2 + 4y^2)e^{-2y}} \tag{2.41}$$

L'évolution de cette fonction avec la variable adimensionnée $y = \xi\tau$ est représentée sur la figure 2.9 ci-dessous pour différents modules de Poisson.

On distingue dans cette évolution deux régimes de comportement : aux grands y – en fait supérieurs à 2 ou 3 unités –, c'est-à-dire pour τ grand devant $1/\xi$, la réponse de la couche sature à

la valeur $X = 1$ typique d'un milieu semi-infini. En effet, la limite $\tau > 1/\xi$ est équivalente en première approximation à $\tau > r_s = \sqrt{2RD}$ [53] : lorsque le rayon de la sonde fluide – c'est-à-dire le rayon typique de la zone du plan qui est déformée par l'écoulement (cf. Fig. 2.10) – est petit devant l'épaisseur de la couche, il est alors normal que cette dernière apparaisse comme infiniment épaisse du point de vue de la déformation. On retiendra donc, pour les analyses qui suivront, qu'un film sera considéré épais si son épaisseur τ est grande devant le rayon $r_s = \sqrt{2RD}$ de la sonde fluide.

A l'inverse, aux petits y – en fait inférieurs à $1/2$ environ –, c'est-à-dire pour $\tau < 1/\xi$ et en première approximation pour des épaisseurs de couche élastique faible devant le rayon de la sonde fluide, le comportement de la réponse élastique de la couche alors considérée mince dépend de son module de Poisson. Ainsi, dans le cas d'une **couche mince compressible** pour laquelle $\nu_1 \neq 0,5$, l'expression 2.41 se simplifie sous la forme :

$$X(y \ll 1, E_2 \to \infty, \nu_1 \neq 0,5) \approx \frac{1-2\nu_1}{2(1-\nu_1)^2} y \tag{2.42}$$

Dans ce cas, la réponse est approximativement linéaire en y, d'où la pente observée sur la figure 2.9 pour l'ensemble des courbes $\nu_1 \neq 0,5$.

Dans le cas d'une **couche mince incompressible** pour laquelle $\nu_1 = 0,5$, l'équation 2.41 se simplifie différemment :

$$X(y \ll 1, E_2 \to \infty, \nu_1 = 0,5) \approx \frac{2}{3} y^3 \tag{2.43}$$

et la réponse de la couche élastique devient proportionnelle à y^3. Nous verrons dans la suite les conséquences sur l'impédance hydrodynamique de cette loi de puissance pour les couches minces incompressibles.

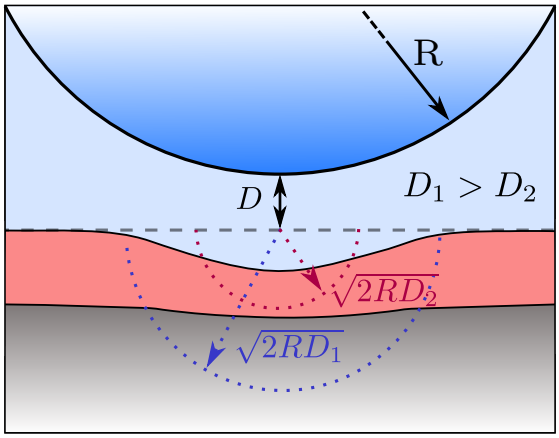


FIGURE 2.10 – Evolution du rayon de la sonde fluide $r_s = \sqrt{2RD}$, correspondant au rayon typique de la zone du plan déformée par l'écoulement, en fonction de la distance sphère-plan. Le rayon de la zone sondée est ici plus important pour un confinement $D = D_1 > D_2$. Pour $D = D_2$, le champ de déformation possède une extension plus petite que l'épaisseur de la couche élastique supportée qui pourra alors être considérée épaisse du point de vue de la déformation élastique.

En SFA, où la sphère possède un rayon de taille millimétrique, les distances sphère-plan sondées s'étendent typiquement d'une dizaine de micromètres au nanomètre. On peut donc encadrer l'extension du champ de déformation : $1\ \mu\text{m} \lesssim \sqrt{2RD} \lesssim 100\ \mu\text{m}$. Par conséquent, des couches élastiques supportées d'épaisseur supérieure à quelques $100\ \mu$m seront considérées épaisses, et des couches d'épaisseur $\tau \lesssim 1\ \mu$m pourront être traitées dans le cadre de l'approximation du film mince. En AFM à sonde colloïdale, le rayon de la sphère est précisément de taille colloïdale, soit typiquement une dizaine de micromètres, tandis que les distances sondées sont plus généralement comprises entre un micromètre et un nanomètre. Dans ce cas, le rayon de la sonde fluide mise en oeuvre vérifie :

100 nm $\lesssim \sqrt{2RD} \lesssim$ 5 μm. Les couches d'épaisseur supérieure à quelques micromètres seront donc sans hésitation considérées épaisses, mais l'approximation "film mince" ne pourra être appliquée que pour des couches d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres. Nous verrons dans le paragraphe qui suit que ce cas du film épais traité comme un massif constitue un cas limite agréable car il permet une résolution simple de l'équation de l'élasto-hydrodynamique.

2.2.3 Cas d'un plan homogène semi-infini (ou massif)

Intéressons-nous au cas d'un plan complaisant semi-infini qui, comme nous venons de le voir, correspond aussi en première approximation au cas des couches élastiques supportées d'épaisseur grande devant le rayon de la sonde fluide $\sqrt{2DR}$ – le substrat sous-jacent n'étant alors pas sondé. Dans ce cas, l'équation de l'élasto-hydrodynamique 2.34 se réécrit en prenant $X(y) = 1$, et l'impédance hydrodynamique, donnée par 2.36, suit alors une loi d'échelle faisant intervenir la distance caractéristique D_k (cf. Eq. 2.31) que nous noterons D_c pour "distance de coupure dans le cas du massif". Rappelons donc l'expression de cette distance caractéristique $D_c = D_k$:

$$D_c = 8R\left(\frac{\eta\omega}{E_1^*}\right)^{2/3} \tag{2.44}$$

avec E_1^* le module d'Young réduit du plan homogène semi-infini considéré. La loi d'échelle vérifiée par l'impédance s'écrit alors :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_c} g_c\left(\frac{D}{D_c}\right) \quad \text{avec} \quad g_c\left(\frac{D}{D_c}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_c}{D}\tilde{p}(0) \tag{2.45}$$

où $\tilde{p}(\zeta = 0)$ est une fonction du rapport D/D_c.

La fonction $g_c(x)$, complexe et adimensionnée, se présente donc comme une unique fonction maîtresse décrivant la dépendance de Z en la distance sphère-plan dans le cas de tout système constitué d'un plan complaisant semi-infini. Sa forme est en effet indépendante des caractéristiques de ce système – rigidité du plan, viscosité du fluide, etc – et elle peut être calculée numériquement une fois pour toute pour ce type de système en utilisant l'algorithme basé sur les calculs présentés en Annexes au paragraphe A.1.1. Une expression analytique a cependant été déterminée par S. Leroy *et al.* [53] pour décrire les comportements limites de cette fonction aux grands confinements ($x \to 0$) et aux petits confinements ($x \to \infty$) :

$$\lim_{x\to 0} g_c(x) = 1,163(\sqrt{3} + j) \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} g_c(x) = \frac{9\pi^2}{8^3 x^{5/2}} + j\frac{1}{x} \tag{2.46}$$

La figure 2.11 représente le tracé des parties réelle et imaginaire de cette fonction maîtresse en fonction de sa variable $x = D/D_c$. Ce tracé est obtenu par résolution numérique de 2.34. Le lecteur pourra trouver en Annexe A.2 un tableau listant quelques valeurs prises par cette fonction maîtresse pour des rapports D/D_c dits intermédiaires entre les deux comportements limites décrits par 2.46.

On constate que pour $D \gg D_c$, cette fonction maîtresse, et donc l'impédance hydrodynamique Z dont la dépendance en D est contenue dans g_c, possède une partie imaginaire qui varie en $1/D$ et qui domine largement sa partie réelle. Ceci est en accord avec la discussion réalisée à la fin du paragraphe 2.2.1 et avec l'expression approchée 2.37 : $Z''(\omega, D)$ suit donc bien la loi de Reynolds aux faibles confinements comme dans le cas d'un écoulement entre des parois indéformables. Cependant, la partie réelle de g_c et donc de Z [1] n'est pas pour autant strictement nulle : elle évolue en $D^{-5/2}$ aux grandes distances D.

1. Nous avions négligé complètement les effets de la déformation du plan, et donc la partie réelle de $\tilde{p}(0)$, pour établir l'expression approchée 2.37 de l'impédance

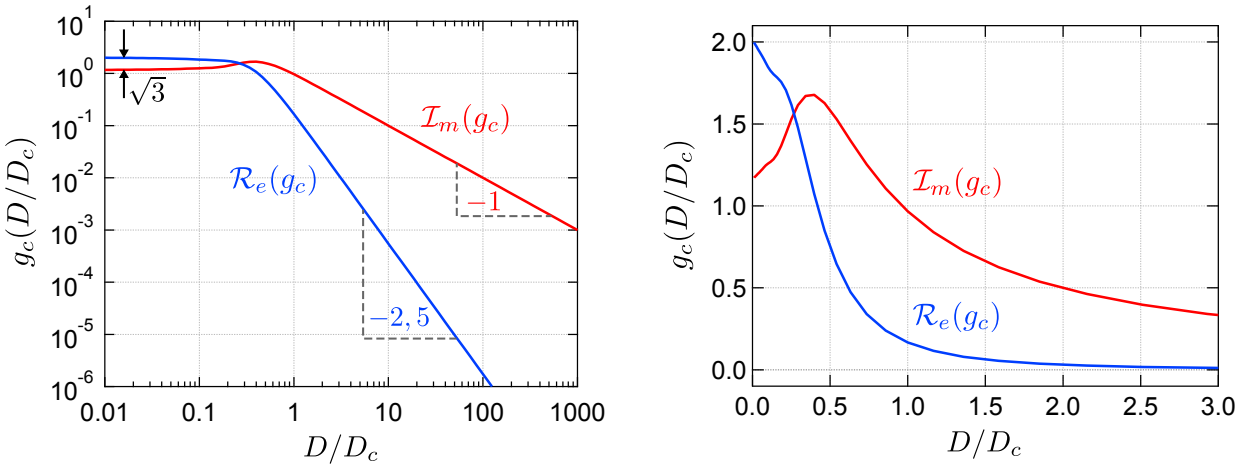


FIGURE 2.11 – Tracé de la partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de la fonction maîtresse $g_c(D/D_c)$ obtenue par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'un plan complaisant semi-infini (aussi appelé massif) et d'un fluide newtonien. La figure de gauche est un tracé en échelle log-log, et la figure de droite en échelle linéaire. Ces courbes, qui décrivent la dépendance en distance des composantes Z' et Z'' de l'impédance, ne dépendent pas des caractéristiques mécaniques du plan ni de la viscosité du fluide. Elles sont donc identiques pour tout système constitué d'un plan homogène complaisant et d'un fluide newtonien. Les pentes indiquées sont relatives au comportement en lois de puissance de $\mathcal{R}_e(g_c)$ et de $\mathcal{I}_m(g_c)$ à grande distance. On en déduit que, pour ce type de système, $Z'(D \gg D_c) \propto D^{-5/2}$ et $Z''(D \gg D_c) \propto D^{-1}$. Ces deux fonctions saturent par ailleurs à des valeurs constantes différant d'un facteur $\sqrt{3}$ pour $D < D_c$.

De plus, comme le prévoyait le modèle "piston + ressort" développé au paragraphe 2.1.5, les parties réelle et imaginaire de l'impédance saturent pour $D < D_c$ à des valeurs relativement semblables. La limite de $g_c(x \to 0)$ donnée en 2.46 nous indique que ces valeurs de saturation diffèrent d'un facteur $\sqrt{3}$, la partie élastique dépassant alors la partie visqueuse. Par ailleurs, nous retiendrons que d'après 2.45, les valeurs de saturation de Z' et de Z'' dépendent de $D_c^{-1} \propto (E_1^*)^{2/3}$ et seront donc d'autant plus élevées que le plan est rigide.

Intéressons-nous maintenant au champ d'indentation du plan. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'indentation maximale, correspondant au champ de déplacement complexe $\tilde{u}(r)$ pris en $r = 0$, pouvait être déduite des valeurs numériques $\tilde{p}(\zeta)$ par la relation intégrale 2.39. A l'instar de l'impédance hydrodynamique, il est donc possible de définir une fonction maîtresse adimensionnée $u_c(x)$ pour cette indentation, définie par la relation :

$$\tilde{u}(0) = \frac{h_0}{8}\left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2} u_c\left(\frac{D}{D_c}\right) \tag{2.47}$$

$$\text{avec } \lim_{x\to 0} u_c(x) = 8x^{3/2} \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} u_c(x) = -j\frac{3\pi}{4}$$

Les comportements limites de cette fonction maîtresse ont été calculés par R. Villey [11] en se basant d'une part sur la valeur $|\tilde{u}(0)| = h_0$ attendue au contact entre la sphère et le plan, et d'autre part sur l'expression approchée de $\tilde{p}(\zeta)$ pour $D \gg D_c$ déduite de l'équation 2.34 dans laquelle le second terme tend à s'annuler.

Le lecteur pourra trouver en Annexe A.2 un tableau répertoriant certaines valeurs, déduites de la résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique, prises par cette fonction maîtresse $u_c(x)$ pour les rapports D/D_c intermédiaires. La figure 2.12 représente quant à elle l'évolution, en fonction de $x = D/D_c$, du module et de la phase du rapport $\tilde{u}(0)/h_0 = \frac{1}{8}\left(\frac{1}{x}\right)^{3/2} u_c(x)$ dont le

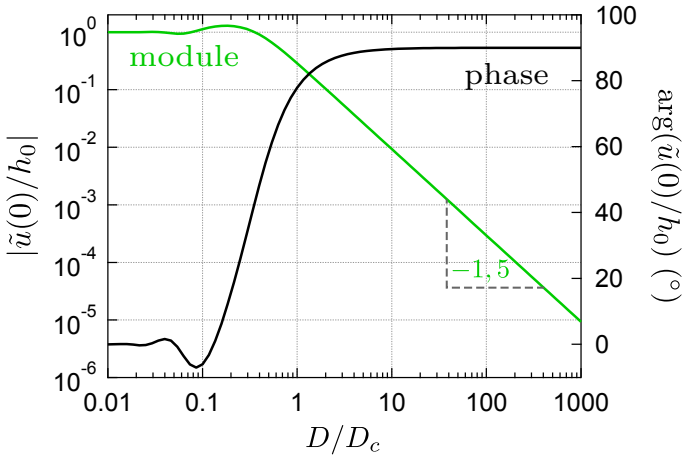


FIGURE 2.12 – Tracé du module (en vert) et de la phase (en noir) de l'indentation maximale du plan $\tilde{u}(r=0)$ normalisée par l'amplitude d'oscillation h_0 de la distance sphère-plan, en fonction du rapport D/D_c. Pour de faibles confinements, le module de cette indentation décroît en $D^{-1,5}$, et cette dernière est en quadrature de phase avec l'oscillation de distance. Pour $D < D_c$, l'indentation maximale sature à h_0 et la déformation se fait en phase avec le déplacement des surfaces. Ceci confirme l'absence d'écoulement de drainage au niveau de la zone déformée.

comportement est plus simple à interpréter que celui de $u_c(x)$. On retrouve ainsi sur ce tracé que, pour $D > D_c$, l'indentation diminue rapidement – en $D^{-3/2}$ – lorsque la distance sphère-plan augmente, ce qui correspond bien aux conséquences d'une diminution de la surpression et donc de la sollicitation mécanique du plan par l'écoulement à mesure que les surfaces confinantes s'éloignent. Pour $D < D_c$, on retrouve la saturation à h_0 de l'indentation maximale du plan dont nous avons donné l'origine physique au paragraphe 2.1.5 et grâce à laquelle la force de pression exercée par l'écoulement sur le plan ne diverge pas quand D tend vers 0.

Etant donné l'ensemble des comportements décrits ci-dessus, on comprend que la distance de coupure D_c est à rapprocher de la distance critique (cf. Eq. 2.19) que nous avions défini lors de l'étude de ce modèle simplifié – les expressions de ces deux distances sont d'ailleurs très semblables car elles ne diffèrent que par un facteur numérique. Elle marque donc la limite entre un régime visqueux ($D \gg D_c$) dans lequel le champ de pression est trop faible pour déformer significativement les surfaces, et dans lequel la réponse du système est dominée par l'amortissement visqueux, et un régime élastique ($D < D_c$).

Par ailleurs, la détermination expérimentale de D_c, lors des expériences de rhéologie menées en géométrie sphère-plan, revêt une importance capitale pour la détermination des propriétés mécaniques du plan complaisant, si celles-ci sont inconnues. En effet, une fois la fonction maîtresse $g_c(x)$ déterminée numériquement, il est possible de déduire l'allure théorique de l'impédance $Z(\omega, D)$ en utilisant la relation 2.45. Il est alors possible d'essayer de reproduire les allures de Z obtenues expérimentalement en jouant uniquement sur les valeurs de $\eta\omega R^2$ et de D_c présentes dans cette expression. Cela revient en quelque sorte à translater verticalement et horizontalement les tracés log-log de la figure 2.11 jusqu'à les superposer aux points expérimentaux obtenus pour $Z'(\omega, D)$ et $Z''(\omega, D)$. La valeur de D_c associée au système ainsi déterminée, il est facile de déduire de l'équation 2.44 la valeur du module d'Young réduit du plan, si la viscosité η du fluide est connue ou a été déterminée également par cet ajustement.

Cette méthode permettant de mesurer la rigidité de parois confinant un fluide newtonien mais également de quantifier leur déformation sous l'effet de l'écoulement de drainage a été employée par R. Villey pour interpréter les résultats obtenus en terme d'impédance hydrodynamique avec un système constitué de surfaces de verre borosilicate en contact, entre autres fluides, avec une huile silicone [12][11]. Il a ainsi été démontré que l'effet d'élasticité des surfaces confinantes, même si ces dernières sont très rigides, doit être pris en compte sous peine d'interpréter les déformations de ces

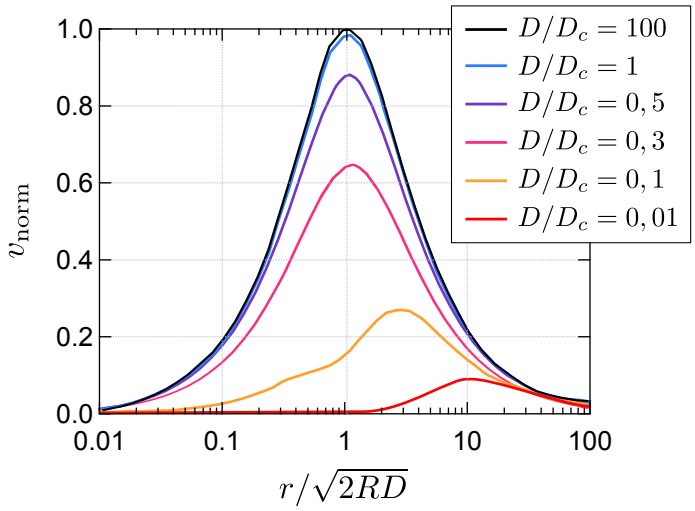


FIGURE 2.13 – Profil radial de la vitesse du fluide newtonien confiné entre une sphère indéformable et un plan complaisant semi-infini (distance de coupure D_c) obtenu pour différentes valeurs de D/D_c. Plus précisément, nous représentons ici la quantité $v_{\mathrm{norm}} = |\tilde{v}(r)|/v_{\mathrm{max}}$ avec $\tilde{v}(r)$ l'amplitude complexe du champ de vitesse radiale $v(r,t)$, déterminée par résolution de l'équation 2.34, et v_{max} la vitesse maximale obtenue dans le cas d'un écoulement entre des surfaces rigides ($v_{\mathrm{max}} = (3h_0\omega/8)\sqrt{2R/D}$). Cette quantité est tracée en fonction du rayon r adimensionné par le rayon de la sonde fluide $r_s = \sqrt{2RD}$.

surfaces comme une modification des propriétés du liquide à fort confinement, par exemple de sa viscosité. Cette déformation, qui sature à la centaine de picomètre aux plus petits D sondés lors de ces expériences pratiquées en dSFA, domine en effet la réponse mécanique du système et masque ainsi toute modification des propriétés intrinsèques du fluide, si ces dernières existent.

Pour justifier cette dernière conclusion, complétons cette étude du cas du massif par le tracé du profil radial de la vitesse moyenne dans le fluide pour différentes distances sphère-plan adimensionnées D/D_c. Ce profil n'est pas présenté ni discuté dans l'article [53]. La figure 2.13 représente ainsi l'évolution du module de l'amplitude complexe $\tilde{v}(r)$ du champ de vitesse normalisé par la vitesse maximale obtenue dans le cas d'un écoulement de drainage entre des surfaces indéformables (cf. 2.6). L'amplitude $\tilde{v}(r)$ est obtenue en résolvant tout d'abord l'équation de l'élasto-hydrodynamique afin de déterminer $\tilde{p}(\zeta)$, quantité à laquelle on applique ensuite la transformée de Hankel inverse afin de déterminer le champ de surpression dans l'espace réel $\delta\tilde{P}(r)$, et enfin en utilisant la relation de Poiseuille 2.20 pour déduire de cette surpression le champ de vitesse. Pour $D > D_c$, ce profil radial de vitesse s'avère très similaire à celui obtenu en l'absence de déformation des surfaces confinantes. Cependant, à mesure que le confinement augmente, et en particulier pour $D < D_c$, on constate que la vitesse radiale du fluide tend vers une valeur nulle pour $r \to 0$. Ce comportement rejoint la prédiction qualitative établie au paragraphe 2.1.5 à l'aide du modèle "amortisseur + ressort", à savoir que pour des confinements $D < D_c$ le fluide ne s'écoule quasiment plus au niveau de l'axe de symétrie du système et dans une zone d'extension égale au rayon de la sonde fluide $r_s = \sqrt{2RD}$.

L'absence d'écoulement dans cette zone explique donc pourquoi la réponse mécanique du système {surfaces+liquide}, traduite par l'impédance hydrodynamique, reflète principalement la déformation des surfaces aux très forts confinements, et non la rhéologie du fluide confiné, ce qui empêche de conclure sur une éventuelle modification de cette dernière.

2.2.4 Cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat infiniment rigide

Le cas d'un système constitué d'une couche élastique supportée par un substrat infiniment rigide et d'épaisseur faible devant l'extension de la zone sondée par le liquide indenteur, soit $\tau \ll \sqrt{2RD}$,

présente assez peu d'intérêt dans le cadre des travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit, principalement centrés sur l'étude de fluides complexes confinés entre des surfaces homogènes complaisantes, éventuellement recouvertes d'une fine couche de macromolécules adsorbées. Nous donnons donc uniquement, dans ce paragraphe, les éléments utiles pour comprendre le cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat déformable, traité au paragraphe 2.2.5.

Cependant, parce qu'une partie du développement théorique réalisé pendant cette thèse a consisté à étudier l'influence de la viscoélasticité du fluide confiné sur ce cas limite (cf. chapitre 6), nous donnons en Annexe A.2, pour comparaison, l'expression et l'allure des fonctions maîtresses permettant de décrire l'impédance hydrodynamique correspondante, pour une couche compressible et incompressible.

2.2.4.1 Cas d'une couche mince incompressible

Nous abordons ici les principaux éléments du cas le plus simple d'une couche élastique mince et incompressible ($\nu_1 = 0,5$). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2, la réponse élastique de ce type de couche déposée sur un substrat infiniment rigide peut être approchée par $X(y) \approx 2y^3/3$. L'équation de l'élasto-hydrodynamique peut alors se réécrire comme suit :

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\left(\frac{D_{1/2}}{D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\zeta'^2 \tilde{p}(\zeta')}{\zeta} M_3^1(\zeta,\zeta')d\zeta' \tag{2.48}$$

Nous rappelons que le noyau d'intégration $M_3^1(\zeta,\zeta')$ figurant dans cette équation possède une expression analytique donnée en 2.35.

Cette équation fait donc apparaître une nouvelle longueur caractéristique, notée $D_{1/2}$, définie par :

$$D_{1/2} = \tau\left(\frac{16\eta\omega}{3E_1^*}\right)^{1/3} \tag{2.49}$$

Comme dans le cas du massif, on peut alors exprimer l'impédance hydrodynamique grâce à une fonction maîtresse $g_{1/2}$ complexe, adimensionnée et universelle, c'est-à-dire identique pour tout système constitué d'une couche mince élastique incompressible supportée par un substrat indéformable et en contact avec un fluide newtonien, en l'absence de glissement interfacial. Nous renvoyons le lecteur à l'Annexe A.2 pour le tracé et l'étude détaillée de cette fonction maîtresse.

Nous retiendrons ici la principale différence avec le cas du massif traité au paragraphe précédent : pour $D \gg D_{1/2}$, **la partie réelle de l'impédance évolue cette fois en** D^{-4}. La couche élastique incompressible se comporte donc comme un système bien plus raide – et se rigidifiant bien plus rapidement à mesure que D diminue – que le massif constitué du même matériau, c'est-à-dire de même module d'Young réduit. De plus, la signature de la déformation des surfaces est une fois de plus visible sur le comportement de Z' aux grands D, Z'' évoluant alors suivant la loi de Reynolds.

2.2.4.2 Cas d'une couche mince compressible

Le cas d'une couche mince compressible diffère significativement du cas évoqué ci-dessus dès lors que le coefficient de Poisson de la couche devient inférieur ou égal à $0,4$. La réponse mécanique de cette couche déposée sur un substrat infiniment rigide peut être approchée par $X(y) \approx y(1-2\nu_1)/(2(1-\nu_1)^2)$ (cf. Eq. 2.42), ce qui permet de réécrire l'équation de l'élasto-hydrodynamique sous la forme :

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\left(\frac{D_n}{D}\right)^2 \int_0^\infty \zeta' \tilde{p}(\zeta') M_3^1(\zeta,\zeta')d\zeta' \tag{2.50}$$

avec D_n la distance de coupure caractéristique d'une couche mince compressible sur substrat rigide :

$$D_n = \sqrt{\frac{8\eta\omega R\tau}{E_1'}} \quad \text{avec} \quad E_1' = \frac{E_1(1-\nu_1)}{(1-2\nu_1)(1+\nu_1)} \tag{2.51}$$

Cette longueur dépend de la racine carrée de l'épaisseur du film et du module de compression uniaxiale de la couche, qui diverge pour un film incompressible.

On peut alors une fois de plus exprimer l'impédance hydrodynamique du système constitué d'une couche compressible en contact avec un liquide newtonien sans glissement aux parois en fonction d'une unique fonction maîtresse $g_n(x)$, dont la définition, les valeurs numériques et le tracé sont présentés en Annexe A.2. Nous retiendrons uniquement, pour la suite de ce chapitre, que la loi de puissance vérifiée par Z' pour $D \gg D_n$ **est désormais en** D^{-3}, ce qui témoigne d'un système également rigidifié par rapport au cas du massif. Par ailleurs, contrairement à ce dernier, les fonctions Z' et Z'' saturent désormais à des valeurs constantes identiques pour $D < D_n$.

Notons que, les couches de polymère adsorbées susceptibles d'être présentes dans les systèmes étudiés expérimentalement durant cette thèse étant *a priori* incompressibles [1], ce cas d'une couche mince compressible ne présente qu'un intérêt limité pour nos travaux – il ne servira en pratique qu'à la description des couches minces métalliques déposées sur nos surfaces confinantes, dont le cas sera brièvement traité au paragraphe 2.2.5.

Notons également que, étant donnée l'expression limite 2.42 pour la réponse X de la couche mince et la relation 2.24 liant $\tilde{u}(\xi)$, $\delta\tilde{P}(\xi)$ et $X(\xi\tau)$ dans l'espace réciproque, le champ d'indentation dans l'espace direct $\tilde{u}(r)$ pour ce type de système est directement proportionnel au champ de surpression $\delta\tilde{P}(r)$. Plus précisément, on peut écrire :

$$\tilde{u}(r) = \frac{\tau}{E_1'}\delta\tilde{P}(r) \tag{2.52}$$

La réponse à la sollicitation par le champ de pression de fluide est donc essentiellement uniaxiale (suivant z), ce qui se comprend facilement étant donné que l'extension radiale de la couche est empêchée par la condition de non-glissement de cette dernière sur le substrat. Il est aussi possible, grâce à cette relation, de résoudre l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans l'espace direct.

Pour une mise en pratique de cette résolution, nous renvoyons le lecteur aux travaux réalisés par A. Steinberger sur les tapis de bulles indépendantes déposés sur un substrat super-hydrophobe très rigide [14][70]. Il y est en effet montré que ce type de système, dans lequel chaque bulle se déforme indépendamment des autres sous l'effet du champ de surpression local, se comporte comme un film élastique infiniment mince et parfaitement compressible ($\nu_1 = 0$). La réponse linéaire à la sollicitation par le fluide fait alors intervenir la raideur locale du tapis de bulles, quantifiée par le rapport E_1'/τ, dont une valeur expérimentale est déduite des mesures d'impédance hydrodynamique et comparée à une valeur théorique dépendant de la forme des bulles et de la compressibilité du gaz qu'elles contiennent.

2.2.5 Cas d'une couche élastique supportée par un substrat complaisant

Abordons désormais le cas plus général d'une couche élastique déposée sur un substrat déformable [2], ce qui correspond en fait au cas de systèmes réels car aucun substrat n'est dans l'absolu infiniment rigide. Ainsi, si l'épaisseur de la couche élastique est telle que le substrat se trouve sollicité par l'écoulement au cours de l'approche sphère-plan, il est nécessaire de prendre en compte sa déformation élastique pour décrire la réponse réelle du système. La réponse élastique X de l'empilement intervient alors sous son expression exacte donnée par 2.40.

1. La matière molle n'est molle qu'en cisaillement, et ces couches minces de macromolécules ne sont donc *a priori* pas compressibles.

2. La sphère est quant à elle toujours considérée infiniment rigide, pour le moment

Nous avons vu au paragraphe 2.2.2 que lorsque l'épaisseur de la couche élastique est grande devant le rayon de la sonde fluide, soit $\tau \gg \sqrt{2RD}$, cette dernière se comporte comme un milieu semi-infini du point de vue de la déformation. Nous avions établi ce résultat à partir de l'expression approchée de $X(\xi\tau)$ en considérant le substrat infiniment rigide, et il n'est absolument pas modifié par la prise en compte de la déformabilité du substrat. En effet, si l'épaisseur de la couche est plus grande que la valeur maximale que peut prendre le rayon de la zone déformée au cours de l'approche sphère-plan, il est normal que le substrat ne soit pas sondé et que, déformable ou pas, il n'intervienne donc pas dans la réponse élastique de l'empilement [1]. Une couche élastique épaisse ($\tau \gg \sqrt{2RD}$ pour tout D sondé) supportée par un substrat complaisant peut donc toujours être décrite par 2.45.

Au contraire, si au cours de l'approche sphère-plan le rayon de la sonde fluide vient à excéder l'épaisseur de la couche élastique, c'est-à-dire s'il existe D explorée lors de la mise en oeuvre de la sonde fluide telle que $\tau < \sqrt{2RD}$, le substrat sera alors sollicité et sa réponse élastique devra être prise en compte pour déterminer l'impédance hydrodynamique du système. Le comportement de cette impédance dépendra alors de quel élément de l'empilement élastique [2] domine la réponse élastique à une distance D du contact sphère-plan donnée, ou de si leurs contributions sont équivalentes.

Comparons donc les valeurs prises, à D fixée telle que $\tau < \sqrt{2RD}$, par les parties élastiques de l'impédance hydrodynamique décrivant le substrat semi-infini et la couche mince que nous supposons incompressible [3], notées respectivement $Z'_c(D)$ et $Z'_{1/2}(D)$. Comme nous l'avons vu aux paragraphes 2.2.3 et 2.2.4.1, la fonction $Z'_{1/2}$ suit une loi en D^{-4} pour $D \gg D_{1/2}$ et décroît donc bien plus rapidement à grande distance que Z'_c, qui évolue quant à elle en $D^{-2,5}$ pour $D \gg D_c$. L'impédance hydrodynamique du système trahira alors davantage la déformation du substrat que celle du film si :

$$Z'_c(D \gg D_c) > Z'_{1/2}(D \gg D_{1/2}) \quad \Leftrightarrow \quad D > D_{\lim} = \frac{8^2}{30^{2/3}\pi^4} \frac{{D_{1/2}}^2}{D_c} \approx 0,55 \, \frac{\tau^2}{R} \left(\frac{E_2^*}{E_1^*} \right)^{2/3} \tag{2.53}$$

d'après les expressions asymptotiques à faible confinement des fonctions maîtresses associées (cf. 2.46 et A.29), et avec E_2^* et E_1^* les modules d'Young réduits du substrat et de la couche mince.

Ainsi, la couche élastique n'aura au contraire une influence significative sur la réponse du système que lorsque $D < D_{\lim}$. Dès $D \lesssim 0,1\, D_{\lim}$, la réponse du substrat pourra être considérée négligeable [4] et l'expression de l'impédance hydrodynamique du système sera la même, en première approximation, que celle d'une couche incompressible sur substrat indéformable. A l'inverse, pour $D \gtrsim 8\, D_{\lim}$, la réponse de la couche deviendra négligeable devant celle du substrat [5] et le système sera correctement décrit par l'impédance hydrodynamique associée au substrat élastique semi-infini.

On constate que plus le rapport entre le module d'Young réduit du substrat et celui de la couche sera élevé, plus $D_{\lim}$ sera grand et plus l'influence de la couche sera ressentie rapidement au cours de l'approche sphère-plan. Notons enfin qu'une façon rapide de déterminer quel élément élastique domine la réponse du système est de comparer les distances caractéristiques qui leur sont associées, sachant qu'en première approximation $D_{\lim} \sim (D_{1/2})^2/D_c$.

Dans le cadre d'une expérience SFA, les distances sondées varient en moyenne entre 10 μm et 1 nm. La sphère utilisée a un rayon de l'ordre de $R \approx 3$ mm. Ainsi, pour une couche élastique incompressible de 5 μm d'épaisseur constituée d'un hydrogel de module $E_1^* = 10$ kPa et supportée par un substrat de verre de module $E_0^* = 60$ GPa, on aura $D_{\lim} \approx 150$ μm : la réponse du substrat pourra donc être négligée devant celle de la couche supportée sur la gamme des distances sphère-plan sondées. A l'inverse, pour une couche de platine compressible de 30 nm d'épaisseur, de module

1. On peut vérifier mathématiquement que $X(\xi\tau, E_2 \neq \infty)$ tend bien vers 1 lorsque $\xi\tau \gg 1$.
2. La couche mince en contact avec le fluide indenteur, ou le substrat semi-infini qui de part sa grande épaisseur est susceptible de subir des déformations plus importantes.
3. Les résultats obtenus seront tout à fait transposables au cas d'une couche mince compressible et utilisant l'expression de l'impédance et de la distance de coupure correspondante.
4. On a alors $Z'_c(D) < Z'_{1/2}(D)/5$.
5. On a alors $Z'_c(D) > 5Z'_{1/2}(D)$.

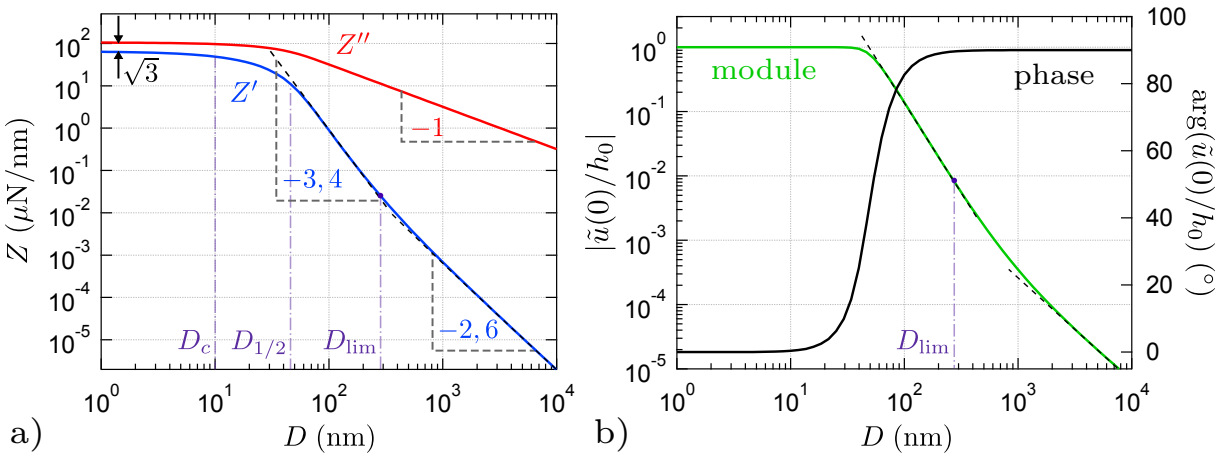


FIGURE 2.14 – **a)** Parties réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance hydrodynamique obtenue par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'un fluide newtonien de viscosité $\eta = 100$ mPa.s, d'une sphère indéformable de rayon $R = 3$ mm, et d'une couche mince élastique incompressible de module $E_1^* = 1$ MPa, d'épaisseur $\tau = 1$ μm, supportée par un plan de verre de module $E_2^* = 60$ GPa. Le système est sollicité en déplacement à 30 Hz. La distance caractéristique associée à la déformation de la couche est donc $D_{1/2} \approx 45$ nm, et celle associée à la déformation du substrat est $D_c \approx 10$ nm. Aux grandes distances, Z' évolue en $D^{-2,6}$, ce qui indique que la déformation du substrat domine alors la réponse élastique de l'empilement. Aux plus petites distances (supérieures à $D_{1/2}$ pour rester hors du régime élastique de saturation de Z), le comportement se rapproche de celui d'un film mince incompressible sur un substrat indéformable, Z' évoluant en $D^{-3,4}$. La transition entre ces deux régimes a lieu autour de $D_{\rm lim} \approx 280$ nm. Elle est également visible sur la courbe **b)** représentant l'indentation maximale de la couche normalisée par l'amplitude d'oscillation h_0 (module en vert et phase en noir).

d'Young $E_1 = 100$ GPa ($D_n \approx 0,4$ nm), déposée sur un substrat de verre, on trouve $D_{\rm lim} \approx 0,4$ pm : **la réponse élastique de la couche métallique sera alors complètement négligeable lors de l'expérience SFA, quelle que soit la fréquence de travail ou le fluide confiné utilisé**. Nous retiendrons ce résultat qui s'avérera utile dans la suite de ce manuscrit.

Il peut cependant arriver que l'on soit dans un cas dit intermédiaire où la distance limite D_{lim} entre ces deux types de réponse appartient au domaine des distances sondées. C'est le cas par exemple pour une couche d'élastomère d'épaisseur 1 μm, de module d'Young réduit $E_1^* = 1$ MPa, déposée sur un plan de verre de module $E_2^* = 60$ GPa, pour laquelle $D_{\rm lim} \approx 280$ nm. La figure 2.14 a) représente le comportement – obtenu par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique 2.34 puis en utilisant l'équation 2.36 – des parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique correspondant à une telle situation [1]. On simule ici les mesures d'impédances qui seraient réalisées en SFA avec une sphère de rayon $R = 3$ mm, une oscillation de la distance sphère-plan de fréquence 30 Hz, et en utilisant un fluide de viscosité 100 mPa.s. Aux grands D, on constate que la partie réelle de l'impédance suit une loi de puissance en D d'exposant environ $-2,6$ proche de l'exposant $-2,5$ caractéristique d'un milieu semi-infini : la réponse élastique du système résulte donc principalement de celle du substrat, mais il est intéressant de noter que, même si elle est très faible, l'influence de la couche mince, qui est également indentée, reste décelable sur le tracé de Z'. De même, à mesure que la distance D diminue, la réponse de la couche élastique domine peu à peu celle du substrat – qui est quant à lui de moins en moins sollicité par l'écoulement – et la réponse totale du système se rapproche de celle d'une couche mince incompressible supportée par un substrat indéformable. La loi de puissance suivie pour $D_{1/2} < D < D_{\rm lim}$ est cependant en $D^{-3,4}$ environ, et non en D^{-4}, ce qui prouve que le substrat s'exprime tout de même un peu dans cette réponse. La transition entre ces

1. Contrairement aux cas des paragraphes précédents, on ne peut définir de fonction maîtresse adimensionnée pour ce cas, notamment parce qu'il existe plusieurs distances caractéristiques pour décrire ce système.

deux régimes a lieu autour de $D = D_{\text{lim}}$ et se retrouve sur la courbe d'indentation présentée sur la figure 2.14 b).

2.2.6 Prise en compte de la déformabilité de la sphère

Jusqu'à présent, afin de simplifier la description du système, nous avons considéré la sphère infiniment rigide et seul le plan était alors susceptible de subir des déformations. Ceci ne correspond évidemment pas aux systèmes réels, en particulier ceux qui seront étudiés dans cette thèse lors d'expériences réalisées en SFA. Cependant, il est possible de prendre en compte cette déformabilité et de conserver l'ensemble des résultats précédemment établis – pour les impédances, fonctions maîtresses et distances caractéristiques – en attribuant simplement l'ensemble des déformations subies par la sphère au plan. D'après la relation linéaire 2.24 liant indentation et champ de surpression dans l'espace réciproque, cela revient à remplacer dans chacune des formules précédentes le module réduit du plan E^*_{plan} par le module réduit équivalent E^*_{eq} défini par :

$$\frac{1}{E^*_{\text{eq}}} = \frac{1}{E^*_{\text{plan}}} + \frac{1}{E^*_{\text{sphère}}} \tag{2.54}$$

Ainsi, dans le cas d'une sphère et d'un plan massifs constitués du même matériau, le module E^*_1 figurant dans l'expression 2.44 donnant D_c sera remplacé par le module équivalent donné par la formule ci-dessus, dans laquelle $E^*_{\text{plan}} = E^*_{\text{sphère}} = E^*_1$, soit $E_{\text{eq}} = E^*_1/2$. Pour une couche mince supportée par un substrat complaisant, la déformation de la sphère peut également être attribuée uniquement au substrat, à condition cependant que la couche élastique soit suffisamment molle – c'est-à-dire $E^*_1 \ll E^*_{\text{plan}}, E^*_{\text{sphère}}$. Le module réduit E^*_2 du substrat est alors remplacé, par exemple dans l'expression de D_c, de X et dans l'équation 2.53, par le module équivalent de la formule 2.54 dans laquelle $E^*_{\text{plan}} = E^*_2$.

2.2.7 Bilan sur la théorie de l'élasto-hydrodynamique classique

La résolution de l'équation de l'élasto-hydrodynamique 2.34 permet donc de déterminer le champ de surpression dans le liquide confiné entre une sphère et un plan, et d'en déduire, entre autres, l'évolution en fonction de D des parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique du système. Les courbes Z' et Z'' simulées ainsi obtenues permettent alors, par comparaison avec les mesures d'impédances de déterminer les propriétés de rigidité des surfaces confinantes déformées ainsi que la viscosité du fluide confiné. Il est cependant nécessaire, au préalable, de prendre en compte la nature du système étudié : les expériences réalisées en SFA dans le cadre de cette thèse ont ainsi porté sur des systèmes s'inscrivant dans le cas du "massif" décrit au paragraphe 2.2.3 ou dans le cas d'une "couche mince incompressible sur un substrat complaisant" décrit au paragraphe 2.2.5.

Cependant, si cette méthode de mesure des propriétés mécaniques et rhéologiques du système {surfaces + liquide} s'est révélée très efficace pour l'étude de systèmes simples, comme l'ont montré les travaux de S. Leroy [10] et R. Villey [11] sur la déformation des films minces d'élastomère ou de surfaces de Pyrex indentées par l'action d'un fluide newtonien, elle utilise un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui devront être remises en question pour qu'elle puisse être adaptée à l'étude de systèmes plus complexes. Ainsi, une partie de mon travail de thèse a consisté à étudier l'influence sur la forme et la résolution de l'équation 2.34 de la viscoélasticité du fluide confiné et de la condition limite hydrodynamique qu'il vérifie sur les parois solides. Ce travail sera présenté au chapitre 6.

2.3 Introduction à l'impédance électro-mécanique

Dans les sections précédentes, nous avons vu que la mécanique d'un système constitué d'un fluide confiné entre des surfaces solides en géométrie sphère-plan peut être décrite de façon simple et effi-

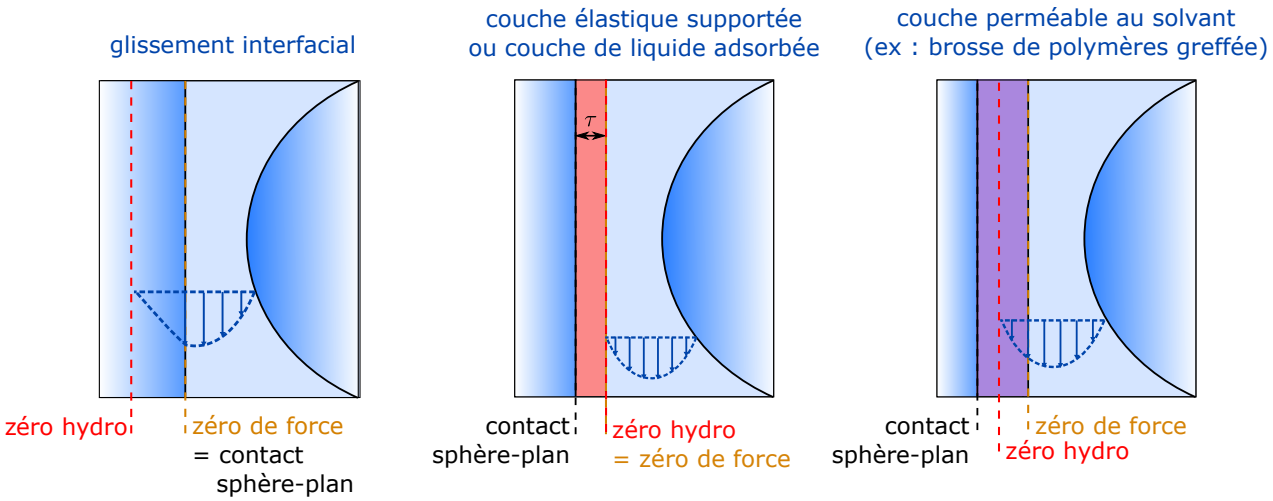


FIGURE 2.15 – Définition des différents zéros en configuration sphère-plan. Le zéro hydrodynamique (abrégé en "zéro hydro") correspond à la position en-deçà de laquelle le fluide confiné ne s'écoule plus. Il est déterminé à partir de l'extrapolation linéaire à grandes distances de Z''^{-1} et correspond en général à l'origine de la distance $D(t)$ intervenant dans l'expression de l'impédance hydrodynamique. Le zéro de force correspond à la position pour laquelle la force statique exercée sur la sphère présente une forte augmentation. Il indique un contact mécanique entre la sphère et une surface solide, qui n'est pas nécessairement le plan. Le contact sphère-plan correspond à la véritable position à laquelle la sphère et le plan entrent en contact. Il correspond à l'origine de la distance $D_{\text{él}}(t)$ déterminée à l'aide de la mesure d'impédance électro-mécanique.

cace par son impédance hydrodynamique complexe $Z(\omega, D)$. La théorie de l'élasto-hydrodynamique permet notamment de simuler l'évolution, en fonction de la distance sphère-plan, de l'impédance attendue pour un fluide de viscosité donnée confiné entre des surfaces complaisantes de module d'Young donné. L'un des résultats majeurs concernant cette impédance, quelle que soit la nature des surfaces confinantes, est que le tracé de l'inverse de sa partie imaginaire $Z''(\omega, D)$ en fonction du déplacement relatif sphère-plan permet lors des expériences de déterminer l'emplacement du "zéro hydrodynamique" du système, c'est-à-dire l'altitude z par rapport au plan en-deçà de laquelle la vitesse du fluide est nulle. Si ce zéro est dans les systèmes les plus simples confondu avec la position du contact entre les surfaces solides, il existe des situations – glissement interfacial, couche de polymère adsorbée sur les parois confinantes, paroi perméable au fluide – pour lesquelles ce n'est pas le cas, comme le montre la figure 2.15.

Il est alors intéressant de pouvoir déterminer par ailleurs la position précise du contact mécanique entre les surfaces – sans pour autant devoir atteindre ce contact, ce qui risquerait dans certains cas d'endommager le système étudié – notamment pour pouvoir comparer cette position avec celle du zéro hydrodynamique. Dans le cas où l'on soupçonne l'existence d'une couche adsorbée aux parois – par exemple de macromolécules de HPAM adsorbées, dans le cas des systèmes qui nous intéressent –, on comprend en effet que cette comparaison peut permettre d'infirmer ou de confirmer cette existence, et d'accéder le cas échéant à l'épaisseur de cette couche.

Cette détermination du point de contact entre les surfaces peut alors se faire grâce à la mesure de l'impédance électro-mécanique du système, que nous définissons comme la **réponse en courant électrique générée dans le système** {surfaces confinantes+liquide confiné} **lorsque les surfaces sont polarisées par un champ électrique constant**. L'intérêt de cette mesure d'impédance pour la détermination de la position du contact sphère-plan est à l'origine d'une partie du travail expérimental réalisé dans cette thèse, à savoir le développement, par mes soins, d'un capteur de distance absolue intégré à l'appareil à force de surface que nous avons conçu, et qui sera présenté au paragraphe 4.2.

Pour donner l'expression de l'impédance électro-mécanique du système {surfaces + liquide}, nous

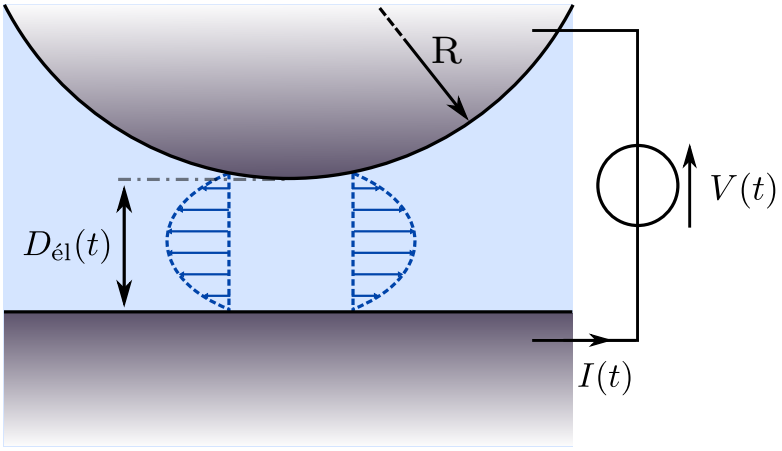


FIGURE 2.16 – Principe de la mesure de l'impédance électro-mécanique en géométrie sphère-plan, conduisant à la détermination de la distance moyenne $D_{\text{él}}$ entre les surfaces. Ces dernières, conductrices, sont polarisées sous une tension $V(t)$. L'oscillation de la distance $D_{\text{él}}(t)$, à une amplitude $h_0 \ll D_{\text{él}}$, R et à une pulsation ω, produit un courant d'intensité $I(t)$ également variable.

considérons dans cette section que la sphère et le plan sont constitués d'un matériau infiniment conducteur. Comme indiqué sur la figure 2.16, nous appelons $D_{\text{él}}(t)$ la distance absolue entre ces deux surfaces, que nous distinguons par la suite de la distance $D(t)$ dont le zéro correspond au zéro hydrodynamique. Nous supposons comme précédemment que la distance sphère-plan est animée d'une oscillation d'amplitude h_0 et de pulsation ω, et s'écrit donc $D_{\text{él}}(t) = D_{\text{él}} + \mathcal{R}_e\left[h_0\, e^{j\omega t}\right]$, avec $D_{\text{él}}$ sa valeur moyenne, et avec $h_0 \ll D_{\text{él}}$, R afin d'étudier la réponse linéaire du système.

Nous abordons dans la suite le cas où les surfaces conductrices sont en contact avec un fluide **diélectrique** en nous basant sur une technique de mesure de distance absolue proposée par A. Tonck [71], afin de préparer l'étude expérimentale présentée au chapitre 4. La mesure d'impédance électro-mécanique a également été tentée au sein des systèmes qui nous intéressent, constitués des solutions de polyélectrolyte. Cette mesure a permis de montrer que la technique décrite dans cette section n'est cependant pas adaptée au cas d'un fluide conducteur (cf. conclusion du chapitre 7). Nous avons donc repensé la technique de mesure de distance absolue dans le cas de ce type de système. Le principe de mesure pour un fluide conducteur n'ayant cependant pas pu être mis en pratique expérimentalement durant ces travaux de thèse, nous ne le présentons pas ici et renvoyons le lecteur intéressé par son développement théorique à l'Annexe B.

2.3.1 Mesure de distance absolue sous polarisation constante

Supposons tout d'abord que le fluide confiné ne contient pas de charges libres et possède une permittivité diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$ uniforme. Les surfaces confinantes conductrices se comportent alors comme les armatures d'un condensateur de géométrie sphère-plan dont la capacité – si l'on suppose ces surfaces idéalement lisses [1] – peut être exprimée en fonction de la distance $D_{\text{él}}(t)$ [74] :

$$C = 4\pi\varepsilon R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{\sinh(n\alpha)} \quad \text{avec} \quad \cosh(\alpha) = 1 + \frac{D_{\text{él}}(t)}{R} \tag{2.55}$$

1. Cette hypothèse est raisonnablement vérifiée dans le cas des surfaces utilisées en SFA durant cette thèse, pour lesquelles la rugosité ne dépasse pas $0,6$ nm RMS. Une expression approchée de la capacité sphère-plan dans le cas de surfaces plus rugueuses peut être trouvée dans [72]. A. Tonck a par ailleurs montré [73] que l'expression de la dérivée par rapport à $D_{\text{él}}$ de cette capacité reste très semblable à celle obtenue pour des surfaces lisses tant que la rugosité n'excède pas quatre à cinq fois la distance sphère-plan.

Pour $D_{\text{él}} \ll R$, cette expression peut se simplifier comme suit [72] :

$$C \approx 2\pi\varepsilon R\left(\ln\left(\frac{R}{D_{\text{él}}(t)}\right)+\frac{23}{20}+\frac{\Theta}{63}\right) \quad \text{avec} \quad \Theta \in [0,1] \ \text{ une constante} \tag{2.56}$$

Les liquides diélectriques utilisés lors des expériences SFA réalisées durant cette thèse possèdent une permittivité relative $\epsilon_r \approx 2,5$. Sachant que la sphère utilisée est de rayon $R \approx 3$ mm et que les distances moyennes $D_{\text{él}}$ sondées sont comprises entre 1 nm et 10 μm, la capacité sphère-plan attendue durant ces expériences est donc en moyenne comprise entre 1 et 10 pF. Cette valeur très faible rend la mesure directe de C délicate et d'autant plus susceptible d'être faussée par la présence inévitable de capacités parasites dans le circuit de mesure. De plus, sa variation en $\ln(D_{\text{él}})$ s'avère trop lente pour espérer utiliser sa mesure pour suivre précisément, en temps réel, l'évolution de $D_{\text{él}}$ au cours de l'approche sphère-plan.

Pour s'affranchir de ces difficultés, A. Tonck proposa donc de tirer parti de l'oscillation harmonique de la distance $D_{\text{él}}(t)$ et de mesurer non pas C, mais sa dérivée par rapport à la distance sphère-plan, ou plus précisément la composante à la pulsation ω de cette dérivée [46]. On peut en effet montrer que $(\partial C/\partial D_{\text{él}})\,|_\omega \propto 1/D_{\text{él}}$, quantité qui varie plus rapidement que C en fonction de la distance moyenne $D_{\text{él}}$. Cette mesure peut être réalisée en intégrant le condensateur sphère-plan à un oscillateur LC et en utilisant une boucle à verrouillage de phase, puis une détection synchrone à ω, pour détecter les variations de capacité consécutives à l'oscillation de $D_{\text{él}}(t)$. Une méthode similaire a notamment été exploitée en AFM à sonde colloïdale pour réaliser des mesures de forces de Casimir [75][76].

Il existe cependant une autre méthode pour suivre l'évolution de $D_{\text{él}}(t)$ et déterminer la position du contact $D_{\text{él}} = 0$, mise en oeuvre expérimentalement durant cette thèse. Elle consiste à accéder à la variation temporelle de C en polarisant les surfaces conductrices sous une tension constante V et en mesurant l'intensité $I(t)$ du courant circulant dans le circuit de polarisation. Ce courant résulte en effet de la variation de C elle-même consécutive à la variation temporelle de $D_{\text{él}}(t)$:

$$I(t) = V\frac{dC}{dt} = I_0 + I_{\text{dyn}} = I_0 + \mathcal{R}_e[\tilde{I}e^{j\omega t}] \tag{2.57}$$

où I_0 désigne la composante quasi-statique de ce courant – induite par la variation de la composante quasi-statique $D_{\text{él}}$ de $D_{\text{él}}(t)$ – et $\tilde{I}$ l'amplitude complexe de sa composante dynamique de $I(t)$ à ω. D'après 2.56, cette dernière est alors donnée par l'expression :

$$\tilde{I} = -j\omega\frac{2\pi\varepsilon R h_0 V}{D_{\text{él}}} \qquad (h_0 \ll D_{\text{él}}) \tag{2.58}$$

Le courant dynamique résultant de la polarisation des surfaces est donc en quadrature de phase avec l'excitation en déplacement. Pour une polarisation $V = 1$ V, un rapport $h_0/D_{\text{él}} \approx 0,02$ typique pour une expérience SFA, et un déplacement dynamique des surfaces imposé à une fréquence de 30 Hz, le module de la composante dynamique du courant est donc de l'ordre de 1 pA, ce qui reste tout à fait mesurable par une détection synchrone de type SR830.

Ce résultat nous permet d'introduire l'expression de l'impédance électro-mécanique du système {surfaces + liquide} polarisé sous une tension V constante qui traduit la réponse dynamique linéaire en courant du système lorsque celui-ci est sollicité par un déplacement dynamique d'amplitude $\tilde{h}_{\text{dyn}}$:

$$Z_{\text{em}}(\omega, D_{\text{él}}) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{h}_{\text{dyn}}} = -j\omega\frac{2\pi\varepsilon R V}{D_{\text{él}}} \tag{2.59}$$

La mesure de cette impédance se révèle donc très utile pour suivre en temps réel l'évolution de la distance absolue $D_{\text{él}}(t)$. De plus, le tracé de l'inverse de sa partie imaginaire $Z''_{\text{em}}(\omega, D_{\text{él}})$ en fonction du déplacement relatif sphère-plan donne, d'après 2.63, une droite pointant vers l'origine $D_{\text{él}} = 0$ de

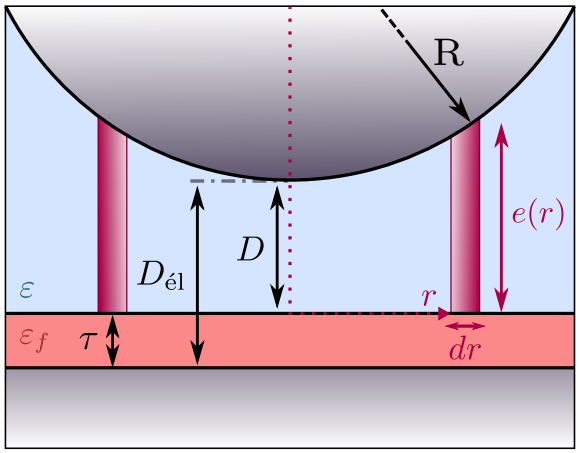


FIGURE 2.17 – Principe du calcul de la capacité sphère-plan lorsque le plan conducteur supporte un film solide d'épaisseur τ et de permittivité diélectrique ε_f différente de celle du liquide ε. $D_{\text{él}}$ désigne la distance absolue entre les surfaces conductrices au niveau de l'apex de la sphère, et D l'épaisseur moyenne minimale du film de liquide drainé. L'épaisseur du film liquide au rayon r est notée $e(r)$. On détermine tout d'abord la capacité élémentaire δC d'un cylindre creux s'appuyant sur les deux surfaces conductrices, entre r et $r + dr$, et centré sur l'axe sphère-plan (zone colorée en rose) : elle est égale à l'association série de la capacité élémentaire due au film solide d'épaisseur τ et de celle due au film liquide d'épaisseur $e(r)$. La capacité sphère-plan totale correspond alors à l'association en parallèle des capacités de tous les cylindres élémentaires situés entre $r = 0$ et $r = R$.

la distance entre les surfaces conductrices. Cette position, correspondant au point de contact entre la sphère et le plan, est appelé "zéro électrique" et diffère *a priori* du zéro hydrodynamique $D = 0$ déterminé grâce à l'impédance hydrodynamique de Reynolds. Ainsi, la distance absolue $D_{\text{él}}$ diffère *a priori* de la distance D introduite précédemment, qui correspond quant à elle à l'épaisseur du film liquide drainé. Par exemple, si le fluide confiné glisse sur l'une des surfaces conductrices avec une longueur de glissement b, on aura $D_{\text{él}} = D - b$. Au contraire, s'il existe une couche liquide d'épaisseur e adsorbée sur l'une des parois, et qui ne s'écoule donc pas, on aura $D_{\text{él}} = D + e$. La comparaison du zéro électrique et du zéro hydrodynamique renseigne donc sur la condition limite hydrodynamique vérifiée par le fluide sur les surfaces confinantes.

2.3.2 Détermination de l'épaisseur d'une couche supportée ou adsorbée aux parois

La comparaison du zéro électrique et du zéro hydrodynamique peut également permettre de déterminer l'épaisseur d'une couche adsorbée sur l'une des parois conductrices, ce qui présente un avantage majeur pour déterminer la structure exacte d'un milieu sous confinement. Cette comparaison permet également d'accéder *in situ* – c'est-à-dire en présence du fluide susceptible de les gonfler – à l'épaisseur de couches minces supportées, donnée essentielle lors des mesures d'élasto-hydrodynamique visant à déterminer les propriétés mécaniques de ce film. En effet, si la mesure de l'impédance hydrodynamique donne accès à la distance de coupure – D_n ou $D_{1/2}$ – de la couche, une détermination très précise de l'épaisseur d'une couche mince élastique est nécessaire pour en déduire son module d'Young.

Considérons donc que le plan conducteur est recouvert d'un film d'épaisseur τ et de permittivité diélectrique ε_f supposée uniforme (cf. Fig. 2.17). La capacité δC d'un cylindre centré sur l'axe sphère-plan, de rayon r et d'épaisseur dr, et s'appuyant sur les deux surfaces conductrices, est alors égale à l'association série de la capacité due à l'épaisseur τ de film solide avec celle due à l'épaisseur $e(r)$ de film liquide. On rappelle que dans le cadre de l'approximation parabolique $e(r) \approx D + \frac{r^2}{2R}$. Par ailleurs, d'après le théorème de Derjaguin affirmant que la géométrie sphère-plan est localement équivalente à la géométrie plan-plan [77][78], ces capacités peuvent être assimilées à celles de condensateurs plans.

La capacité élémentaire δC s'écrit donc :

$$\delta C \approx \left(\frac{\tau}{2\pi\varepsilon_f \, r dr} + \frac{D + (r^2/2R)}{2\pi\varepsilon r dr} \right)^{-1} = \frac{2\pi\varepsilon r dr}{D + (\varepsilon/\varepsilon_f)\tau + (r^2/2R)} \tag{2.60}$$

La capacité totale sphère-plan lorsque l'une des parois est recouverte d'un film solide d'épaisseur τ s'écrit donc :

$$C = \int_0^R \delta C(r) \approx 2\pi\varepsilon R \ln\left(1 + \frac{R}{2(D + (\varepsilon/\varepsilon_f)\tau)}\right) \approx 2\pi\varepsilon R \left[\ln\left(\frac{R}{(D + (\varepsilon/\varepsilon_f)\tau)}\right) - \ln(2)\right] \tag{2.61}$$

cette dernière égalité étant obtenue en supposant $D + \tau \ll R$.

On retrouve donc une équation très similaire à 2.56 et on s'attend donc à ce que Z_{em} évolue en $1/(D + \tau')$ avec $\tau' = (\varepsilon/\varepsilon_f)\tau$ pour ce type de système. La distance absolue pourra donc s'écrire $D_{\text{él}} = D + \tau'$ et comparer le zéro électrique au zéro hydrodynamique permettra de déterminer τ', et donc l'épaisseur du film solide supporté par l'une des surfaces conductrices, à condition de connaître sa permittivité diélectrique ε_f.

2.3.3 Effets parasites sur la mesure d'impédance hydrodynamique

La polarisation des surfaces conductrices entraîne plusieurs effets parasites qui ont notamment été mis en évidence expérimentalement par R. Villey lors de sa thèse de doctorat [11]. Ces effets résultent de l'apparition d'une force électrostatique attractive entre ces deux surfaces, que l'on peut définir à partir de l'énergie emmagasinée par le condensateur sphère-plan :

$$F_{\text{él}}(t) = -\frac{d}{dD_{\text{él}}}\left(\frac{1}{2}CV^2\right) = -\frac{\pi\varepsilon R V^2}{D_{\text{él}}(t)} \approx -\frac{\pi\varepsilon R V^2}{D_{\text{él}}}\left(1 - \frac{h_0}{D_{\text{él}}}\cos(\omega t)\right) = F_{\text{él,stat}} + F_{\text{él,dyn}} \tag{2.62}$$

Cette force possède donc une composante quasi-statique notée $F_{\text{él,stat}} = \pi\varepsilon R V^2 / D_{\text{él}}$. Pour une polarisation de 1 V, une distance absolue sphère-plan $D_{\text{él}} = 10$ nm, et en considérant les fluides types étudiés durant cette thèse de permittivité relative de l'ordre de $2,5$, ainsi qu'un rayon de sphère $R = 3$ mm, cette composante quasi-statique est de l'ordre de 20 μN. Ceci correspond à environ 10 fois l'ordre de grandeur de la force de van der Waals existant entre les surfaces pour cette même séparation, ordre de grandeur donné par $AR/6\ {D_{\text{él}}}^2$ avec $A \approx 4.10^{-19}$ J constante de Hamaker typique pour des surfaces métalliques séparées par les fluides étudiés en SFA [79]. Lors de la mise en oeuvre expérimentale d'une mesure de distance absolue, si l'on cherche à éviter un contact direct entre les surfaces métalliques attirées l'une vers l'autre, mais aussi un claquage du milieu diélectrique sous l'effet du champ électrostatique résultant de la polarisation des surfaces qui peut survenir lorsque les surfaces sont trop proches l'une de l'autre, il faudra donc veiller à minimiser la tension V employée. Nous reviendrons sur cette précaution expérimentale dans le chapitre 4 de cette thèse.

La force électrostatique créée possède également une composante dynamique à ω, notée $F_{\text{él,dyn}}$, qui va donc donner lieu à une impédance hydrodynamique :

$$Z_{\text{él}} = \frac{\widetilde{F}_{\text{él,dyn}}}{\widetilde{h}_{\text{dyn}}} = \frac{\pi\varepsilon R V^2}{{D_{\text{él}}}^2} \tag{2.63}$$

Cette impédance réelle, qui évolue en $(D_{\text{él}})^{-2}$ et est proportionnelle au carré de la polarisation appliquée, est donc susceptible, lors des mesures réalisées en SFA, de masquer la réponse élastique des surfaces confinantes, du moins à grande distance : nous avons en effet vu dans les paragraphes 2.2.3, 2.2.4.1 et 2.2.4.2 que la partie réelle de l'impédance hydrodynamique résultant de la déformations des surfaces décroît en effet plus rapidement que $Z_{\text{él}}$ en fonction de la distance sphère-plan. Une fois

de plus cependant, il est possible de minimiser cet effet parasite en utilisant une polarisation V faible (cf. mise en oeuvre expérimentale décrite au chapitre 4), ou en soustrayant des courbes d'impédance expérimentales cette contribution électrique.

2.4 Conclusion du chapitre 2 : nécessité d'une mesure précise de l'impédance

Les systèmes constitués d'un fluide confiné par des surfaces solides en géométrie sphère-plan peuvent donc être correctement décrits par des grandeurs outils, fonctions de la distance sphère-plan, telles que l'impédance hydrodynamique – qui rend compte des propriétés rhéologiques du liquide, mais également des propriétés mécaniques de l'interface, c'est-à-dire de la rigidité des surfaces et de la condition limite hydrodynamique – et l'impédance électro-mécanique – qui renseigne notamment sur la position absolue du contact entre les surfaces confinantes. La mesure de ces grandeurs, et la comparaison des courbes expérimentales aux théories existantes détaillées dans ce chapitre, présentent donc un intérêt majeur pour l'étude de ces systèmes. Elle permet d'accéder aux propriétés rhéologiques du fluide et à la condition limite hydrodynamique – grâce à des mesures à faible confinement – mais également aux propriétés mécaniques des surfaces confinantes – via des mesures aux petites distances sphère-plan.

Cependant, ces mesures d'impédance nécessitent non seulement de pouvoir contrôler avec une résolution suffisante le confinement du liquide sur une gamme allant de quelques tailles moléculaires à plusieurs centaines de fois la distance de coupure du système, afin de décrire l'intégralité des phénomènes mis en jeu, mais également de pouvoir mesurer avec une grande précision les forces exercées sur les surfaces confinantes et les déplacements de ces dernières, qu'ils soient quasi-statiques ou dynamiques. Nous avons par ailleurs vu que l'étude de la réponse linéaire du système, décrite par ces impédances, nécessitait l'emploi de très petits déplacements dynamiques des surfaces, c'est-à-dire d'amplitude très faible devant la distance sphère-plan – c'est-à-dire typiquement de l'ordre de l'Angström ou inférieure. Les forces dynamiques mises en jeu du fait de l'écoulement de drainage sont quant à elles globalement proportionnelles à $\eta\omega R^2$ et leur mesure[1] pourra être facilitée en travaillant avec des fréquences d'oscillation ou des rayons de sphère élevés. Cependant, même en maximisant l'amplitude de ces forces, l'écart entre la réponse élastique et la réponse visqueuse du système atteindra toujours plusieurs décades aux distances les plus grandes de la gamme d'intérêt (cf. Fig. 2.11 et 2.14), et le dispositif utilisé pour leur mesure devra donc posséder une résolution en phase suffisante pour discerner ces deux contributions. Enfin, ce système de mesure de forces devra être suffisamment rigide pour que sa raideur ne vienne pas fausser les mesures d'impédances hydrodynamiques et d'indentation des surfaces complaisantes, ou du moins qu'elle puisse être traitée comme une petite correction facile à soustraire.

Pour toutes ces raisons, et afin de pouvoir sonder les propriétés rhéologiques et mécaniques d'une grande variété de liquides et de solides – et notamment les solutions de polyélectrolyte qui nous intéressent –, nous avons choisi, durant cette thèse, de concevoir et mettre en oeuvre un nanorhéomètre de grande rigidité, conçu pour accueillir une sphère de rayon millimétrique et dans lequel les mesures de force et de déplacement peuvent être réalisées avec une grande précision en amplitude et en phase. Les caractéristiques de ce nanorhéomètre, une machine à force de surface (SFA) fonctionnant en mode dynamique construite au sein de l'équipe du LIPhy, ainsi que celles du capteur *in situ* de distance absolue développé par mes soins, sont présentés dans les deux chapitres suivants de cette thèse.

1. Ainsi que celle de la déformation des surfaces et des changements de comportement du liquide.

Chapitre 3

Développement d'une machine à force de surface dynamique

Une partie conséquente du travail réalisé durant les deux premières années de cette thèse a consisté en la conception et la mise en oeuvre pratique d'une machine à force de surface fonctionnant en mode dynamique – appareil dont le nom sera abrégé en SFA dans la suite de ce manuscrit. Ce **nanorhéomètre, fonctionnant en géométrie sphère-plan et conçu pour accueillir des surfaces de taille macroscopique**, a été pensé sur le modèle du SFA de l'Institut Lumière Matière de Lyon grâce auquel ont été réalisés les travaux de C. Cottin-Bizonne [13], S. Leroy [10] et R. Villey [11] que nous avons évoqués dans le chapitre précédent. Il devait permettre l'étude d'une plus grande variété de systèmes – surfaces solides de rigidité très diverse, fluides complexes, solutions électrolytiques et surfaces chargées, etc – jusqu'alors difficile voire impossible à réaliser à l'aide du dispositif lyonnais, ainsi qu'un contrôle plus abouti des conditions expérimentales – limitation des bruits électroniques et mécaniques, contrôle de la température de l'environnement de travail, etc. Au terme de ces deux années de développement, le SFA du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de Grenoble s'est avéré être devenu un outil puissant pour l'étude de la nanorhéologie de fluides complexes, et a permis d'obtenir les résultats inédits sur les solutions semi-diluées de polymère présentés dès les chapitres 5 et 7 de ce manuscrit. Ses performances actuelles s'avèrent également très prometteuses pour l'étude future de toute une gamme de nouveaux systèmes. La description de ce SFA et de ses performances a par ailleurs fait l'objet d'un article soumis à *Review of Scientific Instruments*.

Dans ce chapitre, nous réalisons une brève présentation des principaux SFA qui ont été développés par différentes équipes de recherche depuis le début des années 1970, dans le but de souligner les particularités de l'appareil construit et l'intérêt que revêt cette construction. Nous présentons ensuite l'architecture, les caractéristiques et les performances du SFA du LIPhy, en insistant sur ses différences avec le dispositif de Lyon. Est décrite plus en détails ma contribution personnelle à cette instrumentation, à savoir tout d'abord le développement du capteur interférométrique de grande précision permettant la mesure de forces et de déplacements qui constitue l'un des éléments essentiels de ce nanorhéomètre. La réalisation du capteur de déplacement a donné lieu à une publication dans la revue *Measurement, Science and Technology*, acceptée pour publication. J'ai par ailleurs réalisé l'ensemble du pilotage informatique permettant le suivi et le traitement en temps réel des signaux interférométriques. J'ai aussi établi la méthodologie de calibration du nanorhéomètre décrite aux paragraphes 3.2.2.3 et 3.2.3.2 de ce chapitre. J'ai enfin caractérisé les performances et les limitations de cette machine – comme présenté au paragraphe 3.2.4 – et développé les protocoles et programmes permettant le traitement et l'analyse des données.

Remarque : la lecture du détail du fonctionnement des capteurs interférométriques de force et de déplacement implémentés dans notre SFA n'est pas indispensable pour la compréhension des

résultats des expériences menées sur les solutions de polymère confinées, présentés aux chapitres 5 et 7. Le lecteur souhaitant passer ces descriptions instrumentales pourra se limiter à la lecture du paragraphe 3.2.4.3 résumant les performances de ces capteurs, caractérisés par mes soins.

3.1 Présentation des principales machines à force de surface

Au cours des dernières décennies, l'intérêt pour l'étude des phénomènes agissant à l'échelle nanométrique n'a cessé de croître, justifiant le développement progressif de techniques et dispositifs expérimentaux à même d'explorer de si petites échelles, et en particulier de mesurer les forces de surfaces alors prépondérantes au sein des systèmes ainsi confinés. L'intensité de ces forces de surface dépassant rarement quelques dizaines de nano-Newtons, leur mesure directe restait cependant conditionnée à l'élaboration d'instruments possédant une très grande sensibilité, mais aussi capables de contrôler précisément le confinement des systèmes étudiés.

C'est pour répondre à ces exigences qu'ont été développés, dès le début des années 1970, les premiers appareils à force de surface, conçus pour mesurer la force d'interaction entre deux surfaces solides macroscopiques en géométrie sphère-plan en fonction de leur séparation, le déplacement de ces surfaces étant contrôlé à l'échelle de l'Angström. Initialement développés pour l'étude des interactions de van der Waals, ces appareils ont progressivement été adaptés aux mesures en milieu liquide, rendant possibles les premières études poussées de nanorhéologie.

Nous décrivons dans cette section l'historique du développement des différents types de machine à force de surface, ainsi que les caractéristiques de chacun de ces appareils. Nous citons également quelques exemples de systèmes et phénomènes qui ont été étudiés à l'aide de ces instruments.

3.1.1 Premier-né : le SFA à lames de mica

Les premières machines à force de surface conçues par D. Tabor [80] et J. N. Israelachvili [81][82] – le premier à introduire la dénomination de *Surface Force Apparatus* ou SFA – dans les années 1970 ont permis la mesure, au sein de liquides simples, des forces d'interaction existant entre deux lames de mica collées sur des cylindres de verre de rayon de courbure centimétrique et dont les axes sont orientés à 90 °. On parle de configuration "cylindres croisés" (cf. Fig. 3.1), localement équivalente à une géométrie sphère-plan. Ces lames de mica sont constituées à partir de feuilles de mica clivées jusqu'à atteindre une épaisseur de 1 à 3 μm et qui possèdent alors la propriété remarquable d'être lisses à l'échelle atomique [1]. Contrairement aux surfaces utilisées dans des dispositifs antérieurs – quartz, verre poli, etc – pour lesquelles la rugosité n'était jamais plus petite qu'une centaine d'Angström et qu'il n'était donc pas possible d'approcher à moins de 100 nm les unes des autres, ces lames de mica peuvent donc être approchées jusqu'à près de 1 nm, et la mesure des forces d'interaction réalisée jusqu'à l'échelle nanométrique.

La mesure de la séparation entre les lames de mica – ou pour être plus exact, de leur déplacement – est réalisée par une méthode optique d'interférences à ondes multiples : avant collage sur les cylindres croisés, la face concave des feuilles de mica est recouverte d'une fine couche d'argent si bien que, montées dans le SFA et traversées par un faisceau de lumière blanche, elles constituent une cavité de type Fabry-Pérot donnant des interférences semblables à des anneaux de Newton. La mesure de la position et de la forme des franges d'interférence de même couleur – on parle de franges de "même ordre chromatique" et de méthode de mesure *f.e.c.o.* [80][83] – ainsi créées permet alors de déduire la distance entre les surfaces avec une précision de l'ordre de $0,1$ nm. Un actionneur piézo-électrique, solidaire de l'une des surfaces, permet de réaliser des cycles d'approche-retrait, la distance maximale possible entre les surfaces étant de l'ordre de 1 μm.

La mesure de force est quant à elle réalisée à l'aide d'un simple ressort (cf. Fig. 3.1) – plus précisément d'une double poutre élastique appelée "bilame" permettant un guidage en translation

1. Un clivage délicat permet en effet de séparer le matériau au niveau d'un plan atomique, sans la moindre marche, sur une surface de quelques centimètres carrés.

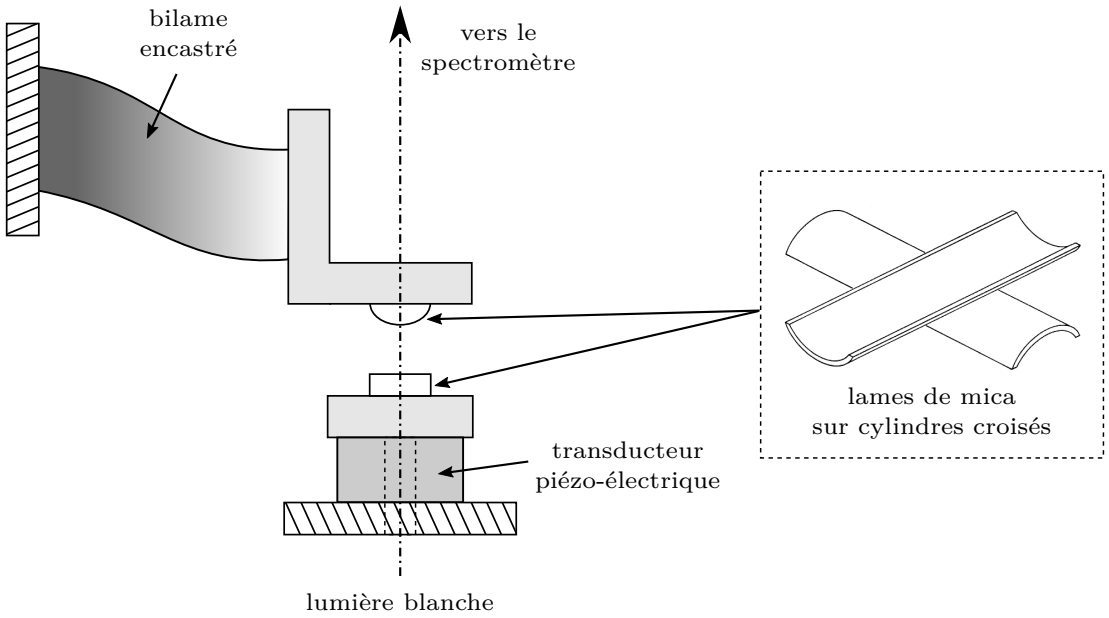


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du SFA à lames de mica (configuration "cylindres croisés") conçu par D. Tabor et J. N. Israelachvili dans les années 1970.

de son extrémité libre – reliée à l'une des surfaces et dont la déflexion est donc proportionnelle à la force d'interaction entre les surfaces, le facteur de proportionnalité étant la raideur du ressort. Cette déflexion est déduite de la différence entre le déplacement imposé aux surfaces par le transducteur piézo-électrique – la relation entre la tension appliquée au cristal piézo-électrique et son extension étant connue – et le déplacement effectif mesuré par interférométrie. En utilisant un bilame de raideur 10^2 N/m, il est ainsi possible de mesurer des forces allant jusqu'à la dizaine de nano-Newtons.

Les premières expériences mettant à profit ce dispositif ont ainsi pu permettre la mesure directe des forces de van der Waals exercées entre des surfaces de mica nues ou recouvertes de monocouches d'acides gras, et la déduction de la constante de Hamaker correspondante [81]. Ces mesures ont été répétées dans différents fluides, alcanes ou électrolytes. Des longueurs de Debye de doubles couches électriques ont également été mesurées au sein de ces derniers [82]. Enfin, en contrôlant la vitesse d'approche des surfaces, D. Chan et R. Horn ont réalisé les premières mesures SFA de forces hydrodynamiques quasi-statiques exercées lors du drainage d'un fluide simple [4] – octaméthylcyclotétrasiloxane ou OMCTS ou autres alcanes –, initiant ainsi les études de nanorhéologie par machine à force de surface. Ils ont ainsi prouvé la robustesse des lois de l'hydrodynamique classique, et en particulier de la loi de Reynolds pour l'écoulement de drainage, pour des épaisseurs de film liquide allant jusqu'à près de 10 nm. Leurs expériences ont également pu montrer que le plan de non-glissement de ces fluides se situait à environ une taille moléculaire des surfaces solides, détermination de condition limite hydrodynamique la plus précise réalisée jusqu'alors. Enfin, Horn *et al.* ont également mesuré les forces d'interaction existant entre des surfaces de silice soufflées et de saphir [45][84].

3.1.2 Le SFA en cisaillement

Suite aux premiers succès du SFA à lames de mica, de nouveaux dispositifs d'architecture et de fonctionnement similaires ont vu le jour, notamment pour compléter les études de nanorhéologie par des mesures de la réponse en cisaillement des fluides confinés. Parmi ces dispositifs, citons celui de S. Granick [85] conçu dans les années 1990 utilisant également des lames de mica ultra-lisses collées sur des cylindres croisés dont la séparation est déterminée par la même technique d'interférométrie à ondes multiples. Des forces de cisaillement dynamiques, dont la fréquence et l'amplitude peuvent varier sur une grande gamme – respectivement $0,03 - 60$ Hz et $0,1 - 1000$ nm – pour permettre de sonder un grand ensemble de taux de cisaillement, sont appliquées à l'une des lames de mica

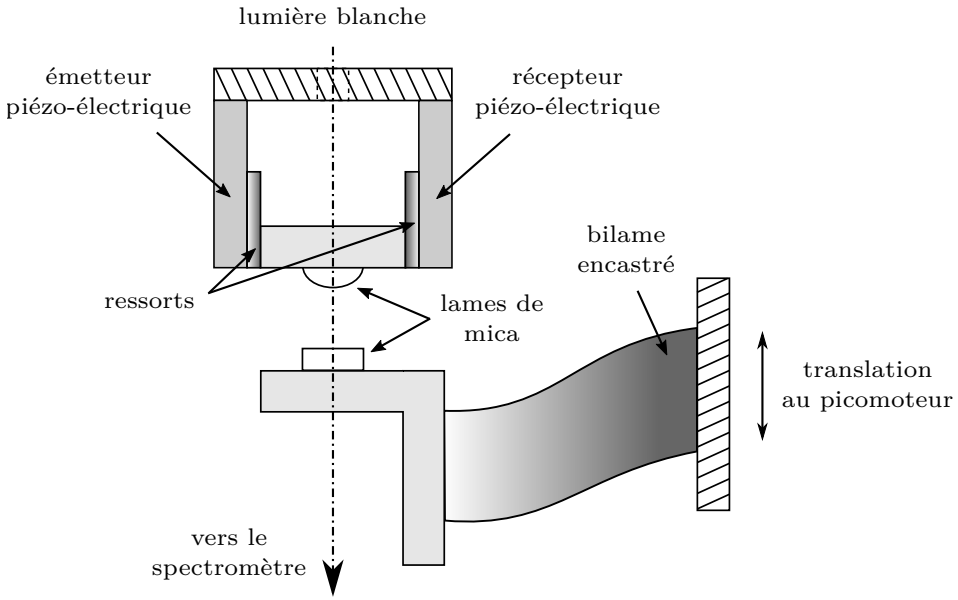


FIGURE 3.2 – Schéma de principe du SFA en cisaillement (non-modifié, c'est-à-dire dans sa version de 1991 avec un seul bimorphe piézo-électrique) conçu par S. Granick.

grâce à l'utilisation d'un bimorphe piézo-électrique (cf. Fig. 3.2). Ce dernier est constitué de deux matériaux piézo-électriques jouant respectivement le rôle d'émetteur et de récepteur pour l'onde de cisaillement se propageant alors dans le liquide. Soumis à une tension alternative, l'émetteur se dilate et entraîne une réponse en déplacement du fluide. Ce dernier rétracte le récepteur qui produit alors une tension qui, mesurée, donne l'image du déplacement du fluide – ou plutôt ses composantes en phase et opposition de phase avec l'excitation – et donc de sa résistance au cisaillement. Notons que les mesures dynamiques de force et de déplacement sont ici liées et reposent sur une calibration très précise des éléments piézo-électriques. Cette calibration doit également prendre en compte la réponse dynamique de la colle utilisée pour fixer les feuilles de mica sur les cylindres croisés.

Durant les premières expériences utilisant cet appareil, le deuxième cylindre était lié à l'extrémité libre d'un bilame (cf. Fig. 3.2), permettant ainsi de mesurer les forces de pression résultant du déplacement du fluide. Une étude de ces forces hydrodynamiques a ensuite pu être réalisée en liant ce cylindre à un autre bimorphe piézo-électrique, engendrant et mesurant des déplacements verticaux de petite amplitude.

De nombreuses expériences ont été réalisées à l'aide de ce SFA en cisaillement, et notamment des mesures de longueur de glissement de l'eau et du tétradécane sur les surfaces de mica silanisées – et donc rendues non-mouillantes – effectuées par S. Granick et Y. Zhu en 2001 [86]. Il a ainsi été montré que ces longueurs de glissement, pouvant atteindre 2 μm, s'avèrent fortement dépendantes du taux de cisaillement imposé au fluide.

3.1.3 Les SFA sphère-plan en mode dynamique

Le SFA en cisaillement de Granick "modifié", c'est-à-dire dans lequel l'un des cylindres croisés peut être animé d'un mouvement vertical harmonique de faible amplitude, a constitué le premier pas vers une nouvelle génération de SFA plus particulièrement adaptés à l'étude de la réponse dynamique en compression des fluides confinés. Par ailleurs, les inconvénients de la méthode d'interférométrie à ondes multiples ont encouragé le développement de nouvelles machines exploitant des techniques moins contraignantes pour la mesure de la distance entre les surfaces confinantes. En effet, l'analyse des motifs de franges d'interférences pour en déduire cette distance n'est pas un processus immédiat – il prend environ une à deux secondes – ce qui empêche toute étude en temps réel de la réponse des systèmes sondés. De plus, les surfaces confinantes employées doivent être transparentes à la lumière blanche et de très faible rugosité devant les longueurs d'onde d'intérêt, ce qui restreint le choix à

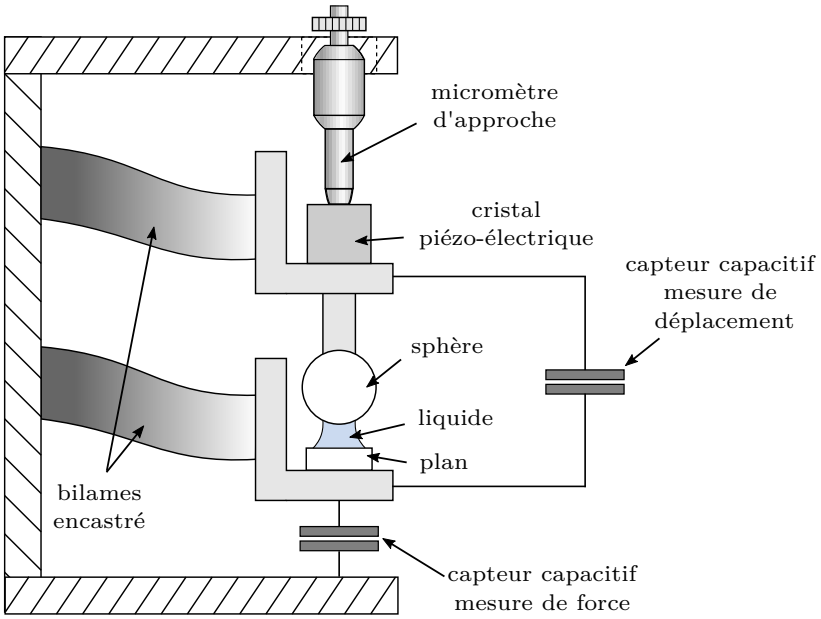


FIGURE 3.3 – Schéma de principe du SFA sphère-plan en mode dynamique de l'Ecole Centrale de Lyon (version de 1993) conçu par A. Tonck, J.-L. Loubet et J.-M. Georges.

des surfaces de mica, de verre ou de silice. Enfin, la condition de visibilité des franges empêche de travailler avec de grandes séparations entre les cylindres.

Le SFA de l'Ecole Centrale de Lyon (années 1980)

Face à ces limitations, et pour permettre l'étude des propriétés mécaniques et rhéologiques d'un plus grand nombre de systèmes, A. Tonck, J.-L. Loubet et J.-M. Georges [71][87] ont ainsi développé à la fin des années 1980, à l'Ecole Centrale de Lyon, un autre type de SFA permettant de réaliser des mesures dynamiques de forces et de déplacements entre une sphère – de 5 mm de diamètre environ – et un plan séparés par une goutte de liquide. Dans ce dispositif, schématisé sur la figure 3.3, la mesure du déplacement relatif sphère-plan est réalisée à l'aide d'un capteur capacitif constitué de deux armatures planes et conductrices – de taille macroscopique – rigidement liées à la sphère pour l'une et au plan pour l'autre [1]. Cette mesure électrique, qui passe par celle de la fréquence de résonance d'un circuit LC à l'aide d'un fréquence-mètre ou d'un compteur, garantit une détermination rapide et précise du déplacement – la résolution est de l'ordre de 1 pm –, mais également la possibilité de mesurer des séparations bien plus grandes qu'avec la technique interférométrique. Grâce à cette mesure de distance reportée entre deux autres surfaces, le choix du matériau constituant la sphère et le plan n'est également plus limité. Il est cependant nécessaire de déterminer par ailleurs l'origine des distances sphère-plan pour pouvoir convertir les déplacements mesurés en distance absolue entre les surfaces confinantes. Pour palier ce problème, il est possible de métalliser et polariser la sphère et le plan et de réaliser une autre mesure de capacité [73] comme expliqué au paragraphe 2.3.

Cette machine utilise également un capteur capacitif pour réaliser la mesure de force : le plan est lié à l'extrémité libre d'un bilame mais également à l'une des armatures d'un condensateur, l'autre armature étant liée au bâti du SFA. La mesure de la déflexion du bilame, et donc de la force exercée sur le plan lors de l'approche-retrait des surfaces, se fait ici de manière directe et est découplée de la mesure de déplacement. Ceci permet de s'affranchir des non-linéarités et des éventuels défauts de calibration des actionneurs piézoélectriques utilisés dans les machines antérieures. La résolution en force obtenue est de l'ordre de 4 μN avec un bilame de raideur 4000 N/m.

1. On rappelle que la capacité d'un condensateur plan est proportionnelle à l'inverse de la distance séparant ses armatures.

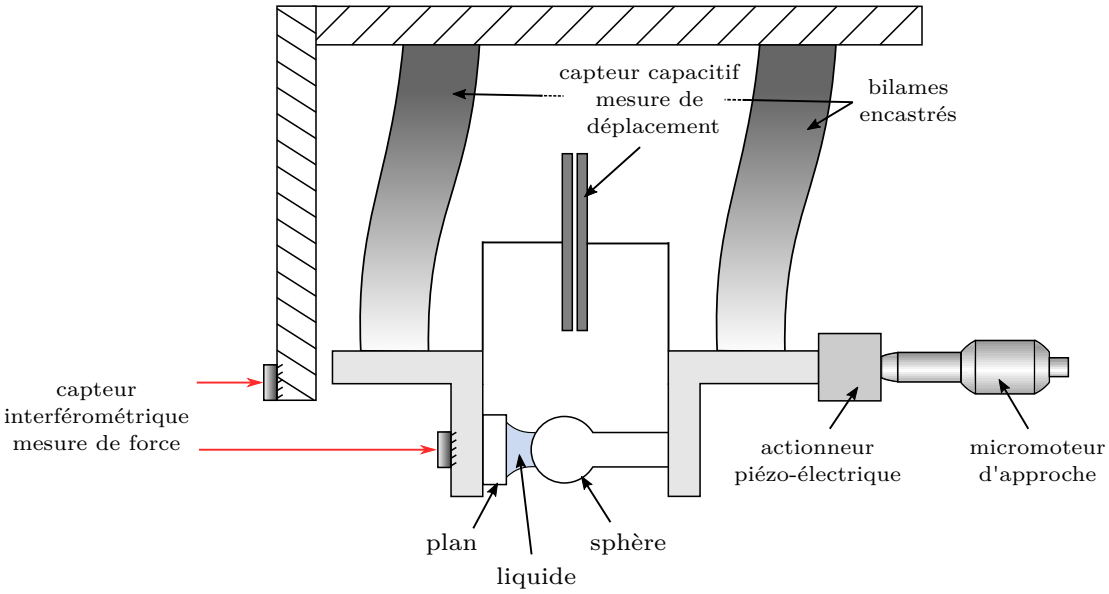


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du SFA sphère-plan en mode dynamique de l'Institut Lumière Matière de Lyon. Le schéma de l'interféromètre utilisé pour la mesure de force ne figure pas sur cette représentation. Seuls les faisceaux laser se réfléchissant l'un sur le bâti du SFA, l'autre sur le porte-plan, sont représentés ici sous la forme de flèches rouges.

Enfin, la sphère est liée à un cristal piézo-électrique réalisant l'excitation harmonique en déplacement, ce qui permet d'étudier la réponse dynamique du fluide confiné.

Ce dispositif a permis à J.-M. Georges *et al.* d'étudier l'écoulement de drainage de liquides simples – n-dodécane, n-hexadécane et OMCTS – confinés entre des surfaces de cobalt, de platine ou encore d'or, de rugosité RMS comprise entre 1 et 2 nm [46]. Ils ont ainsi montré que ces fluides, qui mouillent parfaitement la sphère et le plan, vérifient les lois de l'hydrodynamique avec une condition limite de non-glissement sur ces surfaces confinantes, et ce jusqu'à des séparations de l'ordre de quelques couches moléculaires.

Cet instrument a également permis les premières caractérisations des propriétés viscoélastiques de solutions et de fondus de polymère en SFA [88].

Le SFA de l'Institut Lumière Matière de Lyon (années 2000)

Le SFA fonctionnant en mode dynamique présent à l'Institut Lumière Matière (ou ILM) de Lyon – anciennement Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (ou LPMCN) – a vu le jour dans les années $1990-2000$ grâce aux travaux de thèse de F. Restagno [89] et J. Crassous [90] réalisés sous la direction de E. Charlaix. Son architecture est inspirée de l'appareil de l'Ecole Centrale de Lyon décrit ci-dessus, et il a reçu de nombreuses améliorations au cours des années qui ont suivi sa conception [91][92][93][94][95][96], tant pour améliorer la précision des mesures que pour comprendre et prendre en compte certains effets parasites. J'ai moi-même eu l'occasion de me former aux expériences SFA sur cette machine au début de ma thèse [1], et cette dernière a par conséquent constitué une source d'inspiration majeure pour la conception et le développement du SFA du LIPhy.

Comme dans la machine de l'Ecole Centrale, le SFA de l'ILM permet de réaliser l'étude dynamique de la nanorhéologie d'une goutte de fluide confinée entre une sphère et un plan, cette fois-ci disposés horizontalement (cf. Fig. 3.4 et 3.5). La sphère, de rayon 3 mm environ, est obtenue par fusion de l'extrémité d'une tige de Pyrex et est donc solidaire d'un barreau de verre. Ce dernier est relié à un actionneur piézo-électrique permettant de réaliser l'approche sphère-plan quasi-statique – l'extension totale du cristal piézo étant de 4 μm –, ainsi que l'oscillation harmonique de la position de la sphère –

1. Je remercie à nouveau R. Villey, C. Cottin-Bizonne et A. Piednoir pour leur temps et leurs enseignements.

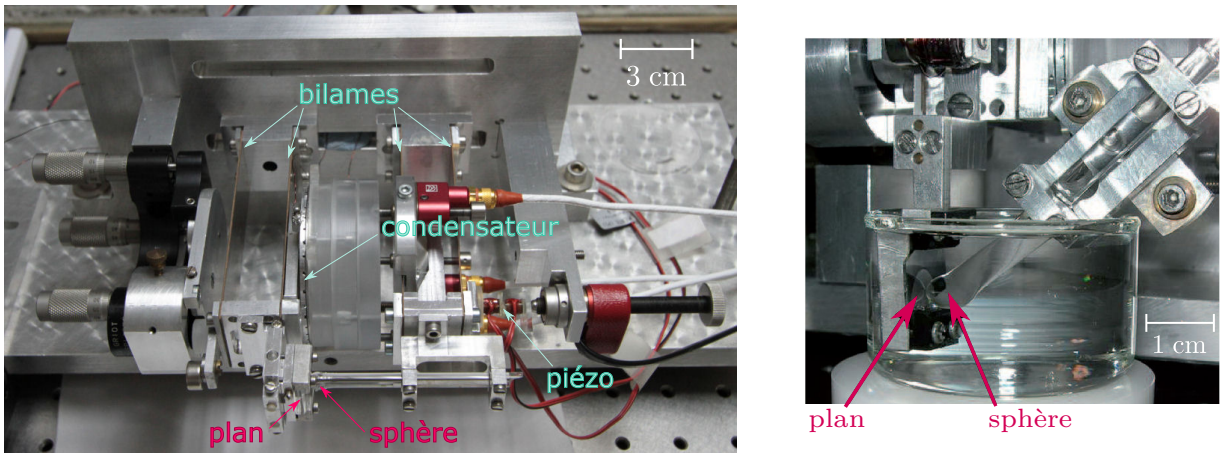


FIGURE 3.5 – Photographie du coeur du SFA de l'ILM de Lyon en configuration "goutte" (à gauche) et "immergée" (à droite, agrandissement autour de la sphère et du plan).

la fréquence de travail usuelle est de 19 Hz. Un micromoteur permet quant à lui de réaliser l'approche "grossière" des surfaces.

La détermination de la force exercée sur les surfaces passe à nouveau par la mesure de la déflexion de l'extrémité libre d'un bilame reliée au plan qui est cette fois-ci interférométrique. L'interféromètre utilisé étant semblable à celui que nous avons implémenté dans le SFA du LIPhy, nous réservons sa description détaillée à la deuxième section de ce chapitre.

La mesure du déplacement relatif sphère-plan est quant à elle effectuée via la mesure de la capacité d'un condensateur formé de deux armatures circulaires de 3 cm de rayon, liées respectivement au support de la sphère et à celui du plan. Cette mesure électrique est effectuée en intégrant ce condensateur dans un circuit LC dont la fréquence de résonance est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre – pour obtenir la composante quasi-statique du déplacement sphère-plan – ou d'une boucle à verrouillage de phase reliée à une détection synchrone – pour accéder à la composante dynamique.

Un tel dispositif de mesure, bien que permettant d'obtenir une résolution très satisfaisante pour les mesures de déplacement (cf. Tab. 3.1), possède tout de même plusieurs inconvénients. Il existe tout d'abord des problèmes d'ordre pratique, comme par exemple la nécessité de vérifier et d'ajuster régulièrement, grâce à des picomoteurs placés sur l'une des armatures, le parallélisme des lames du condensateur. La boucle à verrouillage de phase possède par ailleurs une fréquence de référence réglable à laquelle elle compare la fréquence du circuit LC. Si cette dernière s'éloigne trop de la fréquence de référence, la boucle décroche et la mesure de déplacement ne peut plus être réalisée jusqu'à ce que la fréquence de référence soit ajustée et que l'on force la boucle à raccrocher. Cette opération peut prendre plusieurs secondes, autant de temps passé sans acquérir de points expérimentaux. La sensibilité de la mesure capacitive chute également lorsque la fréquence du circuit LC sort d'une certaine plage : ceci oblige à positionner correctement, à la main lors du montage des surfaces, la sphère sur son support afin que la gamme des distances sphère-plan d'intérêt soit contenue dans la gamme des distances entre armatures du condensateur donnant ce maximum de sensibilité. En pratique, il s'agit de positionner à l'oeil les surfaces à 100 μm l'une de l'autre, en évitant évidemment de les faire entrer en contact.

Mais le principal inconvénient de cette mesure capacitive réside dans l'existence d'une dissipation visqueuse produite par l'écoulement de la lame d'air située entre les deux armatures du condensateur lorsque celles-ci sont en mouvement. Cette dissipation est responsable de l'apparition d'un terme "résiduel" venant s'ajouter à la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique mesurée, et venant donc fausser la détermination de la réponse visqueuse du système d'intérêt. Etant donné qu'elle ne dépend que de la position relative des armatures du condensateur, elle peut être mesurée à la fin d'une expérience SFA – puis soustraite aux données brutes – en retirant la sphère du coeur de la machine et en mesurant à nouveau l'impédance dans la même gamme de distance inter-armatures

	Résolution quasi-statique	Résolution dynamique
Mesure de force	100 nN	10 nN
Mesure de déplacement	1 Å	5 pm

TABLE 3.1 – Résolution de la mesure du déplacement relatif sphère-plan et de la force exercée sur les surfaces (composantes quasi-statique et dynamique) réalisée avec le SFA de l'ILM de Lyon.

que celle explorée durant la véritable expérience.

Outre la configuration "goutte" décrite sur les figures 3.4 et 3.5 gauche, il est également possible de travailler en configuration dite "immergée" ou "déportée" (cf. Fig. 3.5 droite) à l'aide de ce SFA : l'axe de la sphère est alors incliné vers le bas et les deux surfaces sont alors immergées dans un bécher rempli du fluide d'intérêt. Cette configuration est particulièrement utile lorsque ce dernier est susceptible de s'évaporer rapidement en configuration goutte. Cependant, les efforts exercés sur la sphère du fait de l'écoulement de drainage n'entraînent plus uniquement une translation de l'extrémité libre du bilame à laquelle elle est reliée, mais également une légère torsion de ce dernier. Le bilame étant lui-même relié à l'une des armatures du condensateur, cette torsion vient donc modifier la distance entre les armatures et ainsi fausser la détermination du déplacement relatif sphère-plan de près de 10 %. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce phénomène peut être interprété comme un effet de la raideur apparente finie du SFA, qui est alors bien plus faible en configuration immergée. Le SFA de l'ILM n'est donc pas idéal pour travailler en configuration où les surfaces sont immergées dans le fluide.

Enfin, bien que la plage de distances sphère-plan que l'on peut sonder lors des expériences réalisées avec cette machine à force de surface soit théoriquement de 4 μm, il est rare de pouvoir mesurer l'impédance hydrodynamique à plus de 1 μm du contact entre les surfaces, et ce même avec des fluides très visqueux. Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, l'écart entre la partie imaginaire et la partie réelle de l'impédance hydrodynamique est à ces distances de plusieurs décades et cette dernière devient rapidement trop bruitée pour que sa mesure soit fiable et puisse être interprétée.

Malgré ces limitations, le SFA de l'ILM reste un outil puissant pour l'étude des forces hydrodynamiques et la mécanique des surfaces confinantes, comme l'on prouvé les nombreuses études expérimentales réalisées lors des précédentes thèses. Ses performances, récapitulées dans le tableau 3.1, ont donc servi de référence lors de la conception du SFA du LIPhy.

3.1.4 Conclusion

Il existe donc plusieurs types de machines à force de surface, différant par les méthodes de mesure de force et de déplacement qu'elles mettent en oeuvre, mais également par les études qu'elles permettent de réaliser – étude de forces statiques, nanorhéologie en cisaillement ou en écoulement de drainage. Si certaines d'entre elles sont disponibles à l'achat, entièrement montées, auprès de vendeurs spécialisés, ce n'est pas le cas des SFA permettant des mesures hydrodynamiques, qui doivent donc être construits *ex nihilo* [97][98][99]. De manière générale, les SFA commerciaux ne servent que de base aux équipes de recherche qui les utilisent et qui les modifient pour les adapter à des études spécifiques.

En nous inspirant de certaines caractéristiques du SFA de l'ILM de Lyon, nous avons donc cherché à concevoir et mettre en oeuvre une machine à force de surface permettant d'étudier la nanorhéologie des fluides confinés et la nanomécanique des surfaces confinantes. Il s'agissait *a minima* de reproduire les performances du dispositif lyonnais en termes de résolution des mesures de force et de déplacement [1], mais également de supprimer certaines contraintes liées à ce dispositif. Nous avons ainsi travaillé à trouver une alternative à la mesure capacitive de déplacement, dont nous avons évoqué les inconvénients ci-dessus, mais aussi à étendre la gamme de systèmes qu'il est possible de sonder, par exemple en concevant une machine parfaitement adaptée au travail en configuration immergée.

1. De telles performances sont nécessaires pour l'étude des phénomènes qui nous intéressent, par exemple lorsqu'il s'agit de mesurer des indentations dynamiques picométriques des surfaces confinantes

Nous présentons, dans la section suivante, l'architecture, les caractéristiques et les performances du SFA du LIPhy que j'ai activement participé à concevoir et monter. Nous évoquons également quelques points de la genèse de cet appareil, et présentons les premières mesures de nanorhéologie ayant permis de valider son efficacité et de mieux comprendre certains aspects de son fonctionnement.

3.2 La machine à force de surface développée au LIPhy

Nous présentons tout d'abord l'architecture générale du SFA que nous avons construit au LIPhy, ainsi que son environnement. Nous décrivons ensuite le fonctionnement et les performances des capteurs optiques de force et de déplacement intégrés à cette machine et permettant la mesure de l'impédance hydrodynamique du système {surfaces + liquide} en fonction de la distance sphère-plan.

3.2.1 Architecture générale et environnement

Afin de faciliter mais aussi de rendre plus claire la description de notre machine à force de surface, nous distinguons les trois ensembles ou zones distinctes qui la constituent :

— la partie centrale du SFA accueillant la sphère, le plan, et le liquide confiné entre ces surfaces, que nous appelons **"coeur" de la machine**
— les **capteurs de force et de déplacement** dont les principaux éléments sont situés autour du coeur
— l'**environnement** du SFA, terme générique désignant la salle d'expérience et l'ensemble des éléments situés autour du coeur et des capteurs

Le coeur du SFA a été pensé et conçu par notre équipe avec l'aide très précieuse de J. Giraud qui en a réalisé l'ensemble des dessins techniques, dont certains sont présentés dans ce chapitre. Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 représentent le schéma de principe, le dessin technique détaillé et la photographie de cette partie centrale de la machine. La photographie de la figure 3.8 présente quant à elle une vue agrandie centrée sur les surfaces confinantes, ici constituées de Pyrex.

L'ensemble des pièces du coeur de notre SFA, leur forme, taille et matériau, ont été pensées pour garantir une faible masse et une grande rigidité de la machine, en particulier en ce qui concerne les pièces intervenant dans la chaîne de transmission des efforts et dans la mesure des forces et déplacements. J. Giraud a également conçu une série de porte-plans et de mors adaptés à des substrats de taille différente, mais aussi à des utilisations différentes : ainsi, des mors conducteurs ont été utilisés pour les expériences de mesure de la distance absolue sphère-plan que j'ai réalisées, et qui sont présentées dans la section 4.2 de ce chapitre ; des mors et porte-plans en polyétheréthercétone (ou PEEK) visibles sur la figure 3.8 droite, matériau moins rigide mais inerte du point de vue électrochimique, ont été utilisés pour les mesures électrocinétiques réalisées par L. Garcia durant sa thèse.

Disposition verticale de la sphère et du plan

Notre SFA est conçu, à l'heure actuelle, pour accueillir une sphère de rayon compris entre 3 et 4 mm constituée par l'extrémité fondue d'un barreau de verre de 5 mm de diamètre. Le plan utilisé lors des expériences SFA est en général un substrat de face carrée de $1,5$ cm de côté et d'épaisseur $3,3$ mm, mais des substrats de plus petite taille peuvent tout à fait être utilisés [1].

Contrairement au dispositif de l'ILM de Lyon, l'axe sphère-plan, parallèlement auquel seront mesurés les efforts mécaniques et hydrodynamiques, est disposé verticalement. La sphère est maintenue par l'intermédiaire d'un mors à deux vis au niveau de l'extrémité libre d'un élément élastique que nous appelons "joint de flexion", l'autre extrémité de cet élément étant quant à elle vissée sur le bâti du coeur. A l'instar du bilame présent dans les autres types de SFA (cf. Sec. 3.1), cet élément permet

1. Moyennant l'utilisation d'un mors de taille différente pour le maintenir au porte-plan.

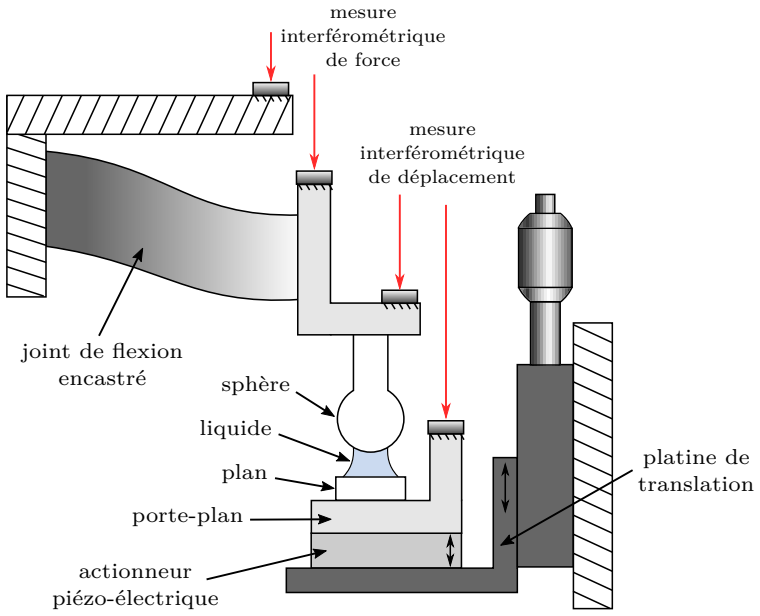


FIGURE 3.6 – Schéma de principe du SFA sphère-plan en mode dynamique du LIPhy, développé et utilisé durant ces travaux de thèse. Les capteurs interférométriques de force et de déplacement seront décrits dans les paragraphes suivants. Seul est représenté ici le trajet des faisceaux laser utilisés pour ces mesures (flèches rouges). Par souci de clarté, la position de l'actionneur piézo-électrique est légèrement modifiée par rapport à son emplacement sur la machine réelle (cf. Fig. 3.7)

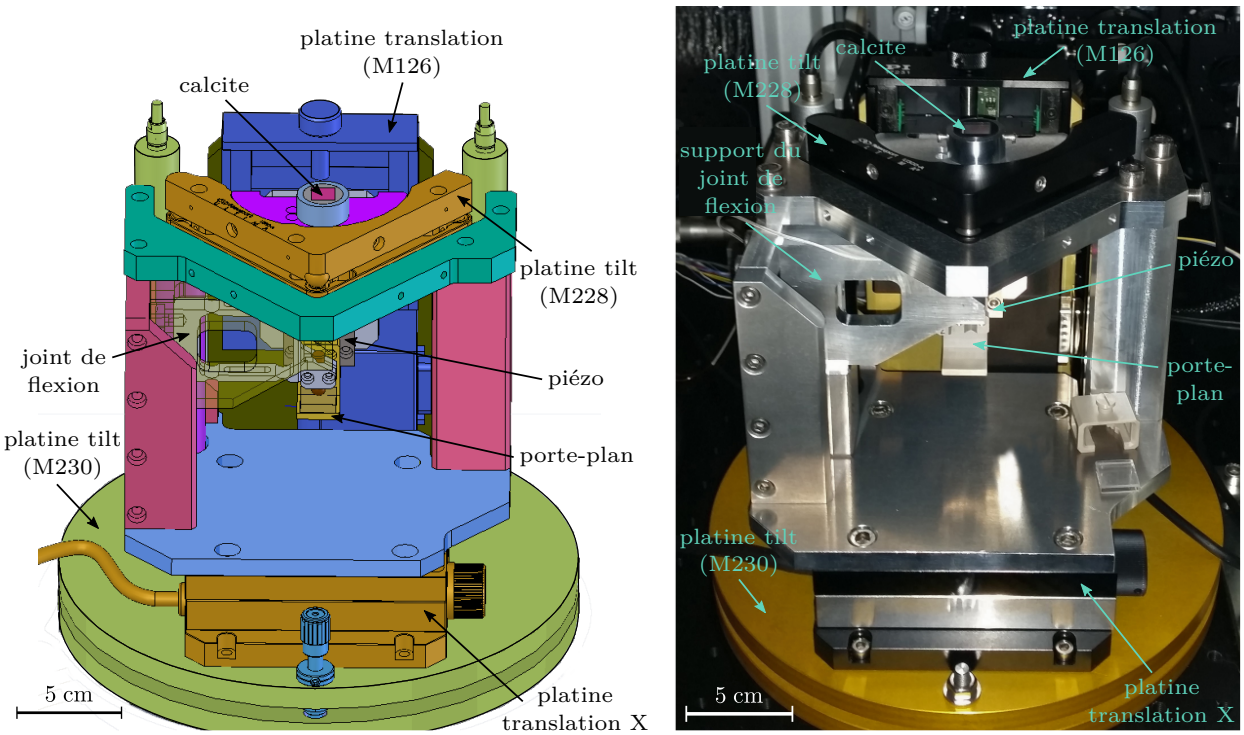


FIGURE 3.7 – Dessin technique (à gauche, adapté d'un dessin Solid Works réalisé par J. Giraud) et photographie (à droite) du coeur du SFA du LIPhy. La sphère et le plan ne sont pas présents sur la photographie. Le joint de flexion, élément élastique permettant la mesure de force, est également masqué par son support (aussi appelé "porte-bobine" dans les paragraphes suivants). Ce support est présent en transparence sur le dessin technique de gauche. Le rôle de la calcite, élément central des mesures interférométriques, est décrit dans le paragraphe 3.2.2.

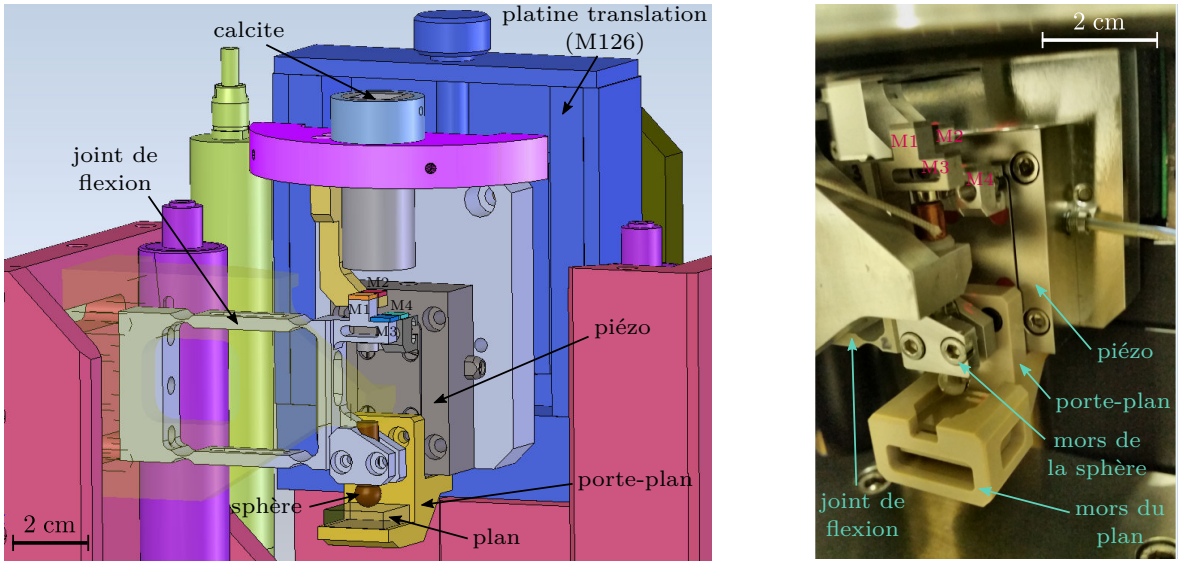


FIGURE 3.8 – Dessin technique (à gauche, adapté d'un dessin Solid Works réalisé par J. Giraud) et photographie (à droite) représentant un agrandissement du coeur de notre SFA autour de la sphère et du plan. Pour rendre le dessin technique plus lisible, le mors du plan, présent sur la photographie, n'y est pas représenté. Le rôle des miroirs M1, M2, M3 et M4, servent aux mesures interférométriques de force et de déplacement.

de réaliser un guidage en translation verticale de la sphère lorsque celle-ci **se déplace sous l'effet des forces d'interaction avec le plan et le liquide**. La raideur en torsion de ce joint de flexion est en effet très grande devant sa raideur en translation. La mesure de la déflexion de son extrémité libre donne donc accès à la mesure de ces forces. La géométrie et les caractéristiques du joint de flexion, qui est donc l'élément central du capteur de force du SFA, sont présentées plus en détails au paragraphe 3.2.2.

Le plan est quant à lui fixé par un autre mors à vis à un porte-plan, vissé sur un actionneur piézoélectrique, lui-même vissé sur une platine de translation. Ces deux derniers éléments permettent de **contrôler le déplacement quasi-statique et dynamique du plan**, qui a lieu lui aussi suivant un axe vertical. Lors des expériences SFA, les cycles d'approche-retrait des surfaces sont donc réalisés de manière unidirectionnelle.

Le choix d'une disposition verticale des surfaces n'est pas anodin. Il permet tout d'abord de rendre la mesure des forces exercées sur la sphère moins sensible aux vibrations "angulaires", c'est-à-dire aux défauts d'horizontalité du coeur pouvant être engendrés par les mouvements de son support, eux-mêmes créés par les vibrations mécaniques présentes dans l'environnement du SFA [1].

Cette disposition présente aussi l'avantage de permettre un travail facile en configuration immergée, en venant placer un bécher autour du porte-plan (cf. Fig. 4.5), sans avoir à changer l'orientation du barreau de la sphère ni imposer de torsion à l'élément élastique. Ceci permet d'ouvrir notre SFA à l'étude de la nanorhéologie de fluides volatils, ou encore à la nanomécanique d'échantillons biologiques ou d'intérêt biologique – tapis de cellules, hydrogels, etc – qui nécessitent d'être immergés en permanence dans de l'eau.

1. En effet, ces fluctuations d'horizontalité, quantifiées par un petit angle θ, entraînent des fluctuations de la composante du poids de la sphère projetée suivant l'axe sphère-plan, fluctuations qui viennent parasiter la mesure des forces d'interaction sphère-liquide-plan. En configuration verticale, cette composante peut alors s'écrire $mg\cos(\theta) \approx mg\left(1-\theta^2/2\right)$ avec m la masse de la sphère et g l'intensité de pesanteur. Ces fluctuations de la composante du poids évoluent donc en θ^2 et sont donc moins importantes que celles obtenues en configuration horizontale, dans laquelle cette même composante s'écrit $mg\sin(\theta) \approx mg\theta$.

Déplacement contrôlé du plan

Le mouvement relatif des surfaces, et la variation de la distance sphère-plan suivant la loi $D(t) = D + h_0 \cos(\omega t)$, passe donc par le déplacement du plan qui est contrôlé par une platine de translation et un actionneur piézo-électrique. La platine de translation, pilotée par un moteur continu M126 [1] de chez *Physik Instrumente* possède une course totale de $2,5$ cm et permet de réaliser l'approche grossière des surfaces, ces dernières étant positionnées, au moment de leur montage dans le coeur, à plusieurs centaines de micromètres l'une de l'autre. On utilise donc cette platine pour la "recherche du contact", c'est-à-dire pour approcher le plan de la sphère à quelques micromètres de distance. La position atteinte peut être maintenue sans appliquer de tension au moteur, ce qui permet d'éviter que son alimentation crée un bruit sur les signaux d'intérêt mesurés pendant les expériences SFA. La précision de positionnement ne dépassant pas, d'après les caractéristiques fabricant, les $2,5$ μm, et sa stabilisation prenant environ 5 minutes [2], ce dispositif ne peut cependant être utilisé pour réaliser le déplacement fin du plan.

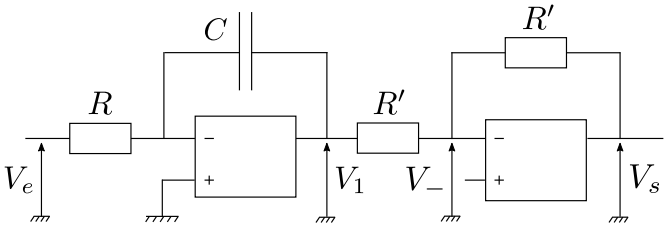


FIGURE 3.9 – Montage électronique (intégrateur + sommateur) utilisé pour alimenter l'actionneur piézo-électrique par une rampe de tension et contrôler ainsi l'approche du plan de la sphère à vitesse constante. La tension V_e est générée par un GBF en mode "offset DC". Elle est intégrée grâce au premier circuit à amplificateur opérationnel (LTC6090 de *Linear Technology*). La tension de sortie $V_1(t)$ est ensuite sommée à une tension continue V_- grâce au deuxième bloc à amplificateur opérationnel. La tension V_- (tout comme la tension V_+ injectée à la borne + de ce même amplificateur opérationnel) est produite par un générateur de tension continue.

Nous utilisons pour cela un actionneur piézo-électrique de modèle LISA [3] et de marque *Physik Instrumente*. Cette céramique piézo-électrique permet tout d'abord de réaliser l'approche-retrait des surfaces, à une vitesse constante choisie entre $0,1$ et 30 nm.s^{-1} environ. L'approche est réalisée en contrôlant l'extension du cristal piézo à l'aide d'une rampe de tension, elle-même générée grâce au montage électrique représenté sur la figure 3.9. Le piézo est initialement alimenté par une tension continue constante notée $V_{\max} = 2V_-$. Il est donc initialement dilaté, au moins partiellement, et cette extension initiale correspond à un éloignement maximal du plan par rapport à la sphère. A l'aide d'un générateur de tension continue fournissant une tension $V_e < 0$, on réalise ensuite une rampe de tension négative grâce à un intégrateur. On montre facilement que $V_1(t) = -V_e\, t/RC + V_1(0)$ à la sortie de ce dernier. La tension de sortie du montage, alimentant l'actionneur, s'écrit donc :

$$V_s(t) = V_{\max} + \frac{V_e}{RC} t + V_1(0) \tag{3.1}$$

Le montage réalisé est tel que $R = 1$ MΩ et $C = 10$ μF [4]. La sensibilité de l'actionneur étant d'environ 110 nm.V^{-1}, la vitesse d'approche est d'environ $11\, V_e$ (en nm.s^{-1}).

La rampe de tension appliquée va donc permettre la rétractation progressive du cristal et le rapprochement du plan de la sphère. [5] La valeur de la tension d'alimentation $V_{\max}$ correspondant au

1. Modèle exact M−126.CG1.
2. Durée pendant laquelle nous avons observé une dérive de 15 nm environ à l'aide du capteur interférométrique de déplacement.
3. Référence exacte P−753.1CD.
4. Condensateur 935C2W10K de chez *Cornell Dubilier* possédant un très faible courant de fuite.
5. Etant données l'architecture et la taille du coeur du SFA, l'élongation du cristal piézo ne peut se faire que vers

maximum d'extension du piézo qu'il est possible d'atteindre est de 120 V, ce qui permet de sonder une plage de distances sphère-plan maximale de 14 μm environ. Nous verrons au chapitre 7 de ce manuscrit que **cette condition est essentielle pour permettre l'étude complète de fluides viscoélastiques donnant lieu à du glissement**.

A cette tension continue $V_s(t)$ appliquée à l'actionneur LISA, vient se superposer une tension harmonique générée par la source d'une détection synchrone **appelée détection "maîtresse"**, ce qui permet d'imposer au plan un petit déplacement oscillant de fréquence fixée – située entre 0 et 400 Hz – et de faible amplitude – entre 0.1 pm et 30 nm environ.

Afin de pouvoir sonder différentes zones du plan au cours des expériences SFA, par exemple si l'on cherche à se déplacer loin d'une poussière initialement située sur le plan en regard de l'apex de la sphère, il est possible de déplacer cette dernière – ainsi que le joint de flexion et l'ensemble des autres éléments du coeur à l'exception du porte-plan, de l'actionneur piézo et de la platine M126 – grâce à une platine de translation située sous le coeur. Cette platine est notée "platine de translation X" sur la figure 3.7. Nous utilisons pour cela une platine motorisée [1] unidirectionnelle de marque *Newport Corporation* permettant de parcourir toute la surface du plan avec des pas de $0,1$ μm [2]. Notons qu'un tel dispositif, qui présente un avantage certain étant donnée l'impossibilité de réaliser des expériences SFA fiables si la zone des surfaces sondée est polluée par des poussières, ne se retrouve pas à notre connaissance sur les autres machines à force de surface existant à l'heure actuelle.

Contrôle de l'inclinaison relative des pièces

Les mesures de force et de déplacement sont réalisées dans notre SFA via la mesure de la différence de marche entre des faisceaux laser se réfléchissant sur des miroirs solidaires de certaines pièces du coeur (cf. emplacements M1, M2, M3 et M4 représentés sur la figure 3.8). L'orientation relative des pièces portant ces miroirs peut être réglée à l'aide de deux platines dites de tilt de la marque *Physik Instrumente*, visibles sur la figure 3.7. La première, pilotée par deux moteurs pas à pas M230 [3] (en vert clair sur la figure 3.7) permet d'incliner le socle circulaire situé sous le coeur et ainsi l'ensemble des pièces à l'exception du porte-plan, de l'actionneur LISA et de la platine M126. On peut ainsi incliner le joint de flexion et les miroirs M1 et M3 qu'il porte. La deuxième platine de tilt est pilotée par deux moteur pas à pas M228 [4] (en magenta sur les figures 3.7 et 3.8) et permet quant à elle d'incliner par rapport à toutes les autres pièces le support de la calcite et le miroir M2 qui lui est solidaire et qui est fixé en-dessous. Etant donné le pas de l'ensemble de ces moteurs, l'inclinaison des miroirs du coeur peut être contrôlée avec une précision d'une dizaine de micro-radians ou mieux.

Environnement du SFA

Les performances des capteurs interférométriques peuvent être affectées par les vibrations mécaniques présentes dans l'environnement dans une gamme de fréquences $[0\,;1$ kHz$]$, intervalle contenant la fréquence de travail du SFA – c'est-à-dire la fréquence d'oscillation du plan. Le coeur du SFA est donc placé sur un plateau optique – sur lequel sont montés les capteurs interférométriques de force et de déplacement – lui-même vissé sur une table anti-vibration passive. Cette dernière, de marque *Minus K Technology* [100], est lestée d'une masse de près de 350 kg d'inox et d'aluminium pour augmenter son inertie, ce qui lui permet de filtrer efficacement les vibrations mécaniques verticales et horizontales de fréquence supérieure à $0,5$ Hz.

le bas du montage. Nous avons donc choisi de travailler en rétractation plutôt qu'en élongation pour éviter que les surfaces ne soient propulsées en contact si le condensateur du montage intégrateur venait à se décharger.

1. Modèle M − VP−25XA.

2. Sachant que la zone du plan sondée est typiquement de l'ordre du rayon de la sonde fluide $r_s = \sqrt{2RD} \in [1\ \mu\text{m}\,;100\ \mu\text{m}]$, il faut en général réaliser une translation de 100 μm ou plus pour ne plus ressentir l'effet d'une éventuelle poussière.

3. M−230.10S.

4. M−228.10S.

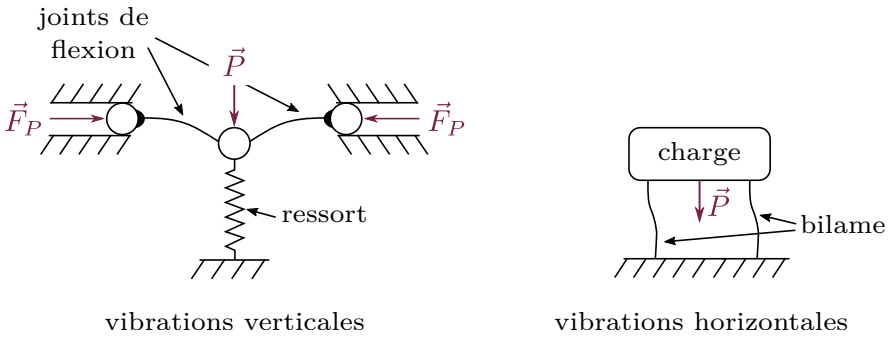


FIGURE 3.10 – Schéma de principe du filtrage des vibrations mécaniques verticales et horizontales de l'environnement par la table anti-vibration *Minus K*. Les deux dispositifs sont associés en série. Leur faible raideur garantit un filtrage optimal des bruits mécaniques de fréquence supérieure à $0,5$ Hz.

Le filtrage des vibrations verticales est réalisé à l'aide d'un ressort de grande raideur supportant la charge posée sur la table et connecté à l'extrémité libre de deux joints de flexion disposés de part et d'autre du ressort. Le mouvement de l'autre extrémité des joints de flexion est entravé comme le montre la figure 3.10, et des efforts de compression y sont appliqués. L'ensemble constitué de ces joints de flexion se comporte alors comme un système élastique de raideur négative permettant de compenser la raideur du ressort et ainsi d'obtenir un système total de très faible raideur. Les vibrations horizontales – moins gênantes étant donnée la disposition de l'axe sphère-plan dans notre SFA – sont quant à elles atténuées à l'aide d'un bilame connecté en série au dispositif de filtration des vibrations verticales. Sous l'effet du poids de la charge, la raideur latérale des bilames est également minimisée.

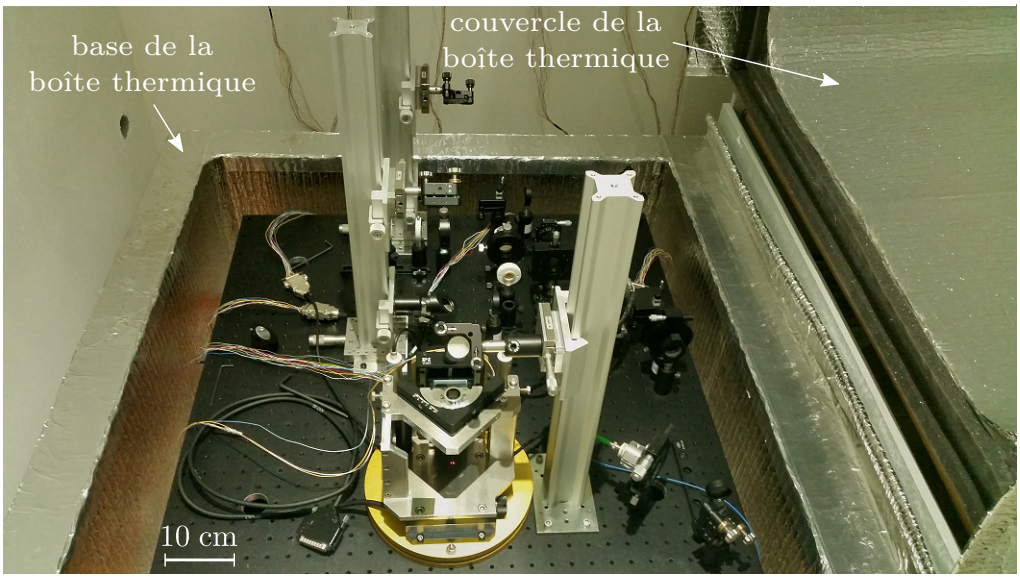


FIGURE 3.11 – Photographie d'ensemble de la machine à force de surface du LIPhy. La boîte de polyuréthane, permettant d'isoler thermiquement l'expérience, est en partie visible de part et d'autre du plateau optique supportant le coeur du SFA et le montage interférométrique pour la mesure de force et de déplacement.

Cette table et le coeur du SFA sont ensuite enfermés dans une boîte cubique de $1,5$ m de côté, constituée à partir de plaques rigides de mousse agglomérée en polyuréthane formant des parois de 10 cm d'épaisseur, recouvertes de feuilles d'aluminium réfléchissantes. Cette boîte, visible sur la figure 3.11, est constituée d'un socle fixe et d'un couvercle. Cette enceinte passive permet non seulement de diminuer considérablement l'intensité des vibrations acoustiques provenant de l'environnement mais

également, et avant tout, de contrôler la dérive thermique au niveau de l'expérience. Le polyuréthane est en effet un très bon isolant thermique [1], et les feuilles d'aluminium permettent de limiter les transferts thermiques radiatifs avec l'extérieur de la boîte. La masse de 350 kg fixée à la table anti-vibrations joue également le rôle de charge thermique [2] et permet d'augmenter l'inertie thermique de l'ensemble. Ceci permet de garantir une dérive thermique lente, linéaire et constante, affectant les mesures du fait de la dilatation thermique des pièces du coeur, donc facile à corriger (cf. paragraphe 4.1.2).

La température dans la boîte est mesurée grâce à un thermomètre à résistance de platine et des thermocouples. Des mesures de température effectuées par ailleurs dans l'équipe ont ainsi permis de montrer que la dérive en température à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 10 mK.min^{-1}, dérive stable durant la journée.

Le SFA est par ailleurs situé dans une pièce séparée des autres salles d'expériences et bureaux du LIPhy par un "sas" dans lequel sont entreposés les appareils électroniques de mesure – détections synchrones, GBFs, analyseur de spectre, etc. L'ensemble constitue une salle grise maintenue en surpression à l'aide d'une soufflerie rejetant de l'air filtré – soufflerie éteinte lors des expériences SFA –, et qui est nettoyée rigoureusement entre chaque série d'expériences. Toutes les surfaces sont ainsi dépoussiérées à l'aide de lingettes microfibres, puis celles du sas sont nettoyées à l'aide d'un mélange d'eau et de nettoyant ménager, et celles situées dans la salle du SFA sont nettoyées à l'aide de lingettes tissées pour salle blanche [3]. L'accès à cette salle grise est réservé aux expérimentateurs équipés d'une blouse tissée de qualité salle blanche, une charlotte, des gants et des surchausses. Le montage des surfaces dans le coeur du SFA nécessite également de porter un masque en tissu et des manchettes de protection. Tout objet entrant dans la salle est par ailleurs au préalable soigneusement nettoyé. L'ensemble de ces précautions est nécessaire pour garantir un environnement présentant très peu de poussières ou impuretés et ainsi permettre la réalisation d'expériences SFA fiables.

3.2.2 Capteur de force

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la mesure de la résultante $\vec{F}$ des forces exercées sur la sphère au cours des expériences de nanorhéologie est réalisée via la mesure de la déflexion verticale x de l'extrémité libre d'un joint de flexion – déflexion par rapport à sa position d'équilibre atteinte en l'absence d'interaction sphère-plan –, à laquelle est fixée la sphère. Cette mesure est réalisée grâce à un interféromètre semblable à celui utilisé pour la mesure de force dans le SFA de Lyon. Connaissant les caractéristiques mécaniques du joint de flexion chargé de la sphère, déterminées expérimentalement, il est alors facile de relier cette déflexion x à l'intensité des composantes quasi-statique et dynamique de la force $\vec{F}$.

3.2.2.1 Principe de l'interféromètre différentiel

L'interféromètre que nous avons monté pour réaliser la mesure de déflexion du joint de flexion est un interféromètre différentiel de type interféromètre de Nomarski [102]. Ce capteur optique est assez couramment utilisé dans les microscopes à force atomique pour la mesure des forces d'interaction entre une pointe AFM et un substrat donnés [103][104][105] ou pour l'étude de la nanomécanique de systèmes tels que des nanotubes de carbone [106]. Il se retrouve également intégré à des rhéomètres [107] ou à des microscopes optiques pour la mesure de très faibles rugosités de surface [108], par exemple celles de miroirs utilisés en optique de précision.

Cet interféromètre permet de mesurer la **différence de marche optique existant entre deux faisceaux laser de polarisation orthogonale** qui se réfléchissent l'un sur une surface fixe – il s'agit du faisceau dit "de référence" – et l'autre sur une surface mobile, dont on cherche à connaître le déplacement par rapport à la surface fixe – il s'agit du faisceau dit "sonde". Dans le cas de notre

1. Sa conductivité thermique $\lambda_{th} = 0,025$ W.m^{-1}.K^{-1} est très faible.
2. L'inox possède également une grande capacité calorifique massique de 460 J.kg^{-1}.K^{-1}.
3. Modèle *AlphaLite* commandée chez *Conformat* [101].

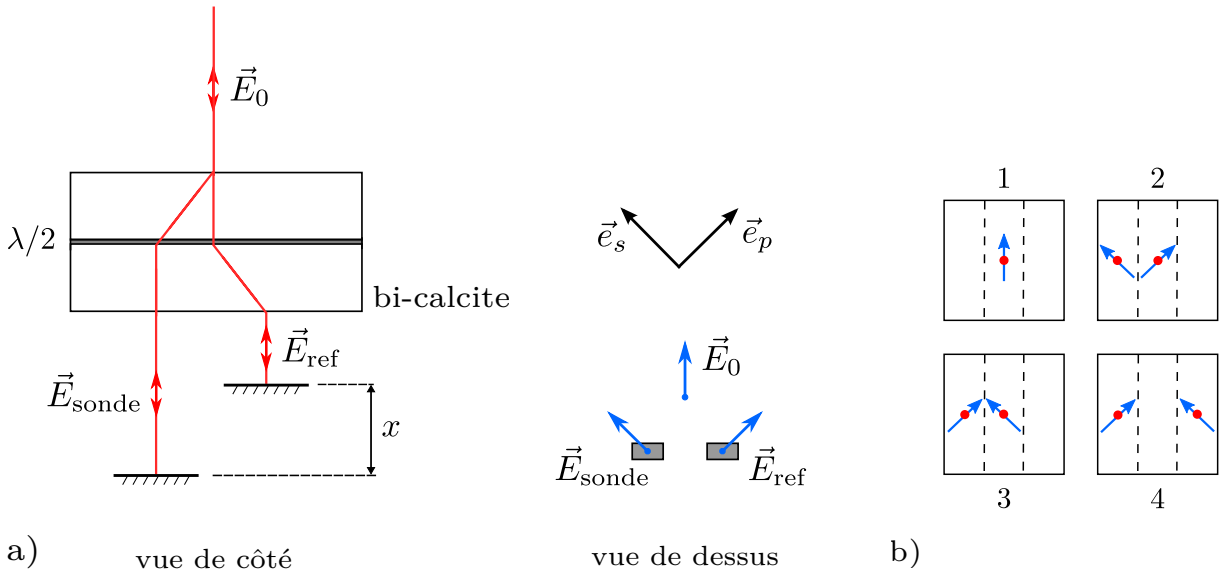


FIGURE 3.12 – **a)** Schéma de la zone de mesure de l'interféromètre de type Nomarski utilisé pour la mesure de force. Le faisceau laser incident traverse un assemblage de deux prismes de calcite dont les axes optiques dirigés par $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$ sont orientés à 180 ° l'un de l'autre. Les deux cristaux biréfringents sont séparés par une lame $\lambda/2$ inclinée à 45 ° de ces axes neutres. Les faisceaux émergents parallèles se réfléchissent sur une surface de référence et sur une surface mobile. **b)** Schéma des polarisations des faisceaux laser (flèches bleues) et de la position de ces derniers au niveau des faces d'entrée et de sortie des éléments de la bi-calcite. 1 : face d'entrée de la première calcite ; 2 : face d'entrée de la lame $\lambda/2$; 3 : face d'entrée de la seconde calcite ; 4 : face de sortie de la bi-calcite.

SFA et de la mesure de déflexion du joint de flexion, le faisceau sonde se réfléchit sur le miroir noté M1 sur la figure 3.8 fixé au niveau de l'extrémité libre du joint, tandis que le faisceau de référence se réfléchit sur le miroir M2 porté par le pied situé sous le porte-calcite et solidaire de ce dernier. Un schéma de ce que nous appelons la "zone de mesure" de l'interféromètre est présenté sur la figure 3.12 a). Nous noterons par abus x la séparation verticale des deux miroirs. Cette séparation ne diffère en réalité que d'une constante de la véritable déflexion x du joint de flexion [1].

Pour créer ces deux faisceaux à partir d'un faisceau incident contenant les deux polarisations s et p, on utilise un élément optique constitué de l'assemblage de deux prismes de calcite parallélépipédiques. Ces cristaux biréfringents uniaxes possèdent chacun la propriété de diviser spatialement tout faisceau incident se propageant perpendiculairement à l'une de leurs faces [2] en deux faisceaux parallèles de polarisation orthogonale : le faisceau ordinaire, non-dévié par rapport au faisceau incident, et le faisceau extraordinaire, qui est quant à lui dévié. La séparation e entre ces deux faisceaux en sortie du cristal est alors directement proportionnelle à l'épaisseur de la calcite dans la direction d'incidence. Nous avons cherché à maximiser cette séparation de façon à s'assurer que les faisceaux sonde et de référence puissent se réfléchir sur des miroirs bien distincts l'un de l'autre. Nous avons pour ce faire adapté le montage proposé par N. Bello Gonzàlez *et al.* [3] [109] et fait assembler [4] les deux lames de calcite en inclinant leurs axes optiques à 180 ° l'un de l'autre. Nous avons par ailleurs fait insérer entre ces deux prismes une lame demi-onde orientée à 45 ° des axes neutres des prismes. L'ensemble de ces éléments, une fois positionnés, ont été collés les uns aux autres pour former la bi-calcite utilisée dans notre SFA.

Grâce à cette disposition, le rayon laser extraordinaire émergeant de la première lame de calcite devient le rayon ordinaire pour la seconde, et *vice versa*. La bi-calcite est alors dite "d'ordre 0" car

1. Nous verrons au paragraphe 4.1.2 que cette constante peut cependant évoluer au cours d'une expérience SFA.
2. La direction de propagation du faisceau forme alors un angle de 45 ° avec l'axe optique du cristal.
3. Qui nomment ce dispositif "lame de Savart modifiée".
4. Par la société *Optique de précision Jean Fichou* [110].

aucun des deux faisceaux créés sera non-dévié. La figure 3.12 b) schématise le devenir des faisceaux et de leur polarisation au sortir de chaque élément constituant la bi-calcite : après passage dans la première calcite, les faisceaux de polarisation orthogonale sont séparés et le faisceau extraordinaire est dévié, par exemple vers la gauche (cf. étape 2). La lame demi-onde fait ensuite tourner les polarisations des deux faisceaux de 90 ° (cf. étape 3). Les axes des calcites étant tournés à 180 ° l'un de l'autre, le faisceau de droite, devenu extraordinaire pour cette seconde calcite, est à son tour dévié vers la droite [1] (cf. étape 4). La séparation totale entre les faisceaux est alors de $2e$. Dans notre SFA, nous utilisons deux prismes de calcites de 2 cm d'épaisseur produisant chacun une séparation des faisceaux émergents de 2 mm, et permettant donc d'obtenir deux faisceaux parallèles distants de 4 mm.

Par ailleurs, **le chemin optique parcouru par les deux faisceaux à l'intérieur de la bi-calcite est identique** si bien que ce chemin optique n'intervient pas dans la différence de marche finale mesurée et donc que les fluctuations des indices de réfraction des prismes – qui peuvent être affectés par les variations de température – n'ont aucun impact sur la différence de marche des faisceaux émergents. La différence de marche entre les faisceaux à l'intérieur de la bi-calcite n'est donc pas non plus affectée par les fluctuations de la longueur d'onde λ du laser.

Dans les interféromètres de Nomarski usuels, la bi-calcite est habituellement uniquement constituée de deux prismes de calcite dont les axes sont inclinés à 90 ° l'un de l'autre [111] : la séparation atteinte entre les faisceaux de sortie est alors seulement de $\sqrt{2}e$. Notre dispositif présente donc l'avantage de permettre d'obtenir une plus grande séparation – pour un coût moindre que celui de l'achat de calcites plus épaisses – mais également d'obtenir des faisceaux de sortie contenus dans le plan d'incidence, contrairement à l'assemblage usuel. Cette propriété était nécessaire étant donnée la position relative des miroirs sur lesquels ils se réfléchissent.

Si les surfaces mobile et de référence sont strictement parallèles l'une à l'autre, les deux faisceaux réfléchis se recombinent entièrement à l'intérieur de la bi-calcite. Les polarisations s et p dans le faisceau de sortie résultant de cette recombinaison présentent alors une différence de marche δ_f égale à deux fois la distance x entre les surfaces réfléchissantes. Pour traduire ce résultat en termes de champs électriques, considérons que les axes neutres des prismes de calcite sont orientés suivant les vecteurs unitaires $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$ représentés sur la figure 3.12 a). Supposons également que le faisceau laser incident est initialement polarisé à 45 ° de ces axes neutres. Ce dernier peut alors s'écrire :

$$\vec{E}_0 = E_0 \left(\vec{e}_s + \vec{e}_p\right) \tag{3.2}$$

et le champ électrique produit après recombinaison des faisceaux réfléchis est donné par :

$$\vec{E}_r = E_0 \left(\vec{e}_s + e^{i\varphi_f}\vec{e}_p\right) \tag{3.3}$$

avec φ_f le déphasage induit par la différence de marche δ_f entre les deux polarisations, soit :

$$\varphi_f = \frac{2\pi\delta_f}{\lambda} = \frac{4\pi x}{\lambda} \tag{3.4}$$

Ce déphasage est donc simplement proportionnel à la grandeur d'intérêt x. Notons qu'à ce stade aucune figure d'interférences ne peut être observée à partir du faisceau recombiné car le déphasage φ_f concerne des champs électriques de polarisation croisée.

Pour mesurer ce déphasage φ_f donnant accès à la déflexion du joint, le faisceau recombiné $\vec{E}_r$, de polarisation elliptique, est ensuite dirigé vers la "zone d'analyse" de l'interféromètre représentée sur la figure 3.13. Cette ligne optique contient un prisme de Wollaston W_f, autre élément biréfringent qui

1. Si les axes optiques des calcites avaient été orientés dans le même sens, ce faisceau aurait été dévié vers la gauche et se serait superposé à l'autre faisceau en sortie de l'assemblage. La séparation aurait été nulle et la bi-calcite aurait agi comme un simple déplaceur de faisceau.

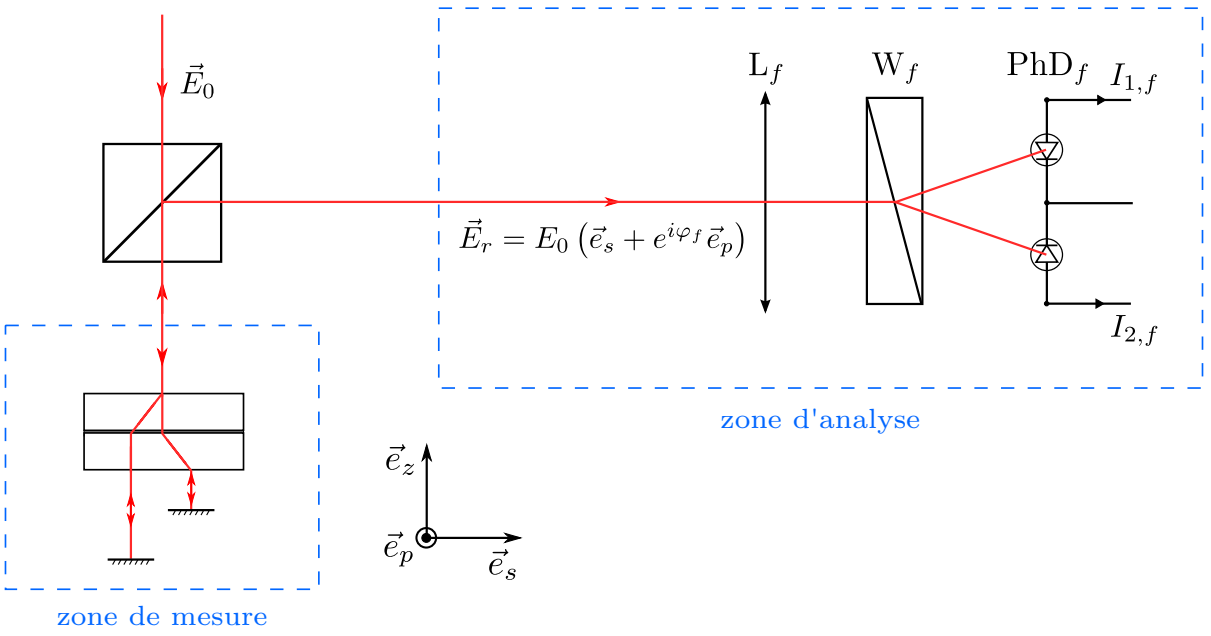


FIGURE 3.13 – Schéma de la zone d'analyse de l'interféromètre utilisé pour la mesure de force : le faisceau réfléchi recombiné provenant de la zone de mesure est divisé en deux faisceaux de polarisation croisée à l'aide d'un prisme de Wollaston W_f dont les axes neutres sont orientés à 45 ° des axes neutres $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$ de la calcite. Les polarisations s et p déphasées se retrouvent ainsi "mélangées" au sein de deux nouveaux faisceaux et peuvent désormais interférer. Ces faisceaux sont ensuite focalisés sur une paire de photodiodes PhD_f à l'aide d'une lentille convergente L_f.

permet de diviser le faisceau incident en deux faisceaux de polarisation orthogonale, mais cette fois-ci avec une séparation angulaire de 2 ° [1]. Afin de créer des interférences, les axes neutres du Wollaston sont orientés à 45 ° des axes $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$ de la bi-calcite de façon à projeter les composantes déphasées s et p du champ $\vec{E}_r$ suivant les vecteurs $(\vec{e}_s + \vec{e}_p)/\sqrt{2}$ et $(\vec{e}_s - \vec{e}_p)/\sqrt{2}$. Les composantes s et p du champ recombiné se retrouvent ainsi mélangées au sein de deux nouveaux champs. Ces derniers sont ensuite focalisés sur une paire de photodiodes PhD_f – dont la surface efficace est un carré de 5 mm de côté – grâce à une lentille convergente L_f de distance focale 10 cm. Les photodiodes utilisées, de modèle SFH 206 K et de marque *Osram Opto Semiconductors* [112], ont été choisies pour leur grande résistance de shunt, ce qui permet de minimiser le bruit de mesure lorsque les signaux lumineux reçu sont d'intensité assez faible. Elles sont par ailleurs utilisées en court-circuit – c'est-à-dire en mode photovoltaïque – afin de s'affranchir de leur courant d'obscurité – qui est en général très sensible aux variations de température de l'environnement. Les intensités $I_{1,f}$ et $I_{2,f}$ des courants produits par ces photodiodes, simplement égaux aux photocourants, s'écrivent alors simplement :

$$I_{1,f} = \frac{I_0}{2}\left(1 + \cos(\varphi_f)\right) \quad \text{et} \quad I_{2,f} = \frac{I_0}{2}\left(1 - \cos(\varphi_f)\right) \tag{3.5}$$

où I_0 (en A) désigne l'intensité électrique produite par l'intégralité de la lumière émergeant du prisme de Wollaston.

Ces photocourants sont ensuite envoyés dans un circuit analogique [2] constitué de différents étages et dont le schéma électrique est représenté sur la figure 3.14. Le premier étage de ce circuit, constitué d'amplificateurs opérationnels dont la rétroaction est réalisée à l'aide d'une résistance de 2 MΩ et

1. La valeur de cette séparation angulaire dépend de l'angle des deux prismes de quartz formant le prisme de Wollaston.
2. Conçu au sein de l'équipe et monté par Jean-Luc Mocellin, électronicien de l'Institut Néel de Grenoble

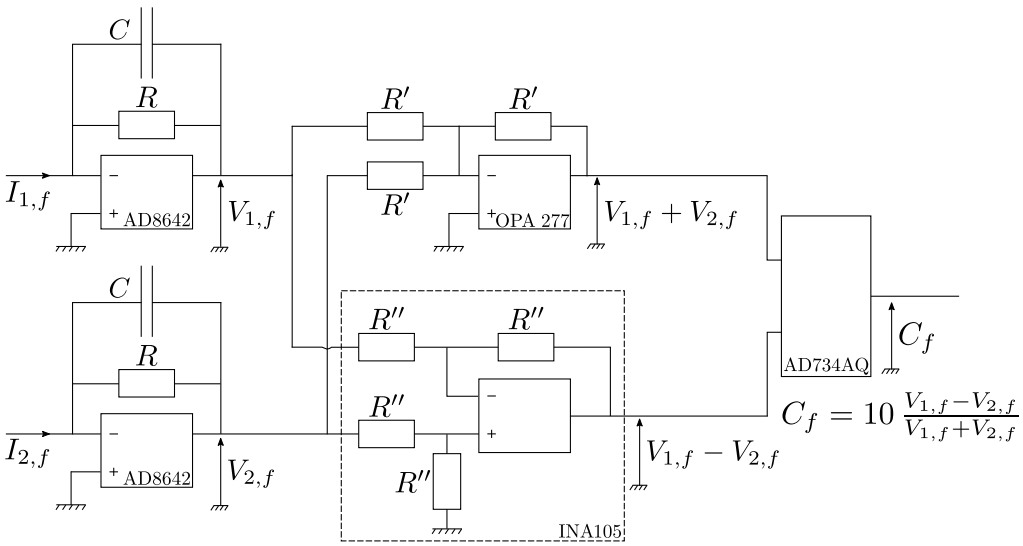


FIGURE 3.14 – Schéma du montage électronique permettant le calcul de la fonction de contraste C_f à partir des photocourants $I_{1,f}$ et $I_{2,f}$ produits par les photodiodes de la zone d'analyse. On prend $R = 2$ MΩ, $C = 0,2$ pF, $R' = 10$ kΩ et $R'' = 25$ kΩ.

d'un condensateur de $0,2$ pF [1], permet de générer les tensions $V_{i,f}$ à partir de chacun des courants $I_{i,f}$ ($i = \{1, 2\}$). Etant donnés leurs constituants, ces convertisseurs courant-tension possèdent une bande-passante de 400 kHz environ. Les quantités $V_{1,f} + V_{2,f}$ et $V_{1,f} - V_{2,f}$ sont ensuite produites au sein d'un deuxième étage à l'aide respectivement d'un montage sommateur – utilisant un amplificateur opérationnel haute précision de modèle OPA 277 – et d'un montage soustracteur – construit à l'aide d'un amplificateur différentiel de précision de gain unitaire INA 105. Pour finir, un diviseur permet de diviser ces deux tensions et d'accéder à la fonction de contraste C_f, fonction du déphasage φ_f, qui caractérise l'état d'interférence entre le faisceau sonde et le faisceau de référence :

$$\boxed{C_f = G\,\frac{V_{1,f} - V_{2,f}}{V_{1,f} + V_{2,f}}} = G\cos(\varphi_f) \tag{3.6}$$

avec $G = 10$ V le gain du diviseur. La mesure de cette tension de contraste permet donc d'accéder à la valeur prise par le déphasage φ_f et d'en déduire la déflexion x du joint de flexion. Travailler avec cette grandeur permet également, via la division par $V_{1,f} + V_{2,f}$ proportionnelle à I_0, de s'affranchir des fluctuations de l'intensité du faisceau laser initial.

3.2.2.2 Réalisation expérimentale

Pour réaliser cette mesure interférométrique, nous utilisons un laser Hélium-Néon [2] de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm et dont la stabilité en fréquence est annoncée de l'ordre de $0,8$ MHz pendant 8 heures. Ce laser produit un faisceau polarisé rectilignement et très faiblement divergent. Pour éviter que des réflexions parasites ne soient réinjectées dans la cavité laser et ne viennent la déstabiliser, le faisceau est envoyé dans un isolateur de Faraday [3]. L'ensemble de ces éléments sont positionnés sur un plateau optique à l'extérieur de la boîte de polyuréthane permettant d'isoler thermiquement le SFA.

Pour rejoindre l'intérieur de la boîte, le faisceau passe ensuite à l'intérieur d'une fibre optique à

1. On s'assure ainsi, avec cette faible constante de temps $RC = 4.10^{-7}$ s, que la réponse du convertisseur courant-tension puisse être considérée instantanée, afin d'éviter l'apparition d'un déphasage d'origine électronique sur la tension de contraste.
2. Modèle 05 – STP – 912 de chez *Melles Griot*.
3. ISO – 04 – 650 – LP de la marque *Newport*.

maintien de polarisation [1] possédant un coeur de $4,5$ μm de diamètre. Pour s'assurer que le faisceau laser reste bien polarisé rectilignement au cours de son trajet dans la fibre, l'axe lent de la fibre optique est aligné suivant la polarisation du faisceau d'entrée. Un objectif de microscope connecté à des vis de translation x, y, z de précision 100 nm permet d'orienter la face d'entrée de la fibre pour qu'un maximum de lumière y pénètre.

La sortie de la fibre est fixée sur le plateau optique situé à l'intérieur de la boîte thermique et supportant le coeur du SFA. Elle est solidaire d'un collimateur [2] permettant de minimiser le taux de déformation du front d'onde, garanti inférieur à $\lambda/10$, ainsi que la divergence du faisceau gaussien, qui reste inférieure à $0,5$ mrad. Le faisceau de sortie du collimateur ayant un diamètre de l'ordre de $5,5$ mm supérieur à la taille des miroirs, nous le dirigeons vers un réducteur de faisceau de facteur $1/10$ simplement constitué de l'assemblage afocal d'une lentille mince convergente de distance focale 20 cm et d'une lentille mince divergente de distance focale -2 cm.

La dilatation thermique et la torsion de la fibre optique étant susceptibles d'affecter légèrement la polarisation du faisceau, ce dernier est ensuite envoyé à travers un polariseur de Glan-Taylor [3] possédant un taux d'extinction très élevé de 100.000 pour 1. Toute variation de polarisation se produisant en amont de ce polariseur créera alors simplement une variation d'intensité du faisceau qui en sort. Ce polariseur – ainsi que la face de sortie de la fibre optique – est orienté de telle sorte à ce que la polarisation du faisceau soit tournée à 45 ° des axes de la calcite. Les faisceaux sonde et de référence ont alors la même intensité lumineuse : la puissance lumineuse de ces deux faisceaux a d'ailleurs été mesurée pour réaliser cette orientation de polarisation.

Les faisceaux de sortie de la calcite se réfléchissent sur des miroirs d'optique de précision, de rugosité $\lambda/10$, de 5 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur, collés l'un sur le joint de flexion – au niveau de son extrémité libre – et l'autre sur le pied situé sous le porte-calcite. Ce collage est réalisé à l'aide d'une fine couche de colle *Araldite*. A l'aide d'une lentille convergente de distance focale 1 m placée en amont du coeur, on s'assure par ailleurs que le diamètre des spots laser sur les miroirs ne dépasse pas 2 mm [4]. Ces miroirs sont placés **le plus près possible de la face de sortie de la bi-calcite** – c'est-à-dire dans notre montage à environ 6 mm – afin de minimiser le bruit sur la valeur mesurée de φ_f dû aux fluctuations d'indice de l'air ou de longueur d'onde du laser. Ce n'est en effet que dans cette zone de l'interféromètre, où les faisceaux de polarisation s et p sont séparés spatialement, que leur déphasage est sensible à de telles fluctuations.

Enfin, un cube séparateur 50 : 50 non-polarisant [5] est placé sur le chemin optique afin que le faisceau recombiné soit envoyé vers la zone d'analyse.

La tension de contraste C_f donnant accès au déphasage φ_f est mesurée simultanément à l'aide d'un multimètre de grande précision [6] et d'une détection synchrone [7] afin de déduire les composantes quasi-statique et dynamique de la déflexion du joint de flexion. La détection synchrone est par ailleurs synchronisée en fréquence et phase avec la détection synchrone **maîtresse** reliée à l'actionneur piézo-électrique LISA et permettant l'oscillation du plan. Ces deux appareils sont reliés via GPIB à l'ordinateur de mesure placé à l'extérieur de la salle SFA. Les signaux sont acquis à raison de 2 points/s et enregistrés au format texte à l'aide d'un programme Labview, et visualisés et traités en temps réel à l'aide du programme Igor [8] grâce aux procédures que j'ai mises au point et rédigées.

En pratique, cette fonction contraste n'est pas exactement décrite par la relation 3.6 donnée précédemment. En effet, la distance moyenne entre les miroirs diffère *a priori* par une constante de

1. F – PM630 FC/APC de marque *Newport* de 3 m de long.
2. F – H10 – NIR – APC de chez *Newport*.
3. Modèle DGL10 de chez *Thorlabs*.
4. Travailler avec des spots laser assez larges permet en quelque sorte de moyenner l'effet de la rugosité des miroirs. Les signaux interférométriques y deviennent alors moins sensibles lorsque les spots se déplacent sur leur surface du fait des vibrations mécaniques.
5. BS010 de chez *Thorlabs* traité anti-reflets et garantissant un écart maximum de 10 % entre les coefficients de transmission et réflexion en énergie des polarisations s et p.
6. 34410A de marque *Agilent*
7. SR830 de *Stanford Research Systems*.
8. Logiciel Igor Pro v.6.3.4 de *WaveMetrics Incorporation*.

la déflexion x du joint [1], qui est quant à elle par définition nulle en l'absence d'interaction sphère-plan, comme c'est le cas au début de chaque expérience SFA. Du fait de la dilatation thermique des pièces supportant les miroirs, cette constante peut de plus dériver au cours du temps. Il est donc plus juste de considérer que le contraste mesuré s'écrit $G\cos(\varphi_f + \varphi_0)$ où φ_0 est un déphasage – variant lentement en fonction du temps – modélisant ces effets de différence de marche supplémentaire et de dérive.

Pour s'affranchir de φ_0 et s'assurer que le déphasage déduit de C_f – et donc la déflexion x – soit bien nul en l'absence d'interaction sphère-plan, on utilise, à l'instar de S. Alvarado *et al.* [103], un compensateur de Babinet-Soleil, placé après le polariseur de Glan-Taylor, permettant d'ajouter un déphasage supplémentaire α entre les polarisations s et p. La fonction de contraste s'écrit alors $C_f = G\cos(\varphi_f + \varphi_0 + \alpha)$. La translation motorisée [2], l'un par rapport à l'autre, des prismes qui composent le compensateur permet de faire varier continûment la valeur de α.

La sensibilité du montage interférométrique à détecter les petites variations de φ_f, d'intérêt majeur lors des mesures dynamiques de force, est alors donnée par :

$$\frac{\partial C_f}{\partial \varphi_f} = -G\sin(\varphi_f + \varphi_0 + \alpha) \tag{3.7}$$

Ainsi, afin de maximiser cette sensibilité autour de la position d'équilibre $\varphi_f = 0$ et également de s'affranchir de φ_0, on ajuste α tel que $\varphi_0 + \alpha = \pi/2\ [\pi]$, si bien que la composante statique de C_f est également nulle. En pratique, on ajuste la valeur de α au début de chaque expérience SFA, puis régulièrement au cours de l'approche sphère-plan – afin de contrer la dérive de φ_0 –, pour veiller à ce que la composante statique du contraste mesurée reste proche de 0 tant que les forces d'interaction sphère-plan sont négligeables [3].

Enfin, le contraste réel mesuré, que nous noterons dans la suite C_f^m, est affecté par les imperfections du montage optique telles qu'une mauvaise orientation relative des éléments biréfringents ou une différence dans les sensibilités des photodiodes ou les gains des convertisseurs courant-tension. On peut alors montrer (cf. Annexe C) que le contraste mesuré s'écrit alors :

$$\begin{aligned} C_f^m &= O_f + A_f\sin(\varphi_f) + \epsilon_f(\varphi_f) \\ &\approx \boxed{O_f + A_f\sin\left(\frac{4\pi x}{\lambda}\right)} \end{aligned} \tag{3.8}$$

en supposant $\varphi_0 + \alpha = \pi/2\ [\pi]$, et avec O_f et A_f l'offset et l'amplitude de la tension de contraste mesurée. Cette amplitude est telle que $A_f < 10\text{V}$. ϵ_f désigne quant à lui les harmoniques d'ordre supérieur en φ_f qui seront pour le moment négligées.

3.2.2.3 Calibration du capteur de force

Afin de déduire de la mesure de C_f^m les composantes statique et dynamique de x, puis de la force F exercée sur la sphère, nous réalisons une calibration de notre capteur de force. Fixons dès à présent les notations qui seront employées dans l'ensemble de ce manuscrit pour décrire les signaux associés à la mesure de force [4] :

— Nous noterons Vx_{stat} la composante quasi-statique de la tension de contraste C_f^m mesurée au multimètre, et x_{stat} et F_{stat} les composantes quasi-statiques respectives de la déflexion du

1. On rappelle que bien que le joint de flexion soit initialement défléchi par le poids de la sphère, on appelle x la déflexion induite uniquement par l'interaction sphère-plan.

2. à l'aide d'un moteur continu M229 de chez *Physik Intrumente*.

3. Une variation significative et rapide de C_f, par exemple lorsque les deux parois confinantes arrivent au contact, correspond cependant à une véritable variation de la force d'interaction statique et ne doit pas quant à elle être corrigée par une modification de α par l'expérimentateur.

4. Nous confondons désormais par commodité grandeurs mesurées et grandeurs réelles.

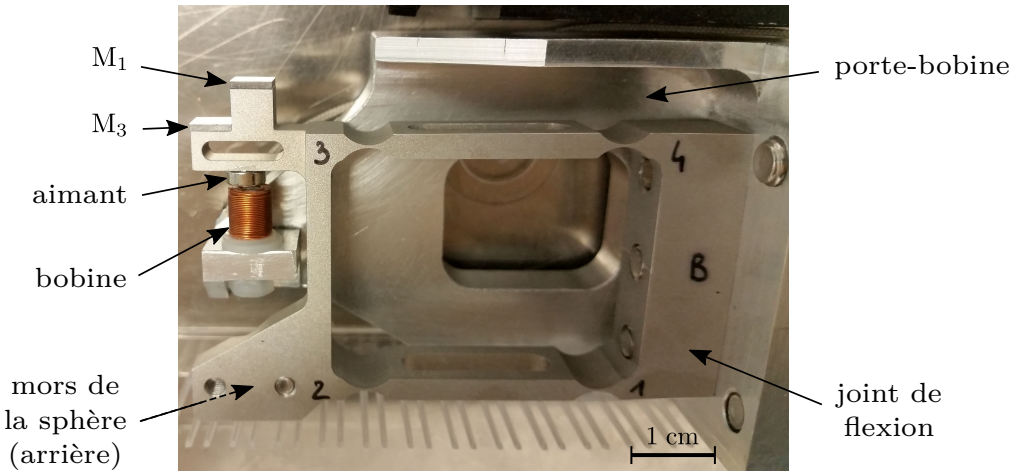


FIGURE 3.15 – Photographie du joint de flexion et de son support – ou porte-bobine – sortis du coeur du SFA. Le système bobine-aimant utilisé pour la calibration des capteurs interférométriques de force et de déplacement est visible sur la gauche du dispositif.

joint de flexion et de la force exercée sur la sphère du fait de l'interaction avec le plan via le liquide.

— Nous noterons $\widetilde{V}x_{\text{dyn}}$ l'amplitude complexe de la composante dynamique de C_f^m à la fréquence d'oscillation du plan mesurée grâce à la détection synchrone de force. $\widetilde{x}_{\text{dyn}}$ et $\widetilde{F}_{\text{dyn}}$ désignent quant à elles l'amplitude des composantes dynamiques de la déflexion du joint de flexion et de la force ressentie par la sphère.

D'après l'équation 3.9, on peut décomposer la tension Vx_{stat} pour faire apparaître ses valeurs extrêmes V_{min} et V_{max} en remarquant que $O_f = (V_{\text{min}} + V_{\text{max}})/2$ et $A_f = (V_{\text{max}} - V_{\text{min}})/2$:

$$Vx_{\text{stat}} = \frac{V_{\text{min}} + V_{\text{max}}}{2} + \frac{V_{\text{max}} - V_{\text{min}}}{2} \sin\left(\frac{4\pi x_{\text{stat}}}{\lambda}\right) \tag{3.9}$$

La **calibration statique** de notre capteur de force permettant de déterminer V_{min} et V_{max} est réalisée à l'aide du système bobine-aimant visible sur la photographie de la figure 3.15 représentant le joint de flexion et son support. Un aimant permanent de néodyme de 4 mm de diamètre est collé au niveau de l'extrémité libre du joint de flexion en regard d'un bobinage de fil de cuivre [1] enroulé autour d'un barreau isolant [2] de 6 mm de long [3], lui-même solidement fixé sur le support du joint de flexion – ou "porte-bobine" – et donc solidaire du bâti du SFA. Le solénoïde ainsi formé possède un diamètre de 5 mm environ et est placé à 1 mm de l'aimant environ, tout cela afin d'optimiser le couplage magnétique entre ces deux éléments.

L'intérêt d'un tel dispositif pour la calibration statique du capteur de force d'un SFA a été montré par Stewart *et al.* [113]. Parcourue par un courant électrique, la bobine crée un champ magnétique, et donc une force magnétique exercée sur l'aimant [4], tous deux proportionnels à l'intensité de ce courant. Cette force entraîne alors une déflexion du joint de flexion dont on peut donc contrôler précisément l'évolution [5].

Afin de parcourir plusieurs périodes du signal statique Vx_{stat} et d'obtenir ainsi une bonne déter-

1. On utilise un fil gainé de 100 μm de diamètre, enroulé sur plusieurs épaisseurs puis recouvert de colle *Araldite*.
2. On utilise un matériau isolant pour éviter tout hystérésis magnétique et présence de champ magnétique rémanent au sein du solénoïde.
3. On utilise une bobine et un aimant de petite taille afin de minimiser la masse du dispositif.
4. Cette force peut s'écrire $\vec{F} = (\vec{m}.\vec{\nabla}).\vec{B}$ avec $\vec{B}$ le champ magnétique créé par la bobine et $\vec{m}$ le moment magnétique de l'aimant. Elle est donc proportionnelle au gradient du champ magnétique.
5. Ce forçage magnétique pourra être utilisé lors de futurs travaux utilisant notre machine à force de surface afin d'assister ou de s'opposer à la déflexion élastique produite par l'interaction sphère-plan.

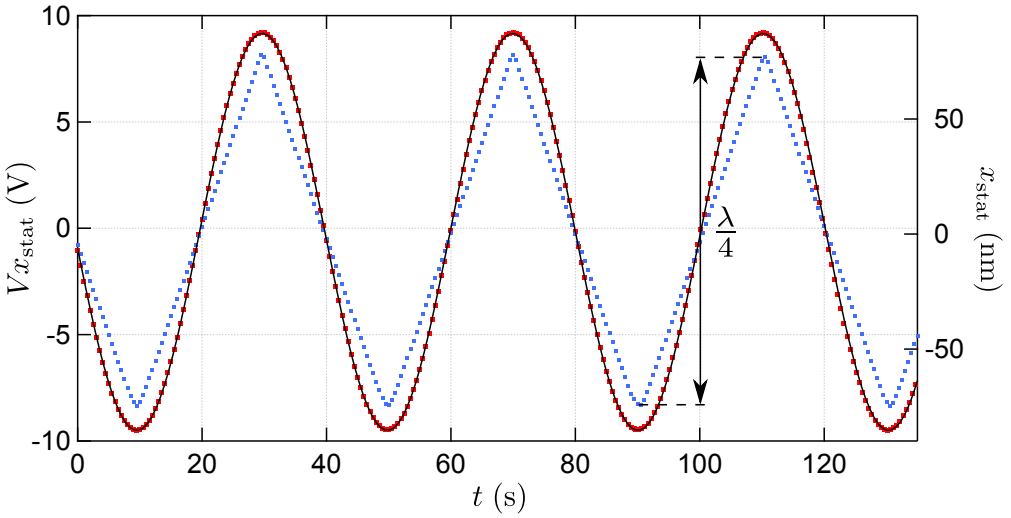


FIGURE 3.16 – Signal quasi-statique Vx_{stat} en V (points rouges) délivré par le capteur de force lors d'une calibration statique, représenté en fonction du temps t. La rampe de tension appliquée au système bobine-aimant permet de forcer la déflexion du joint de flexion, qui évolue alors linéairement avec le temps. N'est représentée ici que la phase de "montée" de la rampe. L'évolution sinusoïdale de $Vx_{\mathrm{stat}}(t)$ qui en résulte est ajustée sur plusieurs périodes (ligne noire) pour déterminer ses valeurs extrêmes V_{min} et V_{max}. Sur cet exemple, on trouve $V_{\mathrm{min}} = -9,52$ V et $V_{\mathrm{max}} = 9,20$ V. Une fois ces valeurs déterminées, la déflexion mesurée x_{stat} est déduite de la relation 3.10. Ce signal devra être "déplié" tous les $\lambda/4$ pour reconstruire l'évolution de la déflexion réelle du joint de flexion.

mination de ses valeurs extrêmes, on applique en entrée du circuit constitué de la bobine et d'une résistance de 200 Ω une rampe de tension de grande amplitude, typiquement 20 V, et de très faible fréquence, typiquement 5 mHz. Une telle fréquence pour la variation de la déflexion permet de s'assurer que l'on reste bien en régime quasi-statique [1], la vitesse d'évolution de x_{stat} ne dépassant alors pas 5 nm.s^{-1}.

Un exemple typique du signal $Vx_{\mathrm{stat}}(t)$ obtenu lors de cette calibration statique est représenté en rouge sur la figure 3.16. Ce signal est ajusté par une fonction du type $f(t) = \frac{a+b}{2} + \frac{a-b}{2}\sin(\omega t + c)$ avec a, b, ω et c sont les paramètres de l'ajustement. Cet ajustement est représenté par un trait continu noir sur la figure 3.16. Les tensions V_{min} et V_{max} ainsi déduites sont en général comprises, en valeur absolue, entre $9,0$ et $9,7$ V. Obtenir des valeurs plus faibles pour ces paramètres est en général signe d'un mauvais réglage du parallélisme des miroirs de la zone de mesure de l'interféromètre. Une fois ces valeurs extrêmes déterminées, la déflexion quasi-statique x_{stat} est déduite de la relation 3.9 :

$$x_{\mathrm{stat}} = \frac{\lambda}{4\pi}\arcsin\left(\frac{Vx_{\mathrm{stat}} - O_f}{A_f}\right) \tag{3.10}$$

L'évolution de x_{stat} ainsi calculée est représentée en bleu sur la figure 3.16. Contrairement à la déflexion réelle du joint, qui augmente linéairement au cours de cette phase de la calibration, cette grandeur mesurée se "replie" sur elle-même tous les $\lambda/4 \approx 158$ nm, du fait de la périodicité de la relation 3.10. La plupart du temps, lors des expériences SFA, ce phénomène ne posera pas problème car la force quasi-statique, et donc la déflexion du joint, restent faibles pendant l'approche sphère-plan. Il n'y a qu'au moment du contact entre les parois confinantes que cette force et cette déflexion deviendront significatives et que le repliement des signaux sera observé et devra être corrigé numériquement.

1. Nous nous sommes par ailleurs assurés que, pour des tensions appliquées à cette fréquence, ou plus généralement à des fréquences inférieures à 100 kHz, la bobine reste dans son domaine de fonctionnement résistif à 1% près. Le courant traversant la bobine est alors bien proportionnel à la tension appliquée en entrée du circuit.

Il est ensuite possible de relier le signal x_{stat} mesuré à la force statique F_{stat} exercée sur l'extrémité du joint de flexion en utilisant la relation

$$F_{\text{stat}} = k x_{\text{stat}} \tag{3.11}$$

avec k la raideur statique du joint de flexion. Cet élément élastique, dont la géométrie a été inspirée par les travaux de S. Smith *et al.* [114], se comporte en effet comme une double-poutre dont la déflexion statique de l'extrémité libre est simplement proportionnelle à la force qui y est exercée. Sa raideur dépend évidemment du matériau qui la constitue [1] mais également de la forme et du rayon de courbure des quatre arceaux visibles sur la figure 3.15 où se concentrent les déformations du joint. Cet élément a été pensé, au sein de l'équipe et avec l'aide de J. Giraud pour les dessins techniques [2], de telle sorte à obtenir une raideur statique d'environ 5000 N.m^{-1} suffisamment élevée pour pouvoir éviter le saut au contact de la sphère vers le plan sous l'effet des forces de van der Waals aux forts confinements, mais pas trop afin de garantir une résolution en force raisonnable. [3].

Si on s'intéresse par ailleurs à la dynamique des petites déformations du joint de flexion [4], il est possible de considérer en première approximation [5] que son extrémité libre, lestée de la sphère et de son mors, se comporte comme un oscillateur harmonique amorti à une dimension [115] et que sa déflexion x vérifie l'équation :

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx = F \tag{3.12}$$

où m désigne la masse effective du système {joint de flexion + sphère + mors}, γ son coefficient d'amortissement – amortissement intrinsèque dû à la résistance de l'air autour du système ou à une dissipation interne au joint de flexion, indépendamment de la présence du plan et du liquide –, et F la force résultant de l'interaction sphère-plan.

Dans le cas d'une excitation dynamique à la pulsation ω, l'amplitude complexe $\widetilde{x}_{\text{dyn}}(\omega)$ de la composante dynamique de x peut alors être reliée à l'amplitude $\widetilde{F}_{\text{dyn}}(\omega)$ de la force excitatrice via la fonction de transfert du système que nous notons $gT_{\text{joint}}(\omega)$. Celle-ci est donnée par :

$$gT_{\text{joint}}(\omega) = \frac{\widetilde{F}_{\text{dyn}}}{\widetilde{x}_{\text{dyn}}} = k\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right] \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ et } Q = \frac{m\omega_0}{\lambda} \tag{3.13}$$

Il est intéressant de donner l'expression du module et de l'argument de l'inverse de $gT_{\text{joint}}(\omega)$, l'évolution caractéristique de ces deux quantités en fonction de ω étant très souvent représentée lors de l'étude de systèmes assimilables à un oscillateur harmonique amorti à un degré de liberté – par exemple lors de l'étude dynamique de la déflexion d'un levier AFM – :

$$\begin{aligned} \left|gT_{\text{joint}}(\omega)^{-1}\right| &= \frac{1/k}{\sqrt{\left(1-\omega^2/\omega_0^2\right)^2 + \left(\omega/(\omega_0 Q)\right)^2}} \\ \arg\left(gT_{\text{joint}}(\omega)^{-1}\right) &= -\arctan\left(\frac{\omega/(\omega_0 Q)}{1-\omega^2/\omega_0^2}\right) \ (-\pi \text{ pour } \omega > \omega_0) \end{aligned} \tag{3.14}$$

La **calibration dynamique** du capteur de force passe par la détermination de la valeur prise

1. Dans notre cas un alliage d'aluminium 7075 très léger mais de rigidité assez élevée de l'ordre de 72 GPa.
2. Le joint de flexion que nous utilisons a ensuite été fabriqué par électro-érosion au SERAF, atelier mécanique de l'Institut Néel de Grenoble.
3. La résolution δx de la mesure de déflexion étant ici donnée, la résolution en force $\delta F = k\delta x$ sera d'autant plus petite – donc la mesure de force d'autant plus performante – que k sera petit, c'est-à-dire que le joint de flexion sera mou.
4. On se limite donc à l'étude de la réponse linéaire du joint de flexion à une sollicitation mécanique.
5. C'est-à-dire si seul le premier mode de vibration du joint est excité, ce qui est bien le cas lors de nos expériences SFA, comme le montre la figure 3.17 étant donnée la plage de fréquences d'excitation sur laquelle nous travaillons.

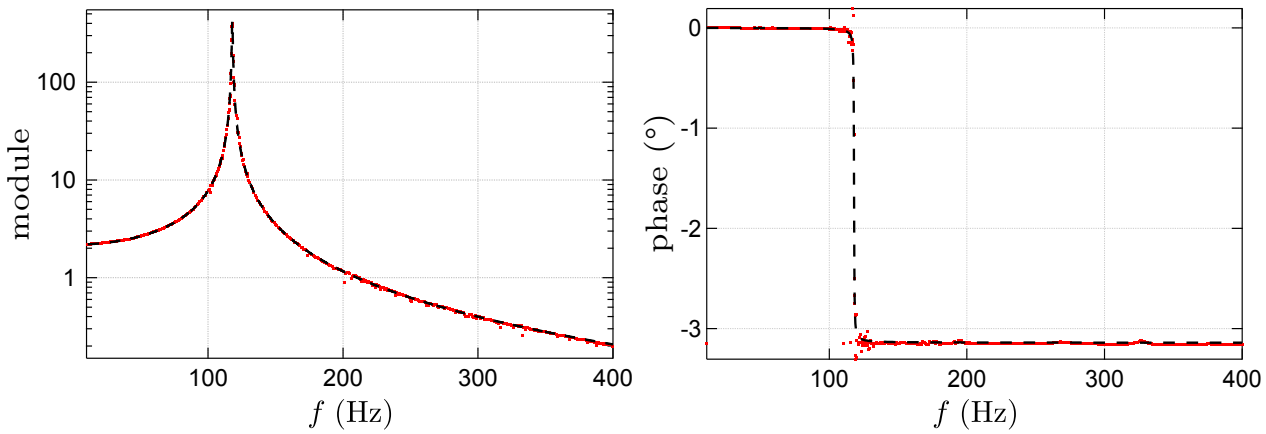


FIGURE 3.17 – Evolution en fonction de $f = \omega/2\pi$ du module (à gauche, sans unité) et de la phase (à droite, en °) du rapport $\widetilde{V}x_{\mathrm{dyn}}(\omega)/\widetilde{V}_{\mathrm{bob}}(\omega) \propto gT_{\mathrm{joint}}(\omega)^{-1}$, avec $\widetilde{V}_{\mathrm{bob}}$ une tension proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse la bobine et permet de réaliser l'excitation en force dynamique du joint de flexion. Les points relevés expérimentalement sont représentés en rouge. L'allure de cette fonction de transfert est correctement ajustée (courbes pointillées noires) par des expressions du type 3.14. La fréquence propre ainsi déterminée est d'environ 118 Hz et le facteur de qualité est d'environ 210.

par cette fonction de transfert à la fréquence d'excitation du système. Afin de mesurer $gT_{\mathrm{joint}}(\omega)$ sur la plage de fréquences usuelles dans notre SFA – soit $[0\,;\,400\ \mathrm{Hz}]$ – le plan est tout d'abord éloigné au maximum de la sphère de telle sorte à casser le ménisque de liquide situé entre ces deux surfaces. Le circuit électrique contenant la bobine du système bobine-aimant est alimenté par la source d'une détection synchrone et la composante dynamique $\widetilde{V}x_{\mathrm{dyn}}$ de la tension de contraste est mesurée simultanément. La proportionnalité entre $\widetilde{V}x_{\mathrm{dyn}}$ et la déflexion $\widetilde{x}_{\mathrm{dyn}}$ n'étant effective que pour les petites amplitudes de déflexion, nous utilisons une petite amplitude de l'ordre de 10 mA pour le courant parcourant la bobine. Une autre détection, synchronisée avec la détection source, permet de mesurer ce courant, proportionnel à l'amplitude $\widetilde{F}_{\mathrm{dyn}}$ de la force excitatrice imposée, via la tension aux bornes de la résistance du circuit. Le rapport des quantités mesurées par ces deux détections synchrones est alors directement proportionnel à gT_{joint}.

La figure 3.17 représente l'évolution typique mesurée pour le module et la phase de l'inverse de cette quantité. On constate que ces deux courbes sont correctement ajustées par des expressions du type 3.14 (courbes pointillées noires), ce qui permet de valider le modèle masse-ressort-amortisseur de l'équation 3.12 sur cette plage de fréquences [1]. Cet ajustement permet par ailleurs de déterminer la fréquence de résonance du système – comprise entre 116 et 118 Hz en moyenne en fonction du poids de la sphère – ainsi que son facteur de qualité – compris entre 200 et 500 suivant les expériences.

Afin de ramener la fonction de transfert ainsi mesurée dans les bonnes unités – c'est-à-dire en $\mathrm{N.m^{-1}}$ – il est nécessaire de mesurer précisément la raideur k du joint de flexion. Nous utilisons pour cela la méthode des masses ajoutées : de petites masses δm, pesées très précisément, sont accrochées successivement à l'extrémité libre du joint de flexion, à la place de la sphère et de son mors. Pour chaque masse ajoutée, l'allure de la fonction de transfert en fonction de ω est relevée en suivant le protocole décrit précédemment, et la fréquence de résonance du système est déterminée. Elle vérifie :

$$f_{\mathrm{res}} \approx f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_0 + \delta m}} \tag{3.15}$$

où m_0 est la masse à vide effective du joint de flexion – sans sphère ni mors. Le tracé de la quantité $1/4\pi^2 f_0^2$ en fonction de δm donne donc une droite de pente $1/k$ et d'ordonnée à l'origine m_0/k,

1. Un léger écart au modèle de l'oscillateur harmonique amorti est observé pour les fréquences supérieures à 400 Hz qui restera donc notre fréquence de travail maximale pour permettre une interprétation simple des résultats obtenus.

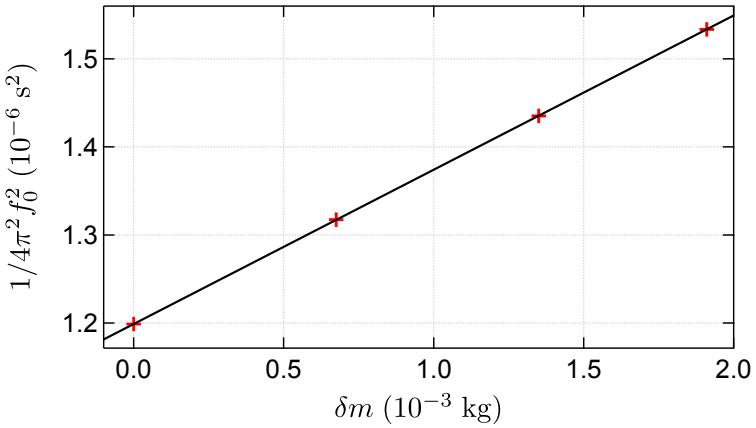


FIGURE 3.18 – Détermination de la raideur k du joint de flexion par la méthode des masses ajoutées. La fonction $1/4\pi^2 f_0^2$, avec f_0 fréquence de résonance du système {joint de flexion + masse ajoutée}, tracée en fonction de la masse ajoutée δm peut être ajustée par une droite (en noir) dont la pente renseigne sur la valeur de k.

Paramètre	Valeur typique
Raideur	$k = 5706 \pm 5$ N.m^{-1}
Masse à vide (sans sphère ni mors)	$m_0 = 6,840 \pm 0,005$ g
fréquence propre	$f_0 = 116 - 118$ Hz
Facteur de qualité	$Q = 200 - 500$
Amortissement	$\gamma = (39 - 15,3)10^{-3}$ N.s.m^{-1}

TABLE 3.2 – Caractéristiques mécaniques du système {joint de flexion + sphère + mors}.

représentée sur la figure 3.18. On détermine ainsi la valeur exacte de la raideur du joint de flexion du SFA du LIPhy, $k = 5706 \pm 5$ N.m^{-1} [1]. La masse à vide effective [2] du joint de flexion vaut quant à elle $m_0 = 6,840 \pm 0,005$ g. Ces deux quantités ont été mesurées une fois pour toutes au moment des premiers tests de notre SFA. Elles devront probablement être vérifiées à nouveau dans quelques années car elles sont *a priori* susceptibles d'être affectées par l'usure du joint de flexion.

La raideur du joint de flexion étant connue, il est facile de déduire de la mesure de x_{stat} la valeur de la force quasi-statique F_{stat} exercée sur la sphère lors des expériences SFA, en utilisant la relation 3.11. Pour déterminer la composante dynamique de cette force, on convertit tout d'abord la tension de contraste $\widetilde{V}x_{\text{dyn}}$ mesurée à la détection synchrone en déflexion dynamique $\widetilde{x}_{\text{dyn}}$: on utilise pour cela le fait que, pour de petites amplitudes de déflexion, ces deux grandeurs sont liées par [3] :

$$\widetilde{x}_{\text{dyn}} = \frac{\widetilde{V}x_{\text{dyn}}}{\text{Sens}_{\text{force}}(Vx_{\text{stat}})} \tag{3.16}$$

1. L'incertitude sur cette valeur est déduite de l'erreur sur la détermination de f_0 à partir de l'ajustement du module de la fonction de transfert, que j'estime à 0,01 Hz. Cette erreur tient également compte de la résolution en amplitude de la détection synchrone.

2. La masse du joint de flexion seul, déterminée à l'aide d'une balance de précision, est de $m_{\text{tot}} = 18,590$ g. La masse effective m_0 est une masse dynamique associée aux parties du joint de flexion mises en mouvement lors de l'excitation. Il est normal qu'elle soit plus faible que m_{tot}, qui prend quant à elle aussi en compte la partie immobile encastrée sur le bâti du coeur.

3. On peut en effet développer le contraste $C_f^m(\varphi_f)$ en $\varphi_f = \bar{\varphi}_f + \delta\varphi_f$ avec $\delta\varphi_f \ll 1$. On a alors $C_f^m(\varphi_f) \approx C_f^m(\bar{\varphi}_f) + \delta\varphi_f \left(dC_f^m/d\varphi_f\right)|_{\bar{\varphi}_f}$.

avec $\text{Sens}_{\text{force}}$ la sensibilité du capteur pour la mesure des petites variations de x :

$$\text{Sens}_{\text{force}}(Vx_{\text{stat}}) = \left.\frac{dC_f^m}{dx}\right|_{x=x_{\text{stat}}} = \frac{4\pi A_f}{\lambda}\cos(x_{\text{stat}}) = \frac{4\pi A_f}{\lambda}\cos\left(\arcsin\left(\frac{Vx_{\text{stat}} - O_f}{A_f}\right)\right) \quad (3.17)$$

Nous discuterons dans le paragraphe 3.2.4 les limites de cette approximation linéaire de la relation sinusoïdale liant $\widetilde{V}x_{\text{dyn}}$ et $\widetilde{x}_{\text{dyn}}$.

L'amplitude de la composante dynamique de la force exercée sur la sphère est ensuite déduite en utilisant la fonction de transfert $gT_{\text{joint}}(\omega)$:

$$\widetilde{F}_{\text{dyn}} = gT_{\text{joint}}\,\widetilde{x}_{\text{dyn}} = gT_{\text{joint}}\,\frac{\widetilde{V}x_{\text{dyn}}}{\text{Sens}_{\text{force}}(Vx_{\text{stat}})} \quad (3.18)$$

En pratique, lors des traitements de données effectués pendant l'acquisition des signaux, nous utilisons des valeurs approchées de $\mathcal{R}_e\left(gT_{\text{joint}}\right)(\omega)$ et $\mathcal{I}_m\left(gT_{\text{joint}}\right)(\omega)$ calculées à partir des caractéristiques usuelles du joint de flexion (cf. tableau 3.2). Un nouveau traitement des données, utilisant les véritables valeurs associées au système étudié, est effectué après la fin de la campagne d'expériences et la mesure de $gT_{\text{joint}}(\omega)$.

3.2.3 Capteur de déplacement

La mesure de la distance sphère-plan et de son évolution au cours d'une expérience SFA, nécessaire au calcul de l'impédance hydrodynamique, passe par la mesure du déplacement relatif $h(t) = h_{\text{stat}} + h_{\text{dyn}}$ de ces surfaces confinantes, **qui ne diffère en effet *a priori* que d'une constante de la distance** $D(t)$. On note :

$$h(t) = D(t) + \text{cste} \quad (3.19)$$

Comme nous l'avons déjà évoqué, la position de l'origine des distances sphère-plan peut être obtenue grâce au tracé de l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique pour les systèmes ne présentant pas de glissement, ou de l'impédance électromécanique pour les systèmes avec glissement.

Nous nous intéressons donc ici au capteur implémenté dans notre machine à force de surface et permettant de mesurer ce déplacement relatif. Au début de l'approche sphère-plan, ces surfaces sont suffisamment éloignées pour que la force d'interaction exercée sur la sphère soit négligeable. Seul le plan se déplace donc statiquement et dynamiquement grâce à l'actionneur piézo-électrique LISA, la sphère restant immobile. Cependant, lorsque le confinement du liquide devient important et que cette force d'interaction devient significative, la déflexion du joint de flexion n'est plus négligeable et participe du déplacement relatif des surfaces. La simple donnée de l'extension du cristal piézo ne suffit plus pour déterminer la distance sphère-plan. Nous utilisons donc un capteur interférométrique de déplacement, dont le principe de base est très similaire à celui utilisé dans le capteur de force décrit précédemment, mais différant par certains éléments qui sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2.3.1 Principe de la mesure interférométrique de déplacement

Le capteur interférométrique pour la mesure de déplacement s'appuie sur certains éléments du capteur de force. Ainsi, pour créer le faisceau source qui servira à cette mesure, nous détournons une partie du faisceau laser émergeant du polariseur de Glan-Taylor à l'aide d'un cube séparateur 50 : 50. Ce faisceau, décrit par le champ électrique $\vec{E}_0$ (cf. Eq. 3.2), est dirigé vers la bi-calcite décrite précédemment. Les deux faisceaux parallèles qui en émergent se réfléchissent ensuite respectivement sur le miroir noté M_3 sur la figure 3.8 collé sur le joint de flexion au niveau de son extrémité libre, et sur le miroir M_4 collé sur l'actionneur piézo-électrique et donc solidaire du porte-plan. La zone de

mesure de l'interféromètre de déplacement est alors très semblable à celle de l'interféromètre de force représentée sur la figure 3.12 à ceci près [1] que les surfaces sur lesquelles se réfléchissent les faisceaux de polarisation s et p sont désormais toutes deux mobiles.

En notant cette fois-ci h la séparation entre ces deux miroirs – on confond à nouveau par commodité distance entre les miroirs et déplacement relatif sphère-plan – le déphasage φ entre les deux polarisations du faisceau recombiné s'écrit alors :

$$\varphi = \frac{4\pi h}{\lambda} \tag{3.20}$$

Contrairement à la déflexion du joint de flexion dont la composante quasi-statique reste à peu près nulle tout au long d'une expérience SFA – du moins tant que les surfaces confinantes ne sont pas en contact l'une avec l'autre – la distance sphère-plan, et donc la composante quasi-statique de h, peut quant à elle varier sur près d'une dizaine de micromètres. En utilisant une zone d'analyse semblable à celle du capteur de force, conduisant à une tension de contraste proportionnelle à $\cos(\varphi)$, la sensibilité de la mesure en déplacement pourrait varier significativement au cours de l'approche sphère-plan et en particulier s'annuler à plusieurs reprises lorsque le déphasage atteint les valeurs $\varphi = 0 \ [\pi]$.

Pour conserver une bonne sensibilité en déplacement pour toute valeur de φ, nous avons donc adapté la technique interférométrique dite "à quadrature de phase" développé par L. Bellon *et al.* [116][117][118], illustrée sur la figure 3.19. La zone d'analyse du capteur de déplacement est cette fois-ci constituée de deux voies distinctes, indexées par $i = \{x, y\}$. Un nouveau cube séparateur 50 : 50 non-polarisant situé en amont de cette zone permet de diviser le faisceau recombiné en deux et d'éclairer chacune de ces voies. Ces dernières portent toutes deux un prisme de Wollaston W_i dont les axes neutres sont orientés à 45 ° des axes neutres de la bi-calcite, une lentille convergente L_i de distance focale 10 cm, et une paire de photodiodes PhD_i identiques à celles utilisées dans le capteur de force. La voie y contient également une lame à faces parallèles $\lambda/4$ orientée de telle sorte à ajouter une phase $\psi_y = -\pi/2$ au déphasage φ entre les polarisations s et p se propageant dans cette voie.

L'intensité des photocourants $I_{1,i}$ et $I_{2,i}$ $(i = \{x, y\})$ produits par chacune des paires de photodiodes s'écrit donc :

$$I_{1,i} = \frac{I_0}{2}\left(1 + \cos(\varphi + \psi_i)\right) \quad \text{et} \quad I_{2,i} = \frac{I_0}{2}\left(1 - \cos(\varphi + \psi_i)\right) \tag{3.21}$$

avec I_0 (en A) l'intensité électrique totale produite par la lumière émergeant des prismes de Wollaston, $\psi_x = 0$ (voie d'analyse sans lame quart d'onde) et $\psi_y = -\pi/2$ (voie d'analyse avec la lame quart d'onde).

Les photocourants de chaque voie sont ensuite envoyés dans deux circuits analogiques identiques à celui utilisé dans le capteur de force (cf. Fig. 3.14) afin de générer des tensions C_x et C_y :

$$C_x = G\cos(\varphi) \quad \text{et} \quad C_y = G\sin(\varphi) \tag{3.22}$$

avec $G = 10$ V.

Ces expressions permettent d'apprécier l'avantage qu'il y a à utiliser deux voies d'analyse : la sensibilité de chacune des voies à détecter les petites variations du déphasage, définie comme la dérivée du contraste par rapport à φ, sera en quadrature de phase avec la sensibilité de l'autre voie. Ainsi, lorsque la sensibilité de l'une des voies sera nulle, celle de l'autre voie sera maximale, et la mesure simultanée des deux contrastes garantira une sensibilité optimale pour toute valeur de φ. Pour ce faire, nous construisons donc, à partir de C_x et C_y, la fonction contraste complexe $\widetilde{C}$ définie

1. Les miroirs sont par ailleurs situés à environ 1 cm de la face de sortie de la calcite, c'est-à-dire un peu plus loin que les miroirs de la zone de mesure du capteur de force.

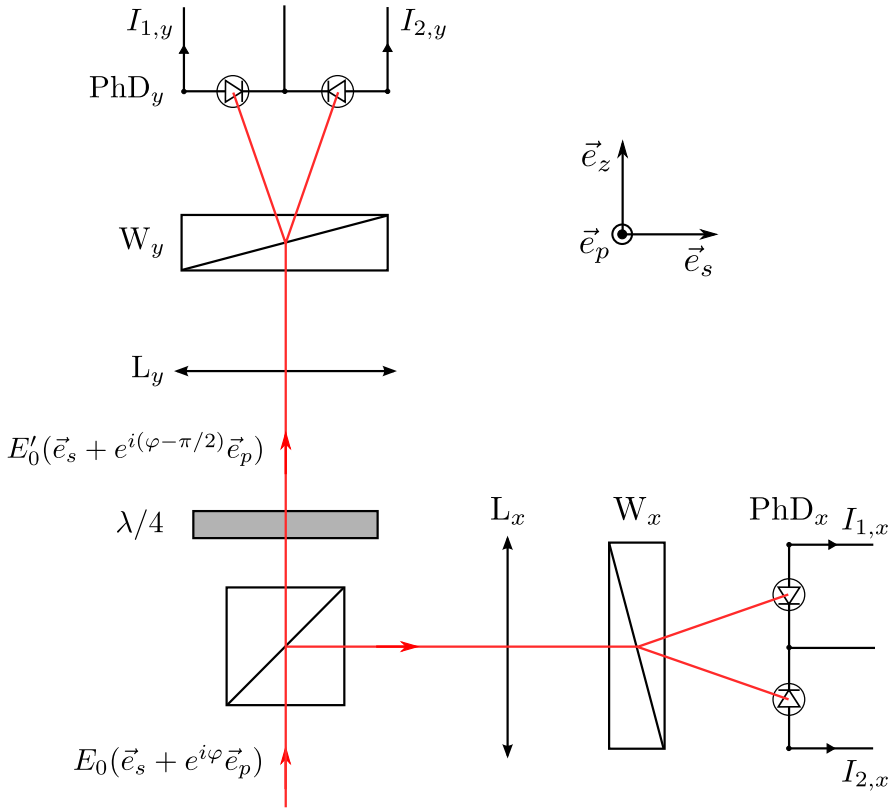


FIGURE 3.19 – Schéma de la zone d'analyse de l'interféromètre utilisé pour la mesure du déplacement relatif sphère-plan. Contrairement au capteur de force, cette zone contient deux voies indexées respectivement par x et y.

par :

$$\widetilde{C} = C_x + jC_y = Ge^{i\varphi} \tag{3.23}$$

d'où

$$\varphi = \arg(\widetilde{C}) = \arctan\left(\frac{C_y}{C_x}\right) \ (+\pi \text{ pour } C_x < 0) \tag{3.24}$$

Dans le plan (C_x, C_y), φ correspond donc à la coordonnée angulaire du point de mesure, ce dernier étant situé sur le cercle de rayon G. A partir du contraste complexe $\widetilde{C}$, le déphasage φ menant au déplacement relatif sphère-plan peut donc être déterminé de manière univoque (modulo 2π), et il est alors possible de suivre son évolution sur une grande plage, ce que n'aurait pas permis l'utilisation d'une seule voie d'analyse. Pour reconstruire l'évolution de h en évitant les discontinuités dues à la périodicité intrinsèque du déphasage, il est tout de même nécessaire de déplier numériquement φ tous les 2π.

Par ailleurs, la sensibilité aux petites variations de déphasage est alors indépendante de φ :

$$\left|\frac{d\widetilde{C}}{d\varphi}\right| = 1 \tag{3.25}$$

Contrairement à la mesure de force pour laquelle la sensibilité était optimisée en travaillant autour de $C_f \approx 0$, aucun réglage de zéro n'est ici nécessaire pour garantir une bonne sensibilité. Nous n'utilisons donc pas de compensateur de Babinet-Soleil dans cet interféromètre, qui s'avère donc aussi performant à mesurer de grandes que de très petites variations de déplacement des miroirs. Il a ainsi déjà fait ses preuves, adapté au sein d'un microscope à force atomique, pour mesurer la

dissipation dans des revêtements métalliques ou diélectriques de microleviers [119][120], ce qui nous a poussé à l'implémenter dans notre machine à force de surface.

Si l'étude de la composante quasi-statique h_{stat} de h passe par la mesure des composantes quasi-statiques de C_x et C_y, l'étude **en temps réel** de sa composante dynamique h_{dyn} requiert l'utilisation d'une électronique supplémentaire afin de créer un signal analogique qui soit l'image de h_{dyn} et qui exploite l'existence de deux voies d'analyse [1].

Afin de déterminer l'opération analogique à appliquer aux tensions de contraste pour réaliser cette étude dynamique, supposons tout d'abord que le déplacement h s'écrivent :

$$h = h_{\mathrm{stat}} + h_{\mathrm{dyn}} = h_{\mathrm{stat}} + h_0 \cos(2\pi f t + \psi_0) \tag{3.26}$$

où h_0 désigne une amplitude d'oscillation suffisamment petite pour que l'on puisse se limiter à l'étude de la réponse linéaire du capteur de déplacement – nous décrirons en détails dans le paragraphe 3.2.4 les limites de cette linéarité. La valeur moyenne – ou composante quasi-statique – h_{stat} est supposée varier sur un temps caractéristique grand devant $1/f$. Dans ce cas, le déphasage correspondant peut être écrit $\varphi = \bar{\varphi} + \delta\varphi$ avec $\delta\varphi \ll 1$ sa composante dynamique à la fréquence f et $\bar{\varphi}$ sa valeur moyenne. Les contrastes peuvent également être linéarisés autour de leur valeur moyenne sous la forme $C_i = \bar{C}_i + \delta C_i$ $(i = \{x, y\})$. On peut alors linéariser la quantité :

$$\begin{aligned} \bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x &= \bar{C}_x \delta C_y - \bar{C}_y \delta C_x \\ &= \delta\varphi \left(\bar{C}_x^2 + \bar{C}_y^2\right) \end{aligned} \tag{3.27}$$

d'où, sachant que $\bar{C}_x^2 + \bar{C}_y^2 = G^2$,

$$G\delta\varphi = \frac{1}{G}\left(\bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x\right) \tag{3.28}$$

Pour réaliser cette opération sur les signaux analogiques de contraste, nous utilisons le circuit électronique [2] dont le schéma est présenté sur la figure 3.20. Les tensions de contraste associées aux voies x et y passent chacune à travers un filtre passe-bas du second ordre de fréquence de coupure 1 Hz – utilisant un amplificateur opérationnel de précision OP27 – afin que leur valeur moyenne soit isolée. Nous utilisons ensuite successivement deux multiplieurs AD734AQ, de gain $\frac{1}{10}$ V^{-1}, et un amplificateur différentiel INA105, pour créer la tension de sortie U correspondant à l'opération $\left(\bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x\right)/G$ $(G = 10\ \mathrm{V})$. Nous mesurons ensuite cette tension à l'aide de la détection synchrone "maîtresse" à f du SFA – c'est-à-dire la détection produisant l'oscillation du plan – afin d'isoler la composante du premier ordre en $\delta\varphi$ de U des ordres supérieurs.

3.2.3.2 Montage réel et calibration du capteur de déplacement

Comme pour le capteur de force, les appareils mesurant les tensions de contraste sont reliés via GPIB à l'ordinateur de mesure. Les signaux sont enregistrés à raison de 2 points/s à l'aide d'un programme Labview, et visualisés et traités en temps réel à l'aide du programme Igor.

A l'instar du contraste mesuré par le capteur de force, les contrastes mesurés à partir des voies d'analyse x et y ne vérifient pas en pratique les expressions idéales de l'équation 3.22. En effet, les imperfections du montage optique diminuent l'amplitude des contrastes par rapport au contraste idéal et fait apparaître de petites non-linéarités (cf. Annexe C). Par ailleurs, les erreurs dues à

1. La fonction $\widetilde{C}$ est en effet une fonction construite numériquement à partir des contrastes mesurés. Par ailleurs l'opération de l'équation 3.24 ne peut pas être réalisée fidèlement avec une électronique analogique et il n'est donc pas possible de créer un signal analogique représentant φ que l'on puisse envoyer sur une détection synchrone par exemple.

2. Conçu au sein de l'équipe et monté, comme le circuit du capteur de force, par Jean-Luc Mocellin, électronicien de l'Institut Néel.

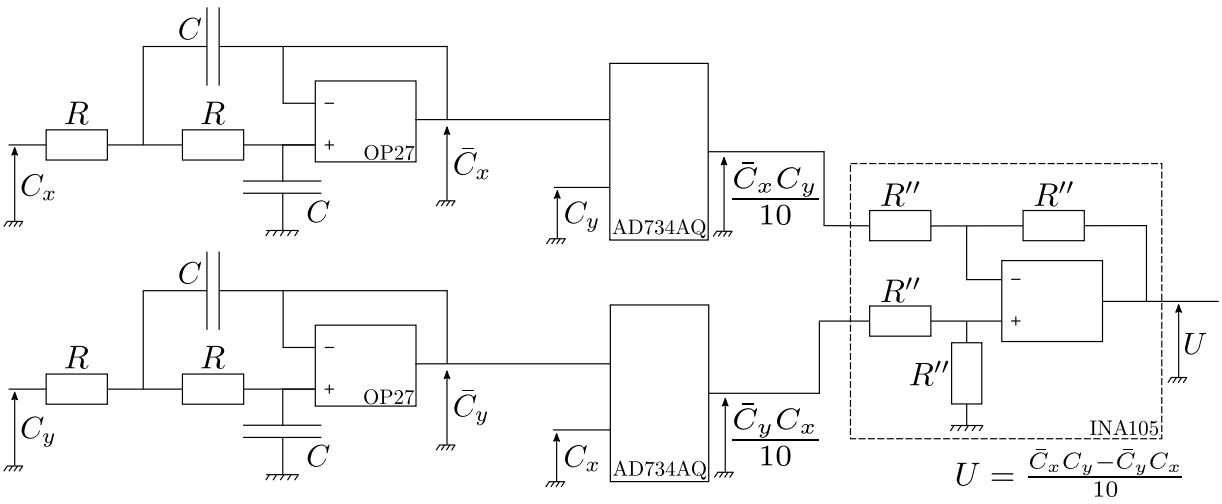


FIGURE 3.20 – Schéma du montage électronique permettant le calcul de la tension $U = \left(\bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x\right)/10$ – qui se linéarise idéalement en $G\delta\varphi$ pour $\delta\varphi \ll 1$ – à partir des tensions de contrastes produites par les voies d'analyse x et y du capteur de déplacement. Le premier étage de ce montage est constitué de filtres passe-bas du deuxième ordre utilisant des condensateurs de capacité $C = 0,47$ μF et des résistors de résistance $R = 318$ kΩ. Sa fréquence de coupure est donc $1/(2\pi RC) \approx 1$ Hz. On a par ailleurs $R'' = 25$ kΩ dans le dernier étage du montage.

une mauvaise orientation de la polarisation du faisceau source ou des axes neutres des éléments biréfringents – dont ceux de la lame quart d'onde de la voie y – ou au caractère non parfaitement non-polarisant des miroirs et cubes séparateurs utilisés, peuvent entraîner un écart en phase $\delta\psi$ à la quadrature idéale des deux contrastes. Enfin, un mauvais réglage du parallélisme des miroirs de la zone de mesure diminue la visibilité des interférences étudiées.

Par conséquent, les tensions de contraste réelles mesurées peuvent être écrites sous la forme :

$$\begin{aligned} C_x^m &= O_x + A_x \cos(\varphi) + \epsilon_x(\varphi) \\ C_y^m &= O_y + A_y \sin(\varphi + \delta\psi) + \epsilon_y(\varphi) \end{aligned} \tag{3.29}$$

avec, pour $i = \{x, y\}$, O_i les offsets de ces tensions, $A_i < 10$ V leurs amplitudes, et ϵ_i les harmoniques supérieures en φ. Ces dernières seront pour le moment négligées – nous reviendrons sur cette approximation au paragraphe 3.2.4 – si bien que les contrastes mesurés peuvent être approchés par :

$$\boxed{C_x^m \approx O_x + A_x \cos(\varphi)} \quad \text{et} \quad \boxed{C_y^m \approx O_y + A_y \sin(\varphi + \delta\psi)} \quad \text{avec} \quad \varphi = \frac{4\pi h}{\lambda} \tag{3.30}$$

En première approximation, dans le plan (C_x^m, C_y^m), le point de mesure ne se situera donc plus sur un cercle de rayon $G = 10$ V mais sur une ellipse inclinée.

Dans le capteur de déplacement réel, nous nous attendons également à ce que la tension U mesurée, que nous noterons U^m, ne soit plus décrite par l'équation 3.28. En effet, U^m est alors définie par :

$$\boxed{U^m = \frac{1}{G}\left(\bar{C}_x^m C_y^m - \bar{C}_y^m C_x^m\right)} \tag{3.31}$$

Etant donné que l'expression des contrastes est désormais plus complexe que dans le cas d'un interféromètre idéal, on s'attend donc *a priori* à ce que l'amplitude de U^m dépende de $\bar{\varphi}$. Nous proposons dans la seconde moitié de ce paragraphe une expression empirique de cette fonction $U^m(\bar{\varphi})$.

Fixons maintenant les notations que nous emploierons dans la suite de ce manuscrit pour désigner

les signaux associés à la mesure du déplacement relatif de la sphère et du plan :

— Nous noterons $Vh_{\text{stat,x}}$ et $Vh_{\text{stat,y}}$ les composantes quasi-statiques respectives de C_x^m et C_y^m, mesurées au multimètre. On rappelle que h_{stat} et $\bar{\varphi}$ désignent les composantes quasi-statiques du déplacement h et du déphasage φ qu'il engendre.

— La composante quasi-statique de $U^m(\varphi)$ étant nulle [1], nous noterons directement U^m la composante dynamique à la fréquence d'oscillation du plan de la tension de sortie de l'électronique de conditionnement du capteur, mesurée à la détection synchrone. Son amplitude complexe est notée $\widetilde{U}^m$. On rappelle que h_{dyn} et $\delta\varphi$ désignent les composantes dynamiques du déplacement h et du déphasage φ qu'il engendre. On a par ailleurs, d'après 3.26, $h_{\text{dyn}} = \mathcal{R}_e\left[\widetilde{h}_{\text{dyn}} e^{i\omega t}\right]$ avec $\widetilde{h}_{\text{dyn}} = h_0 e^{i\psi_0}$ l'amplitude complexe du déplacement dynamique [2].

Les 5 paramètres O_i, A_i ($i = \{x, y\}$) et $\delta\psi$ de l'équation 3.30 peuvent être déterminés en réalisant la **calibration statique** du capteur optique de déplacement [3]. Pour cela, à l'instar de la calibration statique du capteur de force, nous alimentons le système bobine-aimant situé au niveau de l'extrémité libre du joint de flexion par une rampe de courant électrique afin d'imposer une variation quasi-statique au déphasage moyen $\bar{\varphi}$ – à une vitesse constante et faible de l'ordre de $0,1$ rad.s^{-1} – en forçant la déflexion du joint et donc le déplacement du miroir qu'il porte. Le porte-plan, et le miroir qui lui est solidaire, sont quant à eux laissés immobiles. Le déplacement relatif des surfaces sphère-plan est donc confondu avec la déflexion du joint de flexion, soit $h_{\text{stat}} = x_{\text{stat}}$.

La rampe de courant est produite à l'aide d'une rampe de tension alimentant le circuit contenant la bobine. On utilise pour cette rampe une amplitude de 20 V et une fréquence 5 mHz, ce qui permet aux signaux sinusoïdaux $Vh_{\text{stat,x}}(t)$ et $Vh_{\text{stat,y}}(t)$ de parcourir plusieurs périodes, et au point de mesure $(Vh_{\text{stat,x}}, Vh_{\text{stat,y}})$ de décrire sur plusieurs tours l'ellipse décrite par 3.30. Un exemple d'ellipse obtenue pendant une calibration statique est représentée sur la figure 3.21 a) (points rouges). Cette courbe peut alors être ajustée par une fonction elliptique (trait noir), afin d'en déterminer les paramètres. Ceci revient exactement à ajuster, sur le même intervalle de temps, les signaux $Vh_{\text{stat,x}}(t)$ et $Vh_{\text{stat,y}}(t)$ par des fonctions du type $f(t) = \frac{a+b}{2} + \frac{a-b}{2}\sin(\omega t + c)$ avec a, b, ω et c les paramètres de l'ajustement. Notons que les coefficients a et b ainsi déterminés représentent les tensions V_{min} et V_{max} des signaux statiques, dont les valeurs absolues sont supérieures ou égales à $8,5$ V si le parallélisme des miroirs de la zone de mesure est suffisamment bien réglé.

Une fois les paramètres O_i, A_i ($i = \{x, y\}$) et $\delta\psi$ déterminés, il est possible d'inverser les relations 3.30 afin de déterminer le cosinus et le sinus de $\bar{\varphi}$:

$$\begin{aligned} \cos(\bar{\varphi}) &= \frac{Vh_{\text{stat,x}} - O_x}{A_x} \\ \sin(\bar{\varphi}) &= \left[\frac{Vh_{\text{stat,y}} - O_y}{A_y} - \frac{Vh_{\text{stat,x}} - O_x}{A_x}\sin(\delta\psi)\right]\frac{1}{\cos(\delta\psi)} \end{aligned} \tag{3.32}$$

Cette transformation, appliquée à l'ellipse de calibration, donne donc le cercle représenté sur la figure 3.21 b), quasiment superposé au cercle unitaire – l'écart entre ces deux courbes sera expliqué au paragraphe 3.2.4.

Les calculs 3.32, permettant de projeter les points de mesure bruts $Vh_{\text{stat,x}}$ et $Vh_{\text{stat,y}}$ sur le cercle unitaire, sont réalisés en temps réel lors des expériences SFA grâce à la procédure Igor pour l'acquisition des signaux que j'ai développée. La composante quasi-statique du déphasage, et donc celle du déplacement, est alors déterminée de manière univoque à partir de l'argument du complexe $\cos(\bar{\varphi}) + j\sin(\bar{\varphi})$. Il est nécessaire de déplier en direct le déphasage obtenu tous les 2π afin de garantir la continuité de la valeur de h_{stat} mesurée. Pour éviter les discontinuités de $\bar{\varphi}$ au moment

1. On a en effet $U^m(\bar{\varphi}) \propto \bar{C}_x^m \bar{C}_y^m - \bar{C}_y^m \bar{C}_x^m = 0$.
2. Le déphasage ψ_0 permet de tenir compte de la réponse en phase de l'actionneur piézo-électrique réalisant l'oscillation du plan, l'origine des phases étant fixée par la source de tension de la détection synchrone "maîtresse" qui l'alimente.
3. Je me suis ici inspirée de [111] pour établir ce protocole de calibration statique.

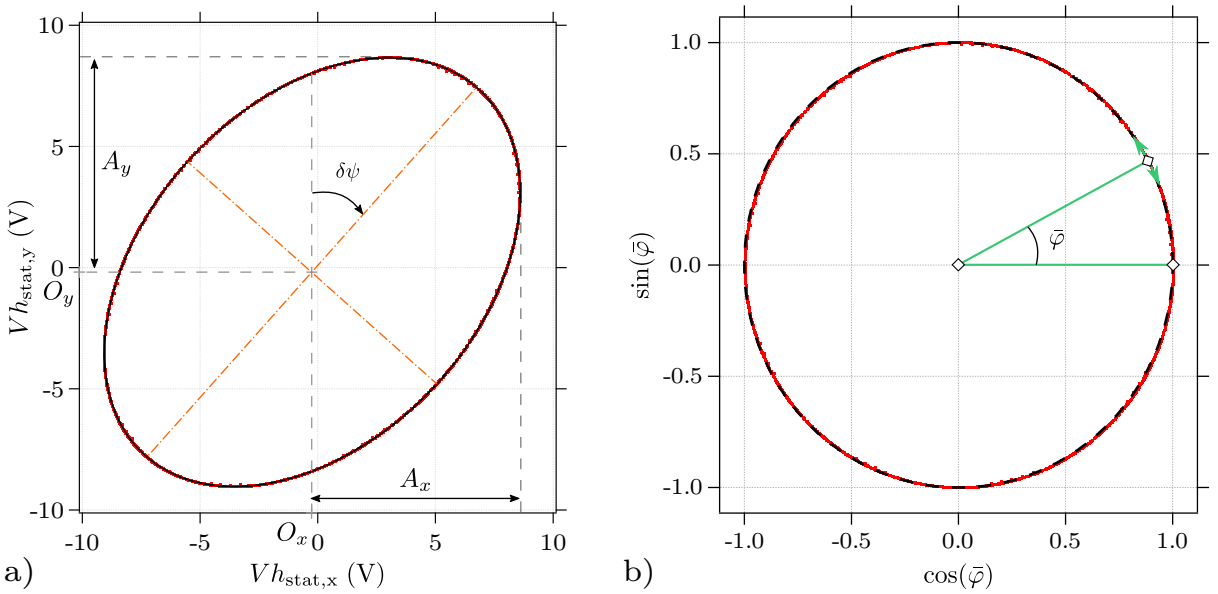


FIGURE 3.21 – Calibration statique du capteur de déplacement réalisée à l'aide du système bobine-aimant. Le tracé de $Vh_{\mathrm{stat,y}}$ en fonction de $Vh_{\mathrm{stat,x}}(t)$ donne une ellipse inclinée représentée en rouge sur la figure **a)**. En ajustant cette courbe par une fonction elliptique (courbe noire), on détermine les paramètres $O_x = -0,27$ V, $O_y = -0,20$ V, $A_x = 8,84$ V et $A_y = 8,85$ V. L'inclinaison de l'ellipse par rapport à l'axe $Vh_{\mathrm{stat,x}} = 0$ est ici de $\delta\psi = 22\,°$, ce qui illustre le cas d'un mauvais réglage de l'inclinaison de la lame $\lambda/4$ de la zone d'analyse du capteur. Pour les véritables expériences SFA, nous veillerons à minimiser cet écart à la quadrature parfaite pour le capteur de déplacement. Les points de mesure sont ensuite projetés sur le cercle unitaire à l'aide des relations 3.32. L'ellipse de calibration de la figure **a)** se trouve donc transformée en le cercle de la figure **b)** (points rouges). Le cercle unitaire théorique est représenté en pointillés noirs. Lors d'une expérience SFA, le déphasage quasi-statique est trouvé en calculant la coordonnée angulaire du point de mesure dans le plan $(\cos(\bar{\varphi}), \sin(\bar{\varphi}))$.

de ce dépliage, il faut cependant veiller à maintenir la vitesse d'approche/retrait quasi-statique des surfaces sous la limite $\lambda/(4\,T_{\mathrm{acq}}) \approx 300$ nm.s^{-1} avec $T_{\mathrm{acq}} = 0,5$ s la période d'acquisition des signaux statiques, ce qui est largement vérifié durant nos expériences SFA.

Intéressons-nous à présent au signal U^m permettant de mesurer la composante dynamique $\delta\varphi$ du déphasage à la fréquence f d'oscillation du plan. En première approximation, pour $\varphi = \bar{\varphi} + \delta\varphi$ avec $\delta\varphi \ll 1$, la relation $U^m(\varphi)$ peut être linéarisée sous la forme [1] :

$$U^m(\varphi) = \mathrm{Sens}_{\,\mathrm{dépl}}(\bar{\varphi})\delta\varphi \quad \text{avec} \quad \mathrm{Sens}_{\,\mathrm{dépl}}(\bar{\varphi}) = \left.\frac{dU^m}{d\varphi}\right|_{\varphi=\bar{\varphi}} = \frac{U^m}{\delta\varphi} \tag{3.33}$$

On définit ainsi la sensibilité $\mathrm{Sens}_{\,\mathrm{dépl}}$ (en V.rad^{-1}) du capteur de déplacement.

La **calibration dynamique** du capteur de déplacement consiste donc à déterminer cette sensibilité afin de pouvoir déduire $\delta\varphi$ de la mesure de U^m par simple division. Pour ce faire, nous utilisons à nouveau le système bobine-aimant alimenté cette fois-ci par la source de la détection synchrone maîtresse afin d'imposer une déflexion dynamique x_{dyn} du joint de flexion à la fréquence f de travail. Le capteur de force ayant été au préalable calibré, x_{dyn} peut être déterminé précisément en amplitude et en phase pour une excitation en tension donnée. Afin de rester dans le domaine de linéarité des deux capteurs interférométriques, on choisit une petite amplitude pour cette déflexion, comprise typiquement entre 0,2 et 1 nm, et on s'assure par ailleurs que le signal Vx_{stat} reste proche de 0 V tout au long de cette calibration. L'actionneur piézo-électrique n'étant plus alimenté par la détection maîtresse, le plan n'oscille pas et la seule contribution dynamique au déplacement relatif des surfaces

1. Sachant que $U^m(\bar{\varphi}) = 0$.

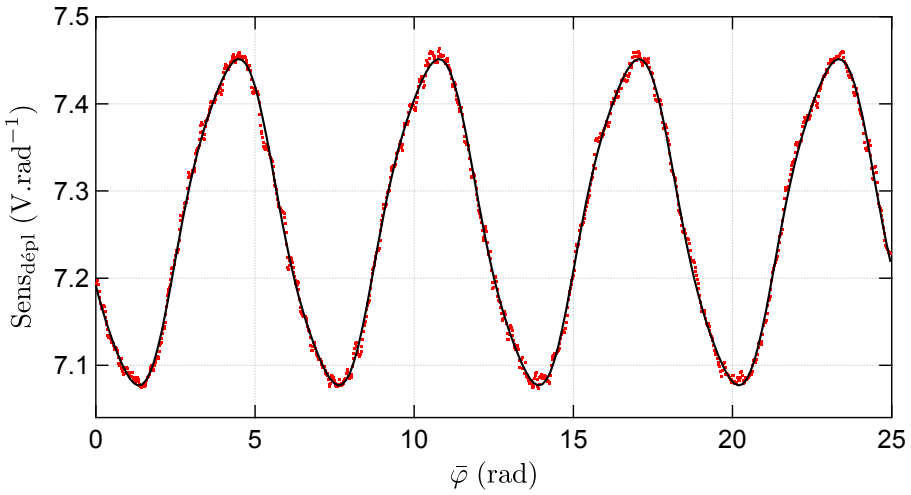


FIGURE 3.22 – Calibration dynamique du capteur de déplacement réalisée à l'aide du système bobine-aimant : la déflexion dynamique du joint de flexion est forcée à la fréquence f de travail et à une petite amplitude – ici $0,2$ nm – en alimentant le circuit contenant la bobine par la source de la détection synchrone maîtresse. Le déphasage dynamique $\delta\varphi$ est calculé à partir de la mesure de x_{dyn} réalisée à l'aide du capteur de force. Le plan, qui n'oscille pas, est déplacé à une vitesse de l'ordre de 1 nm.s^{-1} afin d'imposer une variation quasi-statique de $\bar{\varphi}$. On mesure ainsi l'évolution de la sensibilité $\text{Sens}_{\text{dépl}}$ (points rouges), définie comme le rapport de la tension U^m mesurée par la détection synchrone maîtresse par $\delta\varphi$. La sensibilité est ensuite ajustée par la fonction de l'équation 3.34 sur plusieurs périodes (courbe noire) : on trouve $O_u = 7,26$ V.rad^{-1}, $A_u = -0,19$ V.rad^{-1}, $\psi_u = 0,37$ rad, $A_{3u} = 0,01$ V.rad^{-1} et $\psi_{3u} = 0,5$ rad.

provient de la déflexion du joint, soit $h_{\text{dyn}} = x_{\text{dyn}}$ et $\delta\varphi = 4\pi x_{\text{dyn}}/\lambda$.

On déplace alors le plan à faible vitesse – en général de l'ordre de 1 nm.s^{-1} – afin d'imposer une variation quasi-statique de $\bar{\varphi}$, et de décrire plusieurs périodes de U^m. L'amplitude complexe $\widetilde{U}^m$ de cette tension est ensuite divisée par celle de $\delta\varphi$ pour obtenir la sensibilité en déplacement. L'évolution typique en fonction de $\bar{\varphi}$ de cette sensibilité, mesurée pendant une calibration dynamique, est représentée sur la figure 3.22.

Comme on peut le constater, et contrairement à ce qui avait été prédit pour un interféromètre idéal, cette sensibilité n'est pas constante en fonction du point de fonctionnement $\bar{\varphi}$. Son amplitude reste cependant faible, ne dépassant pas 5% de sa valeur moyenne, ce qui confirme l'intérêt de l'utilisation d'un interféromètre à quadrature de phase, très sensible quelle que soit la distance moyenne sphère-plan. L'évolution de la sensibilité peut par ailleurs être correctement ajustée – avec un résiduel dont l'amplitude est de l'ordre de 1% de l'amplitude du fondamental de $\text{Sens}_{\text{dépl}}$ – par une fonction du type $f(\bar{\varphi}) = a + b_1\cos(\bar{\varphi} + b_2) + c_1\cos(3\bar{\varphi} + c_2)$ (courbe noire) où a, b_1, b_2, c_1 et c_2 sont les paramètres de cet ajustement. On en déduit qu'au premier ordre en $\delta\varphi \ll 1$, la tension U^m peut s'écrire :

$$\begin{aligned} U^m = \text{Sens}_{\text{dépl}}(\bar{\varphi})\,\delta\varphi &= \delta\varphi\,(O_u + A_u\cos(\bar{\varphi} + \psi_u) + A_{3u}\cos(3\bar{\varphi} + \psi_{3u}) + \epsilon_u(\bar{\varphi})) \\ &\approx \delta\varphi\,(O_u + A_u\cos(\bar{\varphi} + \psi_u) + A_{3u}\cos(3\bar{\varphi} + \psi_{3u})) \end{aligned} \tag{3.34}$$

avec $\epsilon_u(\bar{\varphi})$ le résiduel négligeable. On trouve en général que $A_u \approx 10\,A_{3u}$: l'harmonique 3 en $\bar{\varphi}$ est donc de faible amplitude mais, déphasée par rapport au terme fondamental, elle reste repérable au niveau des extrema de U^m car responsable d'un petit épaulement.

Une fois les coefficients de l'équation 3.34 déterminés, ces derniers sont utilisés durant une véritable expérience SFA pour calculer en temps réel, grâce à une routine Igor, la valeur de la sensibilité en déplacement au point de fonctionnement $\bar{\varphi}$ considéré. L'amplitude complexe $\widetilde{h}_{\text{dyn}}$ du déplacement relatif dynamique est alors calculée à partir de l'amplitude complexe $\widetilde{U}^m$ de la tension $U^m(\varphi)$

mesurée :

$$\widetilde{h}_{\text{dyn}} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\widetilde{U}^m}{\text{Sens}_{\text{dépl}}(\bar{\varphi})} \tag{3.35}$$

Notons pour finir qu'une autre méthode de calibration du capteur de déplacement a été testée durant cette thèse, n'exploitant pas le système bobine-aimant mais uniquement l'actionneur piézoélectrique. Cette méthode a été présentée dans l'article accepté pour publication dans *Measurement, Science and Technology* dans lequel je décris le capteur de déplacement. Le joint de flexion étant maintenu immobile, l'ellipse de la calibration statique est alors décrite par simple déplacement quasi-statique du plan. Pour déterminer la sensibilité, une oscillation de petite amplitude et de fréquence f fixée est imposée au plan. On se place ensuite à une distance sphère-plan permettant de maximiser la sensibilité de l'une des voies d'analyse : pour la voie x par exemple, la sensibilité aux petites variations de φ s'écrit :

$$\text{Sens}_x(\bar{\varphi}) = \left.\frac{dC_x^m}{d\varphi}\right|_{\varphi=\bar{\varphi}} = -A_x \sin(\bar{\varphi}) \tag{3.36}$$

Elle est donc maximale – en valeur absolue – pour $\bar{\varphi} = \pi/2$ $[\pi]$, et le contraste associé à cette voie est alors nul. On cherche donc une position du plan telle que $Vh_{\text{stat,x}}(\bar{\varphi}) \approx 0$ et détermine la valeur exacte de la sensibilité en ce point grâce à l'expression 3.36. La composante dynamique à la fréquence d'oscillation du plan de la tension C_x^m est alors mesurée à l'aide d'une autre détection synchrone. Cette composante, notée $Vh_{\text{dyn,x}}$, est donnée en première approximation par :

$$Vh_{\text{dyn,x}} = -\text{Sens}_x(\bar{\varphi})\,\delta\varphi \tag{3.37}$$

On détermine ainsi la valeur de $\delta\varphi$ imposée par l'oscillation du plan sans avoir à utiliser le capteur de force. La suite de la calibration dynamique est alors identique à celle décrite plus haut – variation imposée de $\bar{\varphi}$ et mesure de l'évolution consécutive de U^m.

Cette autre méthode de calibration s'avère tout aussi efficace mais plus longue à mettre en oeuvre que celle exploitant le système bobine-aimant et le capteur de force préalablement calibré. Nous avons donc préféré employer cette dernière pour calibrer le capteur de déplacement.

3.2.3.3 Vers une sensibilité en déplacement constante

L'expression empirique de U^m (cf. Eq. 3.34), déterminée par l'ajustement de la sensibilité mesurée pendant le processus de calibration dynamique, pouvait être anticipée en utilisant les expressions des contrastes réels données en 3.29. En particulier, si on se limite à l'écriture détaillée du fondamental de U^m, et développe la quantité $\bar{C}_x^m C_y^m - \bar{C}_y^m C_x^m$ en $\delta\varphi \ll 1$, on trouve :

$$U^m = \frac{\delta\varphi}{G}\Big(A_x A_y \cos(\delta\psi) + O'_x A_y \cos(\bar{\varphi} + \delta\psi) + O'_y A_x \sin(\bar{\varphi}) + \text{ harmoniques}\Big) \tag{3.38}$$

Il est donc possible de relier l'amplitude A_u du fondamental de U^m aux amplitudes, déphasage et offsets des contrastes C_x^m et C_y^m déterminés durant la calibration statique du capteur de déplacement. Plus précisément, l'expression 3.38 fait apparaître de nouvelles quantités O'_i $(i = \{x, y\})$ qui ne diffèrent que par une constante des offsets O_i déduits des signaux statiques mesurés. On peut montrer que cette constante dérive directement des amplitudes des harmoniques supérieures $\epsilon_i(\varphi)$ présentes dans les expressions des contrastes.

Nous avons donc cherché à ajuster à nouveau l'évolution de la sensibilité présentée sur la figure 3.22 – ou du moins d'en ajuster la composante fondamentale en $\bar{\varphi}$, d'amplitude 10 fois plus grande que le terme d'harmonique 3 – à l'aide de l'expression 3.38, en utilisant les A_i et $\delta\psi$ mesurés durant la calibration statique, et en utilisant les O'_i comme paramètres de l'ajustement. Comme le montre la figure 3.23, l'offset de la courbe expérimentale est parfaitement décrit par le terme $A_x A_y \cos(\delta\psi)$

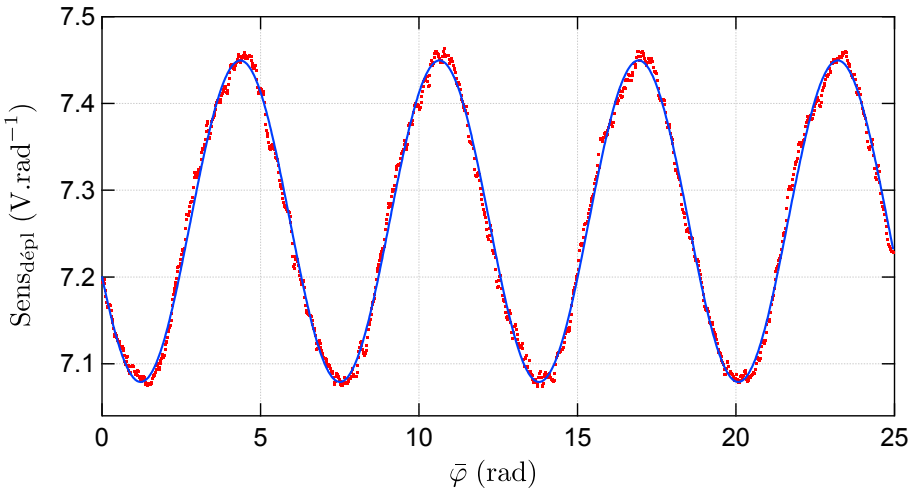


FIGURE 3.23 – Ajustement (en bleu) par l'équation 3.38 de la sensibilité en déplacement mesurée pendant une calibration dynamique du capteur (en rouge). Les coefficients A_x, A_y et $\delta\psi$ utilisés sont ceux déterminés durant la calibration statique réalisée au préalable. Les offsets modifiés, seuls paramètres de l'ajustement, sont trouvés tels que $O'_x = O_x + 0,14$ V et $O'_y = O_y - 0,03$ V.

déduit de la calibration statique, et il existe des valeurs de O'_i pertinentes permettant de reproduire l'amplitude des oscillations de manière très satisfaisante.

Ce résultat nous incite donc à penser que l'utilisation d'une électronique de conditionnement supplémentaire conçue pour ajouter, lors de la construction de la tension U, des tensions d'offset réglables aux contrastes des voies x et y, permettrait de compenser les offsets O'_i et d'obtenir ainsi une sensibilité totalement constante et indépendante du point de fonctionnement du capteur.

3.2.4 Performances des mesures de force et de déplacement

L'évaluation des performances [1] – limitations et résolution – des capteurs interférométriques de force et de déplacement a constitué un travail conséquent de cette thèse. Nous développons ici le calcul des erreurs systématiques commises sur la force et le déplacement mesurés du fait des approximations faites sur l'expression des signaux statiques. Nous évaluons également les effets de la non-linéarité de ces expressions. Enfin, nous présentons les mesures des bruits aléatoires statiques et dynamiques parasitant les signaux mesurés.

3.2.4.1 Mesures quasi-statiques

Erreurs systématiques

Dans les paragraphes précédents, nous avons supposé que les harmoniques ϵ présentes dans l'expression des fonctions de contraste (cf. Eq. 3.9 et 3.29) du fait des imperfections du montage optique pouvait être en première approximation négligées. En effet, l'ajustement par une fonction sinusoïdale des signaux $Vx_{\mathrm{stat}}(t)$, $Vh_{\mathrm{stat,x}}(t)$ et $Vh_{\mathrm{stat,y}}(t)$, mesurés lors des calibrations statiques – cf. Fig. 3.16 par exemple – montre l'existence d'un résiduel d'ajustement qui peut être correctement décrit par une fonction sinusoïdale de fréquence double et dont l'amplitude ne dépasse pas 1% de l'amplitude A du fondamental.

Dans le cas du capteur de force, le signal statique mesuré peut donc s'écrire $Vx_{\mathrm{stat}}(\varphi_f) = O_f + A_f \sin(\varphi_f) + \epsilon_f(\varphi_f)$ avec $\epsilon_f(\varphi_f) = B_f \sin(2\varphi_f + \psi_2)$. Notons $\varphi_f = \varphi_f^\circ + \Delta\varphi_f$ avec φ_f° le déphasage déduit de Vx_{stat} en négligeant ϵ_f, et $\Delta\varphi_f$ l'écart à ce déphasage induit par l'harmonique 2. Au

1. Nous avons également travaillé à l'amélioration de ces performances en adaptant la disposition des éléments du montage optique, et en cherchant à minimiser le bruit provenant de l'environnement du SFA.

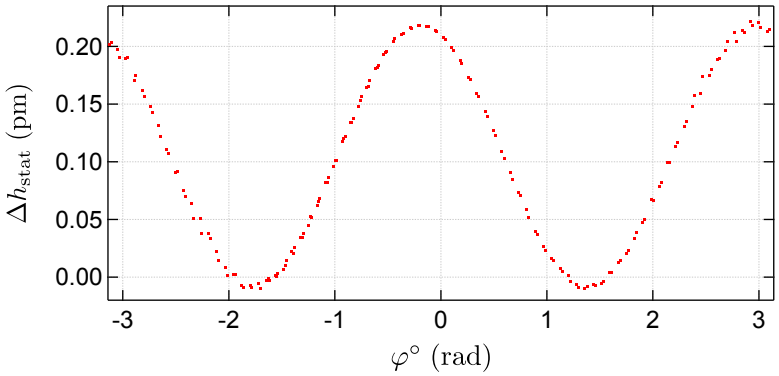


FIGURE 3.24 – Amplitude de l'erreur systématique Δh_{stat} commise sur la mesure du déplacement statique si l'on néglige les harmoniques ϵ_x et ϵ_y dans les expressions des contrastes mesurés. La quantité Δh_{stat} est calculée d'après l'équation 3.40 en utilisant les signaux statiques $Vh_{\text{stat,x}}$ et $Vh_{\text{stat,y}}$ mesurés durant une calibration statique du capteur de déplacement. On représente ici son évolution avec le déphasage quasi-statique φ°, ici non-déplié tous les 2π, déterminé à partir des équations 3.32 en négligeant les ϵ_i. La périodicité observée – en $2\varphi^\circ$ – provient du fait que les ϵ_i sont elles-mêmes principalement des harmoniques 2. L'amplitude de l'erreur systématique ne dépasse pas $0,2$ pm et est donc négligeable devant le bruit aléatoire présent sur h_{stat}.

premier ordre, l'erreur commise en négligeant ϵ_f peut donc être évaluée grâce à :

$$\Delta\varphi_f \sim \frac{\epsilon_f(\varphi_f^\circ)}{A_f\cos(\varphi^\circ)} \approx \frac{2B_f}{A_f}\varphi_f^\circ \quad \text{pour} \quad \varphi_f^\circ \approx 0 \tag{3.39}$$

On rappelle en effet que, hors contact entre la sphère et le plan, le déphasage φ_f° mesuré par le capteur de force reste proche de 0 au cours d'une expérience SFA, et ne dépasse pas au maximum $0,1$ rad. L'erreur commise sur φ_f en négligeant l'harmonique supérieure du contraste ne dépasse donc pas 2.10^{-3} rad, ce qui correspond à une erreur sur la mesure de F_{stat} de $0,1$ μN. Nous verrons que cette erreur systématique n'est pas celle qui limite la résolution statique du capteur de force, si bien qu'il n'est effectivement pas nécessaire de prendre en compte ϵ_f dans l'expression du signal statique.

Dans le cas du capteur de déplacement, un développement similaire des signaux statiques en $\varphi = \varphi^\circ + \Delta\varphi$ permet de déterminer l'erreur sur la mesure de φ due aux harmoniques $\epsilon_x(\varphi)$ et $\epsilon_y(\varphi)$. On peut ainsi montrer que :

$$\Delta\varphi = \frac{1}{A_x A_y\cos(\delta\psi)}\Big(\epsilon_x(\varphi^\circ)\,(Vh_{\text{stat,y}} - O_y) - \epsilon_y(\varphi^\circ)\,(Vh_{\text{stat,x}} - O_x)\Big) \tag{3.40}$$

avec $\epsilon_x(\varphi^\circ) = Vh_{\text{stat,x}} - O_x - A_x\cos(\varphi^\circ)$ et $\epsilon_y(\varphi^\circ) = Vh_{\text{stat,y}} - O_y - A_y\sin(\varphi^\circ + \delta\psi)$. L'erreur systématique sur le déplacement relatif statique qui en résulte, définie par $\Delta h_{\text{stat}} = \Delta\varphi\lambda/(4\pi)$, est représentée sur la figure 3.24 en fonction de φ° – déphasage déduit des signaux statiques après calibration et en négligeant les harmoniques 2. On constate que son amplitude est au maximum de $0,2$ pm – soit une amplitude de 5.10^{-6} rad pour $\Delta\varphi$ [1] – ce qui reste négligeable, comme nous allons le voir, devant le bruit aléatoire de la mesure de h_{stat}. Il est donc légitime de négliger ϵ_x et ϵ_y dans les expressions des contrastes.

Résolution des mesures quasi-statiques

Le bruit aléatoire sur les mesures statiques **intrinsèque aux capteurs** peut être évalué en remplaçant les miroirs situés dans le coeur du SFA par un unique miroir [2] solidaire du bâti sur lequel

1. Cette erreur correspond à l'écart au cercle obtenu durant la calibration statique du capteur.
2. Un miroir de précision optique de rugosité $\lambda/10$.

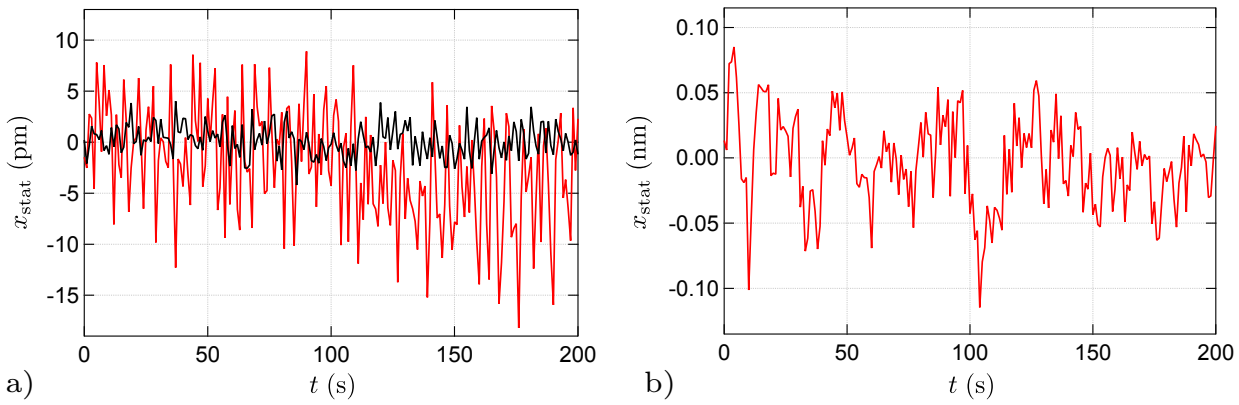


FIGURE 3.25 – Evolution sur 200 s du signal statique de déflexion x_{stat} donnant une estimation du bruit statique des capteurs interférométriques. **a)** Ce signal est mesuré en remplaçant les miroirs habituels de la zone de mesure par un miroir unique sur lequel se réfléchissent les faisceaux de polarisation s et p. Ce miroir est tout d'abord placé à 6 mm de la face de sortie de la bi-calcite (courbe rouge) puis à moins de 1 mm (courbe noire). La valeur efficace du bruit mesurée est alors respectivement de 6 $\mathrm{pm_{RMS}}$ et de 2 $\mathrm{pm_{RMS}}$. **b)** Evolution de $x_{stat}(t)$ en configuration classique d'une expérience SFA – l'un des miroirs de mesure est alors solidaire du joint de flexion – mais sans plan ni liquide. Le bruit efficace sur ce signal est de 25 $\mathrm{pm_{RMS}}$.

se réfléchissent les polarisations s et p présentes dans chaque capteur. Celui-ci est dans un premier temps placé à une distance de 6 mm de la face de sortie de la calcite, c'est-à-dire à la même position que les miroirs servant d'ordinaire à la mesure de force. Un échantillon représentatif de 200 s du signal statique de force [1] – converti en déflexion $x_{stat}(t)$ – obtenu est représenté sur la figure 3.25 a) (courbe rouge). On rappelle que ce signal est mesuré avec un multimètre de précision avec une fréquence d'acquisition de 2 points.s^{-1}, chaque point correspondant à une tension moyennée pendant 300 ms.

Le bruit observé sur x_{stat}, d'amplitude efficace de l'ordre de 6 $\mathrm{pm_{RMS}}$ – d'où un bruit de 35 $\mathrm{nN_{RMS}}$ sur F_{stat} –, est principalement dû aux fluctuations de longueur d'onde du laser et d'indice de l'air [2] auxquelles la mesure reste sensible étant donné que la différence de marche géométrique entre les polarisations s et p n'est pas rigoureusement nulle [3]. Ce bruit peut également provenir de l'électronique de conditionnement utilisée, le bruit de grenaille des photodiodes ayant une contribution *a priori* un peu plus faible. Le bruit efficace mesuré sur le signal $h_{stat}(t)$ issu du capteur de déplacement est d'amplitude identique, 6 $\mathrm{pm_{RMS}}$.

Nous avons réitéré cette mesure en rapprochant le miroir fixe à moins de 1 mm de la face de sortie de la bi-calcite – c'est-à-dire le plus près possible étant donné l'encombrement du coeur du SFA. En diminuant ainsi sensiblement l'épaisseur de la lame d'air entre la bi-calcite et le miroir, le bruit efficace du signal $x_{stat}(t)$ (Fig. 3.25 a), courbe noire) se trouve également atténué et n'est plus que de 2 $\mathrm{pm_{RMS}}$ – soit un bruit de 11 $\mathrm{nN_{RMS}}$ environ sur F_{stat} –, d'où l'intérêt de rapprocher au maximum de la calcite les miroirs servant aux mesures de force et de déplacement.

Les valeurs efficaces que nous venons d'énoncer ne renseignent cependant que sur le bruit intrinsèque de nos capteurs. En pratique, chaque interféromètre s'appuie sur un miroir solidaire du joint de flexion, élément élastique venant sonder les vibrations mécaniques de l'environnement. La figure 3.25 b) représente l'évolution typique de $x_{stat}(t)$ enregistrée au maximum de sensibilité du capteur de force dans la configuration d'une expérience classique de SFA – sans plan ni liquide confiné. Le niveau de bruit mesuré dans une telle configuration – de 25 $\mathrm{pm_{RMS}}$ pour le signal présenté sur la

1. Dont la valeur moyenne est réglée proche de 0 grâce au compensateur de Babinet.
2. Au sein de la lame d'air située entre la calcite et le miroir.
3. Le miroir unique n'est pas parfaitement parallèle à la face de sortie de la calcite. Par ailleurs, si l'incidence du faisceau source sur la face d'entrée de cette dernière n'est pas rigoureusement normale, il peut exister une petite différence de marche géométrique entre les polarisations s et p à l'intérieur du bi-prisme.

figure 3.25 b) – varie en général d'une expérience à l'autre, mais est typiquement compris entre 15 $\mathrm{pm}_{\mathrm{RMS}}$ et 30 $\mathrm{pm}_{\mathrm{RMS}}$ – ce qui correspond à une résolution en force statique comprise entre 85 et 170 $\mathrm{nN}_{\mathrm{RMS}}$. Le niveau de bruit pour h_{stat} est également compris entre ces deux valeurs. Ces dernières étant plus élevées qu'avec un miroir fixe, on en déduit que **les vibrations mécaniques limitent la résolution statique des capteurs interférométriques**.

Autre limitation

Notons pour finir que nous avons constaté que les dilatations thermiques affectent légèrement le parallélisme des miroirs de la zone de mesure des deux capteurs, entraînant une diminution progressive des amplitudes des contrastes déterminées lors des calibrations statiques. Ce phénomène reste cependant négligeable à l'échelle d'une journée – on estime que l'amplitude des signaux statiques diminue de 1 à 2 mV au maximum –, et il n'est donc pas nécessaire de réaliser plus d'une calibration statique par jour pendant une même campagne d'expériences.

3.2.4.2 Mesures dynamiques

Résolution des mesures dynamiques

Les performances dynamiques des mesures de force et de déplacement peuvent être évaluées en mesurant l'amplitude $X_{\mathrm{dyn}}(f)$ du spectre en fréquence du signal de déflexion. On envoie pour cela la tension de contraste délivrée par le capteur de force sur un analyseur de spectres 35670A de marque *Agilent*. On utilise ensuite l'expression de la sensibilité en force 3.17 pour convertir le spectre obtenu en $\mathrm{m}_{\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$. On veille par ailleurs à se placer au préalable autour du maximum de sensibilité dynamique – et comme nous le verrons plus loin, de linéarité – du capteur en ajustant le signal statique Vx_{stat} à une valeur proche de 0.

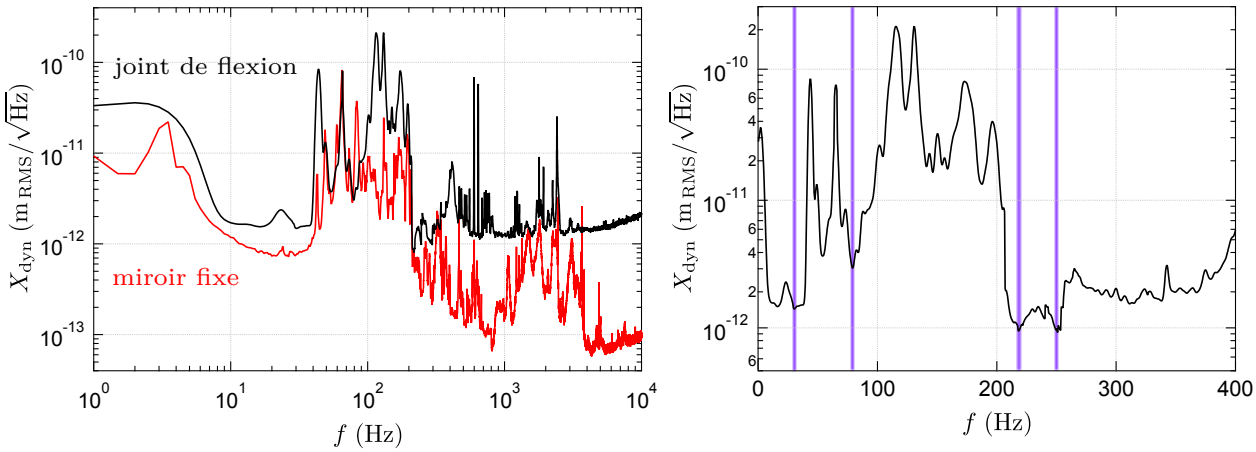


FIGURE 3.26 – Evolution en fonction de la fréquence f de l'amplitude X_{dyn} du spectre en fréquence du signal de déflexion. Cette évolution est mesurée par un analyseur de spectres à partir de la tension de contraste délivrée par le capteur de force. La courbe rouge illustre le bruit intrinsèque du capteur, car elle est obtenue en remplaçant le joint de flexion par un miroir fixe sur lequel se réfléchissent les deux faisceaux de sortie de la bi-calcite. Le niveau de bruit peut atteindre moins de $10^{-13}\mathrm{m}_{\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ aux grandes fréquences. La courbe noire, dont un agrandissement sur l'intervalle de fréquences utilisées en SFA est représenté sur la figure de droite, est obtenue en présence du joint de flexion et renseigne donc sur la résolution effective du capteur de force et de déplacement. Cette dernière peut atteindre près de $10^{-12}\mathrm{m}_{\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ à certaines fréquences qui correspondent donc aux fréquences de travail usuelles (30, 80, 220 et 248 Hz, repérées par les traits violets). Remarquons que le pic de résonance visible vers 145 Hz sur ce spectre correspond à la résonance à vide du joint de flexion, c'est-à-dire sans sphère.

Une fois de plus, la résolution dynamique **intrinsèque** de notre capteur est mesurée en remplaçant le joint de flexion par un miroir unique situé à environ 6 mm de la sortie de la bi-calcite. Le spectre ainsi obtenu est représenté en rouge sur la figure 3.26. A l'exception de certains pics de résonance propres à l'électronique ou l'environnement du SFA, le niveau de bruit moyen s'avère globalement inférieur à $10^{-12}\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ et atteint même moins de $10^{-13}\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ pour les fréquences supérieures à 3 kHz. La principale contribution à ce très faible bruit de fond provient *a priori* du spectre des fluctuations de longueur d'onde du laser, le bruit de grenaille des photodiodes utilisées étant quant à lui d'amplitude plus faible, de l'ordre de $10^{-15}\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$, étant données les caractéristiques de nos photodiodes. A basse fréquence, il est probable que le bruit de l'électronique de conditionnement participe significativement à l'augmentation du niveau de bruit intrinsèque du capteur.

La figure 3.26 présente également le spectre obtenu en présence du joint de flexion (en noir), c'est-à-dire dans la configuration usuelle d'une expérience SFA mais sans plan ni liquide, dans les mêmes conditions d'éclairement des photodiodes. On constate que les **vibrations mécaniques de l'environnement**, sondées par le joint de flexion, sont responsables d'un niveau de bruit moyen qui excède à nouveau le bruit intrinsèque du capteur, mais reste cependant inférieur à $10^{-11}\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Ce bruit peut même atteindre moins de $10^{-12}\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ à certaines fréquences qui seront donc les fréquences d'excitation privilégiées pour les études dynamiques en SFA, à savoir 220 Hz et 248 Hz principalement – 30 Hz et 80 Hz étant aussi de bonnes candidates.

En considérant le temps d'intégration des détections synchrones utilisées pour les mesures des signaux dynamiques, à savoir 300 ms, et leur amplification de 24 dB, il est possible de déterminer leur bande-passante équivalente pour le bruit, qui est d'environ $0,26$ Hz [1]. En multipliant les niveaux de bruit mesurés par la racine de cette valeur, on en déduit que la résolution moyenne pour les mesures des amplitudes de x_{dyn} et h_{dyn} durant les expériences SFA est de 5 pm en moyenne, et peut atteindre $0,2$ pm aux fréquences particulières citées plus haut, ce qui garantit des mesures dynamiques très précises. Cette résolution en déplacement, étant donné l'ordre de grandeur du module de la fonction de transfert du joint de flexion, correspond à une résolution en force comprise entre 1 et 3 nN en fonction de la fréquence de travail. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues à partir de la résolution intrinsèque des détections synchrones utilisées, qui n'est donc pas le facteur limitant la précision de nos mesures.

Remarquons que les spectres et résultats précédents ont été obtenus en présence de la boîte de polyuréthane enfermant la machine à force. L'intérêt de l'utilisation de cette boîte pour l'atténuation des vibrations acoustiques de l'environnement est évident si l'on compare les spectres en fréquence du signal de déflexion obtenus avec la boîte fermée (en noir sur la figure 3.27) ou en gardant la boîte ouverte (en orange sur cette même figure). Le niveau de bruit moyen sur ce dernier spectre est en effet un ordre de grandeur plus élevé qu'en présence de la boîte thermique fermée.

Notons pour finir que certains dispositifs expérimentaux exploitant des capteurs interférométriques différentiels similaires à ceux que nous utilisons, en particulier des microscopes à force atomique dans lesquels la zone de mesure se concentre autour d'un levier encastré de 100 μm de long environ [118][104][121], parviennent à atteindre des niveaux de bruit de fond de l'ordre de 10^{-14} $\mathrm{m}_{\,\mathrm{RMS}}$, les performances étant alors uniquement limitées par le bruit de grenaille des photodiodes et éventuellement le bruit créé par l'électronique de conditionnement.

Non-linéarité des capteurs de force et de déplacement

Intéressons-nous à présent à une autre limitation des mesures dynamiques, touchant cette fois-ci à la **non-linéarité** intrinsèque des capteurs interférométriques. Jusqu'à présent, nous avons considéré que les relations liant les amplitudes des signaux dynamiques bruts mesurés aux détections synchrones, $\widetilde{V}x_{\mathrm{dyn}}$ et $\widetilde{U}^m$, aux amplitudes de la force et du déplacement dynamique pouvaient être

1. Cette bande-passante, appelée en anglais *Equivalent Noise Bandwidth* (ENBW), correspond à un intervalle de fréquences de largeur $5/64T$ Hz avec T le temps d'intégration de la détection synchrone. Cette valeur, pour les détections SR830, est propre à l'utilisation d'une amplification de 24 dB.

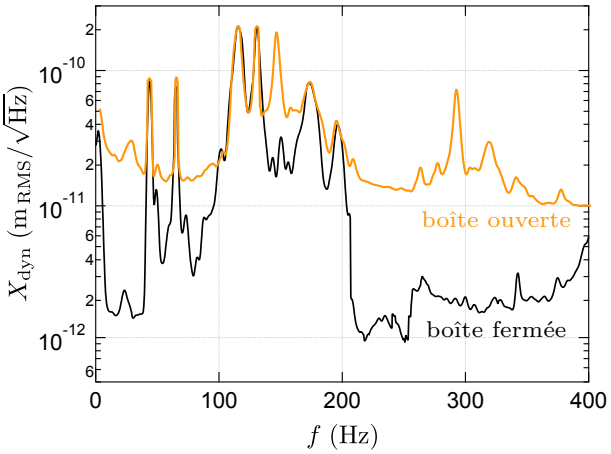


FIGURE 3.27 – Comparaison des amplitudes X_{dyn} du spectre en fréquence du signal de déflexion mesuré avec la boîte de polyuréthane fermée sur la machine à force (courbe noire) et ouverte (courbe orange). Le niveau de bruit moyen mesuré sur la courbe orange, de l'ordre de $2.10^{-11}\text{m}_{\text{RMS}}$, est environ 10 fois plus élevé que celui de la courbe noire.

linéarisées pour faire apparaître une sensibilité en force ou en déplacement ne dépendant que du point de fonctionnement statique du capteur considéré. On rappelle ainsi les relations :

$$\widetilde{x}_{\text{dyn}} = \frac{\widetilde{V}x_{\text{dyn}}}{\text{Sens}_{\text{force}}(Vx_{\text{stat}})} \quad \text{avec} \quad \text{Sens}_{\text{force}}(Vx_{\text{stat}}) = \left.\frac{dC_f^m}{dx}\right|_{x=x_{\text{stat}}} = \frac{\lambda}{4\pi}\left.\frac{dC_f^m}{d\varphi_f}\right|_{\varphi_f=\bar{\varphi}_f} \tag{3.16}$$

$$\widetilde{h}_{\text{dyn}} = \frac{\widetilde{U}^m}{\text{Sens}_{\text{dépl}}(\bar{\varphi})} \quad \text{avec} \quad \text{Sens}_{\text{dépl}}(\bar{\varphi}) = \left.\frac{dU^m}{d\varphi}\right|_{\varphi=\bar{\varphi}} \tag{3.35}$$

Cette linéarisation n'est évidemment possible que pour des amplitudes dynamiques de force et de déplacement petites devant une limite que nous allons déterminer ici.

Dans le cas du capteur de force, la relation 3.16 provient d'un développement au premier ordre en $\delta\varphi_f$ du contraste $C_f^m(\varphi_f) = O_f + A_f\sin(\varphi_f)$. Si l'on poursuit le développement à l'ordre suivant, on trouve :

$$C_f^m(\varphi_f) = C_f^m(\bar{\varphi}_f) + \delta\varphi_f\, A_f\cos(\bar{\varphi}_f) - \frac{{\delta\varphi_f}^2}{2} A_f\sin(\bar{\varphi}_f) \tag{3.41}$$

Etant donnée la résolution générale de la machine à force de surface, nous considérerons que le terme d'ordre 2 de ce développement pourra être négligé si son amplitude ne dépasse pas $0,3$ % de celle de l'ordre 1 en $\delta\varphi_f$. Ceci est vérifié tant que :

$${\delta\varphi_f}^2\sin(\bar{\varphi}_f) \leq 6.10^{-3}\,\delta\varphi_f\cos(\bar{\varphi}_f) \quad \Leftrightarrow \quad \delta\varphi_f \leq \delta\varphi_{f,\text{lim}} = \frac{6.10^{-3}}{\tan(\bar{\varphi}_f)} \tag{3.42}$$

On constate donc que plus $\bar{\varphi}$ sera grand, c'est-à-dire plus la valeur statique Vx_{stat} du contraste mesuré sera éloignée de 0 V, plus la limite de linéarité du capteur de force $\delta\varphi_{f,\text{lim}}$ sera petite et **pourra être atteinte avec de petites amplitudes de déflexion dynamique**, comme le montre la figure 3.28. Nous verrons dans le chapitre suivant que, durant les expériences SFA, la valeur de $\bar{\varphi}_f$

est en général maintenue inférieure à $0,15$ rad [1] grâce au compensateur de Babinet. On en déduit la limite de linéarité du capteur de force $\delta\varphi_{f,\mathrm{lim}} \approx 4.10^{-2}$ rad , ce qui correspond à une amplitude de déflexion dynamique $x_{\mathrm{lim}} = \delta\varphi_{f,\mathrm{lim}}\,\lambda/4\pi \approx 2$ nm à ne pas dépasser afin de pouvoir utiliser la relation 3.16 pour interpréter les mesures dynamiques en SFA.

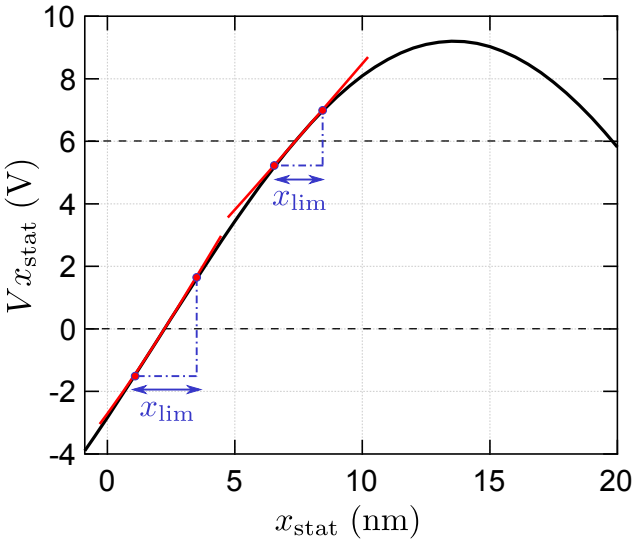


FIGURE 3.28 – Illustration de l'influence du point de fonctionnement Vx_{stat} – associé à $\bar{\varphi}_f$ – sur la limite de linéarité du capteur de force. La sensibilité dynamique utilisée pour trouver l'amplitude de la déflexion dynamique x_{dyn} du joint de flexion correspond, d'après l'équation 3.16, à la pente de la courbe $Vx_{\mathrm{stat}}(x_{\mathrm{stat}})$ (en noir) autour du point de fonctionnement. Comme le montre cette figure, plus ce point de fonctionnement sera éloigné de $Vx_{\mathrm{stat}} = 0$ V, plus l'amplitude maximale que pourra prendre x_{dyn} sans sortir du domaine de linéarité du capteur sera petite.

En pratique, ce critère peut se révéler assez contraignant, en particulier lors des expériences réalisées à fréquence élevée et utilisant un liquide très visqueux. En effet, avec une fréquence d'excitation du plan de 220 Hz, fréquence couramment employée avec notre machine à force, une amplitude limite de déflexion de 2 nm correspond à une amplitude limite de 30 μN pour la composante dynamique de la force exercée sur les surfaces. Or, avec une sphère de rayon 3 mm, un liquide confiné de viscosité 100 mPa.s telle une huile silicone v100, un rapport h_0/D au maximum de l'ordre de 3% – afin de garantir la linéarité de la réponse mécanique du système – l'amplitude de la composante dynamique de la force de Reynolds atteint déjà 700 μN. Pour étudier, à grande fréquence d'excitation, des fluides très visqueux tout en restant dans le domaine de linéarité du capteur de force, il sera donc nécessaire de diminuer le rapport h_0/D bien en-deçà des 3%, et le rapport signal sur bruit des mesures pourra donc en pâtir. Ce rapport signal sur bruit est cependant en général très élevé lorsque l'on utilise des fluides très visqueux et de grandes fréquences d'oscillation, si bien que cette baisse n'affectera pas significativement la qualité des mesures. On peut simplement conclure que ce rapport ne pourra être augmenté infiniment par l'utilisation de fluides toujours plus visqueux et de fréquences très élevées.

Dans le cas du capteur de déplacement, la relation 3.35 donnant l'amplitude de la composante dynamique du déplacement relatif des surfaces a été obtenue en linéarisant la quantité $\bar{C}_x^m C_y^m - \bar{C}_y^m C_x^m$ au premier ordre en $\delta\varphi$. La limite de validité de cette approximation, en terme d'amplitude h_0 maximale pour l'oscillation de la distance sphère-plan, ainsi que les effets de la non-linéarité du capteur de déplacement – non-négligeables au-delà de cette limite –, ont été étudiés de manière empirique. Pour cela, après une calibration statique ordinaire du capteur de déplacement, la déflexion du joint de flexion est forcée à une fréquence donnée et différentes amplitudes en alimentant le système bobine-aimant par la source de la détection synchrone maîtresse, le plan étant quant à lui laissé

1. En fait $\pm 0,15$ rad $[2\pi]$.

immobile [1]. L'amplitude de la composante dynamique du courant électrique alimentant la bobine est mesurée simultanément à l'aide d'une autre détection synchrone.

On sait que le module du déplacement réel de l'extrémité libre du joint de flexion, que l'on note $h_{0,\text{vrai}}$, est directement proportionnel au module I_{mod} du courant alimentant la bobine. Pour des amplitudes d'oscillation suffisamment petites, c'est-à-dire en-deçà de la limite de linéarité du capteur de déplacement, le déplacement h_0 déterminé à partir de la mesure de U^m (cf. Eq. 3.35) est confondu avec $h_{0,\text{vrai}}$. Ainsi, on constate que le tracé du déplacement mesuré en fonction de I_{mod}, pour $h_0 \leq 5$ nm, donne une droite dont on détermine le coefficient directeur. Pour les déplacements mesurés d'amplitude plus grande, cette droite peut alors être extrapolée pour déterminer la valeur de $h_{0,\text{vrai}}$ à partir de la mesure de I_{mod}.

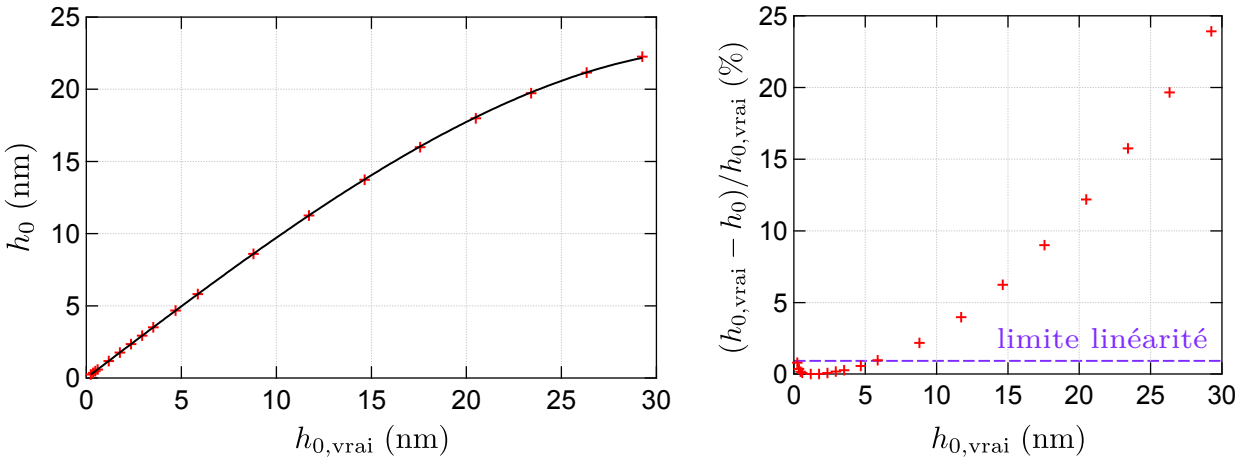


FIGURE 3.29 – Calibration non-linéaire du capteur de déplacement réalisée en excitant dynamiquement la déflexion du joint de flexion à l'aide du système bobine-aimant. Le déplacement réel $h_{0,\text{vrai}}$ de l'extrémité libre du joint de flexion est déduite de la mesure de l'intensité du courant électrique excitateur circulant dans la bobine. Le déplacement mesuré h_0 est déduit de la tension U^m délivrée par le capteur de déplacement grâce à la relation 3.35 trouvée dans le cadre de l'approximation linéaire. La courbe $h_0 = f(h_{0,\text{vrai}})$ représentée sur la figure de gauche est correctement décrite par la fonction $h_{0,\text{vrai}} + \alpha\, {h_{0,\text{vrai}}}^3$ (courbe noire) avec $\alpha = -2,8.10^{-4}$ nm^{-2}. La figure de droite représente l'écart relatif entre ces deux déplacements. La limite de linéarité est supposée atteinte pour un écart de 1%, soit $h_0 \approx 6$ nm.

La figure 3.29 présente donc le tracé du h_0 mesuré par le capteur de déplacement en fonction du déplacement réel du joint de flexion $h_{0,\text{vrai}}$, ainsi que l'écart en pourcentage entre ces deux quantités. La non-linéarité du capteur est alors bien visible passés 10 nm d'amplitude d'oscillation, et atteint près de 25% pour l'amplitude maximale $h_{0,\text{vrai}} \approx 30$ nm utilisée lors de nos expériences. Plus précisément, si l'on se fixe une erreur maximale de 1% sur la mesure de h_0, on constate que la limite de linéarité du capteur peut être considérée atteinte dès $h_{\text{lim}} = 6$ nm. Il faudra donc maintenir l'amplitude d'oscillation de la distance sphère-plan – et donc, en première approximation, l'amplitude d'oscillation du plan – inférieure à cette valeur limite pour pouvoir interpréter les mesures dynamiques en utilisant la relation 3.35.

Afin de passer outre ce critère particulièrement contraignant – surtout lorsque l'on étudie des fluides de faible viscosité très faiblement confinés (D compris entre 1 et 10 μm) – il est possible de **calibrer la non-linéarité du capteur de déplacement** en ajustant la courbe $h_0 = f(h_{0,\text{vrai}})$. Comme on peut le constater sur la figure 3.29, cette courbe est correctement ajustée par une fonction du type $f(h_{0,\text{vrai}}) = h_{0,\text{vrai}} + \alpha\, {h_{0,\text{vrai}}}^3$. Une fois le coefficient α déterminé, il est possible de corriger en temps réel le déplacement mesuré lors des expériences SFA. Cette calibration supplémentaire peut être réalisée à l'issue de la calibration dynamique classique du capteur de déplacement si l'on prévoit

1. Le déplacement relatif des surfaces est donc confondu avec la déflexion du joint de flexion.

de travailler avec de grands déplacements.

L'expression $f(h_{0,\text{vrai}})$, déterminée empiriquement, pouvait être anticipée en considérant l'expression des contrastes du capteur de déplacement. Il est possible de s'en convaincre en développant, pour simplifier, l'expression $\bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x$ faisant intervenir les contrastes de l'interféromètre idéal en $\varphi = \bar{\varphi} + \delta\varphi$:

$$\bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x = \cos(\bar{\varphi})\sin(\bar{\varphi}+\delta\varphi) - \sin(\bar{\varphi})\cos(\bar{\varphi}+\delta\varphi) = \sin(\delta\varphi) \approx \delta\varphi - \frac{\delta\varphi^3}{6} \tag{3.43}$$

Notons que la limite de linéarité de cet interféromètre idéal, tel que $\delta\varphi^3/6 \leq 0,01\,\delta\varphi$, est donnée par $\delta\varphi \leq 0,24$ rad. Cette limite correspond à une limite en déplacement dynamique de 12 nm, soit bien plus grande que celle de l'interféromètre réel.

3.2.4.3 Résumé des performances du SFA du LIPhy

Les performances statiques et dynamiques du SFA du LIPhy sont résumées dans le tableau 3.3. Si l'on compare ces valeurs aux résolutions de la machine à force de l'ILM de Lyon (cf. tableau 3.1), on constate que le principal objectif que nous nous étions fixé lors du développement et de la construction de notre SFA a été rempli. Nous avons en effet réussi à reproduire, voire à dépasser légèrement, les performances de la machine lyonnaise, tout en simplifiant son utilisation et sa calibration grâce à l'utilisation exclusive de capteurs optiques pour les mesures de force et de déplacement.

La résolution de ces mesures reste cependant très dépendante de l'environnement du SFA, les vibrations mécaniques constituant le principal facteur limitant ses performances. Ces dernières restent donc perfectibles, et des projets de délocalisation de la machine dans une salle située à l'écart du reste du laboratoire et dont le sol pourrait être découplé du reste du bâtiment sont actuellement à l'étude.

	Résolution quasi-statique	Résolution dynamique
Mesure de force	$85 - 170$ nN	$1 - 3$ nN
Mesure de déplacement	$15 - 30$ pm	$0,2$ pm

TABLE 3.3 – Résolution de la mesure du déplacement relatif sphère-plan et de la force exercée sur les surfaces (composantes quasi-statique et dynamique) réalisées avec le SFA du LIPHy de Grenoble. Les résolutions dynamiques annoncées ici correspondent aux résolutions maximales obtenues, ce qui suppose de travailler à des fréquences d'excitations particulières (30, 80, 220 ou 248 Hz).

La précision sur les mesures d'impédance hydrodynamique, rapport des composantes dynamiques de force et de déplacement, dépend évidemment des résolutions présentées dans le tableau précédent. Outre cette précision absolue, la distinction entre la partie réelle et la partie imaginaire de Z dépendra essentiellement de la **résolution en phase des détections synchrones** utilisées, qui constitue un autre facteur limitant les performances de la machine. Pour les détections SR830, cette résolution en phase est de l'ordre de $0,01\,°$, ce qui garantit une bonne distinction de Z' et Z'' jusqu'à un écart de plus de 3 décades entre ces quantités. Au-delà de cette valeur, la quantité la plus petite, qui se voit imputer une partie de la quantité la plus intense, se retrouve significativement faussée : il s'agit du phénomène que nous nommons "recopiage". Ce phénomène touche en général la partie réelle de l'impédance, qui décroît plus rapidement que la partie imaginaire à grande distance (cf. chapitre 2).

Il existe d'autres erreurs systématiques affectant les courbes de force statique et d'impédance hydrodynamique mesurées à l'aide de notre SFA, comme les effets de dérives, de résiduels de mesure, ou encore l'effet de la rigidité des pièces reliant la sphère et le plan aux miroirs entre lesquels sont réalisées les mesures optiques de force et de déplacement. L'origine de ces effets, leur manifestation mais également les techniques de correction que nous utilisons pour nous en affranchir, sont présentées dans la section 4.1 du chapitre suivant.

3.3 Conclusion du chapitre 3 : un SFA adapté à la mesure précise de l'impédance hydrodynamique sur une grande gamme de confinements

La machine à force de surface du LIPhy, conçue durant cette thèse, se présente donc comme un outil privilégié pour l'étude de la nanorhéologie des fluides confinés au sein d'une géométrie sphère-plan. Elle permet également l'étude de la déformation des surfaces confinantes. Les différents éléments présents dans le "coeur" de cette machine permettent de contrôler précisément la séparation et le mouvement relatif de ces surfaces, tandis que les performances, et termes de résolution et de linéarité, des capteurs de force et de déplacements utilisés garantissent des mesures très précises de l'impédance hydrodynamique pour une grande variété de systèmes – y compris des fluides volatils. Notons par ailleurs que l'utilisation d'une détection de force et de déplacement tout optique présente l'avantage de permettre une utilisation et calibration simplifiée des capteurs, ainsi qu'une mesure totalement non-intrusive [1]. De plus, le pilotage informatique du réglage des interféromètres – que nous décrirons plus en détails dans la section suivante – et de l'approche sphère-plan offre un confort d'utilisation notable.

Nous verrons dans le chapitre 7 que la **mesure très précise de l'impédance hydrodynamique sur une grande gamme de confinements, permise par notre machine à force, présente un avantage certain lors de l'étude de fluides viscoélastiques donnant lieu à du glissement interfacial**, tels que les solutions de HPAM.

Afin de caractériser plus en détails les performances des mesures d'impédance hydrodynamique réalisées, et d'élaborer le protocole le plus adéquat pour la réalisation des expériences SFA et le traitement des données, nous avons choisi de réaliser des mesures préliminaires sur un système "test" constitué d'un fluide simple peu volatil – du n-hexadécane – confiné entre des surfaces de verre très rigides. Nous présentons dans la section suivante les résultats obtenus avec un tel système et les conclusions qui ont pu en être tirées sur le fonctionnement de notre machine à force.

1. Ce que ne permettait pas la mesure capacitive de déplacement, qui induisait des signaux parasites sur les impédances mesurées.

Chapitre 4

Caractérisation du SFA et application à la nanorhéologie d'un fluide simple

L'architecture de la machine à force de surface dynamique développée au LIPhy, ainsi que les spécificités de ses capteurs de force et de déplacement, ont été présentées au chapitre 3 précédent. Afin de valider les performances de notre SFA pour la mesure de l'impédance hydrodynamique de systèmes {surfaces + liquide}, nous avons réalisé de premières expériences de nanorhéologie sur un système "test" constitué d'un liquide simple confiné par des surfaces de verre homogènes. Ces expériences ont également permis de mettre en évidence les erreurs systématiques, intrinsèques à la machine à force et/ou à son environnement, touchant ces mesures d'impédance.

Dans une première section 4.1 de ce chapitre, après un court résumé des protocoles de préparation des surfaces et de réalisation des expériences SFA, nous présentons l'ensemble des erreurs systématiques que nous avons identifiées et proposons des hypothèses pouvant expliquer leur origine. Nous décrivons ensuite les procédures, mises en place par mes soins en m'inspirant de précédents travaux menés autour du SFA de Lyon, pour corriger ces erreurs. Nous présentons enfin les résultats, en termes de relevés d'impédance hydrodynamique et de force quasi-statique, obtenus après corrections avec le système "test". Nous prouvons alors la pertinence des corrections réalisées, et la performance de notre appareil, en comparant ces résultats aux théories existantes présentées au chapitre 2.

Dans un deuxième temps, dans la section 4.2, nous nous intéressons à la description et à la caractérisation du capteur de distance absolue intégré à notre machine à force, mis au point par mes soins. Nous donnons alors les résultats des premières mesures d'impédance électro-mécanique réalisées grâce à ce capteur et proposons des pistes pour permettre son perfectionnement.

Remarque

Le lecteur souhaitant passer les détails instrumentaux et préférant concentrer sa lecture sur les résultats obtenus avec les solutions de polymère confinées pourra se reporter directement au chapitre 5 de ce manuscrit. Nous lui conseillons néanmoins la lecture du bilan sur les erreurs systématiques présenté au paragraphe 4.1.2.4 qui récapitule quelques informations utiles pour la compréhension des prochains chapitres.

4.1 Premières expériences de nanorhéologie

Les premières expériences de nanorhéologie que nous avons réalisées pour tester notre machine à force se devaient d'être simples à interpréter dans le cadre théorique présenté au chapitre 2. Nous avons donc choisi de travailler avec un fluide simple peu volatil ne glissant pas sur les surfaces confinantes, à savoir du n-hexadécane [2] pur à 99,9 % de viscosité proche de celle de l'eau, et avec

2. Formule bruite $C_{16}H_{34}$, température d'évaporation 287 °C.

une sphère et un plan constitués d'un milieu homogène très rigide, à savoir du verre.

Nous présentons dans cette section un résumé du protocole type de nettoyage et de préparation des surfaces et du liquide, préalable nécessaire à toute expérience SFA, ainsi que du déroulement typique d'une campagne de mesures. Pour des protocoles plus détaillés permettant de reproduire l'ensemble des mesures présentées dans ce manuscrit, nous renvoyons le lecteur intéressé à l'Annexe D.

Nous nous appuyons ensuite sur les résultats obtenus dans l'hexadécane, en termes de courbes de force et d'impédance, pour mettre en évidence les erreurs systématiques expérimentales ou provenant du traitement de données et les corrections que nous apportons pour nous en affranchir.

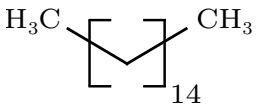


FIGURE 4.1 – Formule semi-développée du n-hexadécane ($C_{16}H_{34}$).

4.1.1 Préparation et déroulement d'une expérience SFA

4.1.1.1 Préparation des surfaces

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'étude exhaustive des liquides confinés nécessite en général de pouvoir caractériser leur comportement sur une grande gamme de confinements, allant de l'échelle sub-nanométrique à des distances sphère-plan beaucoup plus grandes afin de pouvoir quantifier les effets du confinement par rapport à leur comportement en volume.

Il est donc nécessaire d'utiliser des surfaces de rugosité intrinsèque au plus nanométrique, mais également extrêmement propres, c'est-à-dire libres de toute "poussière" – terme générique décrivant toute petite particule parasite provenant de l'environnement des surfaces et du liquide, ou tout débris issu des surfaces elles-mêmes – même de taille nanométrique. La présence d'une rugosité va en effet interdire l'accès à certaines distances sphère-plan, comme le montre la figure 4.2, et ce même si cette rugosité est située à plusieurs microns de l'apex de la sphère. En effet, le rayon de courbure de la sphère utilisé étant très grand devant les distances sphère-plan sondées, les surfaces confinantes peuvent être considérées parallèles l'une à l'autre sur une surface de plusieurs μm^2.

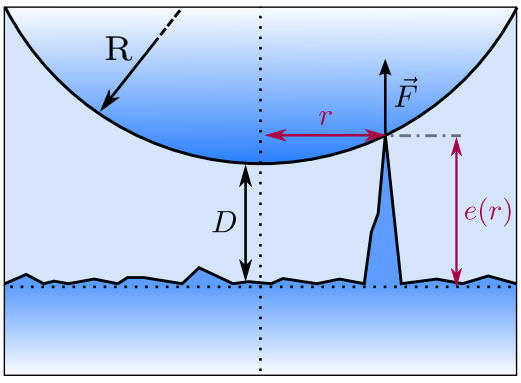


FIGURE 4.2 – Effet de la rugosité de surfaces – intrinsèque ou due à des "poussières" provenant de l'environnement – sur l'approche sphère-plan lors d'une expérience SFA. Les distances D plus petites que la hauteur de la plus grande rugosité ne sont pas accessibles à moins d'indenter cette dernière, ce qui entraîne l'apparition d'une force $\vec{F}$ parasite transmise entre les surfaces.

Plus précisément, on rappelle que l'épaisseur $e(r)$ du film liquide à une distance r de l'axe de

symétrie sphère-plan est donnée, dans le cadre de l'approximation parabolique, par la relation :

$$e(r) = D + \frac{r^2}{2R} \tag{4.1}$$

Pour une sphère de rayon $R \approx 3$ mm, il ne sera donc pas possible d'atteindre un confinement $D = 1$ nm si une poussière de hauteur $e = 10$ nm se situe dans un rayon $r \approx 7,3$ μm autour de l'apex de la sphère. Le contact avec cette rugosité, et, si l'on poursuit l'approche sphère-plan, son indentation, entraîneront donc une augmentation de la force quasi-statique F_{stat}, d'autant plus abrupte que la rugosité sera rigide, et qui se produira avant que le contact sphère-plan ne soit atteint. Cette force statique est également à l'origine d'une impédance parasite réelle – donc élastique – définie par :

$$Z_{\text{rugosité}} = \frac{dF_{\text{stat}}}{dD} \tag{4.2}$$

Cette impédance n'est pas de nature hydrodynamique ni élasto-hydrodynamique mais pourrait être, à tort, interprétée en tant que telle. Il est donc nécessaire, lors d'une expérience SFA, de surveiller l'évolution de la force quasi-statique pour repérer une éventuelle corrélation avec la courbe d'impédance mesurée. Outre ces signaux parasites, la présence d'impuretés sur les surfaces est susceptible d'affecter la condition limite hydrodynamique vérifiée par le liquide.

Pour toutes les situations où la présence de poussière peut être un facteur limitant considérable, une attention toute particulière doit être portée au choix et au nettoyage des surfaces confinantes. Sachant qu'une journée est en général nécessaire entre l'installation de ces surfaces dans le SFA et les premières mesures de force et d'impédance à proximité du contact sphère-plan, il était impératif d'étudier, au préalable des premières expériences, la rugosité intrinsèque des substrats choisis et de mettre au point un protocole fiable et reproductible de nettoyage.

Parce que ces substrats s'étaient avérés de très bonne qualité en terme d'état de surface pour la réalisation des expériences SFA à l'ILM de Lyon, j'ai choisi de travailler avec des plans de Pyrex (borosilicate) préparés suivant la méthode du verre flotté [1], et des barreaux de Pyrex à partir desquels sont fabriqués les sphères, commandés chez la société *Pignat*[122]. Le plan, de dimensions $15 \times 15 \times 3,8$ mm, possède des bords chanfreinés et rodés afin d'éviter que de petits débris de verre ne soient produits à partir du frottement des arêtes lors de son montage sur le porte-plan.

Avant d'être positionné dans le coeur de la machine à force, chaque plan est nettoyé suivant un protocole très rigoureux fortement inspiré de celui mis en place à Lyon par R. Villey [11]. Ce protocole, détaillé en Annexe D, consiste à réaliser différents lavages sous ultrasons et rinçages à l'eau déionisée ultrapure de chacun des plans. Ces derniers sont ensuite laissés à sécher sous une hotte à flux laminaire, puis conservés individuellement dans une boîte de Petri propre jusqu'à leur utilisation.

Les sphères sont quant à elles réalisées à partir d'un barreau de verre de 5 mm de diamètre et de 2 cm de long environ dont l'extrémité libre est fondue à l'aide d'une torche à acétylène jusqu'à l'obtention d'une sphère de diamètre compris entre 6 et 7 mm [2]. Elles sont ensuite nettoyées à l'aide d'un protocole semblable à celui utilisé pour le nettoyage des plans (cf. Annexe D).

Pour s'assurer de l'efficacité de ce protocole, des images topographiques des plans de Pyrex ont été réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique, comme celle présentée sur la figure 4.3. Cette dernière montre que les plans de Pyrex possèdent à l'issu de leur nettoyage un état de surface très satisfaisant : on mesure ainsi, pour ces plans, une rugosité moyenne comprise entre $0,2$ et $0,3$ nm $_{\text{RMS}}$ sur des zones imagées de 20 μm de côté. Comme le montre le profil de hauteur relevé suivant une section de cette zone, la hauteur de certaines rugosités peut cependant dépasser cette valeur moyenne

1. Procédé connu pour fournir des surfaces très lisses.
2. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'utilisation d'un grand rayon de sphère permet d'amplifier les forces mises en jeu et donc de mesurer plus facilement les déformations des surfaces et de repérer aisément les changements de comportement du liquide sondé.

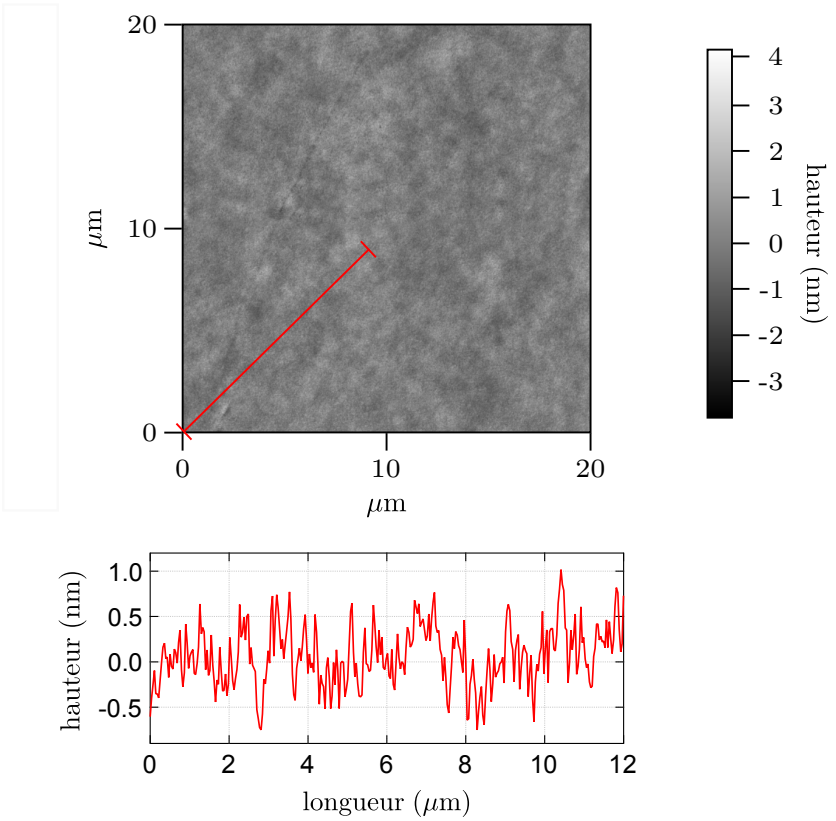


FIGURE 4.3 – Relevé topographique réalisé à l'AFM (Solver Nano de *NT-MDT*, en mode *tapping*) d'une zone de 20×20 μm d'un substrat de Pyrex semblable à ceux utilisés lors des expériences SFA dans l'hexadécane. Ce relevé, qui permet de mesurer une rugosité de $0,25$ nm$_{\mathrm{RMS}}$, que l'on peut assimiler à la rugosité intrinsèque du plan de verre flotté, confirme l'efficacité du protocole de nettoyage des surfaces mis en oeuvre. L'échelle de couleur présentée à droite de l'image correspond à une échelle de hauteur, et la courbe située sous l'image correspond au profil de hauteur mesuré sur la section de 12 μm représentée en rouge sur l'image topographique.

et atteindre jusqu'à $1,5$ nm. Cette valeur reste cependant suffisamment faible, et de telles rugosités suffisamment rares, pour négliger leur influence sur les signaux mesurés [1]. Il est également raisonnable de penser que l'état de surface des sphères fabriquées est tout aussi satisfaisant que celui des plans. Ces deux substrats sont d'ailleurs issus du même matériau, et ont tous deux subi des étapes de fusion lors de leur fabrication.

Si ce protocole de préparation des surfaces s'est révélé efficace pour obtenir une faible rugosité [2], les sources de contamination de ces dernières restent nombreuses entre le moment de leur nettoyage et leur utilisation dans une expérience SFA. Des poussières peuvent venir se déposer durant leur transport et leur installation dans le coeur de la machine, aussi précautionneux soit-il, et, malgré un contrôle drastique de la propreté de la salle du SFA et de l'intérieur de la boîte polyuréthane, il arrive que les surfaces se salissent au cours d'une série d'expériences, après plusieurs cycles d'approche-retrait [3] [4]

Il est cependant possible de contrôler facilement la propreté des surfaces au cours d'une expérience en visualisant les courbes de force statique et d'impédance. Ainsi, on pourra conclure à des surfaces

1. Les courbes de force statique et d'impédance présentées tout au long de cette section permettront de prouver cette assertion.

2. Seules deux expériences SFA sur dix parmi celles réalisées durant cette thèse a ainsi révélé des surfaces trop empoussiérées pour donner des résultats fiables.

3. Du fait de poussières qui s'introduisent dans le liquide et finissent par se fixer sur les surfaces.

4. Les surfaces sales deviennent alors inutilisables, d'autant que les ôter de la machine suppose de les sortir du liquide, ce qui attire davantage de poussières. Elles doivent donc être remplacées par de nouvelles, propres.

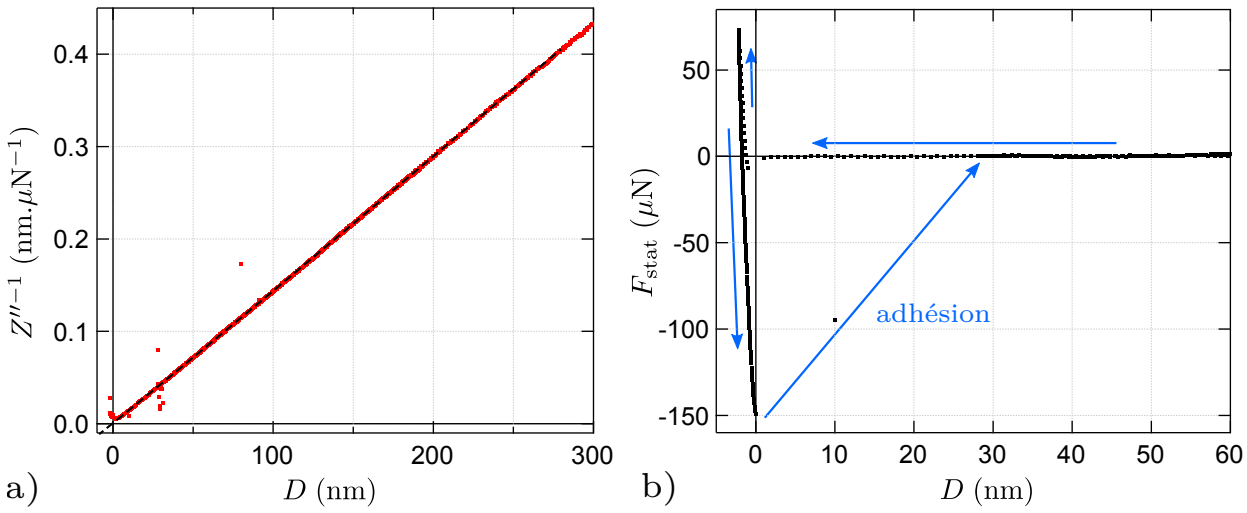


FIGURE 4.4 – Résultats d'une expérience SFA réalisée avec le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}, avec des surfaces propres. **a)** Détermination de l'emplacement du zéro hydrodynamique $D = 0$, intersection entre l'axe des abscisses et l'extrapolation linéaire (ligne pointillée noire) de $Z''^{-1}(D)$ (points rouges) aux grands D. **b)** Courbe de force statique (points noirs) mesurée au cours de l'approche-retrait du plan et représentée en fonction de la distance sphère-plan dont l'origine correspond au zéro hydrodynamique. On note ici que la forte adhésion observée, traduite par une force d'environ 150 μN d'intensité, est le signe de la grande propreté des surfaces de verre. De plus, le contact mécanique entre les surfaces – à peu près confondu avec la position du minimum de la courbe de force, position où les surfaces se séparent l'une de l'autre – coïncide parfaitement avec le zéro hydrodynamique, ce qui est également le signe de l'absence de rugosité de taille significative.

propres si, comme sur la figure 4.4, F_{stat} reste quasi-nulle jusqu'au contact mécanique entre la sphère et le plan, et si, pour les systèmes ne présentant pas de glissement comme ici avec l'hexadécane, ce contact mécanique coïncide avec le zéro hydrodynamique vers lequel pointe $Z''^{-1}(D)$ aux grands D. Ceci suppose néanmoins l'absence de force d'interaction intrinsèque entre les surfaces, par exemple d'origine électrostatique. De plus, la présence d'une forte adhésion lors du retrait du plan – visible sur la courbe de force statique – peut également témoigner de la propreté des parois confinantes [1].

4.1.1.2 Montage des surfaces et du liquide

Une fois les surfaces nettoyées, ces dernières sont installées dans le coeur du SFA suivant le protocole décrit en détails en Annexe D. Le liquide d'intérêt, préalablement filtré grâce à des filtres de taille de pores 200 nm, est ensuite injecté à l'aide d'une seringue entre les deux surfaces jusqu'à formation d'un ménisque – dans le cas de la configuration "goutte" visible sur la figure 4.5– ou versé dans le bécher jusqu'à ce que les surfaces soient entièrement immergées – dans le cas de la configuration dite "immergée". Notons que, pour les expériences réalisées avec l'hexadécane peu volatil, nous avons travaillé en configuration "goutte". Une fois la sphère et le plan plongés dans le liquide, il faut éviter tout démouillage pour ne pas attirer des poussières à leur surface.

Après réglage de l'interféromètre – dont le protocole est également décrit en Annexe D – la boîte de polyuréthane entourant l'expérience est refermée et le système est laissé relaxer environ une demi-journée, le temps que les dérives thermiques et mécaniques se stabilisent [2]. Toute ouverture de la

1. Les poussières ou rugosités tendent en effet à diminuer l'aire de contact sphère-plan lorsque ces surfaces se touchent, et donc à diminuer l'énergie d'adhésion entre ces deux solides qu'il faut vaincre pour pouvoir les séparer. Cet argument n'est cependant applicable qu'au cas des surfaces homogènes ou recouvertes d'un revêtement très rigide et fortement lié au substrat. Pour les revêtements de polymères, au contraire, il n'est pas rare que des chaînes viennent se coller sur la sphère au moment du contact et produisent ainsi une force de rappel élastique au moment du retrait, et ce même si les surfaces sont rugueuses.

2. Ces dérives peuvent être évaluées en observant l'évolution des signaux statiques des capteurs de force et de

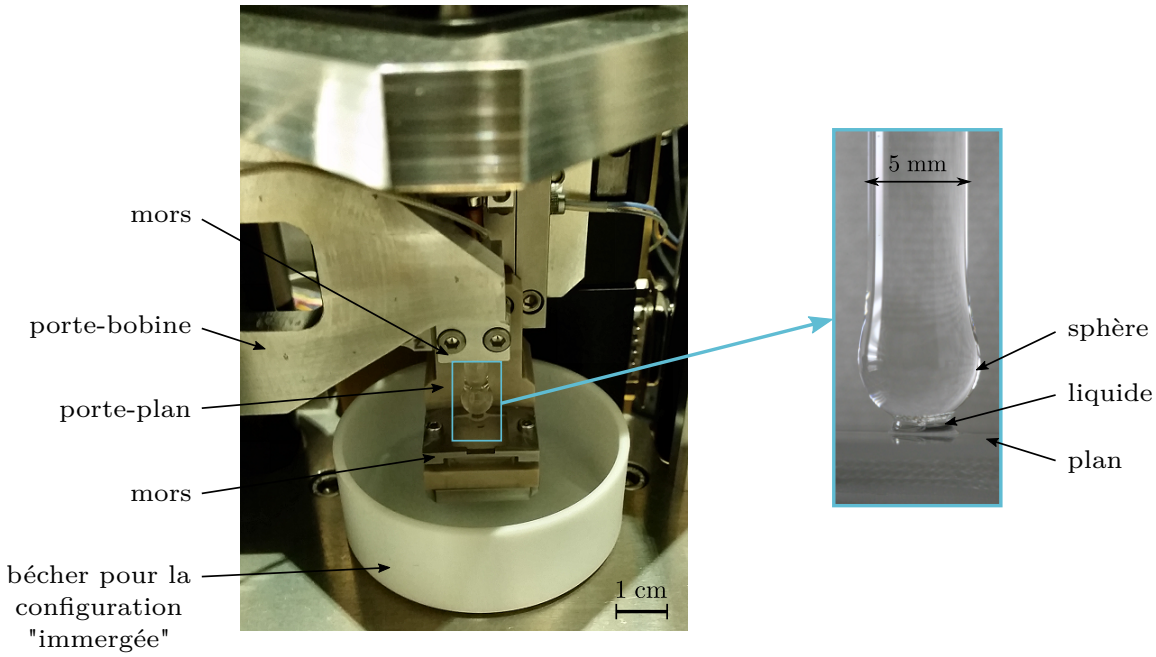


FIGURE 4.5 – Photographie des surfaces sphère et plan montées dans le coeur du SFA. Sur la photographie de gauche, le ménisque de la goutte de liquide placée entre les deux surfaces peut être aperçu. Figure également, à titre d'illustration, le bécher en téflon (ici vide) utilisé lors du travail en configuration "immergée". La photographie de droite représente quant à elle un agrandissement du contact sphère-plan.

boîte – pour un contrôle du niveau du liquide par exemple – engendre également une attente d'une demi-journée avant de pouvoir poursuivre les expériences SFA.

4.1.1.3 Déroulement d'une expérience SFA

Une fois les surfaces montées et le système relaxé, la première étape d'une campagne d'expériences SFA – c'est-à-dire d'un ensemble d'expériences utilisant un même jeu de surfaces sphère et plan – consiste à **localiser la position du contact sphère-plan**. Après avoir effectué les premières calibrations statiques et dynamiques des capteurs de la machine, l'approche grossière du plan est réalisée à l'aide de la platine M126 en effectuant des pas de 10 à 100 μm environ. Entre chaque pas, le plan est approché, puis éloigné à nouveau de la sphère sur environ 1 μm grâce à l'actionneur piézoélectrique, et l'évolution de $Z''^{-1}(D)$ est observée. Au cours de l'approche grossière, l'impédance de Reynolds finit par dominer le bruit résiduel (décrit dans le paragraphe suivant), et l'extrapolation de la droite $Z''^{-1}(D)$ mesurée sur 1 μm donne une estimation de la position du contact. Une fois ce dernier localisé [1], le système est laissé relaxer pendant une à deux heures.

Les véritables expériences SFA se déroulent alors en général suivant le même protocole. Le plan est initialement éloigné de la sphère au maximum de la course de l'actionneur piézo, ce qui permet de s'assurer que les forces d'interaction sphère-plan et donc la déflexion du joint de flexion qu'elles entraînent sont négligeables. Les calibrations statiques et dynamiques des capteurs de force et de déplacement sont alors effectuées. Si l'on prévoit de travailler à des amplitudes h_0 d'oscillation de la distance sphère-plan grandes devant la limite de linéarité du capteur de déplacement, une calibration de la non-linéarité du capteur, comme évoquée au paragraphe 3.2.4.2, est également nécessaire. Des cycles d'approche-retrait du plan sont ensuite réalisés sur toute la course de l'actionneur piézo.

déplacement.

1. Pour certains systèmes, non-susceptibles d'être déformés plastiquement, il est même possible de s'assurer de cette position en rapprochant le plan jusqu'au contact effectif avec la sphère. L'augmentation consécutive de la courbe de force statique permet alors de valider l'emplacement du contact mécanique.

La vitesse d'approche des surfaces est en général de l'ordre de 1 nm.s^{-1}, mais elle peut être diminuée jusqu'à 0, 1 nm.s^{-1} à l'approche du contact pour contrôler plus finement la position des surfaces. Ces faibles vitesses, garantissant une approche raisonnablement quasi-statique, permettent d'obtenir un nombre de points suffisant pour décrire correctement les courbes de force et d'impédance. Afin de se limiter à l'étude de la réponse mécanique linéaire du système, le rapport h_0/D de l'amplitude d'oscillation de la distance sphère-plan par la distance moyenne est maintenu inférieur à 3 %, et h_0 est donc diminué tout au long de l'approche. Dans cette limite des 3 %, la valeur de h_0 est choisie suffisamment grande pour assurer un rapport signal sur bruit satisfaisant sur l'impédance.

Un aller-retour sur toute la course de l'actionneur piézo-électrique dure alors en général 2 heures. Il n'est pas nécessaire de calibrer les capteurs plus d'une fois par jour, sauf si les réglages de l'interféromètre ont été modifiés, du liquide rajouté au sein de la goutte ou du bécher, ou encore que la fréquence de travail a été changée entre deux allers-retours – il est alors nécessaire de réaliser une nouvelle calibration dynamique avant de réaliser une nouvelle approche. Les fréquences de travail utilisées sont en général 30, 80, 220 et 248 Hz qui, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.4, sont les fréquences pour lesquelles le bruit sur les signaux dynamiques dû aux vibrations mécaniques de l'environnement est minimal.

Afin de moyenner les résultats obtenus, et d'en tirer des conclusions fiables, nous réalisons en général une dizaine d'allers-retours pour un système et une fréquence d'excitation donnée, en faisant éventuellement varier certains paramètres tels que l'amplitude d'oscillation du plan et sa vitesse d'approche. Un même système {surfaces + liquide} peut être étudié pendant plusieurs semaines si aucune contamination des surfaces par des poussières n'est observé [1].

Une fois la campagne d'expérience achevée, la sphère est extraite du liquide en ôtant le bécher ou en éloignant le plan, et la mesure de la fonction de transfert du joint de flexion chargé est réalisée. La dernière étape avant de pouvoir traiter les données obtenues consiste à mesurer le rayon R de la sphère utilisée au micromètre de précision Palmer. La précision atteinte sur cette mesure est de l'ordre de 1 à 2 % – soit une 20 μm environ – du fait de la légère asymétrie des sphères.

4.1.2 Traitement des données : correction des erreurs systématiques

Les données brutes fournies par les capteurs de force et de déplacement, aussi résolues soient-elles, ne suffisent pas à décrire correctement la mécanique des systèmes étudiés. Ces signaux sont en effet affectés par des erreurs systématiques qu'il est nécessaire de corriger avant de pouvoir extraire des informations qualitatives et quantitatives des courbes d'impédance. Nous présentons ici les erreurs que nos premières expériences sur le système "test" {surfaces de Pyrex + hexadécane} nous ont permis de mettre en évidence, et proposons des interprétations quant à l'origine de ces erreurs. Notons dès à présent qu'étant donné que notre SFA n'est utilisé que depuis quelques mois, les interprétations proposées constituent des **hypothèses** qui devront être illustrées par de nouvelles expériences.

Nous décrivons également comment ces erreurs sont corrigées grâce à la procédure de traitement de données que j'ai mise au point [2].

Sauf indication contraire, les courbes présentées dans les paragraphes suivants ont été obtenues avec le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}.

4.1.2.1 Dérives temporelles et origine de la distance sphère-plan

Lors du montage des surfaces et du liquide dans le coeur du SFA, l'expérimentateur introduit des contraintes mécaniques qui, lorsqu'elles se relâchent, entraînent un déplacement lent des surfaces

1. Pour les fluides les plus volatils, il est cependant assez rare de pouvoir conserver un même système aussi longtemps : il est en effet nécessaire de remplir régulièrement le bécher contenant le liquide pour contrer son évaporation et éviter que les surfaces ne démouillent, ce qui multiplie le risque d'introduire des poussières dans le système.

2. Cette dernière est assistée par des routines Igor. Le traitement est en général réalisé à l'issue d'une campagne d'expériences SFA, mais la procédure de traitement des données en temps réel que j'ai également implémentée permet de réaliser des corrections approchées lors de l'acquisition afin de faciliter le suivi et la compréhension des mesures en cours.

confinantes et donc une dérive temporelle des signaux délivrés par les capteurs de la machine. On estime cependant que cette dernière s'estompe au bout d'une à deux heures environ et ne représente donc pas un facteur limitant pour la qualité des mesures SFA.

Le cas de la dérive d'origine thermique affectant les signaux statiques mesurés est différent. Les grandeurs quasi-statiques x_{stat} et h_{stat} renseignent sur le déplacement relatif des miroirs de la zone de mesure de ces capteurs, déplacement qui **ne coïncide pas exactement avec celui de la sphère et du plan**. En effet, ces miroirs sont collés sur des pièces solidaires de la sphère et du plan mais sujettes à des dilatations thermiques créées par la dérive de la température de la machine, très importante après le montage des échantillons [1]. Au bout d'une demi-journée environ, cette dérive se stabilise jusqu'à atteindre entre $0,01$ et $0,05$ nm.s^{-1}. Elle peut en général être considérée constante sur une durée de 5 heures [2]. Cette valeur de dérive temporelle est alors jugée acceptable pour pouvoir réaliser des expériences de nanorhéologie, mais, comme elle ne correspond pas à un déplacement effectif des surfaces confinantes, il est nécessaire de la corriger.

Pour corriger la dérive en force, liée à celle de x_{stat}, il suffit de soustraire la ligne de base de la courbe $F_{\text{stat}}(t)$ brute – trouvée grâce à un ajustement linéaire – afin de se ramener à un niveau de force nul hors contact entre les surfaces [3], comme présenté sur la figure 4.6 a). Ceci suppose que la force de Reynolds quasi-statique, $F_{\text{Rey,stat}} = 6\pi\eta R^2 v/D$, soit négligeable au cours de l'expérience, ce qui est le cas dans un fluide aussi peu visqueux que l'hexadécane ($\eta \approx 3$ mPa.s) et une vitesse d'approche quasi-statique ne dépassant pas 1 nm.s^{-1}. Pour D comprise entre 1 nm et 10 μm, l'intensité de cette force est en effet comprise entre $0,05$ nN et $0,5$ μN au maximum, soit bien en-deçà de la résolution en force statique de notre appareil.

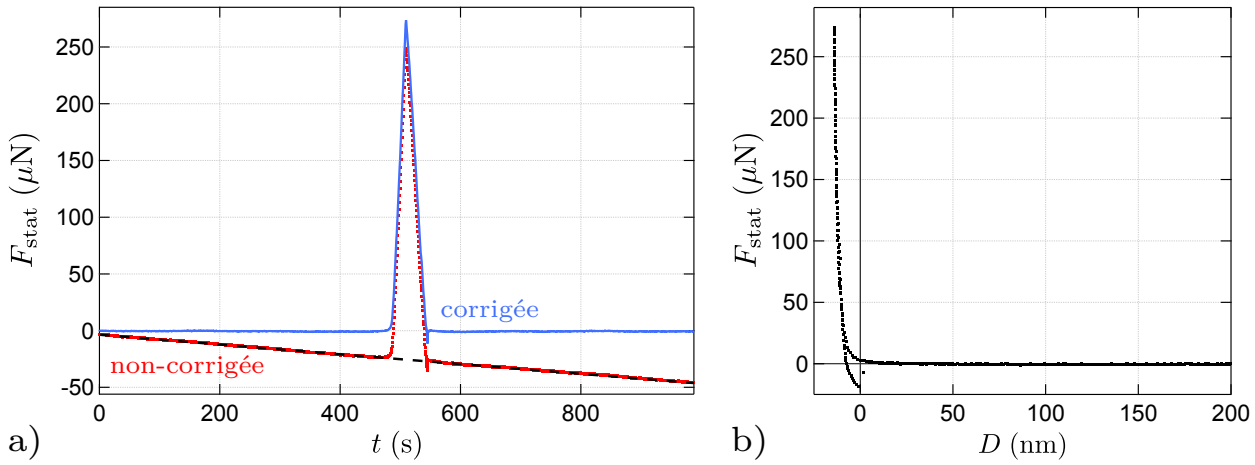


FIGURE 4.6 – Correction de la dérive en force statique, ici illustrée sur une expérience réalisée avec des surfaces de Pyrex dans une solution de polymères HPAM. **a)** La ligne de base du signal de force brut (en rouge) représenté en fonction du temps est ajustée par une droite (en pointillés noirs), qui est ensuite soustraite à F_{stat}. Le signal ainsi corrigé de sa dérive temporelle est représenté en bleu. **b)** La même courbe de force statique, corrigée de sa dérive temporelle, est ensuite représentée en fonction de la distance sphère-plan D corrigée de sa dérive en déplacement et dont l'origine correspond au zéro hydrodynamique.

Si la dérive en force statique n'a aucun effet sur les courbes d'impédance hydrodynamique $Z(\omega, D)$, cette dernière étant calculée à partir de la composante dynamique de la force exercée sur la sphère, la dérive en déplacement affecte l'abscisse en fonction de laquelle sont représentées ces courbes pour

1. Car l'ouverture de la boîte modifie alors fortement l'équilibre thermique de l'expérience.
2. Soit une durée supérieure à celle, typique, d'un aller-retour du plan.
3. Dans le cas où la présence de forces quasi-statiques hors-contact – indépendantes de la vitesse d'approche – sera avérée, il ne faudra pas chercher à corriger la ligne de base de la courbe de force brute, mais plutôt à faire en sorte de superposer les portions aller et retour en fonction du confinement.

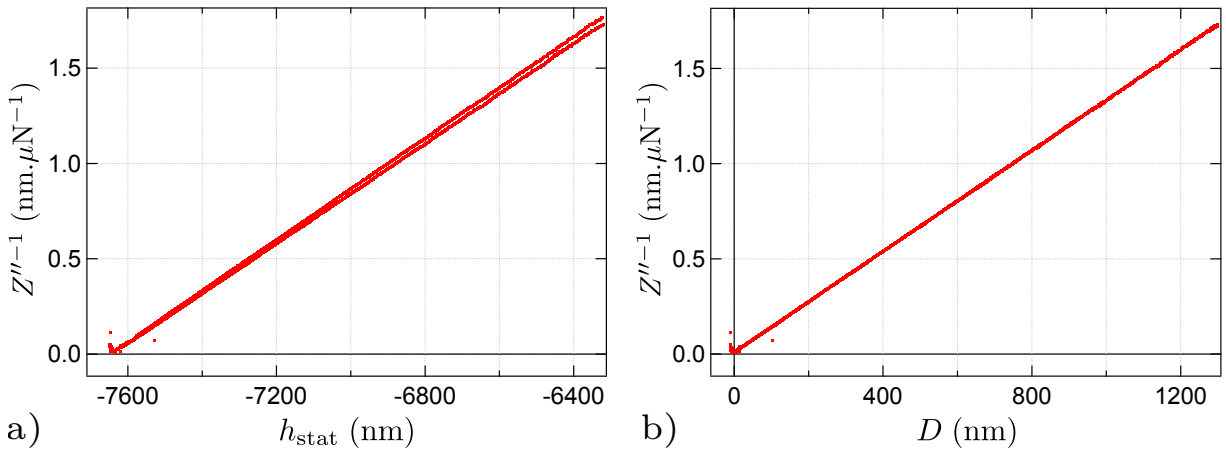


FIGURE 4.7 – Correction de la dérive en déplacement illustrée sur une expérience réalisée avec le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}. D'après l'équation 2.11, l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance Z''^{-1} suit aux grands D une évolution linéaire dont la pente est la même lors de l'approche et du retrait du plan par rapport à la sphère. La correction de la dérive en déplacement est alors réalisée en soustrayant une fonction linéaire du temps de sorte à superposer les deux portions de droite de la courbe $Z''^{-1}(h_{\mathrm{stat}})$ visibles sur la figure **a)**. L'origine des distances est alors déterminée à partir de l'extrapolation linéaire de Z''^{-1}, représentée en fonction du déplacement corrigé, qui intercepte l'axe des abscisses en $D = 0$. La correction finale appliquée au signal brut h_{stat} est donc une correction affine du temps. La courbe Z''^{-1} ainsi obtenue en fonction de la distance absolue D est représentée sur la figure **b)**.

permettre leur interprétation. En particulier, la pente de $Z''^{-1}(h_{\mathrm{stat}})$ [1] est alors différente à l'aller et au retour du cycle d'approche-retrait du plan, comme le montre la figure 4.7 a) – le zéro choisi pour le déplacement relatif h_{stat} mesuré est à ce stade arbitraire. Afin de corriger cette dérive, nous soustrayons donc au signal brut h_{stat} une fonction affine du temps trouvée par tâtonnements jusqu'à la superposition parfaite des deux portions de droite de Z''^{-1} correspondant à un même aller-retour [2].

Superposer les portions aller et retour de l'impédance hydrodynamique en fonction du confinement suppose cependant que les caractéristiques du liquide et des surfaces confinantes restent inchangées au cours d'un cycle d'approche-retrait. Ce n'est pas le cas lorsque le contact sphère-plan donne lieu à de l'adhésion et on ne cherchera donc pas systématiquement à superposer les courbes d'impédance à proximité de ce point de contact. Un autre facteur limitant touche aux changements de viscosité du fluide confiné qui peuvent se produire pour les liquides volatils du fait de leur évaporation. La température de la salle SFA avoisinant les 35 °C, cette évaporation peut être assez rapide mais ne produit en général des changements significatifs de viscosité qu'après plusieurs heures. Il sera tout de même nécessaire de corriger la dérive en déplacement séparément pour chaque aller-retour du plan.

Le coefficient constant dans cette correction affine permet par ailleurs de fixer l'origine des distances sphère-plan – confondue avec le zéro hydrodynamique en l'absence de glissement interfacial – en faisant pointer la droite Z''^{-1} obtenue après superposition de l'aller et du retour vers le point $D = 0$, comme le montre la figure 4.7 b). La mesure de déplacement relatif est alors transformée en mesure de distance absolue sphère-plan.

4.1.2.2 Signal résiduel pour l'impédance hydrodynamique

Les premières expériences menées avec notre machine à force ont permis de mettre en évidence l'existence de **signaux résiduels parasites – c'est-à-dire non pris en compte par les théories**

1. Qui, on le rappelle, suit une évolution linéaire de pente $\left(6\pi\eta\omega R^2\right)^{-1}$ aux grandes distances sphère-plan.
2. Contrairement à la dérive en force, il n'est en effet pas possible de s'appuyer sur un ajustement de l'évolution de h_{stat} en fonction du temps car on ne peut distinguer précisément la part de cette évolution provenant de la dérive en déplacement de celle liée au déplacement réel des surfaces.

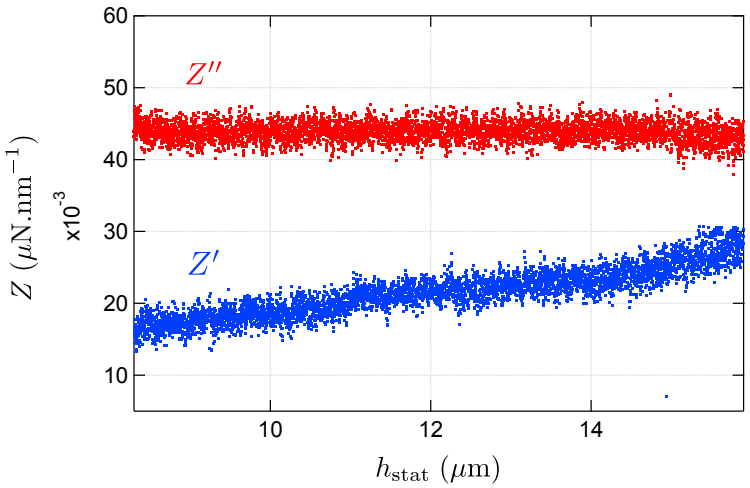


FIGURE 4.8 – Mesure des impédances "résiduelles" (à 220 Hz) venant s'ajouter à celles décrites par la théorie classique de l'élasto-hydrodynamique et dominant la réponse du système aux très faibles confinements. Pour isoler ces signaux résiduels, et mesurer leur évolution en fonction de la séparation des surfaces, nous nous plaçons donc à plusieurs dizaines de micromètres du contact. Le déplacement h_{stat} figurant en abscisse possède ici une origine arbitraire.

décrites au chapitre 2 – venant s'ajouter aux parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique. Nous avons constaté que ces signaux peuvent être mesurés en se plaçant à de très grandes distances sphère-plan, pour lesquelles les interactions élasto-hydrodynamiques classiques deviennent négligeables. Pour les fluides très visqueux au sein desquels la dissipation visqueuse décrite par l'impédance de Reynolds est ressentie jusqu'à de très faibles confinements, ceci revient à se placer à plusieurs dizaines de micromètres du contact entre les surfaces. La figure 4.8 représentant le résultat d'une telle mesure montre l'existence d'une dissipation résiduelle ressentie par le système {surfaces + liquide}, qui se traduit par une impédance imaginaire Z'' (en rouge) à peu près indépendante de la distance sphère-plan. Il existe également une élasticité résiduelle qui donne lieu quant à elle à une impédance réelle Z' (en bleu) qui décroît légèrement à mesure que le confinement augmente.

Pour s'affranchir de l'influence de la dissipation résiduelle sur l'impédance hydrodynamique mesurée aux plus grands confinements, il suffit donc de retrancher une valeur constante – mesurée à grande distance – à la partie imaginaire $Z''(D)$ relevée sur la plage de distances de travail usuelles. En pratique, la valeur de cette constante est affinée jusqu'à annuler complètement la courbure induite aux grands D sur son inverse $Z''^{-1}(D)$ par cette dissipation résiduelle (cf. figure 4.9 a)).

Déterminer précisément la valeur prise par l'élasticité résiduelle pour une distance sphère-plan donnée est plus délicat car la partie réelle de Z, de plusieurs ordres de grandeur plus petite que la partie imaginaire, est en général beaucoup plus bruitée. Nous ajustons la ligne de base de $Z'(D)$ aux plus grands D de la plage de mesure par une fonction affine de D [1] et de retrancher cette fonction aux points de mesure. Une telle correction de résiduel élastique est présentée sur la figure 4.9 b).

Expérimentalement, ces signaux résiduels limitent donc la résolution des mesures d'impédances pratiquées dans les fluides de faible viscosité – tels que l'eau ou l'hexadécane – car ils dominent la réponse élastique du système passés quelques centaines de nanomètres par rapport au contact. En corrigeant ce résiduel, il est possible de reconstituer le signal d'intérêt [2] jusqu'à quelques micromètres. Il est cependant délicat d'obtenir une mesure fiable au-delà de cette distance car les forces transmises par le liquide deviennent alors négligeables devant l'élasticité résiduelle. Pour les fluides plus visqueux, au contraire, comme les solutions de polymères utilisées pour les expériences décrites dans les chapitres 5 et 6, l'impédance corrigée peut être suivie jusqu'à la limite de la course de l'actionneur piézo-électrique, d'une dizaine de micromètres.

1. Cette ligne de base décroît à mesure que D diminue, alors que la contribution à Z' prédite par l'élasto-hydrodynamique évolue en sens inverse (cf. section 2.2).

2. C'est-à-dire décrit par les théories classiques.

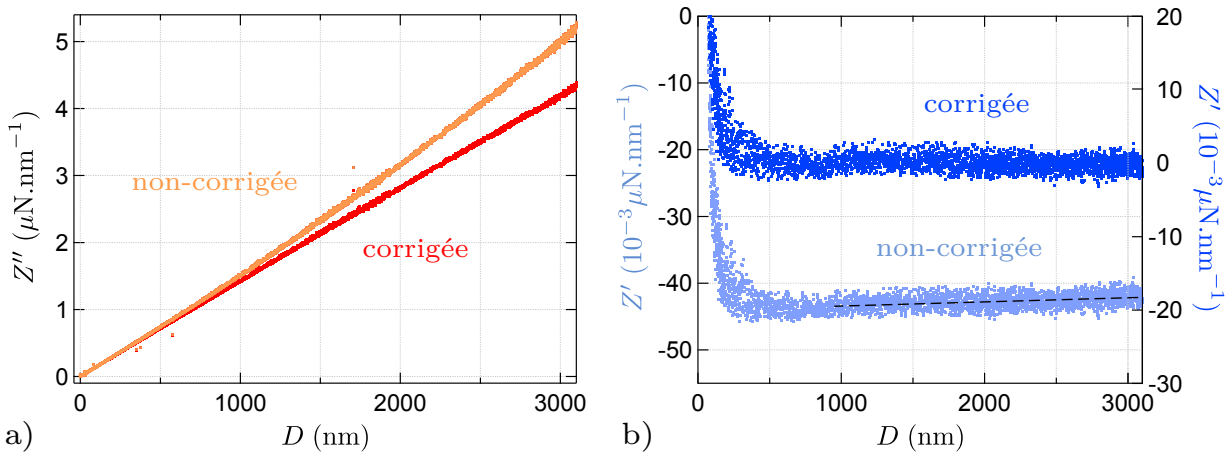


FIGURE 4.9 – Correction des signaux résiduels affectant l'impédance hydrodynamique mesurée lors d'une expérience SFA menée avec une fréquence d'oscillation de 220 Hz. **a)** Inverse de la partie imaginaire de l'impédance mesurée avant (en orange) et après (en rouge) retrait sur Z'' d'une dissipation résiduelle constante d'environ $0,039$ μN.nm^{-1}. **b)** Extrait de la partie réelle de l'impédance mesurée avant (en bleu clair) et après (en bleu) retrait sur Z' d'une élasticité résiduelle de la forme $Z'_{\text{res}}(D) = -0,045 + 4,9.10^{-7}\,D$ (μN.nm^{-1}). Cette élasticité résiduelle est estimée en ajustant la ligne de base (pointillés noirs) de Z' (non-corrigée) aux grands D de la plage de mesure.

L'origine exacte de ces signaux résiduels n'est pas encore tout à fait comprise à l'heure actuelle. Nos séries d'expériences tests ont cependant mis en évidence les comportements suivants :

- La valeur moyenne de ces résiduels ne dépasse jamais $0,5$ % de la valeur maximale prise par Z' et Z'' aux grands confinements [1].
- Cette valeur moyenne augmente avec la fréquence d'oscillation de la distance sphère-plan.
- Des expériences menées dans des fluides autres que l'hexadécane – notamment des mélanges eau-glycérol – ont montré qu'elle augmente également légèrement avec la viscosité dynamique du liquide confiné.

Une contribution possible à l'élasticité résiduelle mesurée peut provenir du mouvement du ménisque de liquide situé entre la sphère et le plan [2]. En effet, la force dynamique inertielle associée à ce mouvement et ressentie par la sphère peut s'écrire $F_{\text{dyn}} = -m\omega^2 h_{\text{dyn}}$ avec m la masse du pont liquide. Elle donne donc naissance à une impédance réelle $Z_{\text{ménisque}} = -m\omega^2$. En considérant un volume de 19 mm^3 pour le pont [3], et la masse volumique de l'hexadécane $\rho \approx 0,8.10^3$ kg.m^{-3}, on trouve que cette impédance résiduelle est à 220 Hz de l'ordre de $Z_{\text{ménisque}} \approx -36$ N.m^{-1} $= -0,036$ μN.nm^{-1} ce qui correspond à environ 80 % du terme constant de l'élasticité résiduelle mesuré à cette fréquence, qui est en moyenne de $0,045$ μN.nm^{-1}. Le mouvement du ménisque peut donc participer à cette élasticité résiduelle, mais il ne s'agit pas de la seule contribution.

Nous avons donc cherché une autre origine possible pour cette impédance réelle résiduelle, en particulier apte à expliquer sa variation en fonction de la distance sphère-plan. **Nous sommes en particulier revenus sur l'hypothèse de stationnarité de l'écoulement de drainage** exploitée jusqu'à présent. Si la profondeur de pénétration visqueuse associée à l'oscillation de la distance sphère-plan $\delta = \sqrt{\eta/\rho\omega}$ n'est pas infiniment grande devant l'épaisseur e du film liquide [4], la vitesse

1. C'est-à-dire leur valeur de saturation résultant de la déformation des surfaces confinantes (cf. 2.2).
2. La raideur associée à ce ménisque, d'intensité $4\pi R\gamma/2r_m \approx 4,7.10^{-4}$ μN.nm^{-1} (avec $\gamma \approx 25$ mN.m^{-1} la tension de surface de l'hexadécane à 35 °C et $r_m \approx 1$ mm le rayon de courbure du ménisque), est quant à elle bien trop faible pour donner lieu à une impédance réelle mesurable.
3. Le volume de la goutte étant d'environ $6\pi r_m^3$ avec r_m le rayon de courbure du ménisque.
4. Dans l'hexadécane et à une fréquence de travail de 220 Hz on trouve $\delta \approx 46,5$ μm.

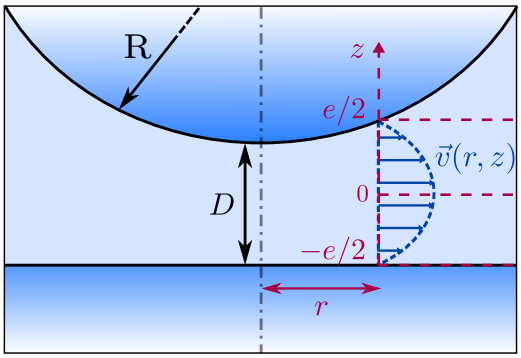


FIGURE 4.10 – Prise en compte des effets d'écoulement instationnaire dans le calcul de l'impédance hydrodynamique. On s'intéresse à la vitesse tangentielle $v(r,z,t)$ de l'écoulement de drainage oscillant à une distance r de l'axe de symétrie sphère-plan. L'écoulement a alors lieu dans un canal compris entre $z=-e/2$ et $z=e/2$ avec e l'épaisseur du film liquide au rayon r.

tangentielle $v(r,z,t)$ du fluide vérifie en effet l'équation de Stokes instationnaire :

$$\left(\rho\frac{\partial}{\partial t}+\eta\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)v(r,z,t)=\frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \tag{4.3}$$

en utilisant les notations de la figure 4.10 et en notant $P(r,t)$ le champ de surpression dans le fluide. On pose $v(r,z,t)=\mathcal{R}_e\left[\widetilde{v}(r,z)e^{j\omega t}\right]$ et $P(r,t)=\mathcal{R}_e\left[\widetilde{P}(r)e^{j\omega t}\right]$.

On peut montrer que la solution de cette équation, en considérant la condition limite $v(r,z=\pm e/2,t)=0$, s'écrit :

$$\widetilde{v}(r,z)=\frac{1}{j\rho\omega}\frac{\partial\widetilde{P}}{\partial r}\left(1-\frac{\cosh\left(\sqrt{-j}z/\delta\right)}{\cosh\left(\sqrt{-j}e/2\delta\right)}\right)\quad\text{avec}\quad\delta=\sqrt{\eta/\rho\omega} \tag{4.4}$$

La vitesse moyenne sur l'épaisseur e, définie par $v(r)=\frac{1}{e}\int_0^e v(r,z)dz$, a donc son amplitude complexe donnée par :

$$\widetilde{v}(r)=-\frac{j}{\rho\omega}\left[1-\frac{2\delta}{e\sqrt{-j}}\tanh\left(\frac{e\sqrt{-j}}{2\delta}\right)\right]\frac{\partial\widetilde{P}}{\partial r} \tag{4.5}$$

Pour $e\ll\delta$, un développement limité de cette équation 4.5 conduit à :

$$\begin{aligned}\widetilde{v}(r)&\approx-\frac{j}{\rho\omega}\left(\frac{-je^2}{12\,\delta^2}+\frac{e^4}{120\,\delta^4}\right)\frac{\partial\widetilde{P}}{\partial r}\\&=-\frac{e^2}{12\,\eta}\left(1+j\frac{e^2}{10\,\delta^2}\right)\frac{\partial\widetilde{P}}{\partial r}\qquad(e\ll\delta)\end{aligned} \tag{4.6}$$

Dans l'hexadécane, avec une fréquence d'oscillation de 220 Hz et pour une épaisseur de film liquide $e=3$ μm, la correction à la loi de Poiseuille usuelle due à l'instationnarité de l'écoulement est d'environ $1,2\,10^{-3}$ et est purement imaginaire.

Evaluons à présent l'effet de cette correction sur l'impédance hydrodynamique sphère-plan, en négligeant, pour simplifier, la déformation des surfaces confinantes. D'après l'équation de conservation du volume (cf. Eq. 2.21), et sachant que $e(r)=D+r^2/2R$, la vitesse moyenne du fluide vérifie :

$$\widetilde{v}(r)=-\frac{r}{2e}\dot{D}=-\frac{r}{2e}j\omega h_0 \tag{4.7}$$

Le gradient de surpression se réécrit donc :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \widetilde{P}}{\partial e} &= \frac{\partial \widetilde{P}}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial e} = j\frac{6\pi\eta R\omega h_0}{e^3\,(1+je^2/10\,\delta^2)} \\ &= j\frac{6\pi\eta R\omega h_0}{e^3\,(1+e^4/100\,\delta^4)}\left(1-j\frac{e^2}{10\,\delta^2}\right)\end{aligned} \tag{4.8}$$

La partie imaginaire de la surpression est donc très peu modifiée par rapport au cas d'un écoulement stationnaire. Il apparaît cependant une surpression réelle non-nulle décrite par :

$$\begin{aligned}P_{\mathcal{R}e} &= 6\eta R\omega h_0\int_e^\infty \frac{e'^2/10\,\delta^2}{e'^3\,(1+e'^4/100\,\delta^4)}de' = \frac{6\eta R\omega h_0}{10\,\delta^2}\int_{e/\sqrt{10}\,\delta}^\infty \frac{u^3}{u^4(1+u^4)}\,du \\ &= -\frac{6R\rho\omega^2 h_0}{40}\ln\left(\frac{(e/\sqrt{10}\,\delta)^4}{1+(e/\sqrt{10}\,\delta)^4}\right)\end{aligned} \tag{4.9}$$

L'impédance hydrodynamique réelle associée est alors la suivante :

$$Z' = -\frac{2\pi R}{h_0}\int_D^\infty P_{\mathcal{R}e}de = \frac{3\pi R^2\rho\omega^2\delta}{\sqrt{10}}\int_{D/\sqrt{10}\,\delta}^\infty ln\left(\frac{u^4}{1+u^4}\right)\,du \tag{4.10}$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$Z' = -3\pi^2R^2\omega^{3/2}\sqrt{\eta\rho/5} + 12\pi R^2\rho\omega^2\frac{D}{10\delta}\left(1-\ln\left(\frac{D}{\sqrt{10}\delta}\right)\right) \tag{4.11}$$

En particulier, pour D de l'ordre du micromètre, et avec $R = 3,24$ mm, $\rho = 0,8\,10^3$ kg.m^{-3}, $\eta = 3$ mPa.s et une fréquence d'excitation de 220 Hz, on trouve $Z' = -0,011 + 4,2.10^{-7}\,D$ (μN.nm^{-1}), impédance à comparer au résiduel réel moyen trouvé expérimentalement dans les mêmes conditions, à savoir $Z'_{\text{res,moy}} = -0,045 + 5.10^{-7}\,D$ (μN.nm^{-1}). On trouve ainsi un faible écart de l'ordre de 15 % entre les coefficients directeurs de ces deux fonctions de D.

De manière plus générale, la prise en compte de l'instationnarité de l'écoulement de drainage semble donc pouvoir décrire assez précisément l'évolution de l'élasticité résiduelle en fonction de la distance sphère-plan. De plus, en prenant également en compte la force d'entraînement dynamique créée par le mouvement du ménisque de liquide, on obtient une description satisfaisante de la valeur d'offset de cette impédance résiduelle réelle. Notons que ces résultats restent encore à confirmer sur d'autres systèmes que celui présenté dans ce chapitre.

4.1.2.3 Raideur machine

Une fois les corrections de la dérive des signaux statiques et de l'impédance résiduelle notée Z_{res} effectuées, nous avons constaté que la partie réelle de l'impédance hydrodynamique mesurée lors de nos expériences dans l'hexadécane évoluait systématiquement suivant une loi en D^{-2} aux grandes distances de la plage de travail. Or, pour un système constitué d'une sphère et d'un plan homogène séparés par un liquide simple parfaitement mouillant, nous avons vu au paragraphe 2.2.3 que la tendance attendue du fait de la déformation des surfaces confinantes est une loi en $D^{-2,5}$. En nous basant sur des observations similaires réalisées avec le SFA de Lyon, nous avons supposé que cet effet provenait d'une **erreur systématique commise lors de la mesure de la distance sphère-plan du fait de la raideur finie de la machine**, et en particulier de la chaîne de transmission des efforts entre les surfaces confinantes elles-mêmes et les miroirs servant à la mesure de leur déplacement relatif.

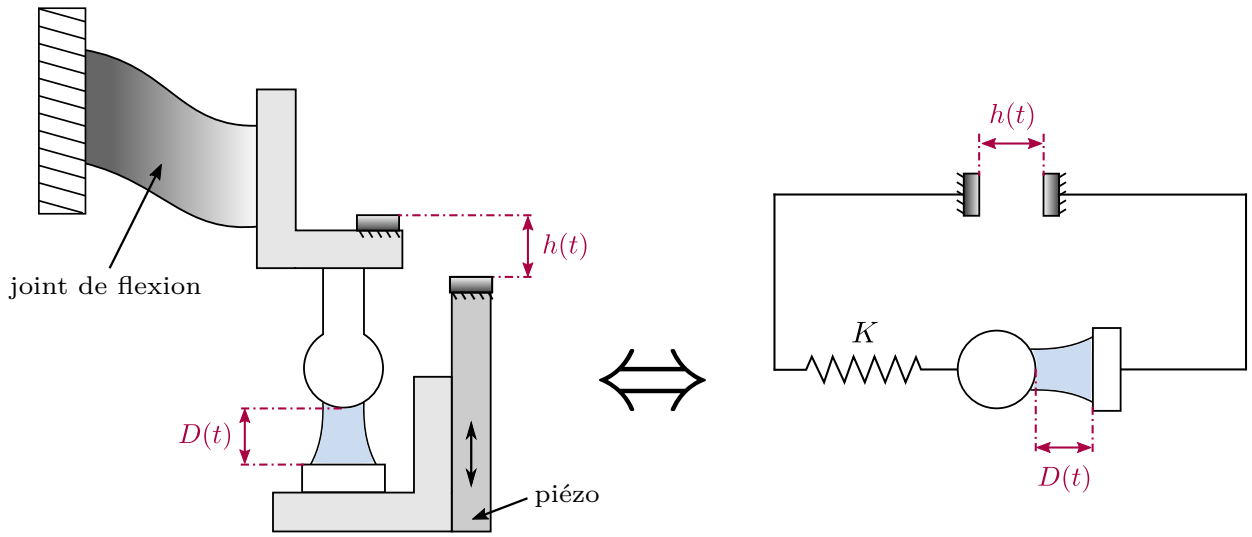


FIGURE 4.11 – Modélisation de la raideur de la machine à force de surface : la chaîne de transmission des efforts entre le plan et le miroir qui lui est solidaire d'une part, et la sphère et le miroir collé sur le joint de flexion d'autre part, est modélisée par un ressort de raideur K finie en série avec le système {surfaces + liquide}. Cette raideur machine est responsable d'une erreur systématique, intrinsèque à la machine et dépendant des forces d'interaction sphère-plan transmises par le liquide, sur la mesure de la distance sphère-plan $D(t)$.

En effet, si l'on modélise ces liaisons par un unique ressort [1] de raideur K, comme sur la figure 4.11, la relation entre la distance réelle sphère-plan $D(t)$ et le déplacement mesuré $h(t)$, corrigé de sa dérive temporelle, devient :

$$h(t) = D(t) + \frac{F(t)}{K} \tag{4.12}$$

où $F(t)$ désigne la somme des forces sondées par le joint de flexion.

La raideur machine entraîne donc une erreur systématique sur la distance moyenne sphère-plan mesurée, le déplacement quasi-statique pouvant alors s'écrire $h_{\text{stat}} = D + F_{\text{stat}}/K$. Les forces statiques sont cependant en général très faibles voire nulles en-dehors du contact sphère-plan, si bien que cette erreur est la plupart du temps négligeable lors des expériences hors-contact de nanorhéologie [2].

La deuxième conséquence majeure de cette égalité est que la composante dynamique du déplacement mesuré ne coïncide pas exactement avec celle du déplacement réel des surfaces et s'écrit $\widetilde{h}_{\text{dyn}} = h_0\, e^{j\psi_0} + \widetilde{F}_{\text{dyn}}/K$. La raideur machine affecte donc directement l'impédance Z mesurée :

$$Z = \frac{\widetilde{F}_{\text{dyn}}}{\widetilde{h}_{\text{dyn}}} = \frac{\widetilde{F}_{\text{dyn,rh}} + \widetilde{F}_{\text{dyn,res}}}{h_0\, e^{j\psi_0} + (\widetilde{F}_{\text{dyn,rh}} + \widetilde{F}_{\text{dyn,res}})/K} = \frac{Z_{\text{rh}} + Z_{\text{res}}}{1 + (Z_{\text{rh}} + Z_{\text{res}})/K} \tag{4.13}$$

en distinguant la contribution à Z provenant des signaux résiduels et celle relative à la nanorhéologie du liquide, qui est celle que l'on cherche à mesurer. En pratique, il est possible de négliger l'effet, d'ordre 2, de la raideur machine sur l'impédance résiduelle :

L'impédance mesurée corrigée de l'impédance résiduelle peut donc s'écrire :

$$Z_{\text{co}} = Z - Z_{\text{res}} \approx \frac{Z_{\text{rh}}}{1 + Z_{\text{rh}}/K} \tag{4.14}$$

1. Association série des ressorts équivalents à toutes les liaisons mises en cause
2. Ce n'est par contre pas le cas lorsque les surfaces confinantes entrent en contact, et il sera donc nécessaire de corriger cet effet pour espérer mesurer la véritable indentation des surfaces.

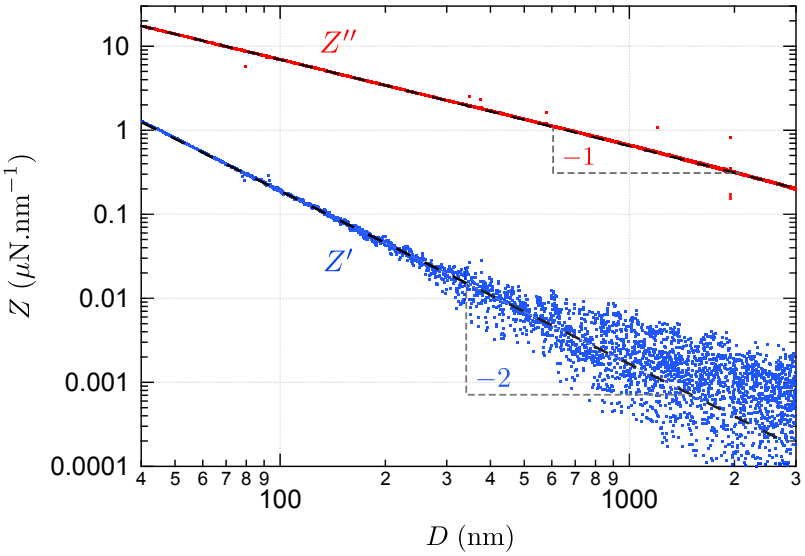


FIGURE 4.12 – Effet de la raideur machine sur l'impédance hydrodynamique mesurée : la partie réelle de l'impédance corrigée de son résiduel suit aux grandes distances une loi de puissance en D^{-2} et non en $D^{-2,5}$ comme le prévoyait la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour le système {surfaces de Pyrex + hexadécane} (cf. paragraphe 2.2.3). Ce comportement est en effet masqué par une composante dérivant de l'impédance de Reynolds et dépendant de la raideur machine.

Aux faibles confinements, pour lesquels l'impédance élasto-hydrodynamique est confondue avec l'impédance hydrodynamique de Reynolds $Z_{\text{Rey}} = j6\pi\eta R^2\omega/D$, l'impédance ainsi corrigée s'écrit donc :

$$Z_{\text{co}} = \frac{Z_{\text{Rey}}}{1 + Z_{\text{Rey}}/K} \approx j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} + \frac{(6\pi\eta R^2\omega^2)}{D^2 K} \tag{4.15}$$

en supposant la raideur machine suffisamment grande pour pouvoir effectuer un tel développement – ce qui est effectivement le cas. La raideur machine est donc responsable de l'apparition aux grands D d'une impédance réelle dont l'amplitude est certes plus faible que celle de la partie imaginaire Z_{Rey}, mais qui varie en D^{-2} et qui est donc susceptible de masquer rapidement – à mesure que D augmente – toute autre impédance élastique décroissant plus rapidement en fonction de D. **Cet effet sera par ailleurs d'autant plus important que la viscosité du fluide sera grande**.

La figure 4.12 présente ainsi les courbes d'impédances, corrigées de leur résiduel, obtenues dans l'hexadécane et sur lesquelles cet effet de la raideur machine est nettement visible.

Afin de ne pas surcharger ce chapitre, nous plaçons en Annexe E les différents protocoles, inspirés de ceux mis en place autour du SFA de Lyon [11] et testés par mes soins – permettant de mesurer cette raideur machine dont la valeur varie légèrement d'une campagne SFA à l'autre. Nous proposons une interprétation de cette variabilité et de l'origine exacte de cette raideur machine.

Nous mesurons en général une valeur comprise entre 150.000 et 300.000 N.m^{-1}, ce qui correspond à peu près à la raideur de la machine de l'ILM de Lyon en configuration "goutte", et dépasse d'un ordre de grandeur celle de la configuration "immergée".

Une fois cette valeur déterminée, nous pouvons corriger l'impédance mesurée Z – déjà corrigée de son résiduel – en inversant la relation 4.15 afin d'isoler l'impédance liée à la nanorhéologie du fluide que l'on cherche à étudier :

$$Z_{\text{rh}} = \frac{Z}{1 - Z/K} \tag{4.16}$$

4.1.2.4 Bilan

Les erreurs systématiques affectant les signaux d'impédance que l'on cherche à mesurer – c'est-à-dire relatifs à la nanorhéologie du fluide – sont donc les suivantes :

— La dérive temporelle des signaux de force et de déplacement. Cette dernière ne résulte pas d'un déplacement effectif des surfaces confinantes mais principalement de la dilatation thermique des pièces supportant les miroirs des capteurs interférométriques. Elle est facilement corrigée en soustrayant la ligne de base de la courbe $F_{\text{stat}}(t)$ loin du contact sphère-plan – pour la dérive en force –, et en superposant les portions aller-retour de $Z'(D)$ – pour la dérive en déplacement.

— Le signal résiduel d'impédance, c'est-à-dire une élasticité et une dissipation résiduelles produisant une erreur systématique en force, donc en impédance. Ce signal domine l'impédance mesurée aux grandes séparations sphère-plan – d'autant plus vite, quand D augmente, que la viscosité du fluide sondé est faible. Il peut donc être mesuré en éloignant les surfaces de plusieurs dizaines de microns, puis soustrait au signal d'impédance.

— L'effet de la raideur machine, c'est-à-dire de la rigidité finie de la chaîne de transmission des efforts, se manifestant par une erreur systématique sur le déplacement des surfaces mesuré, et donc sur les impédances mesurées. Il est important de noter que cet effet est d'autant plus intense que la force dynamique exercée sur les surfaces est grande et sera donc particulièrement gênant lors du travail avec des fluides très visqueux. La raideur machine est mesurée à l'issue de chaque campagne d'expériences SFA grâce aux protocoles décrits dans l'Annexe E.

Dans la suite de ce manuscrit, nous noterons désormais Z l'impédance hydrodynamique corrigée de toutes ses erreurs systématiques, c'est-à-dire de son résiduel et de l'effet de la raideur machine.

4.1.3 Résultats des expériences de nanorhéologie

Une fois les corrections décrites dans le paragraphe précédent effectuées, il est possible de commenter les résultats obtenus et d'en tirer des informations quantitatives. Nous présentons ici quelques uns des résultats remarquables obtenus lors de nos expériences sur le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}.

Il est à noter que les résultats présentés ici permettent d'illustrer les performances de la machine à force de surface du LIPhy et la pertinence des corrections effectuées sur les signaux mesurés, décrites dans le paragraphe précédent. Ils ne constituent pas des résultats nouveaux en eux-mêmes [1] mais s'avèrent parfaitement compatibles avec les données et théories existantes.

4.1.3.1 Force de surface quasi-statique

La figure 4.13 représente l'évolution typique de la force d'interaction statique entre les surfaces de Pyrex, transmise par l'hexadécane, mesurée en fonction de la distance sphère-plan. Le graphe de gauche représente plus précisément une partie de la portion "aller", obtenue lors de l'approche quasi-statique du plan à une vitesse d'environ 1 nm.s^{-1} [2], tandis que le graphe de droite présente également une partie de la portion "retour". La distance D figurant en abscisse a pour origine le zéro hydrodynamique déterminé à partir de l'extrapolation à grande distance de la courbe $Z''^{-1}(D)$ mesurée lors du même aller-retour et représentée en rouge sur la figure de droite. On estime entre $0,5$ nm et 1 nm environ l'erreur sur le positionnement de ce zéro [3].

1. Nous verrons cependant qu'aucune mise en évidence de la déformation des surfaces confinantes n'avait, à notre connaissance, été déjà menée en utilisant un fluide sonde si peu visqueux que l'hexadécane.

2. La résolution en déplacement obtenue est d'environ $0,7$ nm entre deux points de mesure consécutifs.

3. Cette erreur correspond à l'erreur commise lors de l'ajustement par une droite de la courbe $Z''^{-1}(D)$ aux grands D et prend donc en compte la précision sur la mesure de chaque point de cette courbe.

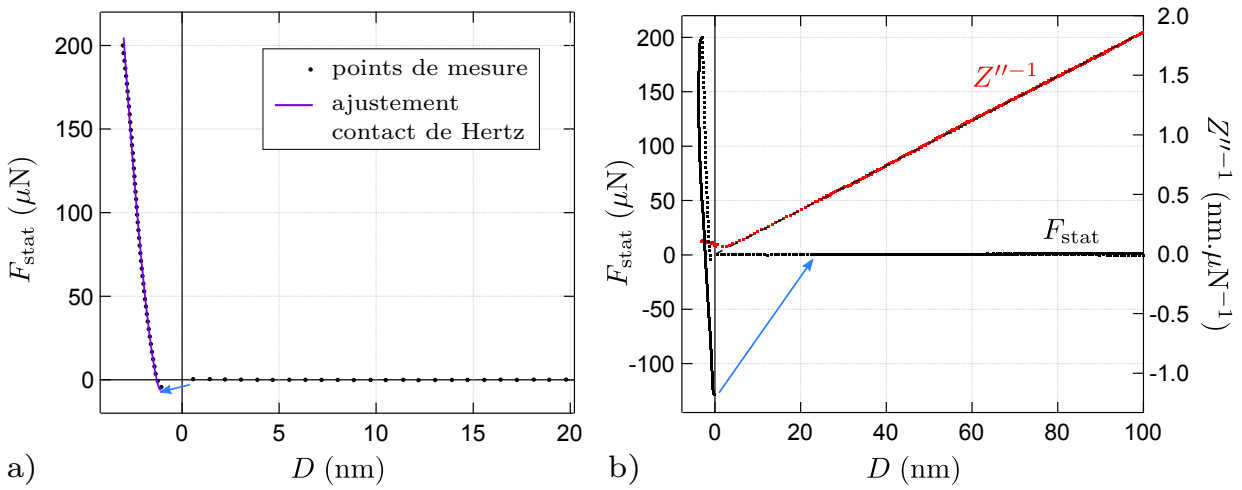


FIGURE 4.13 – Relevé de la force d'interaction quasi-statique entre les surfaces de Pyrex, transmise par l'hexadécane, mesurée en fonction de la distance sphère-plan D. **a)** Extrait de la courbe de force "aller" sur lequel est repéré le saut au contact des surfaces (flèche bleue) observé juste avant l'augmentation de F_{stat}. La sphère et le plan sont ensuite indentés sur à peu près 3 nm : la courbe de force peut alors être correctement ajustée par la loi de Hertz (cf. Eq. 4.19) (courbe violette). **b)** Extrait de la même courbe de force présentant en plus une portion de la courbe "retour" sur laquelle est visible la forte adhésion existant entre les surfaces (flèche bleue). La distance D figurant en abscisse a pour origine le zéro hydrodynamique déterminé à partir de l'extrapolation à grande distance de la courbe $Z''^{-1}(D)$ mesurée lors du même aller-retour (en rouge).

Contrairement aux observations qui ont pu être réalisées avec du n-hexadécane confiné entre des lames de mica [123][98], aucune force de surface oscillante – d'amplitude décroissante lorsque D augmente, et de période égale au diamètre moyen des molécules de liquide – n'est ressentie en-deçà de 5 nm du contact entre les surfaces. Bien que les surfaces de Pyrex que nous utilisons soient lisses à l'échelle moléculaire, leur caractère vitreux et par conséquent l'absence, en leur sein, d'ordre cristallin à longue portée est en effet susceptible d'empêcher la structuration en couche de l'hexadécane le long des surfaces à l'échelle de la zone sondée – c'est-à-dire une zone de 10 μm de côté environ, taille de la sonde fluide pour $D = 10$ nm.

On observe cependant un phénomène remarquable se produisant juste avant le point $D = 0$: il s'agit d'un saut, de largeur $\Delta D = 1,76$ nm environ et de hauteur $\Delta F = 4,5$ μN, repéré par la flèche bleue tracée sur la figure 4.13 a) et précédant l'augmentation significative de la force statique caractéristique du contact entre la sphère et le plan. Cette instabilité indique qu'en ce point le gradient de la force attractive s'exerçant entre les surfaces confinantes égale la raideur du joint de flexion portant la sphère. En supposant une interaction de type van der Waals, dont la force attractive associée est de norme $F_{\mathrm{vdW}} = AR/6D^2$ avec A la constante de Hamaker Pyrex-hexadécane-Pyrex, on trouve que la raideur mise en jeu par cette interaction attractive s'écrit $k_{\mathrm{vdW}} = AR/3D^3$. En notant k la raideur du joint de flexion, le saut de force engendré par cette instabilité s'écrit donc :

$$k = k_{\mathrm{vdW}} = AR/3D^3 \quad \Rightarrow \quad \Delta F = k^{2/3} \left(\frac{AR}{2}\right)^{1/3} \tag{4.17}$$

En utilisant les valeurs déterminées expérimentalement $k = 5706$ N.m^{-1}, $R = 3,24$ mm et $\Delta F = 4,5$ μN, on trouve ainsi une estimation de la constante de Hamaker du système [1] : $A = 2,95.10^{-21}$ J. Cette valeur peut être comparée à celle trouvée à partir de l'expression de A donnée par la théorie

1. On utilise ici la donnée expérimentale du saut de force produit car cette grandeur est plus résolue et sa valeur plus reproductible que celle du saut de distance ou de la position à laquelle se produit le saut.

de Lifshitz [124] et faisant intervenir les indices de réfraction des matériaux mis en jeu :

$$A = \frac{3}{2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon_1(jf_n)-\varepsilon_2(jf_n)}{\varepsilon_1(jf_n)+\varepsilon_2(jf_n)}\right)^2 \tag{4.18}$$

avec $\varepsilon_1(jf_n)$ et $\varepsilon_2(jf_n)$ les permittivités diélectriques (réelles) du borosilicate et de l'hexadécane aux fréquences $f_n = n\,k_BT/\hbar$. En utilisant les indices du verre borosilicate $(1,516)$ et de l'hexadécane $(1,433)$, on trouve ainsi la valeur attendue pour la constante de Hamaker, à savoir $2,97.10^{-21}$ J, qui est en très bon accord avec la valeur déduite la courbe de force SFA.

On peut également constater que le zéro hydrodynamique se situe à l'intérieur du saut de force observé – et ce systématiquement sur toutes les courbes de force relevées – et que la largeur de ce saut correspond à peu près à deux fois la taille d'une molécule d'hexadécane $d = 0,86$ nm [125]. Ceci semble suggérer la présence d'une couche d'hexadécane adsorbée sur chacune des surfaces de verre – donc qui ne coule pas – qui serait expulsée au moment du contact.

Si l'on s'intéresse à présent à la portion de la courbe de force relevée à l'intérieur du contact sphère-plan, on constate que cette dernière suit parfaitement la loi de Hertz caractéristique du contact non-adhésif entre des surfaces homogènes :

$$F = \frac{4}{3}E^*_{\text{eq}}\sqrt{R}\delta^{3/2} \quad \text{avec} \quad E^*_{\text{eq}} = \left(\frac{1}{E^*_{\text{plan}}}+\frac{1}{E^*_{\text{sphère}}}\right)^{-1} \tag{4.19}$$

avec $\delta = -D$ l'indentation quasi-statique des surfaces. L'ajustement de la courbe de force par cette équation 4.19 (en violet sur la figure 4.13 a)) conduit à un module réduit équivalent sphère-plan $E^*_{\text{eq}} = 34 \pm 1$ GPa. Sachant que les deux surfaces sont constituées du même matériau de module de Poisson $\nu = 0,2$, on en déduit une mesure du module d'Young du Pyrex $E = 65 \pm 1$ GPa [1], ce qui est en très bon accord avec la valeur de 64 GPa annoncée par les principaux fabricants de verre flotté borosilicate.

Notons par ailleurs que passés 3 nm d'indentation, on observe systématiquement sur les courbes de force une déviation progressive des points expérimentaux par rapport à cette loi de Hertz. En effet, à partir de ce point, la raideur du contact $K_{\text{Hertz}} = E^*\sqrt{R\delta}$ dépasse les 180 μN.nm^{-1} et devient alors comparable à la raideur machine du système $K = 270$ μN.nm^{-1}, qui intervient donc également dans l'expression de la pente de la droite de charge.

La courbe de force "retour" présente quant à elle un saut (repéré par la flèche bleue sur la figure 4.13 b)) caractéristique d'une adhésion importante entre les surfaces et signe de leur très faible rugosité. La hauteur de ce saut donne une mesure de la force d'arrachement à appliquer pour séparer la sphère du plan, soit en $F_{\text{arrach}} = 135$ μN. Les surfaces de Pyrex, donnant lieu à un contact de Hertz non-adhésif et présentant des interactions adhésives à l'extérieur de ce contact, semblent pouvoir être correctement décrites par la théorie de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [126]. Selon cette théorie, la norme de la force d'arrachement vérifie :

$$F_{\text{arrach}} = 4\pi\gamma R \tag{4.20}$$

et on peut donc déduire de sa mesure la valeur de la tension de surface Pyrex-hexadécane, soit $\gamma = 3,3$ mN.m. Cette tension superficielle peut par ailleurs être reliée à la constante de Hamaker par la relation $\gamma = A/24\pi a^2$ où a correspond à la distance effective entre les surfaces en contact. En utilisant la valeur de A déterminée précédemment à partir de la courbe de force, on trouve ainsi $a = 0,11$ nm. Cette valeur, légèrement inférieure à celle trouvée pour les interfaces mica-alcane [78] corrobore la très faible rugosité des surfaces de verre utilisées pour nos expériences SFA.

Enfin, nous observons une correspondance parfaite entre la position du zéro hydrodynamique

1. On rappelle que le module d'Young réduit est défini par $E^* = E/(1-\nu^2)$.

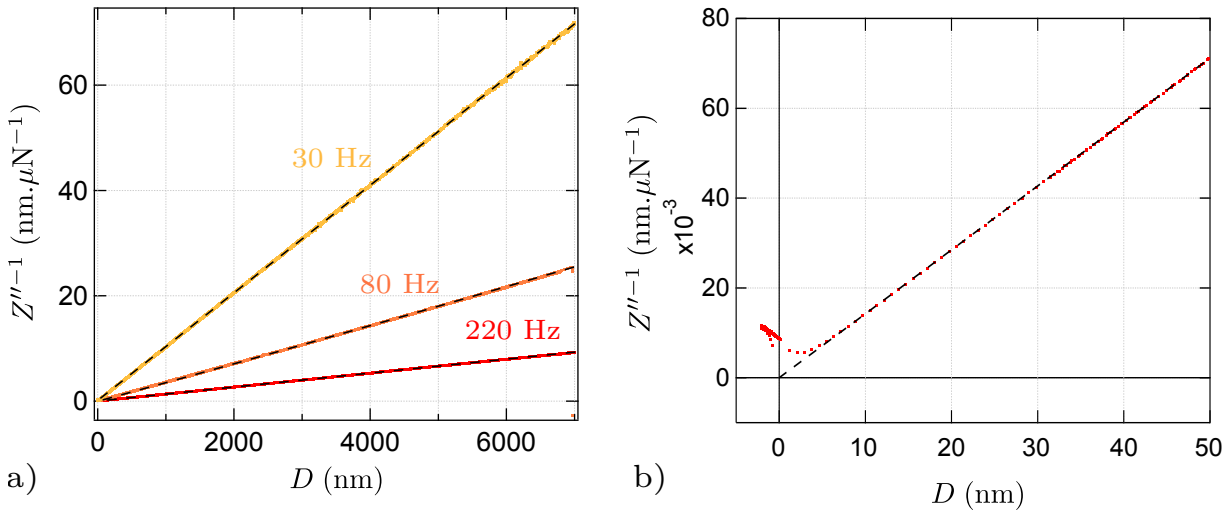


FIGURE 4.14 – **a)** Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique mesurée pour des fréquences d'oscillation du plan de 30, 80 et 220 Hz en fonction de la distance sphère-plan D sur toute la course de l'actionneur piézo-électrique. Dans tous les cas, $Z''(D)$ vérifie donc bien la loi de Reynolds sur près de 7 μm. **b)** Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique mesurée à 220 Hz aux grands confinements D. Une déviation par rapport à la loi de Reynolds (pointillés noirs) est observée pour $D < 7$ nm environ.

$D = 0$ et celle du contact mécanique repéré par le maximum d'adhésion entre les surfaces confinantes, ce qui confirme notamment l'absence de glissement interfacial de l'hexadécane sur ces surfaces – du moins dans la limite des $0,5 - 1$ nm de précision sur le positionnement du zéro hydrodynamique.

4.1.3.2 Dissipation visqueuse

Comme nous l'avons vu précédemment, la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique traduit la dissipation intrinsèque au système {surfaces + liquide} et correspond à l'impédance de Reynolds aux grandes distances, si bien que son inverse s'écrit alors :

$$Z''^{-1}(\omega = 2\pi f, D) = \frac{D}{6\pi\eta R^2\omega} \tag{4.21}$$

Afin de s'assurer que nous retrouvons bien cette loi lors de nos expériences SFA, nous représentons sur la figure 4.14 a) l'évolution de $Z''^{-1}(D)$ mesurée pour trois fréquences d'oscillation du plan différentes – $f = 30$, 80 et 220 Hz –, chaque courbe correspondant à un aller-retour du plan par rapport à la sphère.On constate que ces trois jeux de courbes sont parfaitement ajustés sur près de 7 μm par une fonction linéaire de D.

Sachant que la sphère utilisée est de rayon $R = 3,24 \pm 0,02$ mm, la pente de ces ajustements permet par ailleurs d'accéder à la viscosité dynamique du n-hexadécane, à savoir $\eta = 2,84 \pm 0,02$ mPa.s [1]. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs tabulées pour la viscosité dynamique macroscopique de l'hexadécane – $\eta = 3,03$ mPa.s à 298 K et $\eta = 2,67$ mPa.s à 303 K – sachant que la température de travail durant les expériences réalisées était de 300 ± 1 K environ.

Comme d'autres études de fluides simples confinés menées en SFA l'ont également montré [87][94], nous avons pas ailleurs constaté une déviation de la courbe $Z''^{-1}(D)$ par rapport à cette loi linéaire pour des séparations $D < 7$ nm, comme le montre la figure 4.14 b). Nous avons de plus observé l'existence d'une réponse élastique du système visible sur plusieurs microns.

1. En plus du très léger écart de pente entre les courbes expérimentales, l'incertitude sur cette valeur provient essentiellement de celle sur le rayon de la sphère mesuré au Palmer, qui reste le facteur limitant pour la détermination des viscosités à partir des courbes d'impédance.

Une interprétation rhéologique classique de ces phénomènes supposerait d'imputer ce changement de comportement à un changement des propriétés rhéologiques du fluide lui-même, c'est-à-dire une diminution de sa viscosité et l'apparition d'une élasticité. De nombreux groupes de recherche ont bel et bien prédit ou observé de tels changements de propriétés de liquides simples, attribués à la frustration géométrique des molécules de liquide ainsi qu'à l'interaction entre les surfaces confinantes et le liquide via les forces de van der Waals. Outre la structuration en couches du liquide évoquée précédemment, des changements de viscosité du liquide monotones [127][128][129] ou oscillants [130][131][132][133] aux confinements nanométriques, ou encore l'apparition d'une réponse élastique croissante à mesure que D diminue [127][134], ont ainsi été envisagés. Cependant, il n'existe à l'heure actuelle aucun consensus sur cette question, tant les études réfutant tout changement des propriétés rhéologiques des fluides confinés sont également nombreuses [87][46][135][136][137].

Sans prétendre trancher cette question qui, bien que soulevée depuis plusieurs décennies, n'a toujours pas reçue de réponse satisfaisante, nous reproduisons dans le paragraphe suivant la démarche adoptée par R. Villey *et al.* [12] pour l'étude de systèmes globalement similaires et montrons que la prise en compte de la déformation des surfaces confinantes, même aussi rigides que des surfaces de verre, permet de décrire de manière satisfaisante les impédances hydrodynamiques mesurées aux très grands confinements. Cette déformation est alors susceptible de masquer tout changement des propriétés intrinsèques du liquide confiné.

4.1.3.3 Impédance élasto-hydrodynamique

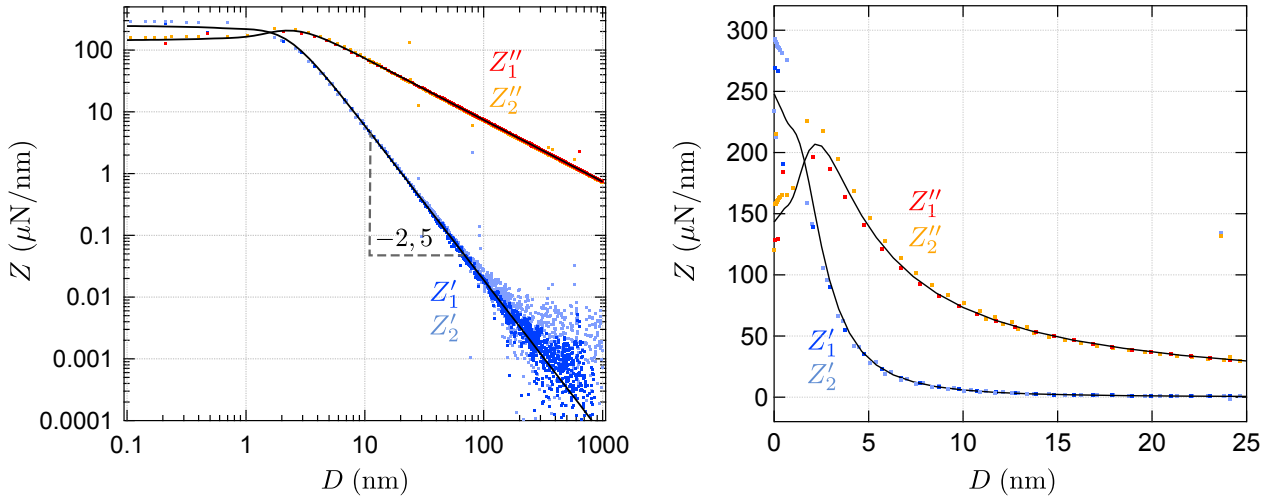


FIGURE 4.15 – Parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique Z relevées en fonction de la distance sphère-plan D pour une fréquence d'oscillation de 220 Hz avec le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}. Sont superposés les points expérimentaux obtenus pour deux cycles d'approche-retrait du plan différents (notés 1 et 2). Les lignes noires correspondent aux fonctions prédites par la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour un liquide newtonien parfaitement mouillant confiné entre des surfaces homogènes lisses. Ces courbes sont calculées numériquement sans paramètre ajustable, pour une distance de coupure $D_c = 6,2$ nm. L'accord entre expérience et théorie est excellent jusqu'à des confinements de l'ordre de 2 nm.

La figure 4.15 illustre un relevé typique des parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique mesurées pour des distances sphère-plan variant entre $0,1$ nm et 1 μm et pour une fréquence d'oscillation du plan de 220 Hz. Sont superposés les points expérimentaux correspondant à deux cycles d'approche-retrait du plan qui se superposent presque parfaitement.

Remarquons qu'aucune des erreurs systématiques évoquées précédemment n'est visible sur ces courbes. La dérive temporelle du déplacement quasi-statique a été corrigée et les portions aller et retour de chaque courbe se superposent alors parfaitement. Les signaux résiduels ont été retirés aux

points de mesure si bien que Z'' évolue en D^{-1} conformément à la loi de Reynolds et que Z' croît à mesure que D diminue [1]. L'effet de la raideur machine a enfin également été corrigé, si bien que $Z'(D)$ suit un comportement en $D^{-2,5}$ – et non en D^{-2} – aux grandes distances de la plage de mesure.

On constate la saturation de Z' et Z'' se produisant pour $D < 3$ nm environ, caractéristique de la déformation des surfaces confinantes sous l'effet du champ de surpression dans le fluide confiné. Il est alors naturel de comparer l'impédance mesurée avec celle prédite par la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour des surfaces confinantes homogènes séparées par un fluide newtonien, en l'absence de glissement interfacial (cf. Eq. 2.45 dans le chapitre 2). Plus précisément, étant donné que tous les paramètres dimensionnels dont dépend l'impédance élasto-hydrodynamique théorique sont connus, nous superposons simplement (cf. courbes noires sur la figure 4.15) les courbes théoriques calculées **sans paramètre ajustable**. Nous utilisons pour cela la viscosité $\eta = 2,84$ mPa.s [2], le module d'Young $E = 64$ GPa tabulé pour le Pyrex, et son coefficient de Poisson $\nu = 0,2$. On trouve alors une distance de coupure $D_c = 6,2$ nm marquant la transition entre le régime visqueux et le régime de confinement élastique pour la réponse du système.

L'accord obtenu sur la figure 4.15 entre expérience et théorie est **très satisfaisant et illustre la capacité de notre instrument à mesurer précisément des impédances hydrodynamiques sur environ** 4×6 décades. Malgré un niveau de bruit sur Z' compris entre $0,0001$ μN.nm^{-1} et $0,001$ μN.nm^{-1} au-delà de $D = 100$ nm, soit presque 100 % de la valeur moyenne de Z', cette dernière suit parfaitement la tendance théorique aux grands D.

Un écart apparaît cependant pour des séparations inférieures à 3 nm et on remarque notamment que Z' et Z'' sont à ce niveau dans un rapport de $1,8$ environ, c'est-à-dire légèrement supérieur au rapport $\sqrt{3}$ prédit par la théorie (cf. Eq. 2.46). Un léger décalage horizontal par rapport aux courbes théoriques, d'un peu moins de $0,5$ nm, est également observé – soit un écart un peu plus petit que l'incertitude sur la détermination du zéro hydrodynamique. Or, à ces échelles de forts confinements, la taille des rugosités intrinsèques des surfaces de verre – de l'ordre de $0,2$ à $0,3$ nm – n'est plus négligeable devant la séparation de ces surfaces, et il est donc normal d'attendre des déviations par rapport au cas de surfaces idéalement lisses [3].

Quelques effets non-linéaires peuvent également se manifester du fait qu'à ces grands confinements on ne respecte plus strictement la condition de linéarité heuristique $h_0/D < 3$ %. Pour conserver un rapport signal sur bruit suffisant pour $D < 3$ nm, nous sommes en effet obligés de relâcher ce critère et d'utiliser des amplitudes d'oscillation plus importantes, si bien que h_0/D peut atteindre 10 % pour $D \in [1\,;\,3$ nm$]$, et jusqu'à 100 % en deçà de $D = 1$ nm, comme le montre la figure 4.16. Ceci n'est cependant valable que pour les expériences menées dans l'hexadécane, du fait de la faible viscosité de ce fluide, et **le critère** $h_0/D < 3$ % **a au contraire été parfaitement respecté pour les autres expériences menées dans les solutions de HPAM**.

Si l'on s'intéresse à présent à la déformation subie par les surfaces, il est possible de reconstruire la courbe d'évolution de l'indentation dynamique $\tilde{u}(D)$ en utilisant la fonction maîtresse pour l'indentation u_c définie au paragraphe 2.2.3 et calculée numériquement en utilisant $D_c = 6,2$ nm, et l'amplitude d'oscillation h_0 mesurée [4].

La figure 4.16 représente l'évolution du module de cette indentation, ainsi que celle de h_0, en fonction de D sur 120 nm lors d'un aller-retour à 220 Hz. On constate que les indentations mesurées près du contact sont picométriques, et que leur amplitude ne dépasse pas $1,5$ Å. Si ces indentations sont de faible amplitude, l'énergie élastique qui leur est associée est bien plus importante car le module d'Young du verre est très élevé et que les déformations induites par la sonde fluide s'étendent sur des distances $\sqrt{2RD}$ de plusieurs microns. Ceci explique pourquoi la pico-indentation des surfaces confinantes domine la réponse du système aux grands confinements et masque les éventuels changements

1. On rappelle que l'élasticité résiduelle décroît quant à elle lorsque D diminue.
2. Déduite de l'étude de $Z''^{-1}(D)$ réalisée au paragraphe précédent.
3. On peut en particulier envisager que des molécules de liquide se retrouvent immobilisées par les rugosités du verre, modifiant ainsi la réponse du système ainsi que la position du zéro hydrodynamique.
4. $\tilde{u}(0)$ correspond à l'indentation des deux surfaces. Ces dernières étant identiques, chacune subit en fait une déformation $\tilde{u}(0)/2$ au niveau de l'axe de symétrie sphère-plan.

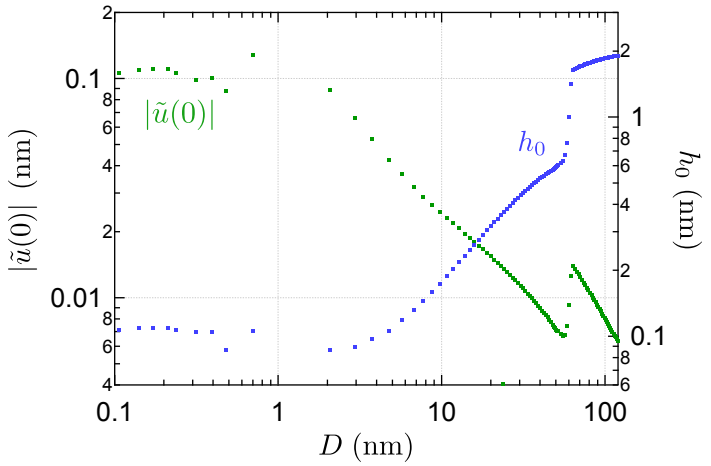


FIGURE 4.16 – Evolution en fonction de la distance sphère-plan de l'indentation maximale $|\tilde{u}(0)|$ et de l'amplitude d'oscillation de la distance sphère-plan h_0. $\tilde{u}(0)$ est déterminée en multipliant la fonction maîtresse pour l'indentation u_c calculée numériquement par l'amplitude h_0 mesurée (cf. Eq. 2.47).

de propriétés du liquide. Ces propriétés rhéologiques ont d'ailleurs peu de chances d'être sondées car le liquide ne s'écoule plus au niveau de l'axe de symétrie du système lorsqu'il se retrouve confiné sur une échelle inférieure à D_c (cf. discussion et profil radial du champ de vitesse du paragraphe 2.2.3).

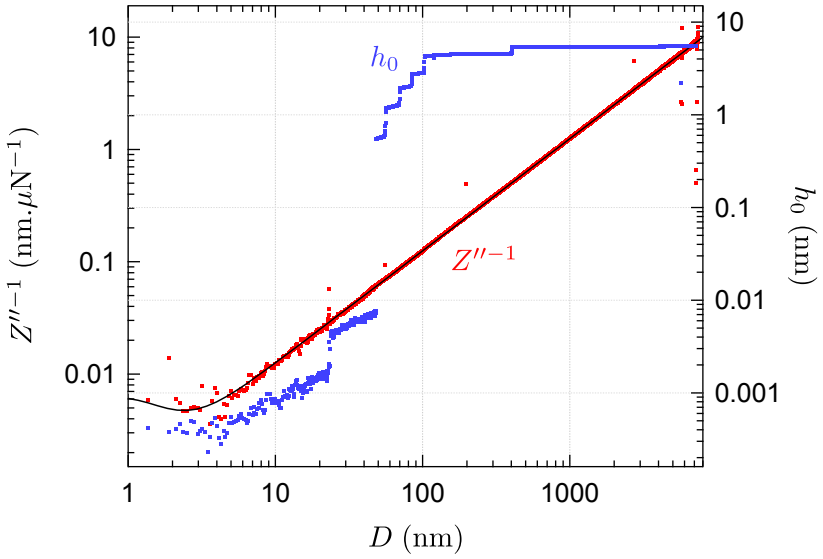


FIGURE 4.17 – Illustration de la limite de résolution de la machine à force pour la mesure de l'indentation des surfaces confinantes. Au fur et à mesure de l'approche du plan, l'amplitude d'oscillation h_0 est diminuée par paliers afin de garantir la linéarité de la réponse mécanique du système. Pour $D < 100$ nm, la décroissance lente de h_0 en fonction de D résulte de l'amortissement du mouvement du plan induit par les forces d'interaction avec la sphère transmises par le liquide. Il reste possible de mesurer h_0 jusqu'à la limite de résolution du capteur de déplacement – soit $0,2$ pm – ainsi que l'impédance hydrodynamique du système. $Z''^{-1}(D)$ est également représentée, et sa valeur moyenne continue à être correctement décrite par la théorie de l'élasto-hydrodynamique sans paramètre ajustable (ligne noire).

Notons qu'il est tout à fait possible de diminuer davantage l'amplitude h_0 dans la région des grands confinements – notamment afin de s'assurer que la réponse mécanique du système reste bien linéaire – mais, comme nous l'avons évoqué plus haut, les courbes d'impédance sont alors bien trop

bruitées pour espérer pouvoir en déduire des informations quantitatives précises. La figure 4.17 illustre cette limitation ainsi que la résolution du capteur de déplacement de notre machine à force, capable de mesurer des déplacements dynamiques allant jusqu'à $0,2$ pm. Il est donc théoriquement possible d'atteindre cette résolution sur la mesure de l'indentation, à condition de connaître précisément D_c [1].

4.1.4 Conclusion

La précision des mesures réalisées et la robustesse de notre machine à force de surface – apte à étudier quantitativement l'impédance hydrodynamique et la déformation des surfaces confinantes sur plusieurs ordres de grandeur et pour une grande gamme de distances sphère-plan – a donc pu être démontrée grâce aux expériences tests menées sur le système {surfaces de Pyrex + hexadécane}. Le protocole de traitement de correction des erreurs systématiques a également pu être validé.

Ces expériences ont de plus permis de **justifier l'effort consenti pour concevoir et fabriquer un nanorhéomètre à même de mesurer des déplacements inférieurs à l'Angström**. Il s'agit en effet d'une condition nécessaire si l'on cherche à mesurer les effets de la pico-indentation des surfaces confinantes et à prouver par là que le comportement de l'impédance hydrodynamique aux grands confinements reflète cette déformation et non une modification des propriétés intrinsèques du fluide indenteur.

Signalons pour finir que si de telles mesures d'impédances hydrodynamiques et d'indentation de surfaces de verre avaient déjà été menées par R. Villey durant ses travaux de thèse avec des fluides de viscosité supérieure ou égale à 20 mPa.s, les effets élasto-hydrodynamiques n'avaient jamais, à notre connaissance, été mis en évidence avec un fluide aussi peu visqueux que l'hexadécane. L'utilisation d'une fréquence d'oscillation élevée – plus élevée que les fréquences utilisées par la plupart des SFA – nous a en effet permis d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour permettre cette étude.

4.2 Vers une mesure de distance absolue

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 2.3 du chapitre 2, les mesures d'impédance hydrodynamique et de force d'interaction quasi-statique ne sont pas toujours suffisantes pour déterminer la position exacte du point de contact entre la sphère et le plan et ne permettent donc pas toujours de tirer des informations quantitatives précises des systèmes étudiés.

En effet, la détermination du zéro hydrodynamique à partir de l'extrapolation aux grandes distances sphère-plan de la courbe Z''^{-1} dépend fortement de l'état de surface de la sphère et du plan – qui ne se manifeste sur la réponse élasto-hydrodynamique qu'aux très forts confinements. Toutes incertitudes prises en compte, cette détermination se fait en général avec une précision de $0,5$ à 1 nm.

L'accès à la position du contact mécanique à partir de la courbe de force est quant à lui très sensible à la propreté des surfaces – on rappelle que le zéro mécanique est repéré par la position du maximum de la portion de F_{stat} due à l'adhésion, et que la présence de poussières diminue considérablement cette adhésion – et suppose que le système étudié puisse être indenté sans risquer d'être endommagé.

Nous avons également mentionné le fait que le zéro hydrodynamique ne correspond pas toujours à la position du contact sphère-plan (cf. Fig. 2.15 du paragraphe 2.3) :

— Lorsque le fluide glisse sur les parois solides, le zéro hydrodynamique est situé en-deçà du contact mécanique entre ces dernières, repéré quant à lui par une rapide augmentation de la force quasi-statique mesurée. La comparaison de ces deux positions peut alors permettre d'accéder à la longueur de glissement, mais elles ne sont pas toujours déterminées avec précision.
— Lorsque des couches de liquides sont adsorbées sur les parois et donc ne s'écoulent pas lors de l'approche des surfaces, le zéro hydrodynamique est cette fois-ci situé en amont des surfaces.

1. Qui peut être déterminée *a priori*, à partir des caractéristiques connues du système, ou déduite de l'ajustement des courbes d'impédance expérimentales par la fonction maîtresse théorique, comme expliqué au paragraphe 2.2.3.

Dans ce cas, le zéro de la courbe de force statique sera confondu avec le zéro hydrodynamique et indiquera la position du dessus de cette couche adsorbée, et non la position du contact sphère-plan.

— Il en va de même pour les couches minces supportées par les surfaces confinantes, ou adsorbées aux parois. Dans ce cas la connaissance de la position absolue des surfaces permettrait d'accéder à l'épaisseur de ces couches.

— Un dernier cas particulièrement intéressant à été abordé par E. Martinot [138] qui s'est intéressée durant sa thèse à l'étude de brosses de polymères (PDMS) d'une centaine de nanomètres d'épaisseur greffées sur des substrats de silicium. Des expériences menées avec le SFA de l'ILM de Lyon ont ainsi permis de montrer qu'un solvant possédant une forte affinité avec ces brosses pouvait non seulement pénétrer mais également s'écouler à l'intérieur de celles-ci sur une certaine épaisseur, entraînant un comportement tribologique remarquable. Le cas de ces couches perméables dans lequel le fluide peut s'écouler est encore plus délicat à traiter avec une machine à force, le zéro hydrodynamique, situé à l'intérieur de la couche considérée, étant alors distinct du contact sphère-plan et du zéro de la courbe de force.

Afin de rendre possible l'étude quantitative complète de la mécanique de tels systèmes dans notre machine à force et, d'accéder facilement et précisément à l'origine des distances sphère-plan [1], nous avons mis au point un capteur de distance absolue intégré au SFA. Ce capteur repose sur la mesure de l'impédance électro-mécanique du système présentée dans la section 2.3 du chapitre 2. Rappelons que cette mesure de distance absolue est réalisée en utilisant une sphère et un plan conducteurs polarisés sous une tension continue et permet d'accéder à la distance absolue sphère-plan notée $D_{\text{él}}(t)$ distincte de la distance $D(t)$ dont le zéro correspond au zéro hydrodynamique. Le zéro absolu, déterminé à partir d'une mesure électrique, sera par abus nommé "zéro électrique".

Nous présentons dans cette section les résultats des premiers tests de ce capteur réalisés à la fin de mes travaux de thèse, ayant permis de valider en partie son principe de fonctionnement, ainsi que le protocole de préparation des surfaces conductrices que j'ai mis au point. Nous évoquons également des pistes d'amélioration pour le montage réalisé.

4.2.1 Préparation d'une mesure de distance absolue

4.2.1.1 Métallisation des surfaces confinantes

Afin de rendre la sphère et le plan conducteurs, nous recouvrons ces surfaces – préalablement préparées et nettoyées à l'aide du protocole très rigoureux détaillé en Annexes D – d'une couche de métal déposée par pulvérisation magnétron. Plus précisément, à l'aide d'une machine à dépôts métalliques conçue au sein de l'équipe et assemblée et testée par M. Betton et C. Picard, et d'un protocole mis au point par mes soins (détaillé en Annexe D), nous déposons successivement une couche de chrome d'épaisseur comprise entre 6 et 10 nm, servant de couche d'accroche, puis une couche de platine conductrice d'épaisseur comprise entre 30 et 40 nm.

La couche d'accroche est nécessaire pour garantir la stabilité mécanique de la couche de platine qui, seule, adhère très mal au verre. J'ai pu m'assurer de cette stabilité en plongeant l'une des surfaces métallisées dans un bain ultrasons et en constatant l'absence de tout décollement ou débris grâce à des images AFM. Le dépôt assez épais de platine permet d'obtenir une surface très conductrice [2] et inerte, ne présentant donc pas de couche d'oxyde en surface – contrairement au chrome seul – qui viendrait fausser la détermination de la distance absolue sphère-plan. L'épaisseur de platine choisie constitue un compromis entre conductivité et rugosité, car j'ai en effet constaté que le dépôt de couches d'épaisseur plus grande que 40 nm conduit à une rugosité de surface trop grande pour réaliser des expériences SFA avec ces échantillons.

Le protocole de dépôts, détaillé en Annexe D, a pu être validé grâce à des images topographiques des plans que j'ai réalisées à l'AFM et qui ont permis de mettre en évidence la très faible rugosité de

1. Y compris en temps réel au cours de l'approche sphère-plan.
2. J'ai ainsi mesuré une résistance moyenne de 230 Ω de part et d'autre du dépôt réalisé sur le plan.

surface obtenue. Ainsi, comme le montre la figure 4.18, la rugosité moyenne mesurée sur une surface de 30 μm de côté est comprise entre $0,3$ et $0,4$ nm$_{\mathrm{RMS}}$, soit à peine plus que la rugosité intrinsèque des plans de Pyrex – qui est de $0,2$ nm$_{\mathrm{RMS}}$ –, ce qui est très satisfaisant.

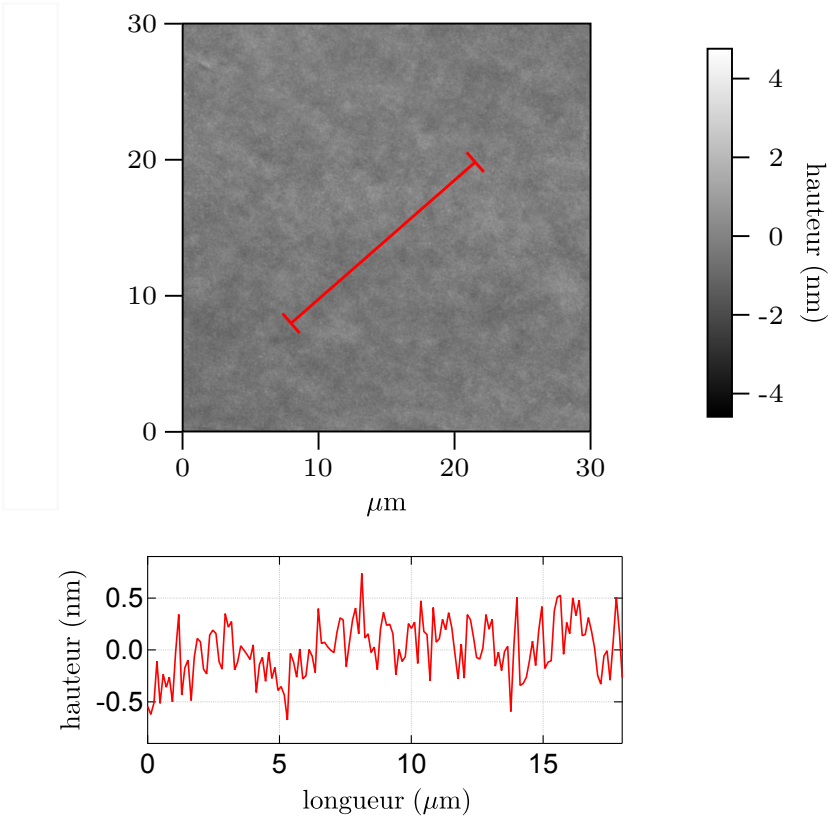


FIGURE 4.18 – Relevé topographique réalisé à l'AFM (Solver Nano de *NT-MDT*, en mode *tapping*) d'une zone de 30×30 μm d'un substrat de Pyrex recouvert d'environ 6 nm de chrome et de 35 nm de platine déposés par pulvérisation magnétron en suivant le protocole décrit dans ce paragraphe. La rugosité de cet échantillon est de $0,3$ nm$_{\mathrm{RMS}}$ en moyenne. L'échelle de couleur présentée à droite de l'image correspond à une échelle de hauteur, et la courbe située sous l'image correspond au profil de hauteur mesuré sur la section de 18 μm représentée en rouge sur l'image topographique.

4.2.1.2 Mise en place des surfaces métallisées dans la machine à force

Une fois les surfaces métallisées, le plan sélectionné est placé dans une boîte de Pétri et la sphère est fixée sur le joint de flexion sous la hotte à flux laminaire, comme lors de la préparation d'une expérience SFA classique.

Afin de réaliser les contacts électriques qui vont permettre de polariser les surfaces, et de mesurer le courant électrique induit par l'oscillation du plan (cf. schéma électrique de la figure 2.16), on utilise un fil de cuivre gainé de 100 μm de diamètre, suffisamment souple pour limiter la transmission des vibrations mécaniques de l'environnement au joint de flexion. L'une de ses extrémités est dégainée sur quelques millimètres et collée sur le barreau de la sphère à l'aide d'une colle conductrice époxy-argent [1] pour assurer sa fixation mécanique. Une partie du fil est également enroulée autour du barreau. On réalise ensuite la liaison électrique avec la couche métallique déposée sur la sphère à l'aide d'un trait de laque d'argent [2], comme le montre la figure 4.19.

Le joint de flexion est ensuite placé dans le coeur du SFA, et le plan métallisé est fixé sur le porte-plan à l'aide d'un mors en Dural. Un deuxième fil de cuivre à l'extrémité dénudée est par ailleurs

1. De marque *ITW Chemtronics*.
2. Commandée chez *Radio Spare*.

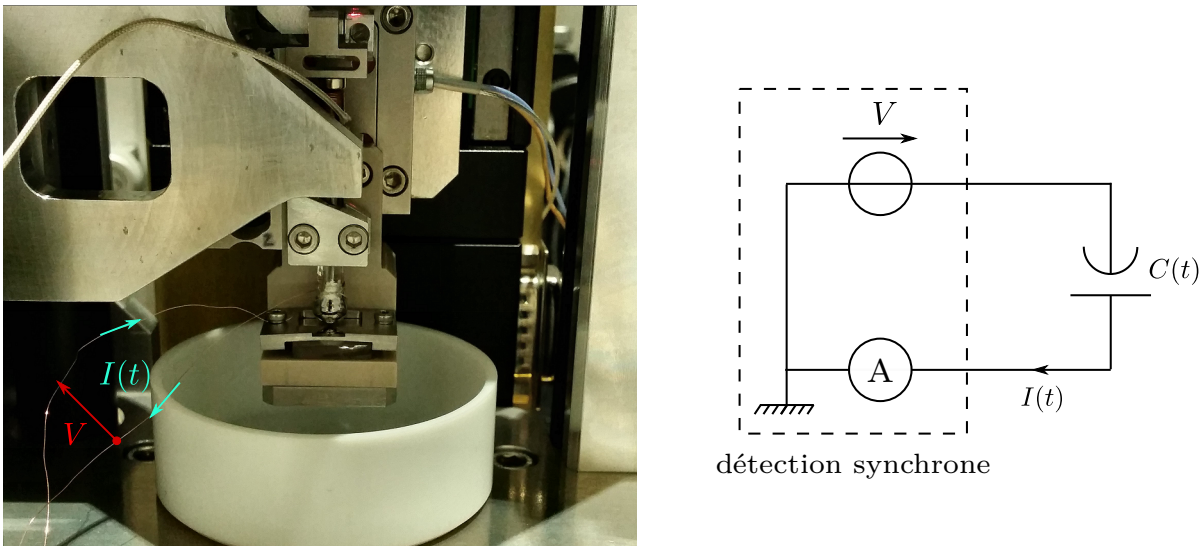


FIGURE 4.19 – **A gauche** : photographie d'un "contact électrique", c'est-à-dire du circuit permettant de polariser les surfaces confinantes conductrices et de récupérer le courant créé par l'oscillation de position du plan. Le plan est isolé du bâti du SFA grâce à son porte-plan en PEEK isolant. Le dépôt métallique situé sur la sphère n'est pas en contact avec le joint de flexion. Ces affirmations se vérifient à l'aide d'un ohmmètre, en s'assurant que la conduction entre la sphère (respectivement le plan) et l'extrémité du fil de cuivre qui est en contact avec elle est bien assurée, mais qu'aucune conduction n'a lieu entre la sphère et le bâti du SFA (qui est à la masse). **A droite** : schéma du circuit électrique de polarisation.

enroulé autour de l'une des vis conductrices du mors porte-plan. La photographie des surfaces ainsi montées est présentées sur la figure 4.19. L'isolation entre ce circuit électrique et le bâti du SFA est garantie par le fait que le porte-plan est isolant et que la sphère n'est métallisée qu'à son apex et qu'aucune conduction électrique n'a lieu entre elle et le joint de flexion [1].

Des petits connecteurs ont préalablement été soudés sur l'autre extrémité de chacun des fils et permettent ainsi de les connecter à une paire torsadée blindée [2]. Cette paire est reliée à l'âme de deux câbles coaxiaux de 1 m de long [3] branchés sur une détection synchrone – synchronisée sur la détection maîtresse réalisant l'oscillation du plan – permettant d'appliquer la tension V entre les surfaces et de récupérer le courant $I(t)$ induit par le mouvement du plan. La paire torsadée est reliée à ces âmes via de petits fils électriques emprisonnés dans une boîte métallique [4] servant à isoler les contacts électriques des interférences électromagnétiques. Les gaines des câbles coaxiaux sont par ailleurs reliées entre elles et à la masse au sein de cette boîte, ce qui permet de réaliser un blindage efficace.

Le circuit de polarisation, très basique, ainsi obtenu est schématisé sur la figure 4.19 (droite).

Dans le cas d'un système constitué d'un **fluide diélectrique**, nous avons vu au paragraphe 2.3 que la mesure de distance absolue est réalisée en appliquant une tension V constante aux surfaces confinantes et en mesurant la composante de $I(t)$ à la pulsation ω d'oscillation du plan. Nous utilisons alors une unique détection synchrone [5] pour réaliser l'excitation et la mesure de courant électrique.

1. Ce point a été vérifié grâce à des mesures de résistance à l'ohmmètre.
2. "8451 Multi-Conductor Single-pair cable" de marque *Belden* utilisée pour minimiser le bruit sur la mesure de courant.
3. Afin de minimiser la capacité parasite induite par les différents câbles utilisés, nous préférons utiliser des câbles coaxiaux courts et choisissons de rejoindre le coeur du SFA en utilisant une longue paire torsadée blindée (3 m environ), plutôt que l'inverse. La capacité de la paire torsadée est en effet 10 fois plus faible que celle d'un câble coaxial, soit environ 10 $\mathrm{pF.m^{-1}}$, d'après les données constructeur.
4. Située dans le sas du SFA, la paire torsadée passant par un petit trou pratiqué dans le mur de la salle SFA.
5. Donc une troisième détection, en comptant la détection maîtresse pour l'excitation et la mesure de déplacement, et la détection esclave pour la mesure de force.

4.2.2 Premières mesures d'impédance électro-mécanique dans un fluide diélectrique

Durant ces travaux de thèse, nous avons choisi de valider le principe de fonctionnement du capteur de distance absolue dans un fluide isolant, à savoir une huile silicone – $v20$ de chez *Sigma Aldrich* de viscosité 20 mPa.s à 25 °C – de permittivité diélectrique relative $\varepsilon_r = 2,68$. Nous faisons dégazer cette huile, placée dans un bécher propre, sous une cloche à vide afin d'éliminer toute bulle susceptible de gêner les expériences SFA. Quelques gouttes d'huile filtrées [1] sont ensuite déposées entre la sphère et le plan métallisés à l'aide d'une seringue. Nous choisissons une huile de viscosité élevée pour garantir une réponse mécanique intense du système sondé.

Nous appliquons aux surfaces confinantes une différence de potentiel V constante pouvant varier entre -5 et $+5$ V, et mesurons la composante dynamique à ω du courant électrique résultant. On rappelle que la forme attendue pour l'amplitude de ce courant, en supposant que la distance absolue sphère-plan s'écrit $D_{\text{él}}(t) = D_{\text{él}} + \mathcal{R}_e\left[h_0\, e^{j\omega t}\right]$, est donnée par :

$$\tilde{I} = -j\omega \frac{2\pi\varepsilon R h_0 V}{D_{\text{él}}} \tag{2.58}$$

L'amplitude complexe du courant est donc attendue purement imaginaire. L'impédance électro-mécanique, grandeur d'intérêt dont le tracé permet la détermination de la distance absolue sphère-plan, est alors donnée par :

$$Z_{\text{em}}(\omega, D_{\text{él}}) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{h}_{\text{dyn}}} = -j\omega \frac{2\pi\varepsilon R V}{D_{\text{él}}} \tag{2.59}$$

Niveau de bruit

La figure 4.20 a) présente le résultat typique d'une mesure de $\tilde{I}$ en fonction de la distance $D(t)$ – dont le zéro correspond au zéro hydrodynamique –, ici obtenu avec une polarisation de 2 V imposée aux surfaces conductrices. On constate que le courant dynamique mesuré est principalement en quadrature de phase avec l'excitation mécanique du plan, mais qu'il possède tout de même une partie réelle dont l'amplitude atteint en moyenne 15 % de celle de la partie imaginaire. Son existence ne permet cependant pas de conclure directement à un dysfonctionnement de notre capteur : en effet, l'équation 2.58 rappelée ci-dessus suppose que le mouvement du plan est parfaitement en phase avec la source de la détection maîtresse qui alimente l'actionneur piézo-électrique et qui impose l'origine des phases pour tous les signaux dynamiques mesurés. Ce n'est en pratique pas le cas, et le déplacement $h(t)$ du plan possède en fait une phase non-nulle [2] aux grandes distances sphère-plan et $\tilde{h}_{\text{dyn}}$ n'est donc pas strictement égal à h_0 à ces distances.

Comme le montre la figure 4.20 b) représentant la dispersion de la partie imaginaire de $\tilde{I}$ autour de sa valeur moyenne sur 1 μm, le bruit sur la mesure du courant s'avère d'un niveau correct, sa valeur efficace étant de l'ordre de 200 fA_{RMS}, ce qui donne un rapport signal sur bruit compris entre 80 et 60 sur toute la plage de distances sondée, toujours pour une polarisation imposée de 2 V. Ce rapport peut atteindre jusqu'à 150 pour les polarisations les plus élevées.

Cette valeur de bruit est à comparer à la résolution en courant de la détection synchrone utilisée, de 13 $\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$, qui correspond, en considérant sa bande passante équivalente pour le bruit de 0, 26 Hz (cf. paragraphe 3.2.4), à un niveau de bruit intrinsèque d'environ 7 fA. Le bruit parasite injecté dans notre circuit de mesure de courant est donc plutôt important. Nous soupçonnons qu'un défaut d'isolation de la connexion entre la paire torsadée blindée et les petits connecteurs permettant de la relier aux fils de cuivre et donc aux surfaces métallisées est le principal responsable de ce bruit. Un

1. On rappelle les filtres utilisés possèdent des pores de 200 nm de diamètre.
2. Cette phase, dépendant de la réponse du cristal piézo-électrique, varie bien sûr en fonction de la fréquence d'excitation

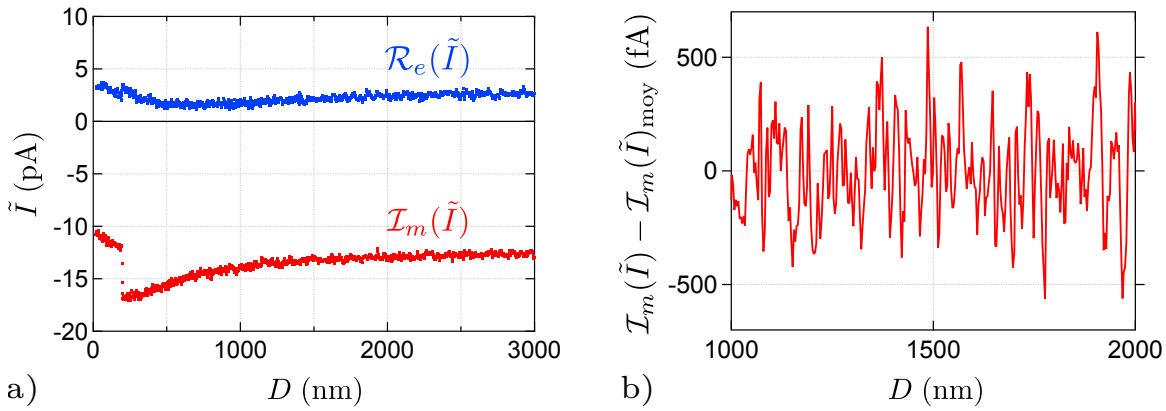


FIGURE 4.20 – **a)** Evolution des parties réelle et imaginaire du courant $\tilde{I}$ résultant de l'oscillation du plan en fonction de la distance sphère-plan. La fréquence d'oscillation du plan est de 220 Hz et la différence de potentiel imposée entre la sphère et le plan est de 2 V. Le fluide confiné utilisé est une huile silicone $v20$ de permittivité diélectrique relative $\varepsilon_r = 2,68$. Les paliers observés sur les deux courbes correspondent à des changements de l'amplitude d'oscillation h_0 imposés pour garantir la linéarité des réponses mécanique et électrique du système. **b)** Bruit typique de la mesure de courant relevé sur la partie imaginaire de $\tilde{I}$ (écart par rapport à sa valeur moyenne) : sa valeur efficace est de 200 fA_{RMS}, ce qui correspond à un rapport signal sur bruit de 70 sur la plage de distances considérée.

adaptateur spécial permettant de réaliser et d'isoler cette connexion est en cours de fabrication et devra permettre d'améliorer les performances de notre mesure de courant.

En gardant à l'esprit que le rapport signal sur bruit obtenu reste perfectible, nous avons tout de même poursuivi nos tests afin de valider le principe de la mesure de distance absolue.

Signal résiduel

Comme nous venons de l'évoquer, la composante dynamique de $h(t)$ n'étant pas parfaitement en phase avec l'excitation mécanique, il est plus rigoureux d'écrire l'amplitude $\tilde{I}$ du courant attendu sous la forme :

$$\tilde{I} = -j\omega \frac{2\pi\varepsilon R \tilde{h}_{\text{dyn}} V}{D_{\text{él}}} \tag{4.22}$$

On s'attend en particulier à ce que les parties réelle et imaginaire de $\tilde{I}$ s'annulent lorsque $D_{\text{él}} \to \infty$ – tout comme l'impédance $Z_{\text{em}} = \tilde{I}/\tilde{h}_{\text{dyn}}$. Or, la figure 4.20 a) laisse deviner que ce n'est en pratique pas le cas.

Nous avons en effet constaté, comme pour les impédances hydrodynamiques, l'existence d'un signal résiduel complexe affectant la mesure de courant et entraînant une déviation par rapport au comportement attendu aux grandes distances sphère-plan. Ce signal a pu être mesuré à la fin de la série d'expériences tests en retirant la goutte de liquide entre les surfaces et en éloignant ces dernières à plus de 1 cm l'une de l'autre. Ainsi, alors que le courant mesuré devrait être inférieur à la résolution en courant de la détection synchrone [1], les parties réelle et imaginaire mesurées sont de l'ordre de plusieurs pico-ampères, comme le montre la figure 4.21.

Ce signal résiduel s'avère indépendant de la distance sphère-plan et de la polarisation imposée aux surfaces, et, de manière plus surprenante, est proportionnel à l'amplitude h_0 d'oscillation du plan. Ce courant d'offset se traduit donc par un résiduel constant sur l'impédance électro-mécanique, que nous notons $Z_{\text{em,res}}$. Bien que l'origine exacte de ce résiduel soit encore inconnue à l'heure actuelle, nous soupçonnons – étant donné qu'il ne dépend pas de $D_{\text{él}}$ et qu'il est identique en présence et en l'absence d'interaction entre les surfaces transmises par le fluide confiné – qu'il pourrait être

1. On attend en effet un courant inférieur à 1 fA en module.

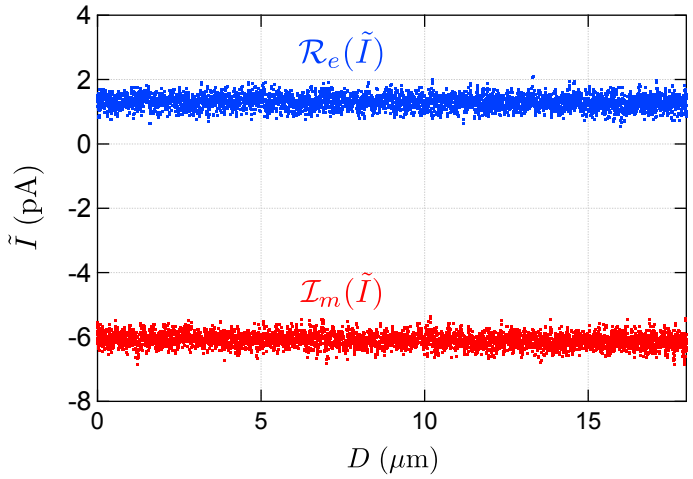


FIGURE 4.21 – Mesure du résiduel en courant réalisée dans l'air, la sphère et le plan étant alors distants de plus de 1 cm. Les parties réelle et imaginaire du courant mesuré sont indépendantes de la distance sphère-plan – dont le zéro est ici arbitraire – et de la tension de polarisation qui leur est appliquée. Elles sont par ailleurs proportionnelles à l'amplitude h_0 d'oscillation du plan.

engendré par l'aimant permanent collé sur le joint de flexion et servant à la calibration des capteurs interférométriques. En effet, faire osciller le plan, même loin de la sphère, dans le champ magnétique créé par cet aimant est susceptible de créer un courant proportionnel à h_0 mais indépendant de la distance sphère-plan.

Afin de s'affranchir de ce courant d'offset, ou plus précisément du résiduel constant $Z_{\text{em,res}}$ qu'il engendre sur les mesures d'impédance électro-mécanique, nous soustrayons simplement sa valeur aux points de mesure. L'impédance corrigée $Z_{\text{em,co}} = Z_{\text{em,mes}} - Z_{\text{em,res}}$ sera notée Z_{em} dans la suite. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, la correction de ce résiduel permet de retrouver pour $Z''_{\text{em}}(D_{\text{él}})$ le comportement prédit par les expressions théoriques, ce qui confirme que le résiduel est le même en présence et en l'absence du fluide et de l'interaction sphère-plan.

Détermination de la distance absolue sphère-plan

Afin de vérifier la loi 2.59 et de déterminer le zéro dit "électrique" de la distance absolue sphère-plan à partir des mesures d'impédance électro-mécanique, nous traçons l'inverse de sa partie imaginaire en fonction de la distance "hydrodynamique". La figure 4.22 présente alors l'évolution de $Z''^{-1}_{\text{em}}(D)$ mesurée pour différentes polarisations imposées aux surfaces confinantes. Pour chaque polarisation, un aller-retour du plan est représenté. Figure également l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique – mesurée ici à polarisation nulle – dont l'extrapolation aux grands D a permis de repérer le zéro hydrodynamique, origine des abscisses pour ce graphe.

On constate que les courbes obtenues sont correctement ajustées par des droites dont les origines, visibles sur l'agrandissement de la figure b), sont très proches les unes des autres. Ainsi, si l'on excepte les courbes correspondant aux deux plus faibles polarisations, les zéros "électriques" pointés par ces courbes diffèrent au maximum de ± 3 nm du zéro hydrodynamique (cf. tableau 4.1) et diffèrent entre elles de moins de 5 nm, ce qui correspond à la résolution sur la détermination de la distance absolue sphère-plan. Ce résultat est remarquable, d'autant qu'il résulte de l'ajustement des courbes $Z''^{-1}_{\text{em}}(D)$ réalisé sur 3 μm. Le courant mesuré étant proportionnel au champ électrique $V/D_{\text{él}}$, nous pouvons conclure qu'il sera même possible d'obtenir cette précision nanométrique sur la position du zéro électrique pour des séparations sphère-plan atteignant plusieurs dizaines de micromètres, sous réserve d'appliquer un potentiel suffisant aux surfaces.

Les courbes correspondant aux polarisations les plus faibles s'avèrent quant à elle trop bruitées pour que l'ajustement effectué permette de déterminer avec précision une origine des distances électriques, l'incertitude obtenue sur cette origine étant de près de 100 %. L'amélioration du rapport

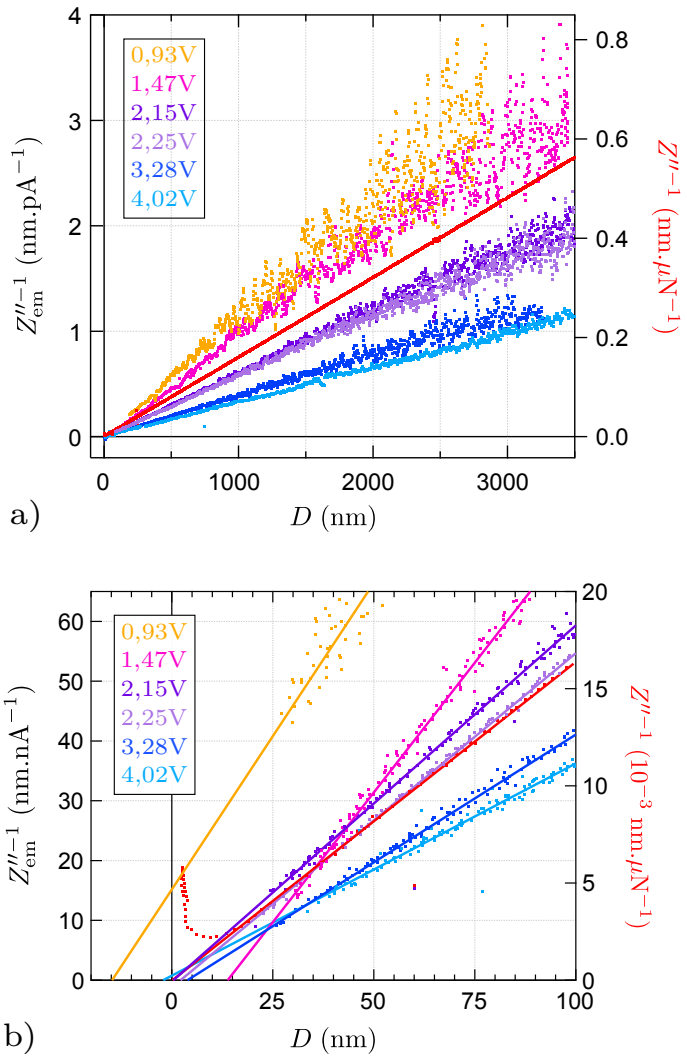


FIGURE 4.22 – Inverse de la partie imaginaire de l'impédance électro-mécanique $Z_{\mathrm{em}} = \tilde{I}/\tilde{h}_{\mathrm{dyn}}$ en fonction de la distance sphère-plan D pour différentes polarisations. L'origine de D correspond au zéro hydrodynamique déterminé à partir de l'extrapolation aux grands D de $Z''^{-1}(D)$ (en rouge) mesurée pour une polarisation nulle des surfaces. Les polarisations indiquées correspondent aux polarisations effectives mesurées à partir des pentes des ajustements des portions de droite obtenues. **b)** Agrandissement autour de la position du contact sphère-plan des courbes présentées sur la figure a). Les lignes pleines correspondent aux ajustements linéaires de chaque courbe réalisés sur 3 μm.

signal sur bruit qui sera prochainement tentée devrait permettre de remédier à ce problème.

De manière générale, l'incertitude sur la position de chacun des zéros électriques déterminés, ainsi que l'écart de 5 nm qui existe entre eux, interdisent pour l'instant de tirer une conclusion fiable sur l'origine de la distance absolue sphère-plan, et *a forciori* de comparer cette origine au zéro hydrodynamique – soulignons par ailleurs que, lors de cette expérience, le bruit obtenu sur les relevés de $Z''^{-1}(D)$ interdit une détermination de la position du zéro hydrodynamique à moins de 1 nm près. Nous espérons pouvoir diminuer ces écarts et incertitudes en diminuant drastiquement le bruit sur la mesure de courant, l'idéal étant au final de parvenir à atteindre une précision d'au moins $0,5$ nm [1] sur la détermination du point $D_{\text{él}} = 0$.

Il est cependant intéressant de noter que des champs électriques très importants ont été atteints durant ces expériences sans que le calquage du fluide diélectrique ne soit constaté. Ce dernier, qui résulte de la divergence aux plus petits $D_{\text{él}}$ de la force électrostatique attractive exercée entre les

1. C'est-à-dire égale à celle existant la plupart du temps sur la position du zéro hydrodynamique.

surfaces (cf. Eq. 2.62), se serait en effet traduit par un brusque saut au contact des surfaces. C'est d'ailleurs pour éviter ce phénomène que nous avons limité nos mesures à polarisation non-nulle aux distances supérieures à 25 nm environ. Le champ électrique atteint est alors tout de même de 160 MV.m^{-1} pour la polarisation la plus élevée utilisée, qui est de 4 V. Cette valeur est près de 10 fois supérieure à celle du champ de claquage de l'huile silicone indiquée par le fournisseur. Etant donné que la présence de poussières sur les surfaces favorise le claquage du milieu, nous pouvons envisager qu'à l'inverse la grande propreté des substrats utilisés, ainsi que de l'huile silicone, soit responsable de l'absence de claquage constatée.

Polarisation effective des surfaces	Position du zéro électrique
$0,93 \pm 0,08$ V	-14.7 ± 15nm
$1,47 \pm 0,06$ V	$13,8 \pm 12$nm
$2,15 \pm 0,05$ V	$0,4 \pm 0,3$ nm
$2,25 \pm 0,05$ V	$2,2 \pm 0,5$ nm
$3,28 \pm 0,02$ V	$2,9 \pm 0,6$ nm
$4,02 \pm 0,02$ V	$-2,2 \pm 0,5$ nm

TABLE 4.1 – Polarisation effective des surfaces confinantes et position relative du zéro électrique par rapport au zéro hydrodynamique, mesurées pour chacune des séries de courbes présentées sur la figure 4.22. La polarisation effective est déterminée à partir de la pente de l'ajustement linéaire de $Z''^{-1}_{\text{em}}(D)$. Son incertitude correspond à l'incertitude sur cet ajustement et tient également compte de l'incertitude de la mesure du rayon de la sphère utilisée pour ces expériences. Le zéro électrique $D_{\text{él}} = 0$ est déterminé à partir de l'intersection entre l'ajustement linéaire des courbes et l'axe des abscisses. Son incertitude correspond à celle de l'ajustement.

Les polarisations indiquées dans le tableau 4.1 et sur la figure 4.22 correspondent aux valeurs trouvées lors de l'ajustement des courbes expérimentales $Z''^{-1}_{\text{em}}(D)$ par la loi 2.59 – leur incertitude provient de l'erreur commise lors de l'ajustement linéaire, mais tient compte également de l'erreur commise lors de la mesure au Palmer du rayon de la sphère utilisée, $R = 3,72 \pm 0,02$ mm.

En pratique, nous avons constaté un écart important entre ces valeurs de polarisation effective et les valeurs de tension source supposément appliquée par la détection synchrone réalisant la polarisation. Cet écart est en effet compris entre 1 et 2 V pour chacune des polarisations appliquées, qui sont de manière très surprenante systématiquement plus élevées que les polarisations imposées par la source de tension. Ce résultat est confirmé par l'ajustement des courbes de force quasi-statique suivant la loi en D^{-1} 2.62 – expression de la force électrostatique attractive exercée entre la sphère et le plan – dont un exemple est présenté sur la figure 4.23.

L'écart entre polarisation appliquée et polarisation effective est trop important pour être attribué au seul potentiel de contact des surfaces de platine, qui est attendu de l'ordre de 40 mV uniquement [75][76]. L'hypothèse que nous privilégions à l'heure actuelle pour expliquer cet écart est l'existence d'un court-circuit massif dans le circuit de polarisation des surfaces conductrices, que nous n'avons pour le moment pas localisé.

Notons pour finir que nous n'avons constaté aucune modification de l'impédance élasto–hydrodynamique en fonction de la polarisation appliquée aux surfaces. En particulier, la pente de $Z''^{-1}(D)$ n'est pas affectée par cette polarisation et la viscosité mesurée durant cette expérience, de 22 mPa.s environ, ne dépend donc pas de la tension V. L'effet de la force électrostatique sur Z' n'a pas non plus été détecté.

Conclusion sur le fonctionnement du capteur de distance absolue

Cette première expérience, réalisée avec un unique jeu de surfaces métallisées en faisant varier la polarisation qui leur est appliquée à chaque aller-retour, a donc permis de valider le fonctionnement

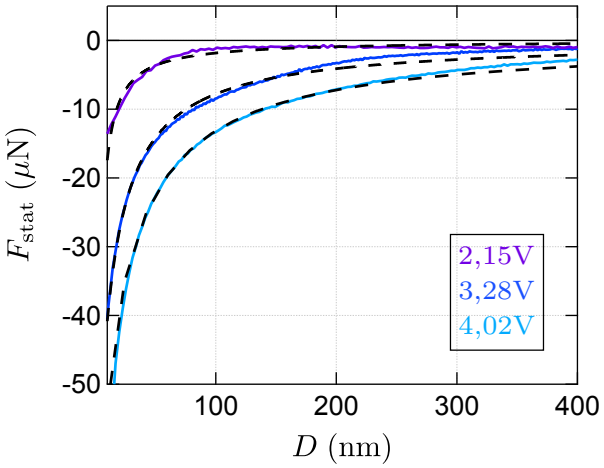


FIGURE 4.23 – Exemples de courbes de force quasi-statique mesurées lors de l'expérience test du capteur de distance absolue dans une huile silicone. Ces courbes sont correctement ajustées par la loi $F_{\mathrm{stat}} = -\frac{\pi\varepsilon RV^2}{D}$ (pointillés noirs). La force mesurée est donc dominée par la force électrostatique attractive exercée entre les surfaces métallisées.

du capteur de distance absolue dans le cas d'un système constitué d'un fluide diélectrique. Un certain nombre d'amélioration reste encore à effectuer pour permettre une détermination précise et fiable de l'origine des distances absolues. Parmi elles, citons :

— L'amélioration du rapport signal sur bruit sur la mesure de courant, qui passe par l'isolation électrique de l'extrémité de la paire torsadée blindée qui est reliée aux petits fils de cuivre fixés sur la sphère et le plan. Il s'agit en effet de la seule partie du circuit de polarisation qui n'est pas à l'heure actuelle protégée des interférences électromagnétiques. Cette isolation passe par la fabrication d'un adaptateur spécial soudé en sortie de la paire torsadée blindée qui est actuellement en cours de conception au laboratoire.
— L'étude approfondie du circuit électrique de polarisation, afin de s'assurer que la conduction du courant électrique est optimale de la détection synchrone source jusqu'aux surfaces métallisées, mais également que cette conduction est nulle entre ce circuit et son environnement. L'idée est ici d'identifier la cause de l'écart important constaté entre polarisation appliquée et polarisation effective ressentie par les surfaces.

Notons enfin que les expériences tests présentées ici seront à reproduire – notamment en utilisant une vitesse d'approche moins grande et en réalisant plus d'un aller-retour pour chaque polarisation employée – pour s'assurer de la robustesse des mesures et valider les conclusions établies pour le moment.

D'autres mesures similaires d'impédance électro-mécaniques ont été menées au sein des systèmes constitués de solutions de HPAM. Nous résumons leurs résultats en conclusion du chapitre 7.

4.3 Conclusion du chapitre 4 : validation du fonctionnement et des performances du SFA

La machine à force de surface, conçue et développée au LIPhy durant ces travaux de thèse, s'avère un outil puissant pour l'étude de la nanorhéologie de fluides simples ou complexes, de viscosité très variée, confinés au sein d'une géométrie sphère-plan. Il permet également la mise en oeuvre de la technique de la "sonde fluide" basée sur l'étude de la déformation des surfaces confinantes par le liquide indenteur.

Ces études sont rendues possibles par la mesure très précise de l'impédance hydrodynamique du système sur plusieurs ordres de grandeur et sur une grande plage de séparations entre les surfaces.

4.3 Conclusion du chapitre 4 : validation du fonctionnement et des performances du SFA

L'utilisation de capteurs interférométriques permettant de sonder les forces et déplacements mis en jeu garantit une très haute résolution ainsi qu'une mesure non-intrusive. Leur réglage motorisé et leur calibration à distance induisent un confort d'utilisation certain. L'environnement contrôlé de la machine, permettant de limiter poussières, vibrations et dérives thermiques, ainsi que le design des pièces mécaniques constituant le coeur de la machine, participent également de ces grandes performances. Enfin, la correction des erreurs systématiques affectant les mesures d'impédance, dont nous avons décrit les manifestations et donné des interprétations plausibles, s'avèrent également essentielles pour garantir une mesure fiable et précise, et leur pertinence a été mise en évidence par de premières expériences réalisées sur un système test. Ces expériences, qui n'avaient jamais été menées avec un liquide newtonien aussi peu visqueux que celui que nous avons utilisé, ont en effet montré une bonne adéquation entre les résultats corrigés obtenus et les théories existantes, notamment celle de l'élasto-hydrodynamique.

Le développement, en cours, d'un capteur de distance absolue intégré à la machine à force, dont les premiers tests s'avèrent prometteurs, permettra à termes de renseigner sur la condition limite hydrodynamique des fluides étudiés sur les parois confinantes, mais également sur l'épaisseur *in situ* des couches adsorbées ou des couches élastiques supportées fixées sur ces surfaces. Un protocole efficace et reproductible servant à réaliser des dépôts métalliques sur la sphère et le plan a d'ores et déjà été élaboré et permet de garantir un état de surface optimal pour la réalisation d'expériences SFA.

Si le développement instrumental présenté dans les chapitres 3 et 4 a constitué la part essentielle du travail réalisé durant cette thèse, il a été possible d'utiliser la machine à force de surface du LIPhy pour étudier un système constitué de solutions de polyélectrolyte viscoélastiques. Cette étude est présentée dans les chapitres suivants. Notons que les résultats obtenus, en particulier au chapitre 7, prouvent également l'intéret d'avoir développé un SFA capable de sonder précisément une grande plage de séparations sphère-plan.

Chapitre 5

Mise en oeuvre de l'étude des solutions de polymère en machine à force

Les expériences de rhéologie sur des solutions de polymère confinées à des échelles inférieures ou égales à la taille des macromolécules qui les constituent peuvent être réalisées dans des dispositifs tels que des nanocanaux ou des tubes capillaires de hauteur donnée. Ces expériences permettent donc d'accéder aux propriétés des écoulements de ces solutions moyennées sur la zone de mesure – viscosité effective, mais également condition limite effective. L'utilisation de techniques de vélocimétrie permet néanmoins de mesurer directement la vitesse de glissement des fluides confinés, mais la résolution de la plupart de ces techniques est limitée par une détermination souvent imprécise de la position de la paroi solide, ou par la diffusion des marqueurs fluorescents permettant d'accéder au profil de vitesse [2].

Les machines à force de surface dynamiques disposant de capteurs de force et de déplacement indépendants, telles que celle développée durant cette thèse, sont quant à elles tout à fait adaptées à l'étude approfondie de la nanorhéologie des solutions de polymère, et à la détermination précise de la condition limite hydrodynamique de ces liquides sur des parois solides. Les expériences SFA présentent en effet l'avantage de permettre l'investigation directe des propriétés de couplage entre les parois solides et le polymère en solution via la mesure de la réponse élasto-hydrodynamique de ces systèmes sur une grande gamme de confinements. En particulier, les échelles de séparation sondées dans une machine à force seront du même ordre voire plus petites que la taille caractéristique des macromolécules de HPAM, qui pourront alors être dites confinées.

Ainsi, comme nous l'avons évoqué à plusieurs reprises au chapitre 2, l'étude en SFA d'un système {surfaces + liquide} sur une plage de confinement grande devant sa distance caractéristique – longueur de glissement du fluide, distance de coupure élasto-hydrodynamique – permet d'accéder à des comportements asymptotiques qui renseignent indépendamment sur la viscoélasticité [3] du fluide et sur la condition limite hydrodynamique aux parois. La machine à force développée au LIPhy, capable de sonder des séparations sphère-plan de plus de 10 μm, semble donc adaptée à l'étude du comportement en "champ lointain [4]" des solutions de polymère.

De plus, grâce à une variation continue du confinement jusqu'au contact entre les surfaces solides, les expériences SFA permettent d'obtenir des informations sur le comportement microscopique des solutions et sur la position du plan où s'applique la condition limite hydrodynamique – que nous appelons zéro de référence (cf. paragraphe 2.1.3). En particulier, l'accès à l'évolution de la force sta-

2. La résolution maximale de ces techniques sur la mesure de longueurs de glissement ne dépasse pas en général 100 nm [139].

3. Qui n'est pas mesurée lors des expériences menées en micro et nanocanaux, qui sondent quant à elles le régime permanent des écoulements.

4. Ce terme de *champ lointain* désigne des distances suffisamment éloignées de l'interface solide-liquide pour que l'effet des hétérogénéités de la surface ou de la solution à son voisinage sur le champ de vitesse soit complètement moyenné.

tique exercée sur les surfaces confinantes présente un grand avantage pour conclure sur une éventuelle structuration de la solution à proximité de la surface solide.

Les expériences SFA permettent donc *a priori* de discriminer les phénomènes de surfaces, tel que le glissement, du comportement rhéologique du liquide confiné. Notons que si de telles expériences et discriminations ont été menées avec succès sur des liquides simples lors de précédents travaux de thèse [13][14], aucune expérience en machine à force dynamique n'avait à ce jour, à notre connaissance, été menée sur des fluides complexes donnant lieu à du glissement interfacial. L'étude expérimentale des solutions de HPAM menée durant cette thèse de doctorat a donc été l'occasion **d'initier de tels travaux et d'élaborer une théorie à même d'interpréter les résultats expérimentaux**.

Les caractéristiques structurelles des solutions de HPAM étudiées ici expérimentalement – constituées de polymères de masse molaire moyenne 8.10^6 et 20.10^6 g.mol^{-1} – ont été présentées dans le chapitre 1. Rappelons qu'il s'agit de solutions de polyélectrolyte très probablement **semi-diluées enchevêtrées** de longueur caractéristique de l'ordre du micromètre et de longueur de corrélation de l'ordre de la trentaine de nanomètres. La sphère et le plan utilisés pour étudier ces solutions en SFA sont recouverts d'une couche d'environ 30 nm de platine et possèdent donc une grande énergie de surface. Nous savons par ailleurs que les chaînes de HPAM possèdent une **grande affinité avec les surfaces métalliques** et donc une forte propension à s'adsorber sur de tels matériaux. Notons dès à présent que le choix de l'étude de solutions fortement concentrées, enchevêtrées, constituées de macromolécules de haut poids moléculaire et présentant une grande affinité avec les surfaces confinantes n'est pas anodin : il correspond en pratique au cas le plus fréquemment rencontré dans les milieux poreux tels que les réservoirs de pétrole, et qui a donné lieu à plusieurs études expérimentales [140][141].

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons le protocole de fabrication de ces solutions concentrées ainsi que la méthode utilisée pour estimer la concentration en polymère des solutions étudiées en machine à force. Celle-ci évolue en effet au cours du temps et de l'évaporation du solvant dans notre SFA. Nous évoquons également le résultat de la caractérisation au rhéomètre de leurs propriétés rhéologiques volumiques. Cette caractérisation doit permettre de s'assurer de la pertinence des mesures de modules viscoélastiques déduites des relevés d'impédance hydrodynamique, et il sera nécessaire de la compléter.

En nous appuyant sur un relevé d'impédance hydrodynamique caractéristique de l'ensemble des résultats obtenus en SFA, nous montrons la nécessité d'étendre la théorie de l'élasto-hydrodynamique, présentée au paragraphe 2.2.1 du chapitre 2, au cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement interfacial.

5.1 Préparation et caractérisation des solutions de HPAM

Le protocole de préparation et de mise en place de la sphère et du plan étant similaires à ceux décrits au chapitre 4 et en Annexe D, nous ne les rappelons pas ici en détails et nous nous concentrons sur la description de la préparation et de la caractérisation des solutions de HPAM. Rappelons uniquement que la sphère et le plan utilisés pour les expériences SFA sur ces systèmes sont recouverts d'une couche de platine inerte, très lisse, liée au Pyrex grâce à une fine couche d'accroche de chrome. La haute énergie de ces parois confinantes est susceptible de favoriser la formation de couches de polymère adsorbées à leur surface. La propreté de ces surfaces est par ailleurs essentielle afin de ne pas risquer de modifier la condition limite hydrodynamique des solutions.

5.1.1 Préparation des solutions de HPAM

Comme indiqué en introduction du chapitre 1, le polyacrylamide hydrolysé utilisé pour constituer les solutions étudiées en SFA est initialement présenté sous forme de poudre. Le protocole mis en place pour préparer les solutions de HPAM est similaire à celui utilisé par les compagnies *Total* et *SNF* en amont de leur utilisation pour la récupération assistée du pétrole. Les expériences de nanorhéologie

en machine à force ont été menées avec des solutions de HPAM de concentration initiale [1] 1 g.L^{-1}. Nous détaillons ici le protocole permettant de les constituer.

Une solution de 500 mL, de concentration en polymère de 1 g.L^{-1}, est tout d'abord préparée en dissolvant cette poudre dans de l'eau ultra-pure déionisée. Cette dissolution est réalisée sous agitation magnétique modérée de la solution, suffisante pour produire un petit vortex, mais pas trop rapide afin d'éviter de rompre les macromolécules. La poudre est introduite grain par grain sur les côtés du vortex pour éviter la formation d'agrégats. L'agitation est maintenue pendant 24 heures afin d'obtenir le mélange le plus homogène possible. Pour la caractérisation rhéologique présentée au paragraphe 5.1.3, nous avons également constitué différentes solutions, de concentration comprise entre $0,5$ et 3 g.L^{-1}, par dilution de cette solution mère. Une fois la dilution effectuée, les solutions sont agitées mécaniquement pendant quelques minutes afin d'homogénéiser le mélange.

Avant leur utilisation dans le SFA, chacune des solutions est filtrée à travers des membranes en nitrocellulose (*RAWP Millipore*) afin d'éliminer les agrégats de polymère subsistants ainsi que les plus grosses impuretés pouvant nuire au bon déroulement des expériences en machine à force. Deux filtrations successives sont réalisées : une première utilisant une membrane de diamètre de pores $1,2$ μm, puis une seconde utilisant une membrane de diamètre de pores $0,8$ μm. Afin de s'assurer que la filtration ne détériore pas les macromolécules présentes en solution, nous vérifions, grâce à des mesures des modules viscoélastiques réalisées au rhéomètre [2], que les propriétés rhéologiques de ces solutions filtrées ne diffèrent pas de plus de 5 % de celles des solutions initiales. Enfin, les filtrations successives emplissant les solutions de bulles, ces dernières sont dégazées sous une cloche à vide avant leur introduction dans le SFA.

5.1.2 Estimation de la concentration des solutions lors des expériences SFA

La concentration en polymère des solutions de HPAM étudiées en SFA différaient cependant de celle qu'elles possédaient lors de leur introduction dans la machine à force.

En effet, du fait de la température élevée de la salle d'expérience, l'évaporation de ces solutions aqueuses se produit très rapidement, ce qui oblige d'ailleurs à travailler en **configuration immergée**. Ainsi, des variations conséquentes de la viscosité – que nous attribuons à des variations de concentration – ont pu être constatées au cours d'une même campagne d'expériences réalisées sur une solution de concentration initiale 1 g.L^{-1}. Une augmentation non-négligeable de la viscosité pouvait même parfois être mesurée entre deux allers-retours consécutifs du plan [3]. Enfin, à l'issue de chaque journée d'expérience, il était par ailleurs nécessaire de remplir à nouveau le bécher contenant la solution [4] afin d'éviter que la sphère et le plan ne démouillent dans la nuit, ce qui modifiait une fois de plus la concentration de la solution étudiée. Notons que nous veillions à homogénéiser le mélange ainsi réalisé grâce à une agitation mécanique manuelle effectuée lors de l'ajout.

Ces variations de concentration présentent un avantage car elles permettent d'étudier facilement l'influence de ce paramètre sur les phénomènes observés en SFA. Il est cependant nécessaire de déterminer de manière indirecte ces concentrations.

Nous décrivons ici la méthode que nous avons employée pour estimer la concentration à un instant donné de la solution de HPAM contenue dans le bécher servant aux expériences SFA. Comme nous le verrons dans le chapitre 7, cette **estimation** nous permet essentiellement de **discuter les évolutions des paramètres mesurés en machine à force** avec la concentration en polymère des solutions. Il s'agit alors de pouvoir classer les expériences réalisées les unes par rapport aux autres, par concentration en polymère croissante. Nous proposons en conclusion du chapitre 7 une méthode permettant une détermination *in situ* précise de la concentration de la solution sondée en SFA qui pourra être implémentée lors de prochains travaux.

1. Nous expliquons dans le paragraphe suivant la problématique de l'évaporation de ces solutions au sein de la machine à force.
2. A l'aide d'un balayage en fréquence entre $0,01$ et 1 Hz, domaine pour lequel nous sommes sûrs de mesurer exclusivement la réponse viscoélastique de ces solutions, cf. discussion du paragraphe 5.1.3.
3. Rappelons qu'il faut environ deux heures pour réaliser un cycle d'approche-retrait du plan par rapport à la sphère.
4. Parfois avec de l'eau pour diminuer la concentration.

Pour fournir une estimation de cette concentration, nous nous basons sur le suivi de la dérive de la force quasi-statique que nous mesurons en SFA aux grandes séparations sphère-plan préalablement à chaque demi-journée d'expériences. Cette dérive, qui s'avère linéaire en temps sur une demi-journée, est en moyenne de l'ordre de 13 nN.s^{-1}, soit presque un ordre de grandeur plus importante que celle mesurée lors d'expériences menées dans des conditions similaires dans un fluide non-volatil [1]. Nous avons donc supposé que cette dérive résultait principalement de l'évaporation de nos solutions [2], qui engendre une évolution de la résultante des forces exercées sur la sphère lorsqu'elle est loin du plan, à savoir la poussée d'Archimède et la force liée à la tension de surface du fluide. Nous cherchons donc à utiliser la valeur de dérive en force mesurée pour estimer la variation de volume de nos solutions à un instant donné de nos séries d'expériences.

Cette situation a été traitée par A. V. Nguyen [142] qui fournit une expression approchée de cette résultante des forces F exercée sur une sphère de rayon donné partiellement immergée dans un fluide, en fonction de la hauteur h de la surface libre loin de la sphère par rapport à l'altitude de la ligne triple (cf. Fig. 5.1 a)). Lors du remplissage de notre bécher, nous veillons à ce que la sphère soit immergée jusqu'au barreau, si bien que $h \approx 0$. Plus d'une demi-journée s'écoule ensuite avant la réalisation d'expériences SFA.

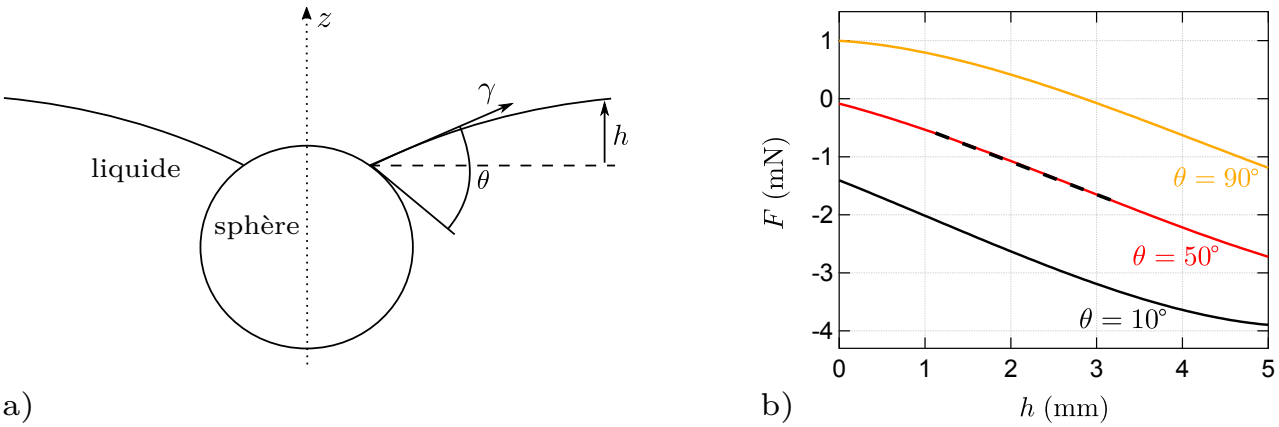


FIGURE 5.1 – **a)** Schéma de la situation envisagée dans [142] pour le calcul de la résultante F de la Poussée d'Archimède et de la force de tension de surface exercée sur une sphère solide immergée dans un fluide, en fonction de la hauteur h de la surface libre par rapport à la position du ménisque. **b)** Tracé de la courbe $F(h)$ calculée pour trois valeurs d'angle de contact différentes à partir des expressions approchées données dans [142]. La pente de ces courbes entre $h = 1$ mm et $h = 3$ mm, qui correspond à peu près à nos conditions expérimentales, dépend très peu de cet angle de contact qu'il n'est donc pas nécessaire de connaître précisément. Nous l'estimons à environ 50 °à partir de photographies. La pente trouvée est de $5,3.10^{-5}$ N.mm^{-1} (ajustement affine en pointillés noirs).

Nous avons utilisé l'expression approchée trouvée dans [142] pour tracer la courbe $F(h)$ et estimer la variation dF de force résultant d'une variation dh de hauteur de fluide. Comme le montre la figure 5.1 b), si l'on se limite aux hauteurs comprises entre 1 et 3 mm, ce qui correspond à peu près à nos conditions expérimentales étant donné le rayon de notre sphère [3], la pente dF/dh de cette courbe ne dépend quasiment pas de l'angle de contact θ choisi pour le calcul [4]. Pour un rayon de sonde de 3,32 mm, nous estimons donc cette pente à environ $5,3.10^{-5}$ N.mm^{-1}, ce qui, pour une dérive en force mesurée au SFA de 13 nN.s^{-1}, nous donne une diminution de hauteur du fluide dans le bécher

1. Par exemple dans lors des expériences menées dans l'hexadécane décrites au chapitre 4.
2. Qui domine donc la dérive en force "classique" liée à la dilatation thermique des pièces du coeur portant les miroirs de l'interféromètre de force.
3. Les premières expériences sont réalisées plusieurs heures après le remplissage du bécher, si bien que nous ne travaillons pas autour de $h = 0$. De même, nous veillons à remplir le bécher avant que la sphère ne soit à moitié émergée, donc jusqu'à $h = 3$ mm environ.
4. Nous estimons que, dans notre cas, cet angle est proche de 50 °.

d'environ 2, 6 mm en une demi-journée.

En ajustant cette valeur en fonction du rayon de la sphère utilisée et de la dérive en force mesurée, et en tenant compte de l'ajout de solution que nous réalisons chaque soir pour remplir à nouveau le bécher et éviter que les surfaces ne démouillent, nous obtenons une estimation de la concentration de nos solutions. Ces valeurs seront présentées conjointement aux paramètres déduits des mesures d'impédance hydrodynamique dans le chapitre 7.

Notons qu'il n'est pas exclu que la concentration sondée, c'est-à-dire celle du volume de solution confiné entre la sphère et le plan, **diffère de celle du reste de la solution contenue dans le bécher**, estimée par la méthode précédente.

5.1.3 Caractérisation de la rhéologie volumique des solutions de HPAM

En parallèle des expériences de nanorhéologie menées en SFA sur les solutions préparées suivant le protocole décrit précédemment, nous avons cherché à caractériser la rhéologie volumique de solutions similaires, de concentration C en polymère comprise entre 0, 5 et 3 g.L^{-1}, et en particulier à mesurer leurs modules viscoélastiques aux fréquences sondées avec notre machine à force – à savoir 30, 220 et 248 Hz. Ces résultats devaient fournir une référence à laquelle comparer les modules viscoélastiques déduits des courbes d'impédance hydrodynamique mesurées en SFA.

Nous avons donc tenté de mesurer les modules de cisaillement viscoélastiques de ces solutions de HPAM à l'aide d'un rhéomètre [1] en géométrie cône-plan [2]. La fréquence de cisaillement est imposée entre 0, 1 et 100 Hz, et la déformation est limitée à 5 % afin de s'assurer que l'on sonde le régime de comportement linéaire de ces solutions. L'espacement entre le plan et la pointe du cône lors des mesures est de 101 μm, et ces dernières sont réalisées à une température de 30 °C qui correspond à celle à laquelle sont menées les expériences SFA.

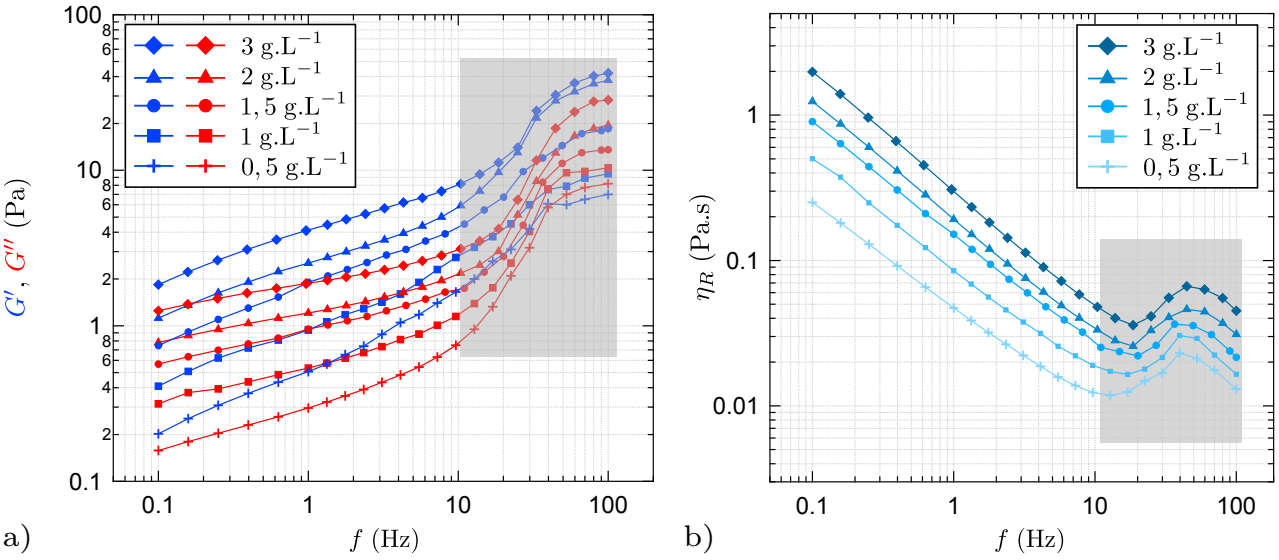


FIGURE 5.2 – **a)** Modules de cisaillement viscoélastiques mesurés au rhéomètre rotationnel en fonction de la fréquence d'excitation f pour des solutions de HPAM de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1} et de concentration en polymère différente. Les valeurs obtenues aux fréquences $f > 10$ Hz, grisées, restent très incertaines. **b)** Evolution en fonction de f de la viscosité newtonienne $\eta_R = G''/(2\pi f)$ déduite de la mesure de G''.

Les résultats obtenus lors de ces mesures se sont avérés très peu satisfaisants : outre le fait que nous ne pouvions mesurer les modules de cisaillement aux fréquences supérieures à 100 Hz, nous

1. MCR301 de marque *Anton-Paar*.
2. L'angle du cône utilisé est de 1 °.

avons constaté, pour les solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, que le rhéomètre utilisé fournissait souvent des résultats aberrants – par exemple un module élastique infini – aux fréquences supérieures à 20 Hz environ, ce qui obligeait à réitérer la mesure jusqu'à l'obtention de valeurs plus vraisemblables et reproductibles, présentées sur la figure 5.2. Pour les solutions de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, nous avons observé une superposition parfaite, aux fréquences supérieures à 10 Hz, des courbes obtenues avec des solutions de concentration en polymère pourtant différentes. Aux fréquences plus faibles, les mesures se sont par ailleurs révélées très peu reproductibles d'une goutte de solution sondée à l'autre.

Une partie de ces résultats peut s'expliquer par le fait que, de manière générale, les rhéomètres rotationnels ne permettent pas de sonder précisément la rhéologie de solutions aqueuses peu visqueuses au-delà de 10 Hz environ [143] – qui sont précisément les fréquences d'intérêt dans notre cas. L'inertie du fluide produit en effet une divergence des modules apparents – assimilable à un effet de peau – qu'il n'est pas possible de corriger précisément dans ces appareils au-delà de cette fréquence limite. Il existe par ailleurs toujours une interface liquide-air au niveau de la zone de mesure dont la tension de surface crée un module élastique additionnel, si bien qu'il est difficile de discriminer cet effet de la contribution réelle du fluide sondé. Enfin, l'inertie des pièces tournantes du rhéomètre influe aussi sur la mesure : si elle est assez bien corrigée par les logiciels de mesure aux petites fréquences, ce n'est plus le cas au-delà de 10 Hz car la part du couple mesuré due à cette inertie devient alors très majoritaire.

Mentionnons pour finir qu'il serait également plus approprié d'utiliser une géométrie sablée pour limiter le glissement des solutions de polymère lors de la réalisation de telles mesures au rhéomètre.

Nous envisageons de tenter de nouvelles mesures de modules de cisaillement à l'aide, par exemple, d'un piézo-rhéomètre [144], appareil autorisant des mesures fiables à des fréquences pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de Hertz. Nous retiendrons pour le moment que les relevés de module de cisaillement représentés sur la figure 5.2 nous donne uniquement un ordre de grandeur des modules attendus – du moins pour le polymère de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1} – car un doute persiste sur la fiabilité des points obtenus pour $f > 10$ Hz.

5.2 Premières mesures d'impédance hydrodynamique et de force quasi-statique

Nous présentons dans cette section les premières mesures d'impédance hydrodynamique que nous avons réalisées en SFA sur les solutions de HPAM décrites précédemment.

5.2.1 Reproductibilité et correction des erreurs systématiques

La figure 5.3 présente l'allure typique des parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique d'un système constitué d'une sphère et d'un plan en verre recouverts de platine confinant une solution aqueuse de HPAM de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1} [1], relevée pour une fréquence d'oscillation du plan de 220 Hz, et pour des séparations sphère-plan allant jusqu'à une dizaine de micromètres. Plus précisément, le graphe de gauche représente l'évolution de Z obtenue avec le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, tandis que le graphe de droite représente celle obtenue avec le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}.

La superposition, pour des distances $D > 30$ nm environ, des courbes d'impédance correspondant à l'approche et au retrait prouve que les dérives affectant les signaux quasi-statiques ont été correctement corrigées. De plus, la superposition, à ces distances, des courbes obtenues pour deux allers-retours consécutifs illustre la bonne reproductibilité des mesures. Un écart important est cependant observé entre l'approche et le retrait, et entre deux allers-retours consécutifs, pour des séparations sphère plan inférieures à 30 nm environ. Cet écart est en particulier bien plus marqué

1. Une valeur plus précise de la concentration de ces solutions sera déduite des courbes étalons tracées dans le paragraphe précédent une fois leur viscosité mesurée grâce au relevé d'impédance.

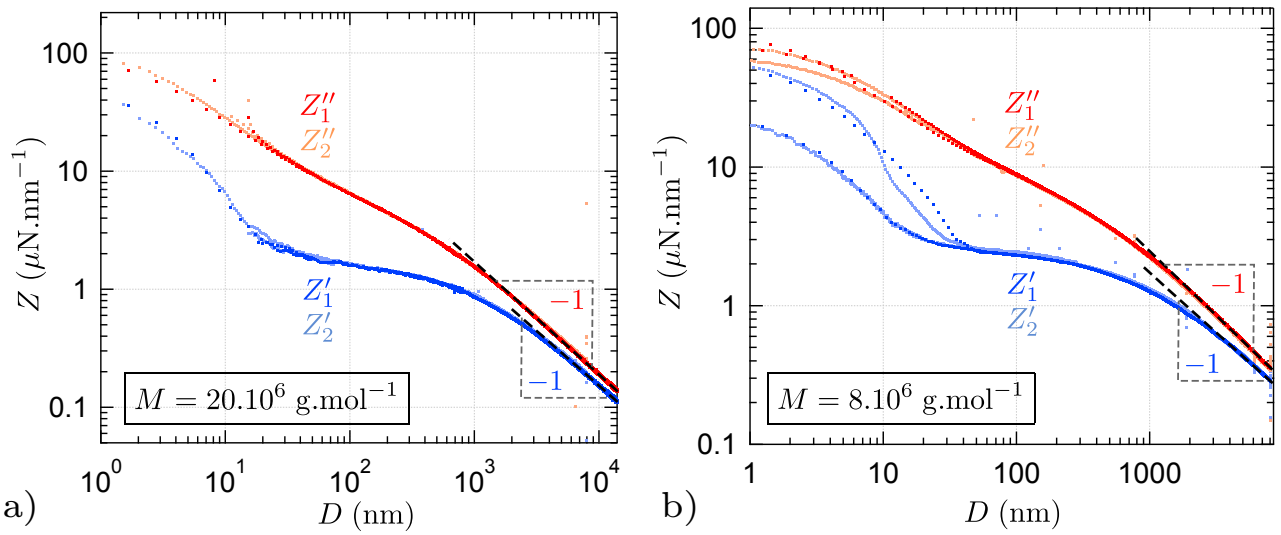


FIGURE 5.3 – Impédance hydrodynamique Z mesurée pour deux allers-retours consécutifs (courbes indexées par 1 et 2) pour un système constitué de surfaces confinantes en verre recouvertes d'une couche de platine et d'une solution de HPAM de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}. Les courbes de la figure **a)** ont été obtenues avec le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} et celles de la figure **b)** avec le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}. La fréquence de travail pour l'ensemble de ces courbes était de 220 Hz. Les parties réelle et imaginaire de Z sont ici tracées en fonction de la distance sphère-plan D. Le raisonnement ayant permis la détermination de l'origine $D = 0$ de cette distance (zéro de référence) sera explicité au paragraphe 7.1.

sur la partie élastique Z' que sur la partie visqueuse Z''. Notons dès à présent qu'un tel hystérésis est également présent sur les courbes de force quasi-statique mesurées lors de ces mêmes allers-retours. La figure 5.4 présente ainsi les courbes de force correspondant aux allers-retours indexés par 1 obtenus pour le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} (courbe de gauche) et pour celui de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} (courbe de droite). Comme nous le verrons par la suite, ces courbes de force jouerons un rôle capital dans l'interprétation des mesures d'impédance hydrodynamique.

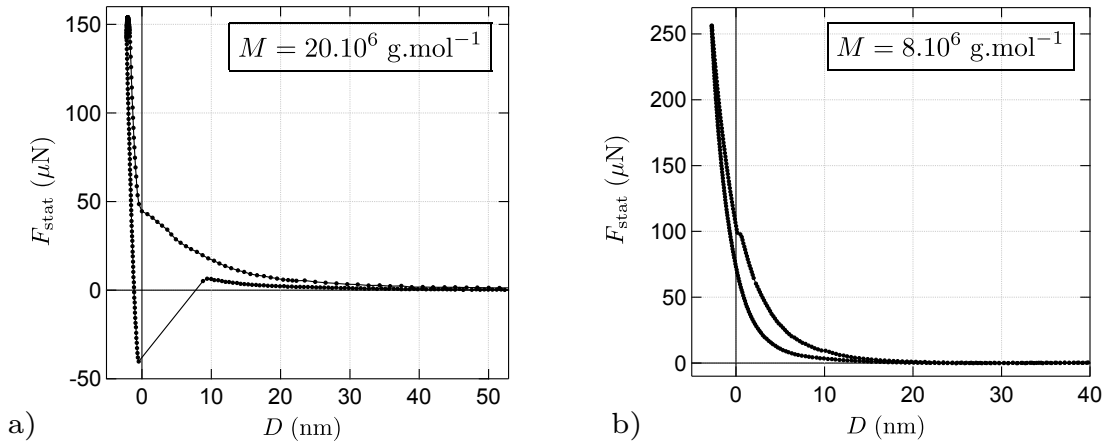


FIGURE 5.4 – Force statique F_{stat} mesurée pour un système constitué de surfaces confinantes en verre recouvertes d'une couche de platine et d'une solution de HPAM de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}. La courbe **a)** a été obtenue avec le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} et la courbe **b)** avec le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}. Ces courbes de force ont été relevées simultanément aux courbes d'impédance présentées sur la figure 5.3 et indexées par 1. Les abscisses des courbes de force et d'impédance sont identiques. Un hystérésis important est observé entre les portions aller et retour de ces courbes pour D compris entre 0 et 30 nm.

Revenons à la description des courbes d'impédance. L'évolution en D^{-1} constatée pour Z'' aux grandes distances de la plage de mesure, conforme à la loi de Reynolds, garantit que la dissipation résiduelle a bien été corrigée [1]. Rappelons que cette dissipation résiduelle est mesurée en éloignant les surfaces confinantes de plusieurs dizaines de microns.

La raideur machine à quant à elle été évaluée à la fin de chaque campagne d'expériences en enfonçant profondément la sphère dans le plan et en mesurant la valeur de saturation de Z' dans le contact pour les différentes fréquences de travail [2]. Bien que cette détermination de raideur machine reste incertaine, pour les raisons évoquées en Annexe E, une variation de 20 % de sa valeur n'entraîne pas de modification significative des impédances mesurées pour $D > 100$ nm environ [3]. La partie imaginaire Z'' n'est de plus modifiée que de 1 % pour les distances inférieures à 100 nm. Pour 50 nm $< D <$ 100 nm cependant, une variation de 20 % de la valeur de la raideur machine utilisée pour corriger les données entraîne une modification de Z' de 5 % environ, et de plus de 10 % pour $D <$ 50 nm. Nous retiendrons donc qu'à ces distances une mauvaise correction de la raideur machine entraîne une erreur sur Z' qui devient non-négligeable, par rapport à la résolution en impédance du SFA et la valeur moyenne de Z' mesurée. Il faudra par conséquent tenir compte de cette incertitude lors de l'interprétation de nos résultats.

5.2.2 Première interprétation des mesures d'impédance

La similarité entre les séries de courbes correspondant aux deux polymères étudiés étant grande, nous allons dans un premier temps poursuivre cette étude des premiers résultats en nous concentrant sur une unique série de courbes, à savoir celle correspondant au polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, et plus précisément au premier aller-retour (courbes indexées par 1 sur la figure 5.3). Nous garderons cependant à l'esprit que la description qualitative qui suit est applicable à toutes les courbes d'impédances obtenues, quelle que soit la masse molaire du polymère, la concentration de la solution et la fréquence de travail.

Remarquons tout d'abord qu'outre la partie imaginaire Z'', la partie réelle Z' évolue également en D^{-1} aux plus grandes distances de la plage de mesure. Ce comportement macroscopique semble donc en accord avec la réponse mécanique attendue en régime linéaire pour un **fluide viscoélastique**. Cette réponse aux grands D – distances pour lesquelles la déformation des parois est négligeable – est en effet donnée par la loi établie par Pelletier *et al.* [63], déjà rencontrée au chapitre 2 de ce manuscrit :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi R^2 \widetilde{G}(\omega)}{D} \quad \text{avec} \quad \widetilde{G}(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \tag{2.15}$$

Rappelons néanmoins que cette loi a été établie pour un fluide viscoélastique sans prendre en compte les effets d'un glissement interfacial éventuel.

Il peut donc sembler intéressant de tracer l'évolution des fonctions $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ déduites de Z : pour un fluide viscoélastique ne donnant pas de glissement, les évolutions aux grands D de ces fonctions sont linéaires et doivent permettre d'accéder aux modules de cisaillement élastique et visqueux. Un tel tracé est représenté sur la figure 5.5. Le meilleur ajustement de chacune de ces courbes par une droite affine pour $D > 4$ μm est représenté en pointillé sur cette même figure.

Les observations que l'on peut réaliser concernant ces courbes sont les suivantes :

1. Si l'on se limite à l'étude du comportement aux grandes distances sphère-plan, c'est-à-dire pour 4 μm $\leq D \leq$ 14 μm environ, les courbes $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ sont parfaitement ajustées

1. Nous justifierons ce point après avoir établi l'expression exacte de $Z''(\omega, D)$ aux grands D dans le cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à un glissement interfacial. Nous admettons pour le moment que ce comportement en D^{-1} est bien celui attendu.

2. La méthode de détermination de la raideur machine utilisant le tracé de $Z'^{-1/2}(D)$ aux grands D ne peut en effet être appliquée dans le cas d'un fluide viscoélastique, cette viscoélasticité dominant la partie réelle de l'impédance aux faibles confinements et masquant l'effet de cette raideur machine.

3. Une fois de plus parce qu'à ces distances l'effet de la raideur machine ne domine pas la physique du système, comme cela pouvait être le cas dans les liquides simples.

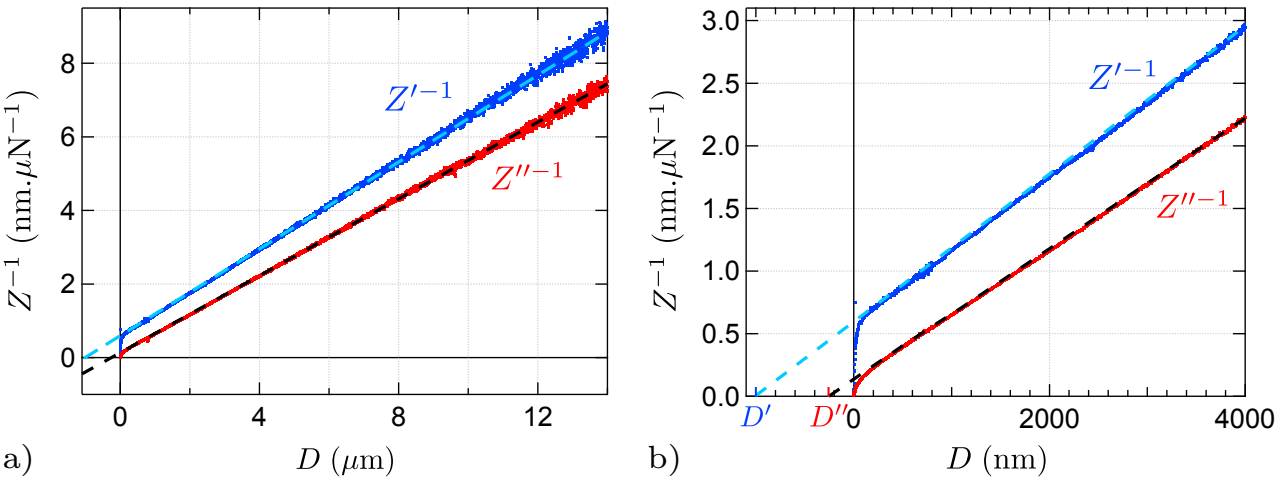


FIGURE 5.5 – Partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de l'inverse de l'impédance hydrodynamique mesurée avec une solution de HPAM de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1} (polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) confinée entre des surfaces de verre recouvertes de platine. La fréquence de travail est de 220 Hz. La courbe **a)** représente l'évolution de ces grandeurs en fonction de D sur la plage de distance maximale accessible avec notre SFA, de 14 μm, tandis que la courbe **b)** représente un agrandissement autour de la position $D = 0$. Les portions de courbe situées à $D \geq 4$ μm sont ajustées par des droites affines (courbes pointillées). Notons que le bruit observé aux petits D sur la partie réelle provient du fait que l'amplitude d'oscillation du plan a dû être diminuée pour maintenir la linéarité de la réponse mécanique du système, ce qui diminue par là le rapport signal sur bruit.

par des portions de droites. On peut cependant constater que ces droites ne convergent pas à l'origine $D = 0$ comme le prédisait la relation 2.15, mais en deux points distincts de l'axe des abscisses : $D'' = -258 \pm 1$ nm pour $Z''^{-1}(D)$ et $D' = -1010 \pm 1$ nm pour $Z'^{-1}(D)$. Nous verrons par ailleurs dans la suite que l'erreur sur le positionnement de l'origine $D = 0$ – d'au maximum 10 nm sur l'ensemble de nos expériences – ne peut expliquer pourquoi aucune de ces tendances asymptotiques ne passe par $D = 0$.

2. Pour les distances "intermédiaires" 1 μm $\leq D \leq 4$ μm, les ajustements affines ne décrivent pas correctement les courbes expérimentales, qui présentent une légère courbure. Cette courbure est davantage visible sur le tracé de $Z'^{-1}(D)$.
3. Si l'on s'intéresse à présent au comportement microscopique, et en particulier aux portions de courbes obtenues pour $D \leq 500$ nm, les courbes s'infléchissent jusqu'au point $D = 0$. La courbure observée ne peut résulter de la déformation des surfaces confinantes car, comme nous l'avons vu aux paragraphes 2.1.5 et 2.2 du chapitre 2, le confinement élastique du système {surfaces + liquide} tend à saturer les parties réelle et imaginaire de l'impédance du fait de la saturation de l'indentation maximale des surfaces à la valeur de l'amplitude d'oscillation du plan. La courbure de Z' et Z'' engendrée par la seule déformation des surfaces est donc de signe opposé à celle observée ici.

Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 2.1.3 du chapitre 2, les comportements 1. et 3. observés sur l'inverse de la partie visqueuse de l'impédance $Z''^{-1}(D)$ sont caractéristiques d'un système **donnant lieu à du glissement interfacial**. Nous avons en effet vu que le comportement macroscopique attendu pour cette fonction dans le cas d'un fluide newtonien glissant sur les deux surfaces confinantes avec une longueur caractéristique b est donné par :

$$Z''^{-1}(\omega, D \gg b) \sim \frac{D + 2b}{6\pi\eta\omega R^2} \tag{5.1}$$

Cette asymptote intercepte donc l'axe des abscisses en $D = -2b$ correspondant à la position du zéro hydrodynamique, c'est-à-dire la position à laquelle s'applique la condition de non glissement du point

de vue de l'écoulement à grande distance. Le comportement microscopique observé sur $Z''^{-1}(D)$, avec une courbure pointant vers une position différente du zéro hydrodynamique, est également similaire à celui d'un fluide newtonien glissant sur les surfaces confinantes. Rappelons que cette position est alors appelée zéro de référence et correspond à la position du plan sur lequel s'applique la condition limite de glissement partiel.

Cependant, ce modèle existant auquel semble correspondre le comportement de Z'' ne s'applique qu'à des fluides newtoniens et ne permet donc pas de décrire et d'interpréter le comportement de la partie élastique de Z'. Pour aller plus avant dans l'interprétation, nous devons donc établir un modèle à même de prédire le comportement global de l'impédance hydrodynamique pour un liquide viscoélastique donnant lieu à du glissement sur les deux surfaces qui le confinent [1].

5.3 Conclusion du chapitre 5 : nécessité de développer de nouveaux outils théoriques

Les premières mesures d'impédance hydrodynamique réalisées en machine à force sur des solutions de HPAM en contact avec un plan et une sphère recouverts de platine confirment que ces solutions possèdent un comportement viscoélastique et donnent lieu à un glissement aux parois. Cependant, les modèles existants permettant de décrire ces deux phénomènes, viscoélasticité et glissement, ne sont pas à même de rendre compte de l'intégralité des comportements observés sur les courbes d'impédance.

Ces premières expériences mettent donc en évidence la nécessité de développer des outils théoriques afin de pouvoir interpréter plus avant les courbes obtenues. En particulier, la théorie de l'élasto-hydrodynamique, présentée au chapitre 2 dans le cas d'un fluide newtonien vérifiant la condition de non-glissement sur les parois confinantes, doit être étendue au cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement interfacial.

Ce nouveau modèle théorique, doit nous permettre de trancher les questions suivantes :

— Comment se réécrit la condition de glissement partiel dans le cas d'un fluide viscoélastique étudié en régime dynamique ?

— Comment déduire des courbes d'impédances une mesure de la longueur de glissement, ou plutôt comment peut-on exploiter ces courbes pour en déduire les propriétés mécaniques et tribologiques – élasticité et friction – de l'interface solide-liquide ?

— Si la loi usuelle 2.15 n'est plus valide pour un fluide viscoélastique glissant sur les parois confinantes, comment peut-on déterminer expérimentalement les modules de cisaillement G' et G'' à partir des courbes d'impédance ?

Nous présentons les détails de ce modèle dans le chapitre suivant.

1. La sphère et le plan étant, dans nos expériences, constitués des mêmes matériaux, on s'attend en effet à ce que la condition limite de la solution de HPAM sur ces deux surfaces soit identique.

Chapitre 6

Extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique

Les premières mesures d'impédance hydrodynamique réalisées en machine à force de surface avec des solutions de HPAM confinées entre des surfaces rigides métallisées ont été présentées au chapitre précédent. Elles ont permis de mettre en évidence l'insuffisance des théories existantes, présentées au chapitre 2 de ce manuscrit, pour décrire les comportements rhéologiques observés. De façon plus générale, l'étude de la nanorhéologie de fluides complexes confinés par la méthode de l'impédance hydrodynamique nécessite la mise en place de nouveaux outils théoriques qui pourront servir pour une grande variété de situations.

Afin de prédire l'allure théorique de l'impédance $Z(\omega, D)$ obtenue avec ce type de système, il est en effet nécessaire d'étendre les calculs élasto-hydrodynamiques présentés dans la section 2.2 du chapitre 2 au cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement interfacial. Pour ce faire, nous avons donc repris chaque étape du raisonnement ayant permis d'établir l'expression intégrale du champ de surpression dans un fluide newtonien confiné en y incluant les effets de la viscoélasticité du fluide et du glissement aux parois. Les calculs réalisés, ainsi que les résultats obtenus en termes d'impédance élasto-hydrodynamique, sont présentés dans ce chapitre. Tous ces résultats ne seront pas nécessairement exploités pour l'interprétation des mesures réalisées avec les solutions de polymère mais pourront trouver une application lors de prochains travaux.

Plus précisément, nous adoptons ici une démarche progressive pour prendre en compte ces deux effets. Dans une première section, nous traitons le cas d'un fluide viscoélastique confiné entre des surfaces déformables en l'absence de glissement interfacial. Nous étudions ainsi l'impact de la viscoélasticité du fluide sur la réponse mécanique du système {surfaces + liquide}, et ce pour différentes natures de surfaces confinantes – surfaces homogènes ou substrats rigides recouverts d'une couche mince élastique. Les différents résultats sont illustrés à l'aide de tracés d'impédance en fonction de la distance sphère-plan, obtenus par résolution numérique des équations établies. Nous dégageons alors un résultat remarquable sur la distance caractéristique des systèmes étudiés et l'impact de la viscoélasticité du fluide sur le comportement macroscopique de l'impédance.

Dans une deuxième section, nous traitons l'effet du glissement interfacial sur la réponse mécanique du système en considérant dans un premier temps un fluide confiné newtonien.

Nous généralisons ensuite, dans une dernière section, les résultats obtenus au cas d'un fluide de module de cisaillement – et donc de viscosité – complexe. Ce dernier cas nous permettra d'interpréter, au chapitre 7, les mesures d'impédance réalisées dans les solutions de HPAM.

Une fois les différents résultats établis, nous nous intéressons en détails à l'étude du comportement dit "macroscopique" ou "en champ lointain" de l'impédance hydrodynamique, obtenu pour des distances suffisamment éloignées de l'interface pour que les hétérogénéités des surfaces et de la solution à leur voisinage soient moyennées. Nous verrons en particulier comment ce comportement à grande distance traduit les propriétés mécaniques et tribologiques de l'interface solide-liquide.

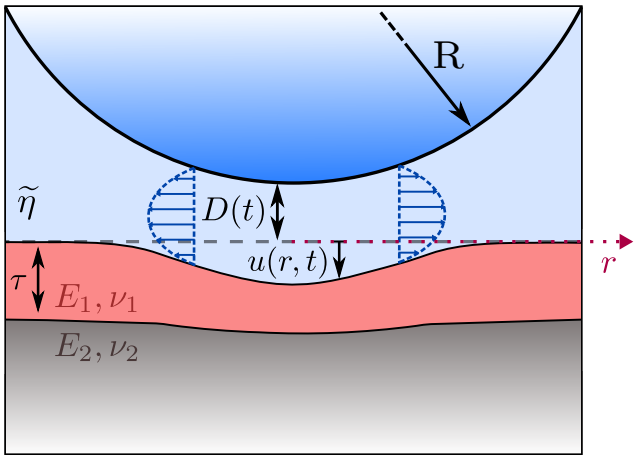


FIGURE 6.1 – Ecoulement de drainage d'un fluide viscoélastique (viscosité complexe $\widetilde{\eta}$) confiné entre une sphère infiniment rigide et un plan complaisant (module d'Young E_2 et coefficient de Poisson ν_2), recouvert d'une couche mince déformable (module d'Young E_1 et coefficient de Poisson ν_1) d'épaisseur τ. Le liquide vérifie ici la condition limite de non-glissement sur les parois solides.

Remarque

Le lecteur souhaitant se concentrer sur les résultats les plus utiles pour l'interprétation des mesures de l'impédance hydrodynamique des solutions de HPAM qui sera effectuée au chapitre suivant pourra se limiter au paragraphe 6.3.2.

6.1 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide viscoélastique

6.1.1 Equation de l'élasto-hydrodynamique généralisée

Intéressons-nous dans un premier temps à l'effet de la viscoélasticité du fluide sur l'impédance hydrodynamique théorique du système représenté sur la figure 6.1, constitué d'une sphère indéformable et d'un plan complaisant, éventuellement recouvert d'une couche mince déformable. Nous rappelons que la déformabilité de la sphère pourra être prise en compte *a posteriori* en remplaçant, dans les expressions finales obtenues, le module d'Young réduit du plan par le module d'Young réduit équivalent $E^*_{\text{eq}} = E^*_{\text{plan}}/2$ – dans le cas où la sphère et le plan sont constitués du même matériau. Supposons par ailleurs que le fluide confiné vérifie la condition limite de non-glissement sur les parois solides. Considérons enfin que les autres hypothèses de base de la théorie de l'élasto-hydrodynamique décrites au paragraphe 2.2.1 sont vérifiées : nous nous plaçons en particulier dans le cadre de l'approximation de lubrification pour l'écoulement de drainage, et nous limitons à l'étude de la réponse mécanique linéaire du système {surfaces + liquide}, telle que $h_0 \ll D$.

Le raisonnement employé au paragraphe 2.2 pour établir l'équation intégrale 2.34 vérifiée par la surpression adimensionnée $\tilde{p}(\zeta)$ n'est pas affecté par la viscoélasticité du fluide. Cette dernière est alors simplement prise en compte en remplaçant, dans les différents calculs, la viscosité newtonienne η par la viscosité complexe $\widetilde{\eta}$ du fluide viscoélastique. Nous verrons cependant que cette modification triviale entraîne des modifications remarquables du comportement de l'impédance élasto-hydrodynamique.

La viscosité complexe du fluide est définie à partir de la relation contrainte-déformation : $\widetilde{\sigma} = \widetilde{\eta} j\omega \widetilde{\gamma}$ qui s'écrit également $\widetilde{\sigma} = \widetilde{G}\widetilde{\gamma}$ en faisant intervenir le module de cisaillement complexe du fluide. On déduit donc de ces relations la définition de la viscosité complexe du fluide viscoélastique considéré :

$$\widetilde{\eta} = \frac{\widetilde{G}}{j\omega} = \frac{G''}{\omega} - j\frac{G'}{\omega} = \eta_R - j\eta_I \tag{6.1}$$

avec $\eta_R = G''/\omega$ la viscosité newtonienne du fluide, et $\eta_I = G'/\omega$ la "viscosité" liée à son module de cisaillement élastique. Dans le cadre d'une théorie de type "milieu continu", nous considérons dans la suite de ce chapitre que ces deux viscosités sont indépendantes de la distance sphère-plan D.

Sachant que la viscosité du fluide n'intervient pas dans la réponse $X(y)$ de l'empilement élastique, qui reste donc un nombre réel, l'effet de la viscoélasticité du liquide intervient donc uniquement dans le préfacteur α de l'intégrale de l'équation 2.34 qui devient donc un nombre complexe :

$$\widetilde{\alpha} = \left(\frac{8R}{D}\right)^{3/2} \frac{\widetilde{\eta}\omega}{E_1^*} \quad \in \mathbb{C} \tag{6.2}$$

L'équation de l'élasto-hydrodynamique généralisée au cas d'un fluide viscoélastique se réécrit donc :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\widetilde{\alpha}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}d\zeta' \int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^3}dx} \tag{6.3}$$

Le caractère complexe du préfacteur $\widetilde{\alpha}$ devra donc être pris en compte lors de la résolution numérique de cette équation pour laquelle les parties réelle et imaginaire de $\tilde{p}(\zeta)$ sont traitées séparément. La méthode utilisée pour aboutir à l'algorithme de résolution numérique, quel que soit l'empilement élastique considéré, est présentée en Annexe A.1.2. Elle a été développée durant ces travaux de thèse.

La viscosité du fluide intervenant également dans le changement de variable ayant permis d'adimensionner le champ de surpression – qui s'écrit désormais $\delta\tilde{P}'(\xi) = (2\widetilde{\eta}\omega R^2/D)\,\tilde{p}(\zeta)$ – il est également nécessaire de revoir la relation permettant de déduire l'impédance hydrodynamique à partir de la fonction $\tilde{p}(\zeta)$ trouvée numériquement. On montre facilement, à partir de l'intégration du champ de surpression, que cette relation s'écrit désormais :

$$\boxed{Z = -\frac{4\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{D}\,\tilde{p}(0)} \tag{6.4}$$

Notons d'ores et déjà que, quelle que soit la nature de l'empilement élastique présent du côté du plan, pour D suffisamment grand [1], le second terme de l'équation 6.3 tend à s'annuler. Sachant qu'alors $\tilde{p}(\zeta = 0, D \to \infty) \approx -3j/2$ (cf. paragraphe 2.2.1), on trouve que l'impédance hydrodynamique aux grands D d'un fluide viscoélastique est donnée par :

$$Z(\omega, D \to \infty) \approx j\frac{6\pi\widetilde{\eta}R^2\omega}{D} = \frac{6\pi R^2\widetilde{G}}{D} \tag{6.5}$$

On retrouve donc bien la loi de Pelletier prévoyant un comportement en D^{-1} aux grands D des parties réelle et imaginaire de Z obtenues avec un fluide viscoélastique lorsque la déformation des surfaces confinantes peut être négligée.

Dans la suite de cette section, nous détaillons le comportement complet, en fonction de la distance sphère-plan, de l'impédance hydrodynamique trouvée à partir de la résolution numérique de l'équation 6.3 dans certains cas limites.

6.1.2 Cas d'un plan homogène semi-infini (massif)

Intéressons-nous dans un premier temps au cas d'un plan complaisant semi-infini qui correspond aussi en première approximation au cas d'une couche élastique supportée, de module d'Young réduit E_1^* [2], d'épaisseur grande devant le rayon de la sonde fluide. Ce cas sera particulièrement intéressant

1. Devant les distances caractéristiques du système que nous définirons dans la suite de cette section.
2. On rappelle que ce module réduit est défini par $E_1^* = E_1/(1-\nu_1^2)$.

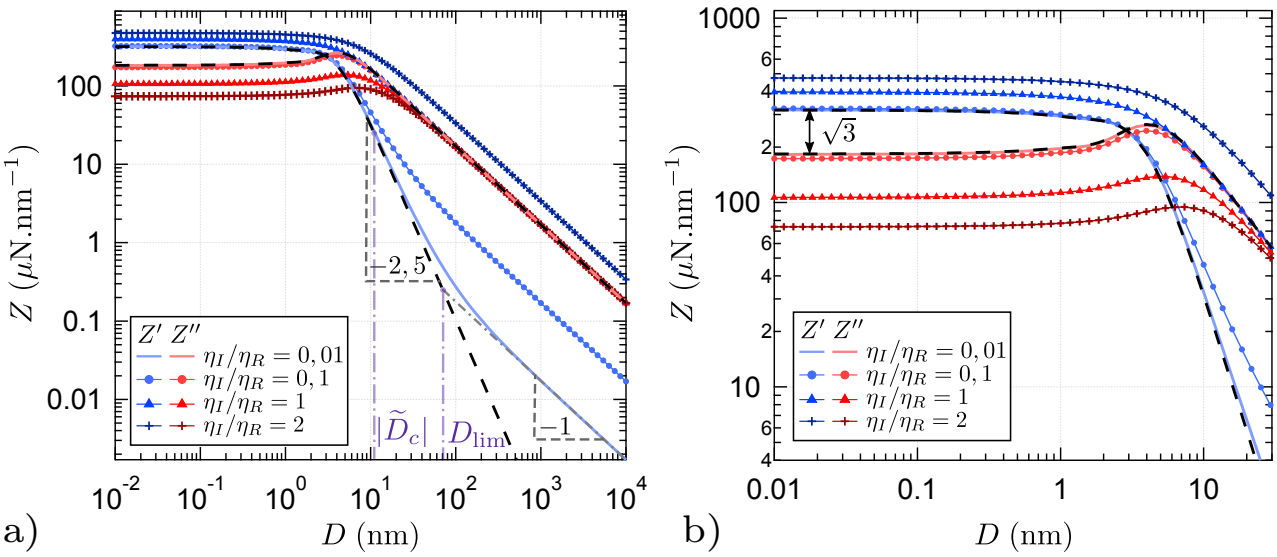


FIGURE 6.2 – Simulations de la réponse mécanique d'un système constitué d'un fluide viscoélastique confiné entre une sphère et un plan homogènes de Pyrex ($E_1 = 64$ GPa, $\nu_1 = 0,2$, $R = 3$ mm), sollicité à 220 Hz. La viscosité newtonienne du liquide est prise égale à $\eta_R \approx 7$ mPa.s et les courbes Z' et Z'' sont calculées pour différents rapports η_I/η_R. Les courbes pointillées noires représentent pour référence les impédances obtenues dans le cas d'un fluide newtonien ($\eta_I = 0$). La partie réelle Z' présente dans ce cas une décroissance en $D^{-2,5}$ aux faibles confinements. Sont reportées les distances caractéristiques $D_{\text{lim}} \approx 70$ nm et $|\widetilde{D}_c| \approx 11$ nm relatives au cas $\eta_I/\eta_R = 0,01$. Le graphe **b)** représente un agrandissement aux grands confinements des courbes représentées sur le graphe **a)**. Le rapport $\sqrt{3}$ correspond à l'écart entre les valeurs de saturation de Z' et Z'' dans le cas d'un fluide newtonien.

pour **décrire le comportement des solutions de HPAM viscoélastiques étudiées en SFA** durant cette thèse. Dans ce cas, nous savons que la réponse élastique du plan s'écrit simplement $X(y) = 1$. On peut alors montrer que l'impédance hydrodynamique du système est entièrement décrite par une loi d'échelle faisant intervenir la distance de coupure complexe :

$$\widetilde{D}_c = 8R\left(\frac{\widetilde{\eta}\omega}{E_1^*}\right)^{2/3} \tag{6.6}$$

construite sur le modèle de la distance de coupure D_c caractérisant un système constitué d'un fluide newtonien (cf. Eq. 2.44).

La loi d'échelle vérifiée par l'impédance s'écrit alors :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\widetilde{\eta}R^2\omega}{\widetilde{D}_c} g_c\left(\frac{D}{\widetilde{D}_c}\right) \tag{6.7}$$

où $g_c(D/\widetilde{D}_c) = -(2\widetilde{D}_c/3D)\tilde{p}(0)$ correspond à la **même fonction maîtresse, complexe et adimensionnée, que celle décrivant le comportement de Z dans le cas d'un fluide newtonien confiné entre des surfaces homogènes**. En particulier, les comportements limites de $g_c(x)$ sont les mêmes que ceux donnés dans l'équation 2.46 du chapitre 1. Cependant, la distance caractéristique du système étant désormais complexe, il convient de raisonner sur le rapport $D/|\widetilde{D}_c|$ – tendant vers 0 ou $+\infty$ – pour écrire ces comportements limites.

Ainsi, pour $D \gg |\widetilde{D}_c|$, on montre facilement que les parties réelle et imaginaire de Z tendent vers

les expressions :

$$Z'(\omega, D \gg |\widetilde{D}_c|) \approx 6\pi R^2 \omega \left(\frac{\eta_I}{D} + \beta \frac{(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega}{E_1^* D^{5/2}} \right)$$
$$Z''(\omega, D \gg |\widetilde{D}_c|) \approx \frac{6\pi \eta_R \omega R^2}{D} \tag{6.8}$$

avec $\beta = 9\pi^2 R^{3/2}/8^{3/2}$.

Ainsi, comme le montre la figure 6.2, pour $D \gg |\widetilde{D}_c|$, la partie imaginaire Z'' de l'impédance évolue suivant la loi de Reynolds en D^{-1} caractéristique d'un écoulement de drainage entre des parois indéformables. La partie réelle Z' évolue également en D^{-1}, conformément à la loi de Pelletier, dans le domaine des faibles confinements, et ce lorsque le fluide considéré est fortement élastique – c'est-à-dire tel que $\eta_I \geq \eta_R$. La réponse du système {surfaces + liquide} pour $D \gg |\widetilde{D}_c|$ est alors dominée par la viscoélasticité du fluide confiné et la **déformation des surfaces confinantes n'est pas décelable**. Les parties réelle et imaginaire de l'impédance sont par ailleurs dans un rapport η_I/η_R à ces faibles confinements, d'où le fait que l'amplitude de Z' soit plus importante que celle de Z'', toujours dans le cas d'un liquide fortement élastique.

Pour $\eta_I < \eta_R$, c'est-à-dire si l'on considère un liquide principalement visqueux, le tracé de $Z'(D)$ fait apparaître une seconde distance caractéristique marquant la limite entre le comportement en D^{-1} évoqué ci-dessus, toujours tel que $Z'/Z'' \propto \eta_I/\eta_R$, et un comportement en $D^{-2,5}$. Ce dernier correspond au comportement usuel de la partie élastique de l'impédance obtenu dans le cas d'un fluide newtonien confiné entre des surfaces homogènes déformables. La déformation des surfaces commence alors, à ces confinements, à influer sur la réponse mécanique du système, la dissipation visqueuse restant cependant prédominante. Une expression de cette distance limite, marquant la transition entre ces deux lois de puissance, peut être déduite de l'expression de Z' donnée en Eq. 6.8 :

$$\beta \frac{(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega}{E_1^* D^{5/2}} > \frac{\eta_I}{D} \quad \Leftrightarrow \quad D < D_{\text{lim}} = \left(\frac{\beta(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega}{\eta_I E_1^*} \right)^{2/3} \quad (\text{pour } \eta_I < \eta_R) \tag{6.9}$$

Remarquons que D_{lim} est d'autant plus petite que η_I/η_R est grand. Cette distance limite peut donc devenir très proche voire inférieure à $|\widetilde{D}_c|$, si bien que **l'effet de la déformation des surfaces tend à ne plus être perceptible sur le comportement de Z' aux faibles confinements**. C'est le cas par exemple de la situation $\eta_I/\eta_R = 0,1$ présentée sur la figure 6.2.

Pour $D < |\widetilde{D}_c|$, comme dans le cas d'un fluide newtonien, on constate sur la figure 6.2 que les parties réelle et imaginaire de Z saturent à des valeurs du même ordre de grandeur. Ce comportement, similaire à celui observé dans le cas d'un fluide visqueux, est correctement décrit par l'expression asymptotique de Z aux grands confinements déduite de la limite de $g_c(x)$ pour $x \to 0$:

$$Z(\omega, D \to 0) \approx \frac{6\pi \widetilde{\eta} \omega R^2}{\widetilde{D}_c} \times 1,163(\sqrt{3} + j) \tag{6.10}$$

Notons que, comme le montre la figure 6.2, les valeurs de saturation atteintes par ces composantes de l'impédance diffèrent d'un facteur supérieur à $\sqrt{3}$ – qui est la valeur usuelle dans le cas d'un fluide simple –, d'autant plus grand que le rapport η_I/η_R est élevé.

Ces comportements de l'impédance hydrodynamique restent donc très semblables à ceux observés pour un fluide newtonien confiné entre des surfaces homogènes déformables. En particulier, la quantité $|\widetilde{D}_c|$ joue ici le rôle de distance de coupure [1]. Cette distance marque la limite entre un régime "viscoélastique" pour lequel le champ de pression est trop faible pour déformer significativement les

1. Nous avons en effet vu que D_{lim} devient vite de l'ordre de $|\widetilde{D}_c|$ ou plus petite dès que η_I n'est plus négligeable devant η_R.

parois confinantes ; et un régime "élastique" pour lequel cette déformation domine la réponse mécanique du système, entraînant la saturation de l'impédance hydrodynamique. Une autre distance limite apparaît également, au-delà de laquelle l'impédance hydrodynamique est identique à celle obtenue avec des surfaces indéformables, mais cette distance limite tend rapidement vers $|\widetilde{D}_c|$ lorsque le module de cisaillement élastique du fluide devient non-négligeable devant le module visqueux. **Contrairement au cas d'un fluide newtonien, pour lequel l'effet de la déformation des surfaces est toujours repérable sur Z' au-delà de la distance de coupure du système, sa signature tend au contraire à être masquée par l'effet de la viscoélasticité du fluide.**

Etant donnés l'ensemble de ces résultats, nous pouvons considérer, comme dans le cas d'un fluide newtonien, que la déformation des surfaces sera négligeable dès $D > 8\,|\widetilde{D}_c|$. Au-delà de cette distance, sa contribution à la réponse mécanique du système pourra en effet être masquée par la viscoélasticité du fluide.

6.1.3 Cas d'une couche élastique incompressible supportée par un substrat indéformable

Considérons à présent le cas limite d'une couche mince incompressible ($\nu_1 = 0,5$) supportée par un plan homogène. Nous négligeons dans un premier temps la déformation de ce substrat – qui est donc supposé de module d'Young réduit E_2^* infini – afin de nous concentrer sur le comportement et la contribution à l'impédance hydrodynamique de la couche mince élastique. La réponse mécanique de l'empilement élastique s'écrit alors $X(y) \approx 2y^3/3$.

De manière très similaire à ce qui a été constaté dans le cas du massif, l'impédance hydrodynamique du système est entièrement décrite par la loi d'échelle :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{\widetilde{D}_{1/2}} g_{1/2}\left(\frac{D}{\widetilde{D}_{1/2}}\right) \quad \text{avec} \quad \widetilde{D}_{1/2} = \tau\left(\frac{16\widetilde{\eta}\omega}{3E_1^*}\right)^{1/3} \tag{6.11}$$

où $g_{1/2}(D/\widetilde{D}_{1/2}) = -(2\widetilde{D}_{1/2}/3D)\tilde{p}(0)$ correspond à la même fonction maîtresse que celle décrivant le comportement de Z dans le cas d'un fluide newtonien confiné entre une sphère homogène et une couche mince élastique incompressible supportée par un plan indéformable (cf. Annexe A.2 et [53]). Les comportements limites de $g_{1/2}(x)$ sont notamment les mêmes que ceux donnés à l'équation A.29. Il est alors naturel de considérer que la distance de coupure caractéristique du système, en-deçà de laquelle la déformation de la couche mince domine la réponse mécanique du système, est donnée par le module de la distance complexe $\widetilde{D}_{1/2}$.

Ainsi, pour $D \gg |\widetilde{D}_{1/2}|$, on montre facilement que les parties réelle et imaginaire de Z se comportent comme :

$$\begin{aligned} Z'(\omega, D \gg |\widetilde{D}_{1/2}|) &\approx 6\pi R^2\omega\left(\frac{\eta_I}{D} + \frac{8(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega\tau^3}{5\,E_1^*\,D^4}\right) \\ Z''(\omega, D \gg |\widetilde{D}_{1/2}|) &\approx \frac{6\pi\eta_R\omega R^2}{D} \end{aligned} \tag{6.12}$$

Comme dans le cas du massif, la loi de Pelletier, caractérisée par un comportement en D^{-1} de Z' et Z'' aux faibles confinements, est retrouvée à ces grands confinements. La viscoélasticité n'affecte donc pas le comportement de Z'' à ces distances. Comme précédemment, pour $\eta_I < \eta_R$, la partie réelle de l'impédance présente également un comportement en D^{-4}, caractéristique de la déformation de la couche mince incompressible, aux distances intermédiaires $|\widetilde{D}_{1/2}| < D < D_{\text{lim}}$, cette distance limite étant définie à partir de la comparaison des deux termes de l'équation 6.12 :

$$\frac{8(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega\tau^3}{5\,E_1^*\,D^4} > \frac{\eta_I}{D} \quad \Leftrightarrow \quad D < D_{\text{lim}} = \left(\frac{8(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega\tau^3}{5\,\eta_I\,E_1^*}\right)^{1/3} \quad \text{(pour } \eta_I < \eta_R\text{)} \tag{6.13}$$

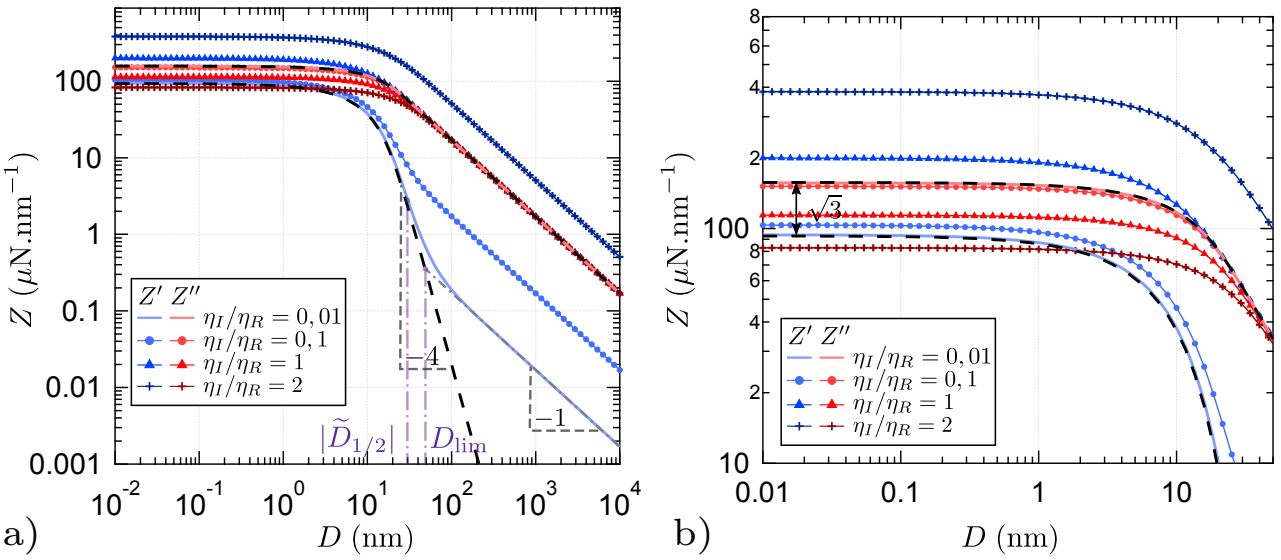


FIGURE 6.3 – Tracé de la réponse mécanique (trouvée numériquement) d'un système constitué d'un fluide viscoélastique confiné entre une sphère indéformable ($R = 3$ mm) et une couche mince élastique incompressible ($E_1 = 10$ MPa, $\nu_1 = 0,5$) d'épaisseur $\tau = 1$ μm supportée par un plan infiniment rigide. Le système est sollicité à 220 Hz. La viscosité newtonienne du liquide est prise égale à $\eta_R \approx 7$ mPa.s et les courbes Z' et Z'' sont calculées pour différents rapports η_I/η_R. Les courbes pointillées noires représentent pour référence les impédances obtenues dans le cas d'un fluide newtonien ($\eta_I = 0$). La partie réelle Z' présente dans ce cas une décroissance en D^{-4} aux faibles confinements. Les distances caractéristiques $D_{\text{lim}} \approx 50$ nm et $|\widetilde{D}_{1/2}| \approx 31$ nm relatives au cas $\eta_I/\eta_R = 0,01$ sont reportées sur l'axe des abscisses. Le graphe **b)** représente un agrandissement aux grands confinements des courbes représentées sur le graphe **a)**. Le rapport $\sqrt{3}$ correspond à l'écart entre les valeurs de saturation de Z' et Z'' dans le cas d'un fluide newtonien.

Cette distance limite diminue également lorsque le rapport η_I/η_R augmente.

Comme le montre la figure 6.3, les deux composantes de l'impédance saturent également, pour $D < |\widetilde{D}_{1/2}|$, à des valeurs constantes données par la relation :

$$Z(\omega, D \to 0) \approx \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{\widetilde{D}_{1/2}} \times 0,838(1 + j\sqrt{3}) \tag{6.14}$$

déduite du comportement limite de $g_{1/2}(x)$ pour $x \to 0$ (cf. Eq. A.29). Une fois de plus, la viscoélasticité entraîne une augmentation de la valeur de saturation de Z' aux grands confinements et une diminution de celle de Z''. Ces valeurs diffèrent d'un facteur supérieur à $\sqrt{3}$ – qui correspond au rapport atteint dans le cas d'un fluide newtonien – et qui est d'autant plus grand que le rapport η_I/η_R est élevé. Notons que, contrairement au cas d'un fluide simple, la partie réelle de l'impédance se met à dominer la partie imaginaire, à ces distances, dès $\eta_I > 0,4\ \eta_R$ environ.

6.1.4 Cas d'une couche élastique compressible supportée par un substrat indéformable

Traitons enfin le cas d'une couche élastique compressible supportée par un substrat infiniment rigide, pour compléter l'extension des résultats présentés au paragraphe 2.2. Rappelons que dans ce cas la réponse mécanique de l'empilement élastique s'écrit $X(y) \approx y(1 - 2\nu_1)/(2(1 - \nu_1)^2)$.

Une fois de plus, l'impédance hydrodynamique du système est entièrement décrite par une loi

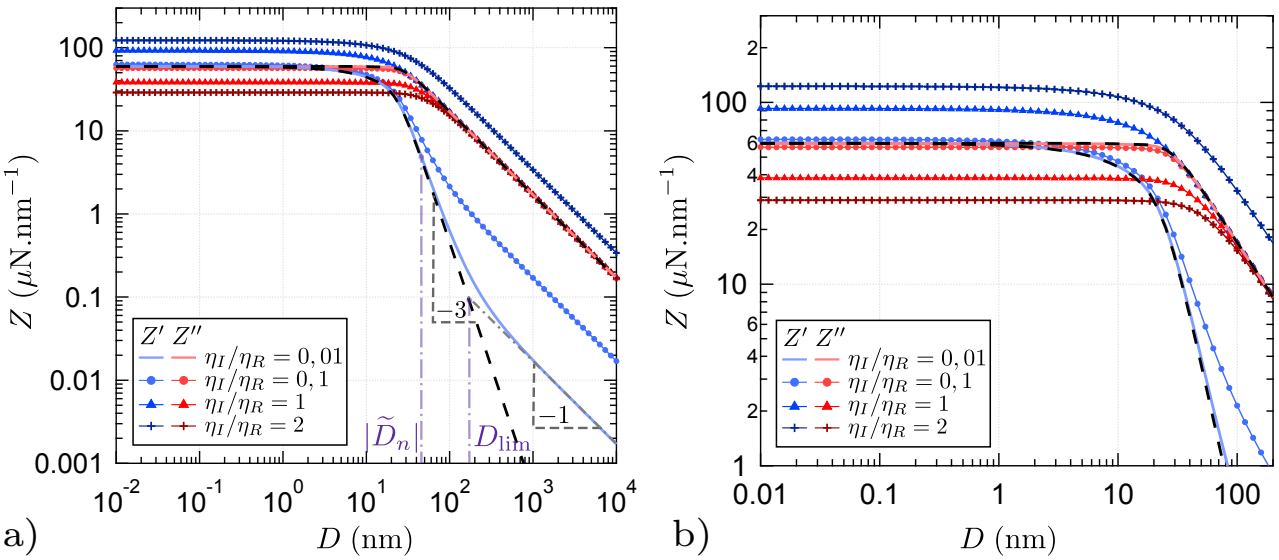


FIGURE 6.4 – Simulations de la réponse mécanique d'un système constitué d'un fluide viscoélastique confiné entre une sphère indéformable ($R = 3$ mm) et une couche mince élastique compressible ($E_1 = 100$ MPa, $\nu_1 = 0,2$) d'épaisseur $\tau = 1$ μm supportée par un plan infiniment rigide. Le système est sollicité à 220 Hz. La viscosité newtonienne du liquide est prise égale à $\eta_R \approx 7$ mPa.s et les courbes Z' et Z'' sont calculées pour différents rapports η_I/η_R. Les courbes en pointillés noirs représentent pour référence les impédances obtenues dans le cas d'un fluide newtonien ($\eta_I = 0$). La partie réelle Z' présente dans ce cas une décroissance en D^{-3} aux faibles confinements. Sont reportées les distances caractéristiques $D_{\text{lim}} \approx 180$ nm et $|\widetilde{D}_n| \approx 47$ nm relatives au cas $\eta_I/\eta_R = 0,01$. Le graphe **b)** représente un agrandissement aux grands confinements des courbes représentées sur le graphe **a)**.

d'échelle semblable à celle obtenue dans le cas d'un fluide newtonien :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{\widetilde{D}_n} g_n\left(\frac{D}{\widetilde{D}_n}\right) \quad \text{avec} \quad \widetilde{D}_n = \left(\frac{8\widetilde{\eta}\omega R\tau}{E_1'}\right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad E_1' = \frac{E_1(1-\nu_1)}{(1-2\nu_1)(1+\nu_1)} \tag{6.15}$$

où $E_1' = E_1(1-\nu_1)/((1-2\nu_1)(1+\nu_1))$ désigne le module de compression uniaxiale de la couche. $g_n(D/\widetilde{D}_n) = -(2\widetilde{D}_n/3D)\tilde{p}(0)$ correspond alors à la même fonction maîtresse que celle décrivant le comportement de Z dans le cas d'un fluide newtonien confiné entre une sphère homogène et une couche mince élastique compressible supportée par un plan indéformable. Les comportements limites de $g_n(x)$ aux forts et faibles confinements sont les mêmes que ceux donnés à l'équation A.32. La distance de coupure caractéristique du système est cette fois-ci donnée par le module de la distance complexe $\widetilde{D}_n$ définie ci-dessus.

En utilisant le comportement limite de $g_n(x)$ aux faibles confinements, on montre ainsi que pour $D \gg |\widetilde{D}_n|$, les parties réelle et imaginaire de Z peuvent se réécrire :

$$\begin{aligned} Z'(\omega, D \gg |\widetilde{D}_n|) &\approx 6\pi R^2\omega\left(\frac{\eta_I}{D} + \frac{\pi(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega R\tau}{E_1' D^3}\right) \\ Z''(\omega, D \gg |\widetilde{D}_n|) &\approx \frac{6\pi\eta_R\omega R^2}{D} \end{aligned} \tag{6.16}$$

On retrouve à nouveau la loi de Pelletier, caractérisée par un comportement en D^{-1} de Z' et Z'' aux faibles confinements. La viscoélasticité n'affecte donc pas le comportement de Z'' aux grands D. Dans le cas d'un fluide tel que $\eta_I < \eta_R$, la partie réelle de l'impédance présente également un comportement en D^{-3}, caractéristique de la déformation de la couche mince compressible, aux

distances intermédiaires $|\widetilde{D}_n| < D < D_{\text{lim}}$ avec D_{lim} la distance limite définie par :

$$\frac{\pi(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega R\tau}{E_1' D^3} > \frac{\eta_I}{D} \quad \Leftrightarrow \quad D < D_{\text{lim}} = \left(\frac{\pi(\eta_R^2 - \eta_I^2)\omega R\tau}{\eta_I E_1'}\right)^{1/2} \quad (\text{pour } \eta_I < \eta_R) \tag{6.17}$$

Comme le montre la figure 6.4, les deux composantes de l'impédance saturent également pour $D < |\widetilde{D}_n|$ à des valeurs constantes données par la relation :

$$Z(\omega, D \to 0) \approx \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{\widetilde{D}_n} \times \sqrt{\frac{8}{2}}(1+j) \tag{6.18}$$

déduite du comportement limite de $g_n(x)$ pour $x \to 0$. La viscoélasticité entraîne à nouveau une augmentation de la valeur de saturation de Z' aux grands confinements et une diminution de celle de Z'', si bien que ces valeurs de saturation ne sont plus égales, comme c'était le cas avec un fluide newtonien. L'écart entre ces valeurs est d'autant plus grand que le rapport η_I/η_R est élevé.

6.1.5 Conclusion

L'extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique au cas d'un fluide viscoélastique se fait de manière triviale en remplaçant, dans les équations de la théorie classique, la viscosité newtonienne du fluide par sa viscosité complexe.

Pour les situations limites traitées au chapitre 2 et en Annexe A.2 – cas d'un plan homogène ou supportant une couche mince élastique – cette extension a permis de montrer l'effet de la viscoélasticité sur les parties réelle et imaginaire de l'impédance hydrodynamique. Dans tous les cas, l'existence d'une réponse élastique du fluide entraîne :

- Une augmentation de la valeur de saturation de Z' aux grands confinements et une diminution de celle de Z''.
- Une modification du comportement de Z' aux faibles confinements, qui évolue désormais en D^{-1} aux plus grands D de la plage étudiée. Le comportement de Z'' aux grandes distances sphère-plan n'est quant à lui pas affecté par l'élasticité du fluide. Les deux courbes sont par ailleurs dans un rapport η_I/η_R à ces distances.

De plus, par rapport au cas d'un fluide newtonien, la signature de la déformation des surfaces confinantes, qui était visible sur Z' aux séparations plus grandes que la distance de coupure du système, tend à disparaître lorsque le rapport η_I/η_R augmente.

Les impédances hydrodynamiques restent cependant, dans chaque cas, parfaitement décrites par les mêmes fonctions maîtresses que celles introduites par Leroy *et al.* [53] et données au chapitre 1. La seule modification apportée, responsable des comportements observés, est que la distance de coupure caractéristique du système est désormais complexe. Il reste cependant tout à fait pertinent de raisonner sur le module de cette distance caractéristique pour estimer l'état de déformation des surfaces confinantes et savoir si cette dernière peut être négligée dans la réponse du système devant l'effet de la viscoélasticité. Ainsi, même pour des fluides faiblement élastiques, la loi de puissance caractéristique de l'indentation des parois par la sonde fluide, aux faibles confinements, se trouve généralement masquée par la tendance en D^{-1} liée à cette viscoélasticité.

Les deux derniers cas abordés ici supposaient le substrat infiniment rigide. Dans le cas de systèmes réels, sa déformation pourra être prise en compte de manière analogue à celle décrite au paragraphe 2.2.5 : il s'agira alors de comparer le module des distances caractéristiques de chaque élément de l'empilement élastique pour déterminer lequel d'entre eux domine la réponse du système pour une distance sphère-plan donnée.

Le cas des solutions de HPAM étudiées durant cette thèse s'inscrit *a priori* – tant que la présence d'une couche adsorbée d'épaisseur non-négligeable n'est pas avérée – dans le cadre développé au

paragraphe 6.1.2 d'un fluide viscoélastique confiné entre des parois homogènes. Etant données les caractéristiques types des solutions utilisées – $\eta_R \approx \eta_I \approx 6$ mPa.s – et sachant que les surfaces de Pyrex ont pour modules $E_1 = 64$ GPa et $\nu_1 = 0,2$, on estime la distance de coupure du système $|\widetilde{D}_c| \approx 10$ nm à 220 Hz. L'effet de la déformation des surfaces deviendra donc négligeable devant celui de la viscoélasticité du fluide pour $D > 80$ nm environ. Cette estimation ne tient évidemment pas compte de la présence de glissement interfacial au sein de ces systèmes mais permet de donner une première indication sur l'importance de cette déformation.

Rappelons également que la réponse de la couche de platine de 30 nm déposée sur les surfaces de verre de notre machine à force est également complètement négligeable, la distance de coupure caractérisant sa déformation à 220 Hz dans les solutions de HPAM étant donnée par $|\widetilde{D}_n| \approx 0,3$ nm.

6.2 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide newtonien glissant aux parois

Considérons à présent la situation schématisée sur la figure 6.5 d'un système constitué d'une sphère infiniment rigide et d'un plan complaisant – éventuellement composé de l'empilement élastique d'une couche mince d'épaisseur τ (modules E_1 et ν_1) supportée par un substrat semi-infini (modules E_2 et ν_2) – séparés par un fluide newtonien de viscosité η glissant sur les parois. Comme précédemment, la déformabilité de la sphère pourra être prise en compte *a posteriori* en remplaçant E_1^* par $E_{\text{eq}}^* = E_1^*/2$ dans les expressions finales trouvées.

Nous supposerons, pour simplifier les différents calculs, que le liquide confiné glisse sur les deux surfaces confinantes avec une même longueur caractéristique b, ce qui correspond en première approximation à la situation rencontrée lors de nos expériences avec les solutions de HPAM [1]. Cette hypothèse est cependant assez réductrice, et nous donnons au paragraphe 6.2.2 une indication pour étendre les résultats obtenus au cas d'un fluide glissant sur la sphère et sur le plan avec deux longueurs de glissement différentes.

Le développement théorique présenté dans ce paragraphe suit un raisonnement de type "milieu continu". Aucune hypothèse supplémentaire ne sera faite concernant l'origine microscopique de ce glissement ni sur la structure du fluide au voisinage des parois solides. En particulier, sa viscosité η sera supposée indépendante de la distance sphère-plan. La position $D = 0$, correspondant au point de contact entre les surfaces confinantes, représentera par ailleurs le "zéro de référence" (cf. paragraphe 2.1.3), c'est-à-dire la position à laquelle s'applique la condition limite de non-glissement dans l'hydrodynamique macroscopique – la déformation des surfaces étant alors négligeable.

6.2.1 Etablissement de l'équation intégrale pour la surpression

Pour prendre en compte l'effet du glissement interfacial dans les calculs élasto-hydrodynamiques, il est nécessaire, contrairement à la prise en compte de la viscoélasticité, de revenir sur les premières étapes ayant permis d'établir l'équation 2.34 pour la surpression. En effet, la forme du champ de vitesse dans le fluide se trouve alors considérablement modifiée par l'existence d'une condition limite de glissement partiel.

Commençons donc par réécrire la relation liant la surpression $P(r,t)$ dans le fluide drainé à sa vitesse moyenne définie par $v(r,t) = \frac{1}{e(r,t)} \int_0^{e(r,t)} v_r(r,z,t)dz$, où $v_r(r,z,t)$ désigne le champ de vitesse radiale de l'écoulement. Dans le cas d'un fluide newtonien glissant sur les deux surfaces confinantes, on montre facilement, à partir de la résolution de l'équation de Stokes, que l'équation de Poiseuille

1. La sphère et le plan utilisés lors de ces expériences ont été métallisées conjointement, positionnés l'un à côté de l'autre dans la machine à dépôts métalliques présentée dans le chapitre 4. L'épaisseur de platine déposée, ainsi que l'état de surface des dépôts, sont donc raisonnablement très similaires.

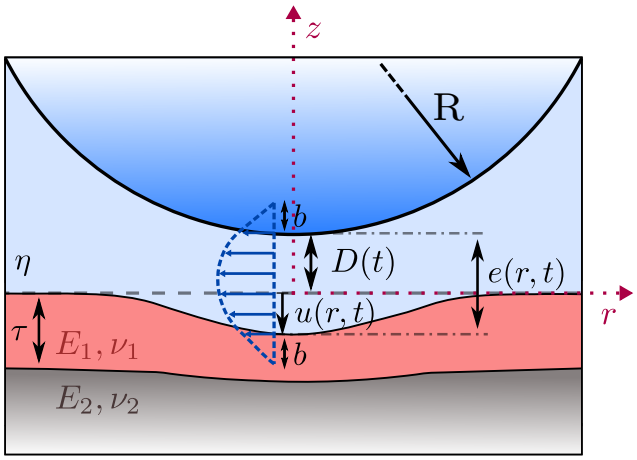


FIGURE 6.5 – Ecoulement de drainage d'un fluide newtonien (viscosité η) confiné entre une sphère supposée infiniment rigide et un plan complaisant. $u(r,t)$ désigne le champ d'indentation du plan provoqué par le champ de surpression imposé par l'écoulement oscillant. Le liquide est supposé glisser sur les deux surfaces confinantes avec la même longueur caractéristique b. $e(r,t)$ désigne quant à elle l'épaisseur du film liquide à une distance r de l'axe de symétrie sphère-plan.

2.20 se réécrit :

$$v(r,t) = -\frac{1}{12\eta}\frac{\partial P(r,t)}{\partial r}\left(e^2 + 6be\right) \quad \text{avec} \quad e(r,t) = D(t) + \frac{r^2}{2R} + u(r,t) \tag{6.19}$$

En utilisant la loi de conservation du volume (cf. Eq. 2.21), et en définissant les amplitudes complexes $\delta\tilde{P}(r)$ et $\tilde{u}(r)$ pour les champs de pression et d'indentation (cf. Eq. 2.22), on déduit de cette équation de Poiseuille généralisée l'équation dans l'espace réel :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r}{12\eta}\left(e^3 + 6be^2\right)\frac{\partial \delta\tilde{P}(r)}{\partial r}\right) = j\omega r\left(h_0 + \tilde{u}(r)\right) \tag{6.20}$$

Afin d'alléger la présentation des calculs suivants, cette équation peut d'ores et déjà être intégrée entre 0 et r [1] On trouve alors :

$$\frac{r}{12\eta}\left(e^3 + 6be^2\right)\frac{\partial \delta\tilde{P}(r)}{\partial r} = j\omega h_0\frac{r^2}{2} + j\omega\int_0^r r'\tilde{u}(r')dr' \tag{6.21}$$

En utilisant la définition de la transformée de Hankel d'ordre 0 de l'amplitude $\tilde{u}(r)$ du champ d'indentation (cf. Eq. 2.25), l'intégrale présente dans l'équation précédente peut se réécrire :

$$\int_0^r r'\tilde{u}(r')dr' = \int_0^r r'dr'\int_0^\infty \tilde{u}(\xi)J_0(\xi r')\xi d\xi = \int_0^\infty \tilde{u}(\xi)J_1(\xi r)rd\xi \tag{6.22}$$

On utilise ici la propriété selon laquelle $\int_0^r J_0(\xi r')r'dr' = J_1(\xi r)r/\xi$, rencontrée au paragraphe 2.2.1.

La réponse du système en terme de surpression étant proportionnelle à sa sollicitation en déplacement h_0, on peut opérer le changement de variable $\delta\tilde{P}(r) = h_0\,\delta\tilde{P}'(r)$. En utilisant par ailleurs l'équation structurale de J. Li et T.-W. Chou (cf. Eq. 2.24) liant, dans l'espace de Hankel, le champ

1. La démarche suivie pour le calcul est légèrement différente de celle suivie au paragraphe 2.2.1. Les étapes de calcul – intégrations, transformations de Hankel – ne sont pas nécessairement réalisées dans le même ordre, et ce afin d'alléger au maximum les équations présentées, sans changer, évidemment, le résultat final.

d'indentation $\tilde{u}(\xi)$ au champ de surpression $\delta\tilde{P}(\xi)$, l'équation 6.21 devient alors :

$$\frac{\partial\delta\tilde{P}'(r)}{\partial r} = \frac{6\eta\omega r j}{e^3+6be^2} + \frac{24\eta\omega j}{E_1^*(e^3+6be^2)}\int_0^\infty \frac{X(\xi\tau)}{\xi}\delta\tilde{P}'(\xi)J_1(\xi r)d\xi \tag{6.23}$$

On applique ensuite une transformation de Hankel d'ordre 1, c'est-à-dire faisant intervenir la fonction J_1 de Bessel, aux deux membres de l'équation 6.23. On aboutit ainsi à l'équation intégrale donnant le champ $\delta\tilde{P}'$ dans l'espace de Hankel :

$$-\xi\delta\tilde{P}'(\xi) = 6j\eta\omega\int_0^\infty \frac{r^2J_1(\xi r)dr}{e^3+6be^2} + 24j\left(\frac{\eta\omega}{E_1^*}\right)\int_0^\infty \frac{X(\xi'\tau)\delta\tilde{P}'(\xi')d\xi'}{\xi'}\int_0^\infty \frac{rJ_1(\xi r)J_1(\xi' r)dr}{e^3+6be^2} \tag{6.24}$$

que nous noterons

$$-\xi\delta\tilde{P}'(\xi) = A + B$$

Remarquons dès à présent que la réponse mécanique du plan $X(y)$ n'intervient que dans le deuxième terme B du membre de droite de cette équation, qui est donc le seul terme traduisant la déformation des surfaces confinantes.

L'équation 6.24 fait intervenir la fonction de l'épaisseur du film $\left(e^3+6be^2\right)^{-1}$ que l'on peut décomposer en éléments simples comme suit :

$$\frac{1}{e^3+6be^2} = \frac{1}{36b^2}\left(\frac{6b}{e^2} - \frac{1}{e} + \frac{1}{e+6b}\right) \tag{6.25}$$

Nous réalisons par ailleurs l'adimensionnalisation de l'équation 6.24 en utilisant les mêmes changements de variable que lors de l'établissement de l'équation élasto-hydrodynamique classique :

$$\delta\tilde{P}'(r) = \frac{\eta\omega R}{D^2}\tilde{p}(r), \qquad x = \frac{r}{\sqrt{2RD}}, \qquad \zeta = \xi\sqrt{2RD}, \qquad \tau' = \frac{\tau}{\sqrt{2RD}} \tag{2.30}$$

Rappelons que ζ désigne la variable conjuguée de x dans l'espace de Hankel. On peut par ailleurs déduire de ces changements de variables la relation $\delta\tilde{P}'(\xi) = (2\eta\omega R^2/D)\,\tilde{p}(\zeta)$.

Ainsi, les transformations 6.25 et 2.30 appliquées à la première partie de l'équation 6.24, à savoir $-\xi\delta\tilde{P}'(\xi) = A$, conduisent à l'équation :

$$\begin{aligned}\tilde{p}_A(\zeta) &= -j\frac{D^2}{3b^2\zeta}\left[\frac{6b}{D}\int_0^\infty \frac{x^2J_1(\zeta x)}{(1+x^2)^2}dx - \int_0^\infty \frac{x^2J_1(\zeta x)}{1+x^2}dx + \int_0^\infty \frac{x^2J_1(\zeta x)}{1+(6b/D)+x^2}dx\right] \\ &= jg(\zeta)\end{aligned} \tag{6.26}$$

On peut alors simplifier cette écriture en introduisant les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce K_ν définies par les expressions intégrales [68] :

$$\int_0^\infty \frac{x^2J_1(\zeta x)}{(a^2+x^2)^{\mu+1}}dx = \frac{\zeta^\mu K_{1-\mu}(a\zeta)}{2^\mu\Gamma(\mu+1)a^{\mu-1}} \tag{6.27}$$

avec Γ la fonction gamma d'Euler, a une constante strictement positive et μ un entier positif ou nul.

La fonction $g(\zeta)$ introduite dans l'équation 6.26 peut donc se réécrire :

$$g(\zeta) = -\frac{D^2}{3b^2\zeta}\left(\frac{3b}{D}\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + cK_1(c\zeta)\right) \quad \text{avec} \quad c = \sqrt{1+\frac{6b}{D}} \tag{6.28}$$

K_0 et K_1 désignant les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce, respectivement d'ordre 0 et 1. Nous étudierons plus en détails le comportement de cette fonction dans le prochain paragraphe.

Appliquons à présent les transformations 6.25 et 2.30 à la seconde partie de l'équation 6.24, à savoir $-\xi\delta\tilde{P}'(\xi) = B$:

$$\tilde{p}_B(\zeta) = -j\frac{4\eta\omega R^{3/2}(2D)^{1/2}}{3E_1^* b^2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')}{\zeta\zeta'}\tilde{p}(\zeta')d\zeta' \int_0^\infty xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)F(x)dx \tag{6.29}$$

$$\text{avec} \quad F(x) = \frac{6b/D}{(1+x^2)^2} - \frac{1}{1+x^2} + \frac{1}{1+6b/D+x^2}$$

L'intégrande de cette équation peut être réécrit en faisant apparaître les fonctions $M_n^1(\zeta,\zeta')$ que nous nommons "noyaux d'intégration", définis par :

$$M_n^1(\zeta,\zeta') = \int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^n}dx \tag{6.30}$$

En posant enfin $\alpha = (D_c/D)^{3/2}$, avec D_c la distance de coupure définie 2.44, l'équation intégrale totale vérifiée par la surpression adimensionnée $\tilde{p}(\zeta) = \tilde{p}_A + \tilde{p}_B$ s'écrit alors :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = jg(\zeta) - j\alpha\frac{D^2}{12b^2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}\left(\frac{6b}{D}M_2^1(\zeta,\zeta') - M_1^1(\zeta,\zeta') + M_1^1(c\zeta,c\zeta')\right)d\zeta'} \tag{6.31}$$

$$g(\zeta) = -\frac{D^2}{3b^2\zeta}\left(\frac{3b}{D}\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + cK_1(c\zeta)\right) \qquad c = \sqrt{1+\frac{6b}{D}}$$

Nous avons ainsi établi **l'équation de l'élasto-hydrodynamique généralisée au cas d'un fluide newtonien glissant sur les parois confinantes** avec une même longueur de glissement b.

Notons que, comme pour le noyau M_3^1 rencontré au paragraphe 2.2 (cf. Eq. 2.35), il est possible de décomposer les noyaux d'intégration présent dans l'équation 6.31 en réalisant une intégration par parties. On trouve alors :

$$\begin{aligned} M_1^1(\zeta,\zeta') &= K_1(\zeta)I_1(\zeta') \quad \text{pour} \quad \zeta > \zeta' \\ &= K_1(\zeta')I_1(\zeta) \quad \text{pour} \quad \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{6.32}$$

$$\begin{aligned} M_2^1(\zeta,\zeta') &= K_1(\zeta)I_1(\zeta') + \frac{1}{2}\left(\zeta K_0(\zeta)I_1(\zeta') - \zeta' K_1(\zeta)I_0(\zeta')\right) \quad \text{pour} \quad \zeta > \zeta' \\ &= K_1(\zeta')I_1(\zeta) + \frac{1}{2}\left(\zeta' K_0(\zeta')I_1(\zeta) - \zeta K_1(\zeta')I_0(\zeta)\right) \quad \text{pour} \quad \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{6.33}$$

La résolution de l'équation 6.31 pour accéder à la surpression $\tilde{p}(\zeta)$ ne peut être réalisée que numériquement. Nous utilisons pour cela un algorithme semblable à celui employé pour la résolution de l'équation de l'élasto-hydrodynamique classique. Les calculs préliminaires permettant d'écrire cet algorithme sont présentés en Annexe A.1.3. Une fois la surpression adimensionnée, sa valeur en $\zeta = 0$ est déterminée par interpolation afin d'accéder à l'impédance hydrodynamique du système. Nous rappelons en effet que, pour un fluide newtonien, cette dernière est donnée par :

$$Z(\omega, D) = -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\tilde{p}(0) \tag{2.36}$$

L'équation 6.31 fait donc intervenir un premier terme indépendant de la réponse élastique du système, couplé à une perturbation dépendant de la réponse X et du rapport D_c/D traduisant le degré de confinement du liquide en l'absence de glissement. Le comportement de ce deuxième terme n'a pas été étudié en détails durant ces travaux de thèse. En effet, le tracé de l'impédance hydrodynamique théorique déduite de la résolution numérique de 6.31 correspondant au cas des solutions de HPAM confinées entre des surfaces de verre a montré que la déformation des surfaces ne constituait qu'une petite perturbation négligeable devant les effets de la viscoélasticité du fluide et du glissement. Ce résultat est d'ailleurs conforme à la conclusion émise au paragraphe précédent, étant donné l'ordre de grandeur de la distance de coupure de ces systèmes.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous concentrons donc sur l'étude détaillée de la première partie de l'équation 6.31. Nous donnons ainsi une expression analytique exacte pour l'impédance Z valable pour un fluide newtonien glissant sur des surfaces solides dont la déformation est négligeable.

6.2.2 Expression analytique en l'absence de déformation des surfaces

Lorsque la déformation des surfaces confinantes est négligeable, la pression adimensionnée vérifie simplement l'équation :

$$\tilde{p}(\zeta) = jg(\zeta) = -j\frac{D^2}{3b^2\zeta}\left(\frac{3b}{D}\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + cK_1(c\zeta)\right) \tag{6.34}$$

avec $c = \sqrt{1 + 6b/D}$.

Pour déterminer l'expression analytique de $\tilde{p}(0)$ donnant accès à l'impédance Z, nous développons en $\zeta = 0$ les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce intervenant dans cette équation, en utilisant les développements en série entières trouvés dans [68] :

$$\begin{aligned} K_0(\zeta) &\approx -\ln\left(\frac{\zeta}{2}\right) - \gamma \quad (\zeta \to 0) \\ K_1(\zeta) &\approx \frac{1}{\zeta} + \frac{\zeta}{2}\ln\left(\frac{\zeta}{2}\right) + \frac{\zeta}{4}(2\gamma - 1) \quad (\zeta \to 0) \end{aligned} \tag{6.35}$$

avec γ la constante d'Euler-Mascheroni. Nous nous limitons ici à l'ordre le plus bas en ζ.

On déduit de ce développement celui de la quantité $K(\zeta) = (3b/D)\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + cK_1(c\zeta)$ en $\zeta = 0$:

$$\begin{aligned} K(\zeta \to 0) &\approx \zeta\ln\left(\frac{\zeta}{2}\right)\left[-\frac{3b}{D} - \frac{1}{2} + \frac{c^2}{2}\right] + \zeta\left[-\frac{3b}{D}\gamma - \frac{1}{4}(2\gamma - 1) + \frac{c^2}{4}(2\gamma - 1) + \frac{c^2}{2}\ln(c)\right] \\ &= \frac{\zeta}{2}\left[-\frac{3b}{D} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{6b}{D}\right)\ln\left(1 + \frac{6b}{D}\right)\right] \end{aligned} \tag{6.36}$$

d'où la valeur de la surpression $\tilde{p}(\zeta)$ en $\zeta = 0$:

$$\tilde{p}(0) = -j\frac{D^2}{3b^2\zeta}K(0) = -j\frac{D}{2b}\left[-1 + \left(1 + \frac{D}{6b}\right)\ln\left(1 + \frac{6b}{D}\right)\right] \tag{6.37}$$

Il est ainsi possible de déduire des équations 6.37 et 2.36 **l'expression analytique exacte pour tout D de l'impédance hydrodynamique pour un fluide newtonien glissant sur des surfaces dont la déformation est négligeable** :

$$\boxed{Z(\omega, D) = j\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} \times \frac{D}{3b}\left[-1 + \left(1 + \frac{D}{6b}\right)\ln\left(1 + \frac{6b}{D}\right)\right]} \tag{6.38}$$

Ce résultat est remarquable, car **il correspond exactement à l'impédance hydrodynamique déduite de la force visqueuse calculée par L. M. Hocking [56] et O. I. Vinogradova [55]**. Cette expression théorique, largement utilisée pour interpréter les mesures de forces réalisées en SFA ou en AFM à sonde colloïdale avec des fluides newtoniens, avait en effet été établie sans prendre en compte l'éventuelle déformation des parois par la sonde fluide.

Nous retiendrons donc que l'impédance hydrodynamique pour un fluide visqueux glissant sur des parois solides indéformables – ou du moins dont la déformation est négligeable sur la plage de distances étudiée – est donc purement imaginaire et s'écrit donc :

$$Z(\omega, D) = Z_{\text{Rey}} \times f^*\left(\frac{D}{b}\right) \quad \text{avec} \quad f^*\left(\frac{D}{b}\right) = \frac{D}{3b}\left[-1 + \left(1 + \frac{D}{6b}\right)\ln\left(1 + \frac{6b}{D}\right)\right] \tag{6.39}$$

La fonction $f^*(x)$ est la fonction réelle sans dimension introduite par O. I. Vinogradova [55] dans le cas d'un système à deux surfaces glissantes donnant lieu au même b. Rappelons que le tracé de la fonction $\frac{D/b}{f^*(D,b)}$, en fonction de D/b a été présenté sur la figure 2.4 du paragraphe 2.1.3.

Remarquons que $f(D/b) \to 1$ pour $b \to 0$, si bien que $Z(\omega, D)$ tend vers l'impédance de Reynolds lorsque le glissement aux parois devient négligeable. Cette limite tend donc à confirmer la validité de notre résultat.

Notons également que, si notre raisonnement se base sur l'hypothèse que la longueur de glissement du fluide est identique sur chacune des parois confinantes, il est possible de trouver dans [55] l'expression généralisée de $f^*(x)$ dans le cas d'un glissement caractérisé par une longueur b sur l'une des surfaces et $b(1+k)$ ($k \in [-1, +\infty\ [$) sur l'autre :

$$f^*(D) = -\frac{AD}{BC} - \frac{2D}{C-B}\left[\frac{(B+D)(B-1)}{B^2}\ln\left(1 + \frac{B}{D}\right) - \frac{(C+D)(C-A)}{C^2}\ln\left(1 + \frac{C}{H}\right)\right] \tag{6.40}$$

avec $A = b(2+k)$, $B = 2b(2 + k + \sqrt{1+k+k^2})$ et $C = 2b(2 + k - \sqrt{1+k+k^2})$.

6.2.3 Conclusion

L'extension des calculs élasto-hydrodynamiques au cas d'un fluide newtonien glissant – avec la même longueur de glissement – sur les surfaces qui le confinent a permis d'aboutir à l'équation généralisée 6.31 dont la résolution numérique conduit pour tout D à l'impédance hydrodynamique du système {surfaces + liquide}.

Dans le cas où la déformation des surfaces confinantes peut être négligée – ce qui sera vraisemblablement le cas lors de nos expériences SFA menées sur les solutions de HPAM –, notre modèle nous a permis d'obtenir l'expression analytique exacte 6.39 de $Z(\omega, D)$. Cette dernière, déduite d'un développement en 0 des fonctions de Bessel généralisées, coïncide exactement avec celle obtenue

par Hocking et Vinogradova dans le cas d'un système à deux surfaces glissantes indéformables et identiques.

Notre modèle complet permet donc d'étendre ce résultat connu en prenant en compte la déformation des surfaces confinantes. Les calculs permettant la résolution numérique de l'équation 6.31 sont présentés en Annexe A.1.3.

6.3 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide viscoélastique glissant aux parois

Dans cette section, nous étudions l'influence de la viscoélasticité du liquide sur les résultats présentés dans le paragraphe précédent, afin d'étendre les calculs élasto-hydrodynamiques au cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement interfacial.

Nous considérons donc ici un fluide viscoélastique, de viscosité complexe $\widetilde{\eta} = \eta_R - j\eta_I$, glissant sur deux parois solides avec une même longueur de glissement b (cf. Fig. 6.5). Une fois de plus nous adoptons un raisonnement de type "milieu continu" et n'émettons aucune hypothèse concernant l'origine microscopique de ce glissement ni sur la structure du fluide au voisinage des parois solides. En particulier, les viscosités η_R et η_I sont supposées indépendantes de la distance sphère-plan. La position $D = 0$, correspondant au contact mécanique entre les surfaces confinantes, représente ainsi le "zéro de référence" du système, c'est-à-dire la position à laquelle s'applique la condition limite de non-glissement en champ lointain [1].

Afin d'étendre les résultats présentés dans le paragraphe précédent, et parce que cette situation correspond à celle rencontrée lors de nos expériences avec les solutions de HPAM, nous nous limitons dans un premier temps à l'étude d'un système au sein duquel la déformation des surfaces est négligeable. Une fois les effets de la viscoélasticité du fluide mis en évidence dans ce cas particulier, nous proposons, en conclusion de cette section, une extension de l'équation complète de l'élasto-hydrodynamique prenant en compte cette déformation.

Comme nous l'avons vu dans la section 6.1, la prise en compte de la viscoélasticité du fluide ne modifie pas le raisonnement ni la structure des équations établies pour un fluide newtonien glissant aux parois, notamment celle des équations 6.31 et 6.34. Il est cependant nécessaire de remplacer, dans l'ensemble des expressions, la viscosité newtonienne η du fluide par sa viscosité complexe $\widetilde{\eta}$.

Nous avons également vu, au paragraphe 6.1, que le lien entre l'impédance hydrodynamique et la surpression adimensionnée doit désormais faire intervenir cette viscosité complexe (cf. 6.4).

En l'absence de déformation des surfaces, on déduit donc que l'impédance hydrodynamique pour un fluide viscoélastique glissant aux parois est donnée par l'expression analytique :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{D}\, j f^* \left(\frac{D}{b}\right) \tag{6.41}$$

généralisation de la relation 6.38 pour $\widetilde{\eta} \in \mathbb{C}$, avec f^* la fonction définie par Vinogradova.

Afin de déduire de cette relation l'expression analytique exacte des parties réelle et imaginaire de Z, il est cependant nécessaire de s'interroger sur l'ensemble mathématique auquel appartient la variable b – et donc la fonction f^* – dans le cas où le fluide glissant aux parois est viscoélastique. D'un point de vue plus "physique", il s'agit de revenir sur l'interprétation de la longueur de glissement et sur son lien avec les propriétés de l'interface solide-liquide.

Dans la suite de cette section, nous montrons tout d'abord que l'hypothèse $b \in \mathbb{R}$ est invalidée par les expériences préliminaires menées en SFA sur les solutions de polyélectrolyte confinées, dont les

1. C'est-à-dire aux distances pour lesquelles la déformation des surfaces est négligeable.

résultats ont été présentés au chapitre 5. Nous en déduirons, au chapitre 7 suivant, un résultat remarquable sur les conséquences d'une interprétation erronée des mesures d'impédance hydrodynamique. Dans un deuxième temps, nous montrons que l'écriture de la condition limite hydrodynamique de glissement partiel dans un fluide viscoélastique induit nécessairement une "longueur" de glissement complexe $b \in \mathbb{C}$ pour ce type de système. Nous en déduisons les conséquences sur le comportement de l'impédance hydrodynamique en champ lointain.

6.3.1 Hypothèse d'une longueur de glissement réelle

Supposons dans un premier temps que la viscoélasticité du fluide n'a pas d'influence sur l'interprétation de la longueur de glissement, représentant toujours la distance entre le plan fictif de non-glissement du fluide et le plan où s'applique la condition limite de glissement partiel. b est alors une variable réelle, tout comme la fonction $f^*(D/b)$ à laquelle est proportionnelle l'impédance hydrodynamique en l'absence de déformation des surfaces (cf. Eq. 6.41). Les parties réelle et imaginaire de Z sont alors simplement données par [1] :

$$Z'(\omega, D) = \frac{6\pi\eta_I\omega R^2}{D} f^*\left(\frac{D}{b}\right) \quad \text{et} \quad Z''(\omega, D) = \frac{6\pi\eta_R\omega R^2}{D} f^*\left(\frac{D}{b}\right) \tag{6.42}$$

La limite en champ lointain de ces expressions 6.42 peut être déterminée à partir du comportement aux grands D de la fonction $f^*(D/b)$. A l'aide d'un développement limité à l'ordre le plus bas en D/b, on montre facilement que :

$$f^*\left(D \gg b\right) \approx \frac{D}{D+2b} \tag{6.43}$$

Ainsi, en champ lointain, les fonctions $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ tendent vers :

$$\frac{1}{Z'}(\omega, D \gg b) \approx \frac{D+2b}{6\pi\eta_I\omega R^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{Z''}(\omega, D \gg b) \approx \frac{D+2b}{6\pi\eta_R\omega R^2} \tag{6.44}$$

Dans le cadre de ce modèle, qui suppose $b \in \mathbb{R}$, les fonctions $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ possèdent donc un comportement affine en D aux grandes séparations sphère-plan. Par ailleurs, leurs asymptotes à ces distances tendent vers le même point $D' = D'' = -2b$ de l'axe des abscisses et leur tracé doit donc renseigner sur la condition limite hydrodynamique aux parois. Leurs pentes donnent quant à elle en théorie accès aux modules de cisaillement viscoélastiques du fluide étudié $G' = \eta_I\omega$ et $G'' = \eta_R\omega$. La figure 6.6 représente à titre indicatif le tracé, dans le cadre de ce modèle, des fonctions $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ théoriques obtenues en prenant $R = 3$ mm, $G' = 7,5$ Pa, $G'' = 8$ Pa et $b = 300$ nm.

Or, dans le cas des expériences menées en SFA sur les solutions viscoélastiques de HPAM, les asymptotes des courbes expérimentales $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ tendaient en pratique vers deux points distincts $D' \neq D''$ de l'axe des abscisses (cf. Fig. 5.5). Nous avons par ailleurs montré qu'aucune erreur expérimentale ou liée au traitement de données ne peut être à l'origine de cette différence. Ainsi, sans même comparer les comportements théoriques et expérimentaux en champ proche, nous pouvons conclure que ce modèle considérant que $b \in \mathbb{R}$ **n'est pas adapté** à la description de l'impédance hydrodynamique mesurée, car il ne permet déjà pas de décrire le comportement de la solution en volume ni sa condition limite.

De plus, la légère courbure de ces fonctions expérimentales $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ repérée pour $1\ \mu\text{m} \leq D \leq 4\ \mu\text{m}$ ne peut être décrite à l'aide de ce modèle et de l'hypothèse d'une longueur de glissement réelle. Le modèle développé ici prévoit en effet que le comportement de ces fonctions reste affine à ces distances.

1. Notons que ces expressions semblent *a priori* plus adaptées à la description de nos résultats expérimentaux dans les solutions de HPAM que l'expression $Z = Z_{\text{Rey}} \times f^*(D/b)$, établie dans le cas d'un fluide newtonien et qui prévoyait une partie réelle nulle pour l'impédance hydrodynamique.

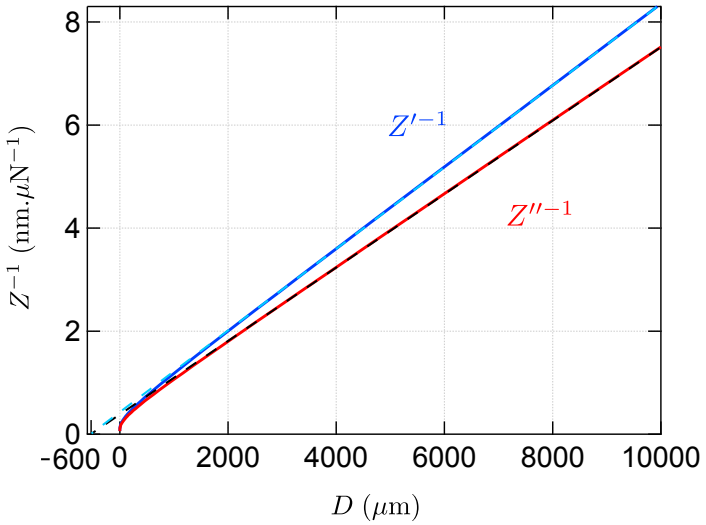


FIGURE 6.6 – Tracé des fonctions théoriques $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$ obtenues à partir des expressions 6.42 dans le cadre du modèle supposant $b \in \mathbb{R}$. Ces fonctions sont tracées en prenant $R = 3$ mm, $G' = 7,5$ Pa, $G'' = 8$ Pa et $b = 300$ nm. Leurs asymptotes pour $D > 1$ μm sont tracées en pointillés : ces droites affines convergent au même point $D = -2b = -600$ nm de l'axe des abscisses.

Ces résultats nous incitent donc à revoir l'hypothèse $b \in \mathbb{R}$ et à considérer que cette variable puisse être complexe.

6.3.2 Longueur de glissement complexe

Si l'on revient à l'origine physique de la longueur de glissement, et au raisonnement ayant permis d'établir la condition limite de glissement partiel de Navier, on comprend que la variable b devient *a priori* complexe lorsque le fluide considéré est viscoélastique.

En effet, l'écriture de la condition limite hydrodynamique est déduite de la continuité, à l'interface solide-liquide, de la composante tangentielle de la contrainte exercée par l'écoulement de drainage. Dans un fluide viscoélastique, cette contrainte s'écrit simplement $\sigma(z=0) = \widetilde{\eta}\dot{\gamma}(z=0)$ [1] en supposant que l'interface est située en $z = 0$.

On peut ensuite supposer que la contrainte tangentielle à l'interface correspond à une simple friction traduite par la condition de Navier $\sigma(z=0) = \lambda v_g$ avec v_g la vitesse de glissement du fluide en $z = 0$ et λ le coefficient de frottement interfacial.

Il ne s'agit cependant pas de la situation la plus générale, ni la plus adaptée à la description d'un système comportant éventuellement des chaînes élastiques adsorbées sur la surface solide susceptibles d'être déformées par la contrainte exercée par le fluide. Ainsi, pour prendre en compte le cas où l'interface $z = 0$ pourrait porter des objets élastiques, il est plus naturel de supposer *a priori* l'existence d'une raideur tangentielle de surface k finie entraînant un déplacement additionnel de la surface $z = 0$ dans le sens de contrainte tangentielle produite par le fluide. Le déplacement u_g de la surface de glissement résulte alors de la somme de deux déplacements – celui lié à cette élasticité de surface et celui lié au frottement (modèle ressort + piston) – et s'écrit donc :

$$u_g = \frac{\sigma(z=0)}{k} + \frac{\sigma(z=0)}{j\omega\lambda} \tag{6.45}$$

avec k en N.m^{-3}. Notons que plus ω grand, plus l'élasticité de surface dominera la réponse en déplacement de la surface.

1. Pour simplifier les notations, nous ne représentons pas le symbole tilde sur σ et $\dot{\gamma}$. Gardons néanmoins en tête qu'il s'agit de grandeurs complexes.

6.3 Impédance hydrodynamique théorique pour un fluide viscoélastique glissant aux parois

Par définition, la vitesse de glissement est liée au déplacement de la surface via la relation $v_g = j\omega u_g$, écrite en notations complexes, d'où :

$$v_g = \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{j\omega}{k}\right)\sigma(z=0) = \frac{\sigma(z=0)}{\widetilde{\lambda}} \quad \Rightarrow \quad \widetilde{\lambda} = \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{j\omega}{k}\right)^{-1} = \frac{\lambda}{1 + j\omega\lambda/k} \tag{6.46}$$

La continuité de la contrainte en $z = 0$ s'écrit donc $\sigma(z=0) = \widetilde{\lambda} v_g = \widetilde{\eta}\, \partial v_r/\partial z|_{z=0}$. On peut alors en déduire l'écriture de la **condition de glissement partiel pour un fluide viscoélastique**, à savoir $v_g = \widetilde{b}\, \partial v_r/\partial z|_{z=0}$, avec :

$$\boxed{\widetilde{b} = \widetilde{\eta}\left(\frac{1}{\lambda} + j\frac{\omega}{k}\right)} = \frac{\widetilde{\eta}}{\widetilde{\lambda}} \tag{6.47}$$

La variable complexe $\widetilde{b}$ est appelée par abus "longueur" de glissement complexe du fluide viscoélastique sur la surface solide considérée. Notons que la condition limite est désormais une condition non-linéaire. Notons également que même si $\widetilde{\lambda} = \lambda \in \mathbb{R}$, c'est-à-dire si l'élasticité tangentielle de la surface est négligeable, la longueur de glissement restera complexe du fait de la viscosité complexe.

L'expression de l'impédance hydrodynamique pour un fluide viscoélastique confiné entre des surfaces indéformables sur lesquelles il glisse, donnée par l'équation 6.41, se généralise alors au cas où la longueur de glissement est une variable complexe :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{D}\, j f^*\left(\frac{D}{\widetilde{b}}\right) \tag{6.48}$$

L'étude détaillée, en fonction de D et de $\widetilde{b}$, de cette expression ne présente que peu d'intérêt pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux [1]. Le modèle développé ici, basé sur une approche de type milieu continu, ne tient en effet pas compte des phénomènes pouvant être induits par le confinement aux plus petites distances sphère-plan. Le lecteur pourra néanmoins trouver en Annexe A.3 le tracé complet de cette fonction théorique $Z(D)$ pour une variété de longueurs de glissement complexes.

Nous nous focalisons plutôt, dans le paragraphe suivant, sur l'étude du comportement limite aux grands D de l'impédance hydrodynamique prédite par cette théorie. Nous verrons au chapitre 7 que ce modèle s'avère en effet très pertinent pour décrire le comportement macroscopique des solutions de HPAM étudiées en SFA.

Comportement limite de l'impédance en champ lointain

Sachant que, pour une variable $z \in \mathbb{C}$ telle que $|z| \ll 1$, on peut développer $\ln(1+z) = z - \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{3} + o(z^3)$ [68], on montre facilement que la limite pour $D \gg |\widetilde{b}|$ de la fonction $f^*(D/\widetilde{b})$ est similaire à celle donnée en 6.43 pour $b \in \mathbb{R}$:

$$f^*\left(\frac{D}{|\widetilde{b}|} \to \infty\right) \approx \frac{D}{D + 2\widetilde{b}} \tag{6.49}$$

On comprend donc qu'il devient intéressant d'étudier l'évolution en fonction de D non plus de l'impédance hydrodynamique Z, mais de **l'admittance** Z^{-1}. En effet, le comportement de cette

1. Nous verrons en effet qu'il existe un écart entre les relevés expérimentaux de Z et l'impédance prédite par cette expression théorique, en particulier aux plus forts confinements, si bien que le modèle développé ici ne s'avère pas tout à fait adapté à la description complète des solutions de HPAM confinées.

dernière en champ lointain est alors donné par :

$$Z^{-1}(\omega, D \gg |\widetilde{b}|) \approx -j\frac{D+2\widetilde{b}}{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2} = -j\frac{1}{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}D + \frac{(\omega/k) - j/\lambda}{3\pi\omega R^2} \tag{6.50}$$

et ses parties réelle et imaginaire, à ces mêmes distances sphère-plan, s'écrivent donc :

$$\boxed{\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(\omega, D \gg |\widetilde{b}|) \approx \frac{\eta_I}{6\pi|\eta|^2\omega R^2}D + \frac{1}{3\pi R^2 k}} \tag{6.51}$$

et

$$\boxed{\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(\omega, D \gg |\widetilde{b}|) \approx -\frac{\eta_R}{6\pi|\eta|^2\omega R^2}D - \frac{1}{3\pi\omega\lambda R^2}} \tag{6.52}$$

Les parties réelle et imaginaire de l'admittance hydrodynamique $Z^{-1}(\omega, D)$ suivent donc en théorie une tendance affine aux grandes séparations sphère-plan. Plus précisément, ce comportement affine perdurera à 5 % près tant que le rapport $D/|\widetilde{b}|$ sera supérieur à 8 [1], ce qui correspond à $D > 2$ μm pour $|\widetilde{b}| = 300$ nm [2]. Au contraire, dans le cadre du modèle $b \in \mathbb{C}$ développé ici, les inverses des parties réelle et imaginaire de Z, $Z'^{-1}(D)$ et $Z''^{-1}(D)$, ne suivent quant à elle une tendance affine qu'aux plus grands D de la plage de mesure [3]. Il n'est donc plus pertinent de tracer ces fonctions $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ pour obtenir des informations sur la rhéologie du fluide viscoélastique confiné et sur la condition limite aux parois.

Nous remarquons par ailleurs, à partir des équations 6.51 et 6.52, que ce modèle prévoit que :

- La mesure de la pente des asymptotes aux grands D de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ permet d'accéder aux rapports $\eta_R/|\eta|^2$ et $\eta_I/|\eta|^2$ et donc de déterminer de manière univoque la viscosité complexe du fluide viscoélastique étudié.
- En l'absence de glissement, c'est-à-dire pour $\widetilde{b} = 0$, ces asymptotes passent par l'origine des distances $D = 0$.
- En présence de glissement, l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ renseigne sur le coefficient de friction interfaciale λ.
- En présence de glissement, l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ renseigne sur la raideur tangentielle k de l'interface solide-liquide. En particulier, si l'interface ne possède pas d'élasticité en cisaillement, l'asymptote passera par l'origine $D = 0$ des distances sphère-plan. Dans ce cas particulier, la condition de Navier $\sigma(z = 0) = \lambda v_g$ décrivant uniquement une friction à la paroi est vérifiée, et la longueur de glissement complexe s'écrit simplement $\widetilde{b} = \widetilde{\eta}/\lambda$.
- En présence de glissement, et même si l'élasticité tangentielle de la surface solide est négligeable, les asymptotes de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ interceptent l'axe des abscisses en deux points *a priori* distincts.

6.3.3 Conclusion

L'extension des résultats élasto-hydrodynamiques dans le cas d'un fluide viscoélastique glissant sur des parois dont la déformation est négligeable a donc permis de mettre en évidence que l'étude du comportement macroscopique de l'admittance hydrodynamique $Z^{-1}(\omega, D)$ permet en théorie de **caractériser entièrement la viscoélasticité de la solution – via la détermination de $\widetilde{\eta}$ – ainsi que la condition limite à l'interface.** Elle permet notamment d'accéder aux propriétés de

1. Le terme d'ordre supérieur en $\widetilde{b}/D$ dans le développement de $f^*(D/\widetilde{b})$ restera alors négligeable.
2. Nous verrons dans la suite qu'il s'agit là de l'ordre de grandeur typique pour le module de $\widetilde{b}$ mesuré lors de nos expériences SFA menées avec les solutions de HPAM.
3. Ce comportement concorde avec celui observé sur les premières courbes présentées au paragraphe 5.2.

friction et d'élasticité de cette interface. Comme nous le verrons dans le chapitre 7 suivant, le modèle théorique développé dans cette section s'avère parfaitement adapté pour décrire le comportement macroscopique de l'impédance hydrodynamique obtenue avec des solutions de HPAM étudiées en SFA, et il permet donc de réaliser une telle caractérisation de ces systèmes.

Notons que le fait que la grandeur pertinente, à tracer en fonction de D pour obtenir des informations sur la condition limite à la paroi, soit l'inverse de l'impédance hydrodynamique traduit également, en première approximation, l'une de nos hypothèse de départ. Nous avons en effet supposé que le déplacement $\vec{u}_g$ de la surface de référence s'écrivait comme la somme d'une contribution élastique et d'une contribution dissipative. La quantité Z^{-1} correspond quant à elle au rapport entre le déplacement total des surfaces confinantes et l'amplitude des forces d'interaction exercées entre elles. Il est donc assez naturel que ce soit cette quantité, et non son inverse, qui renseigne directement sur la friction et la raideur tangentielle de l'interface.

Dans ce paragraphe 6.3, nous avons négligé la réponse en déformation des surfaces confinantes et considéré que la pression $\tilde{p}(\zeta)$ adimensionnée vérifiait l'équation 6.34 avec $b \in \mathbb{C}$. Si cette déformation ne peut être négligée, on montre facilement, en utilisant les résultats des paragraphes 6.1 et 6.2, que l'équation vérifiée par $\tilde{p}(\zeta)$ s'écrit :

$$\tilde{p}(\zeta) = jg(\zeta) - 3j\widetilde{\alpha}\frac{D^2}{36\widetilde{b}^2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}\left(\frac{6\widetilde{b}}{D}M_2^1(\zeta,\zeta') - M_1^1(\zeta,\zeta') + M_1^1(\tilde{c}\zeta,\tilde{c}\zeta')\right)d\zeta' \qquad (6.53)$$

avec $\widetilde{\alpha} = (\widetilde{D}_c/D)^{3/2}$ (cf. Eq. 6.2) et $c = \left(1+6\widetilde{b}/D\right)^{1/2}$. Il s'agit là de **l'équation de l'élasto-hydrodynamique globale pour un fluide viscoélastique glissant sur des parois déformables**.

La résolution numérique de cette équation (cf. Annexe A.1.4) se fait alors à l'aide d'un algorithme très semblable à celui utilisé dans le cas d'un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement. Nous ne présentons pas ici l'étude détaillée de l'impédance hydrodynamique théorique déterminée grâce à cette résolution. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné et le détaillerons au chapitre suivant, la déformation des surfaces confinantes lors des expériences SFA menées sur les solutions de HPAM ne constituait qu'une petite perturbation négligeable.

6.4 Conclusion du chapitre 6 : effets de la viscoélasticité du fluide et du glissement aux parois

Dans ce chapitre, nous avons étendu les calculs élasto-hydrodynamiques classiques qui avaient été présentés au chapitre 2 pour un fluide simple vérifiant la condition de non-glissement aux parois. Les nouvelles équations établies, pour la surpression dans le fluide et l'impédance hydrodynamique, permettent désormais de traiter le cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu, ou pas, à du glissement interfacial.

Dans le cas d'un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement, nous avons montré que la prise en compte de la viscoélasticité du fluide se fait simplement en remplaçant, dans les équations de base de la théorie classique, la viscosité newtonienne par la viscosité complexe du fluide. La distance de coupure permettant de caractériser la déformation du système devient donc complexe – et il est pertinent de raisonner sur son module pour quantifier cette déformation – mais l'impédance hydrodynamique reste décrite par les mêmes fonctions maîtresses adimensionnées que celles intervenant dans la théorie classique. Notons que la signature de la déformation des surfaces, qui était toujours visible sur Z' au-delà de la distance de coupure dans le cas d'un fluide newtonien, tend à être masquée par l'effet de la viscoélasticité du fluide à mesure que le rapport des modules de cisaillement du fluide G'/G'' augmente.

Dans le cas d'un fluide viscoélastique glissant aux parois, nous avons mis en évidence le fait que la signification physique de la longueur de glissement impose que cette dernière soit désormais

considérée comme une variable complexe, ce qui influe considérablement sur le comportement de l'impédance hydrodynamique théorique en fonction de la distance sphère-plan.

En particulier, lorsque la déformation des surfaces est négligeable, et contrairement au cas d'un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement dont l'impédance est décrite par la loi de Pelletier, ce sont désormais **les parties réelle et imaginaire de l'admittance hydrodynamique** Z^{-1} qui évoluent en D^{-1} en champ lointain. Les asymptotes de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ renseignent par ailleurs sur les propriétés viscoélastiques du fluide – via leur pente – mais également sur les propriétés mécaniques et tribologiques de l'interface solide-liquide – via leur ordonnée à l'origine.

Lors de l'interprétation des mesures d'impédance hydrodynamique réalisées avec un tel système, il devient donc pertinent de tracer ces fonctions, et non plus les inverses de Z' et Z'', afin de vérifier la concordance des résultats expérimentaux avec la théorie de l'élasto-hydrodynamique étendue, mais aussi de caractériser le système. Nous mettons cette nouvelle technique en application dans le chapitre suivant, consacré à l'interprétation des mesures de nanorhéologie effectuées en SFA avec les solutions de HPAM.

Chapitre 7

Rhéologie de solutions de polyélectrolyte confinées

Dans le chapitre précédent, motivés par l'inadéquation des théories existantes pour interpréter les premières mesures d'impédance hydrodynamique réalisées dans les solutions de HPAM, nous avons étendu la théorie de l'élasto-hydrodynamique classique au cas d'un système constitué d'un fluide viscoélastique glissant sur des parois solides en géométrie sphère-plan. Dans le cas où la déformation de ces surfaces confinantes est négligeable, nous avons ensuite étudié l'évolution en champ lointain de l'impédance hydrodynamique théorique calculée dans le cadre de ce modèle. Nous avons en particulier constaté que cette évolution aux faibles confinements traduit de manière remarquable les propriétés mécaniques et tribologiques de l'interface solide-liquide.

Au vu des premières observations réalisées au chapitre 5, les solutions de polyélectrolyte étudiées durant ces travaux de thèse, confinées entre des surfaces de verre recouvertes de platine, présentent des comportements similaires à ceux prédits par notre modèle théorique. Dans ce chapitre, nous confrontons donc l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en SFA à ceux déduits de la résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique étendue au cas d'un fluide viscoélastique glissant sur des parois solides dont la déformation peut être négligée.

Afin de réaliser cette comparaison, il est cependant nécessaire de déterminer au préalable, à partir des données expérimentales, l'emplacement du zéro de référence du système étudié, correspondant à la position $D = 0$ où s'applique la condition limite de non-glissement de la solution [2]. Pour ce faire, nous détaillons dans une première section l'étude des profils de force statique à proximité du contact sphère-plan relevés lors des expériences SFA. Nous verrons que ces courbes de force nous donnent de premières indications sur la structure des solutions de HPAM au voisinage des parois solides. Ces indications s'avéreront essentielles pour comprendre le comportement microscopique de ces solutions.

Une fois l'emplacement du zéro de référence déterminé, nous revenons sur l'interprétation des relevés expérimentaux d'impédance et d'admittance hydrodynamique, en distinguant le cas des solutions constituées à partir du polymère de masse molaire moyenne 20.10^6 g.mol^{-1} – cas des "longues chaînes" – de celui des solutions constituées à partir du polymère de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1} – cas des "courtes chaînes". Rappelons cependant que cette appellation s'avère abusive étant donné que ces masses molaires constituent des valeurs moyennes et que **le taux de polydispersité des deux polymères utilisés reste inconnu**. Nous nous focalisons dans un premier temps sur le comportement macroscopique de ces solutions et caractérisons ainsi les propriétés de l'interface solide-liquide.

Enfin, dans une dernière section, nous proposons une interprétation permettant d'expliquer le comportement microscopique de l'impédance hydrodynamique mesurée. Nous en déduisons, entre autres, le mécanisme le plus probable à l'origine du glissement interfacial des solutions de HPAM confinées entre une sphère et un plan de verre recouverts de platine.

2. Rappelons en effet que, dans le modèle établi dans le chapitre précédent, la variable D désigne la distance entre les plans de référence, dans l'hydrodynamique macroscopique, situés au niveau de chacune des surfaces confinantes.

Remarque

Certains des résultats présentés dans cette section ont permis d'illustrer le fonctionnement et les performances de la machine à force de surface du LIPhy dans l'article soumis à *Review of Scientific Instruments*.

7.1 Profil de force statique et localisation du zéro de référence

La détermination de l'origine des distances est un problème récurrent des expériences de nanorhéologie. Elle devient de plus particulièrement délicate lorsque les fluides étudiés donnent lieu à du glissement aux parois et que la structure et la composition chimique exactes de l'interface solide-liquide sont méconnues. Dans ce cas, l'accès – permis avec notre SFA – à l'évolution de la force quasi-statique exercée entre les parois confinantes en fonction de leur séparation constitue un avantage certain pour déterminer l'emplacement et la nature de la surface sur laquelle se produit le glissement.

Dans cette section, nous détaillons donc l'interprétation des courbes de force quasi-statique mesurées en SFA avec les différentes solutions de HPAM. Sauf indication contraire, les courbes présentées ici seront représentatives de l'ensemble des relevés de force obtenus, quelle que soit la concentration en polymère de la solution étudiée et bien évidemment la fréquence d'oscillation du plan utilisée pour la mesure simultanée de l'impédance hydrodynamique. Nous distinguons cependant le cas des longues chaînes (masse molaire moyenne $M = 20.10^6$ g.mol^{-1}) de celui des courtes chaînes (masse molaire moyenne $M = 8.10^6$ g.mol^{-1}), conduisant chacun à des résultats quantitativement différents.

7.1.1 Cas des longues chaînes

Intéressons-nous dans un premier temps au profil typique de la force quasi-statique mesurée avec une solution de HPAM constituées de "longues chaînes" ($M = 20.10^6$ g.mol^{-1}), dont un agrandissement au voisinage du contact sphère-plan est représenté sur la figure 7.1 a). On constate que la force d'interaction mesurée entre les surfaces confinantes reste nulle jusqu'à des distances D de l'ordre de 20 nm environ. En-deçà de cette séparation, le profil de force présente une lente augmentation d'allure exponentielle – la force est alors positive, ce qui est le signe d'une interaction répulsive –, précédant une augmentation bien plus rapide caractéristique d'une forte répulsion entre les parois solides.

La figure 7.1 b) montre la très bonne reproductibilité de ce profil, et en particulier de la lente augmentation de F_{stat} précédant le contact fortement répulsif, entre plusieurs allers-retours successifs du plan. Cette reproductibilité permet d'éliminer l'hypothèse de la présence d'une impureté localisée sur l'une des surfaces au niveau de la zone de contact et qui serait indentée à l'approche du plan.

La présence de couches de HPAM adsorbées sur chacune des surfaces confinantes, qui serait en accord avec les propriétés des solutions de polyélectrolyte évoquées au paragraphe 1.3, et notamment la forte affinité de ces macromolécules avec les surfaces métalliques, pourrait rendre compte de cette lente évolution de F_{stat} au voisinage du contact sphère-plan. En effet, ces couches étant toutes deux porteuses de charges électriques du même signe, l'approche des surfaces sur lesquelles elles sont adsorbées doit entraîner l'apparition d'une force d'interaction électrostatique répulsive qui peut devenir mesurable aux plus petites distances sphère-plan.

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle le profil de force statique mesuré est imputable à la présence de couches de polyélectrolytes adsorbées aux parois, nous avons comparé ce profil à celui prédit par les théories existantes permettant de décrire l'interaction électrostatique entre des surfaces chargées en contact avec un électrolyte. Nous avons ainsi cherché à ajuster l'augmentation de la courbe $F_{\text{stat}}(D)$ par la solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à charge de surface constante [1].

1. C'est-à-dire indépendante de la distance sphère-plan, ce qui constitue une hypothèse simplificatrice raisonnable étant donnée la nature supposée du système.

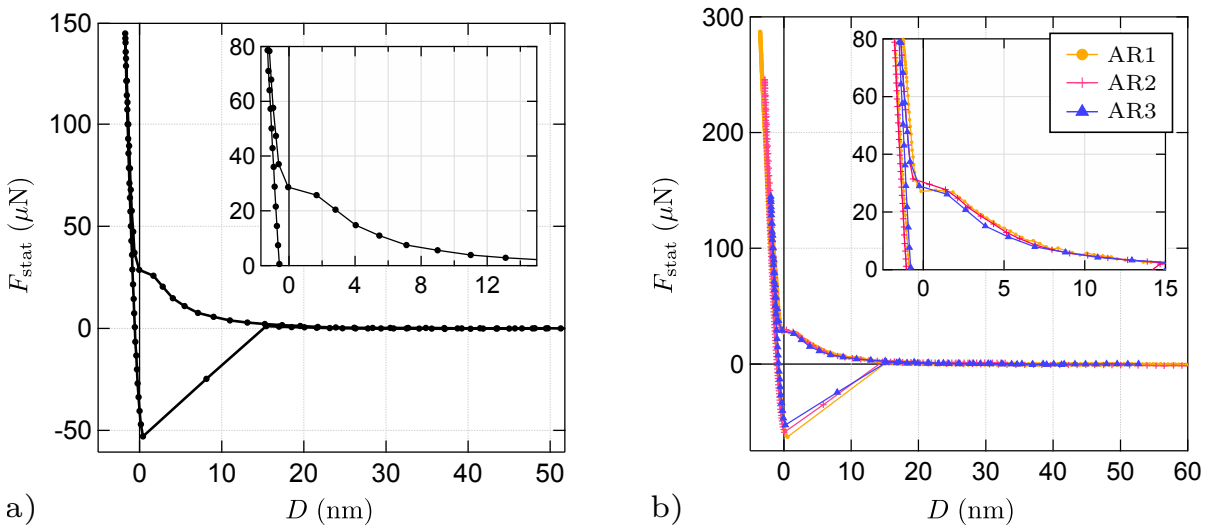


FIGURE 7.1 – Courbes de force statique mesurées avec une solution de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} et de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}. La figure **b)** montre la bonne reproductibilité de ce profil de force entre plusieurs allers-retours consécutifs du plan. L'augmentation lente de F_{stat} pour $0 < D < 20$ nm environ est bien reproduite d'une courbe à l'autre, ce qui exclut l'hypothèse de la présence d'une impureté au niveau du contact sphère-plan. La transition entre cette lente augmentation et la forte répulsion mécanique mesurée pour $D < 0$ est également bien visible sur chacune des courbes. Ces profils de force statique sont représentatifs de l'ensemble de courbes de force obtenues avec les longues chaînes, quelle que soit la concentration en polymère de la solution.

Ce modèle, qui ne sera pas détaillé dans cette thèse, est en effet à même de décrire le comportement électrostatique d'un tel système [9]. Supposons que des molécules de HPAM soient effectivement adsorbées sur les surfaces de platine. Ces dernières acquièrent donc une charge de surface σ qui tend à être compensée par la migration, vers l'interface, des contre-ions présents dans la solution de polyélectrolyte – c'est-à-dire les ions H^+ issus de la dissociation des groupes carboxyles. Cette migration, qui permet de garantir l'électro-neutralité de la solution, conduit à l'équilibre à la formation d'une double-couche électrique dont l'épaisseur est estimée par la longueur de Debye l_D du système. Cette longueur caractéristique décrit l'écrantage des charges de surface par les ions en solution, ainsi que la portée typique des interactions électrostatiques entre les surfaces. Dans ce modèle, l'origine des distances $D = 0$ pour la courbe de force d'interaction entre les parois chargées correspond au point de contact entre ces dernières. Dans le cas général, l'allure théorique de cette force d'interaction est obtenue par résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann pour des valeurs de σ et l_D données.

En jouant sur ces deux paramètres, nous avons réussi à ajuster la courbe de force statique expérimentale de la figure 7.1 a) par le profil issu de cette résolution numérique [1]. La figure 7.2 présente le meilleur ajustement obtenu lorsque le zéro de la courbe de force expérimentale est positionné au niveau de la forte répulsion mécanique. L'augmentation de la force mesurée, d'allure exponentielle, se trouve ainsi parfaitement décrite en choisissant une longueur de Debye $l_D = 6 \pm 1$ nm, et en considérant une charge de surface $\sigma = 20 \pm 5$ mC.m^{-2} [2] pour chacune des parois confinantes. L'incertitude sur ces valeurs provient du fait que le zéro de la courbe de force pourrait également être placé sur le point situé juste en amont de la forte répulsion mécanique, sans que cela n'altère la qualité de l'ajustement : il est alors nécessaire de changer les valeurs de l_D et σ [3]. Nous retiendrons également que l'incertitude sur le placement de ce zéro pour l'interaction électrostatique correspond donc à l'écart entre ces deux points, soit environ 3 nm.

1. Réalisée à l'aide d'un algorithme développé par E. Charlaix.
2. En valeur absolue
3. La valeur de charge de surface tend logiquement à diminuer si le zéro est placé davantage en amont de la forte répulsion, car elle prend en compte la charge totale située en deçà de ce zéro.

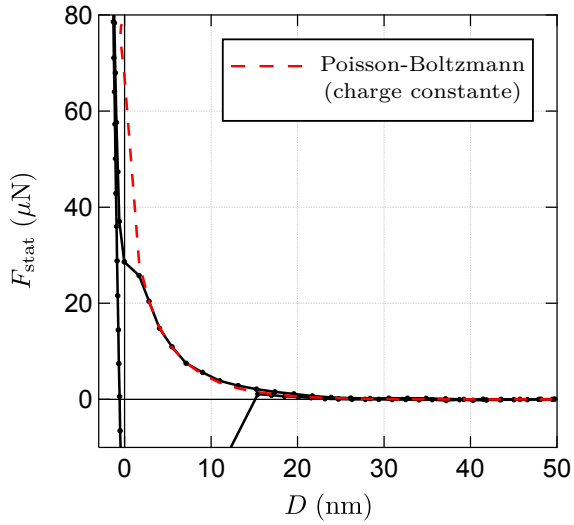


FIGURE 7.2 – Superposition de la courbe de force statique expérimentale, mesurée pour une solution de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, avec la courbe théorique obtenue par résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à charge de surface constante ($\sigma = 20 \pm 5$ mC.m^{-2} et $l_D = 6 \pm 1$ nm). Le bon accord entre ces courbes tend à confirmer l'hypothèse de la présence de couches de HPAM adsorbées sur les surfaces confinantes, chargées négativement et donnant lieu à une répulsion électrostatique au voisinage du contact sphère-plan.

Interprétons à présent les paramètres d'origine électrostatique trouvés par cet ajustement afin de vérifier la pertinence de notre hypothèse de présence de couches adsorbées. Tout d'abord, la charge de surface σ trouvée est bien supérieure à celle que l'on pourrait attendre pour des surfaces de platine ou de borosilicate en contact avec une solution aqueuse, ce qui tend à favoriser notre hypothèse. Il n'est cependant pas possible d'estimer précisément la charge de surface attendue pour une paroi recouverte d'une couche de HPAM adsorbée car nous ignorons comment pourraient se répartir les macromolécules sur la surface ni quelle quantité de contre-ions pourrait venir se joindre aux polyons adsorbés.

On sait par ailleurs que la longueur de Debye qui serait associée à une solution polyélectrolytique constituée de contre-ions monovalents, est donnée par :

$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{e^2 c_s N_A \, 10^3}} \tag{7.1}$$

avec e la charge élémentaire et c_s la concentration en contre-ions en mol.L^{-1}. Il a été montré [145] que cette formule 7.1, qui néglige la contribution des polyons à l'épaisseur de la double couche électrique, s'avère adaptée à la description des interactions électrostatiques entre des surfaces chargées en contact avec des solutions de polyélectrolyte. Ceci se justifie facilement par le fait que la concentration en polyons dans la double couche est proportionnelle à $\exp\left(-qV(z)/k_BT\right)$ avec $V(z)$ le potentiel électrique de la solution [1] et q la charge d'un polyon. Cette dernière étant bien plus grande que celle d'un contre-ion (cf. Tab. 1.1) on peut donc s'attendre à ce que la concentration en polyons dans la couche de Debye soit négligeable devant celle des ions H^+.

En utilisant la permittivité de l'eau $\varepsilon_r \approx 80$, on trouve ainsi qu'une longueur de Debye de 6 nm correspond à une concentration en sel $c_s \approx 5$ mol.L^{-1}. La dissociation de chaque chaîne de HPAM produisant en moyenne $fN = 8,4.10^4$ ions H^+, la concentration en contre-ions d'une solution de HPAM de 1 g.L^{-1} est d'environ 4 mol.L^{-1}. L'ordre de grandeur de l_D trouvé semble donc, en première approximation, en accord avec nos conditions expérimentales.

Il est à noter qu'il existe des doutes sur la validité de la théorie de Debye-Hückel pour la description

1. Qui décroît à mesure que l'on s'éloigne des surfaces chargées.

de systèmes constitués de contre-ions et de coions de taille, de structure et de charge aussi différents que ceux présents au sein d'une solution de polyélectrolyte [146][147]. Elle permet cependant de fournir une image qualitative des interactions mises en jeu à proximité du contact sphère-plan.

L'ordre de grandeur de l_D étant cohérent avec les caractéristiques de nos solutions, et la charge de surface σ trouvée étant bien plus grande que celle attendue pour des surfaces confinantes nues, nous pouvons donc conclure que nos courbes de force statique mettent très probablement en évidence **la présence de couches de HPAM adsorbées sur les surfaces confinantes.** Ces couches donnent ainsi lieu à des forces de répulsion électrostatiques lorsque la sphère et le plan arrivent au contact. Notons également que cette répulsion électrostatique se manifeste dès $D \approx 5\,l_D = 30$ nm $\approx \xi$ longueur de corrélation des chaînes de HPAM.

La position $D = 0$ conduisant ici au meilleur ajustement par cette théorie électrostatique correspond donc probablement à l'emplacement de la face supérieure de la couche adsorbée. Nous rappelons que l'incertitude sur son positionnement est d'environ 3 nm. La forte répulsion mécanique observée pour $D < 0$ semble quant à elle signifier que les couches portées par la sphère et le plan entrent en contact. Notons que la raideur de la répulsion observée, c'est-à-dire la rapidité d'augmentation de la courbe de force statique au cours de l'enfoncement, n'exclut pas que le contact observé soit un contact couche adsorbée-couche adsorbée et non verre-verre : à moins que ces couches soient très épaisses ou très molles, leur présence n'aura pas d'impact sur la raideur du contact du fait du grand rayon de la sphère [148][11].

7.1.2 Cas des courtes chaînes

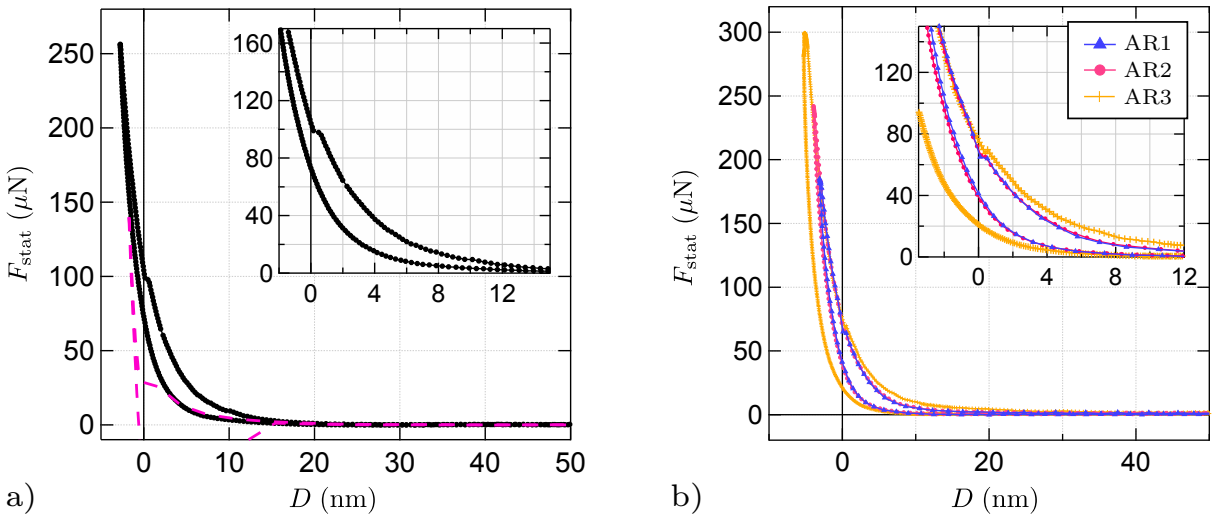


FIGURE 7.3 – Courbes de force statique mesurées avec une solution de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}. La figure **b)** montre la bonne reproductibilité de ce profil de force entre plusieurs allers-retours consécutifs du plan. La transition entre la lente augmentation de F_{stat} et la répulsion mécanique un peu plus intense mesurée pour $D < 0$ est plus ou moins bien visible suivant les courbes. Ces profils de force statique sont représentatifs de l'ensemble de courbes de force obtenues avec les courtes chaînes, quelle que soit la concentration en polymère de la solution. La courbe de force typique des longues chaînes est représentée en pointillés magenta sur la figure **a)** pour comparaison. On constate que l'hystérésis entre les portions aller et retour pour $D < 0$ est plus marqué pour les courbes obtenues avec les courtes chaînes. Cet hystérésis est également d'autant plus important que l'indentation maximale atteinte est grande. Enfin, la pente des portions de courbe obtenues pour $D < 0$ est également moins raide dans le cas des courtes chaînes que des longues chaînes.

Intéressons-nous à présent au cas du polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} pour lequel les

courbes de force statique diffèrent légèrement de celles obtenues avec le polymère de plus grande masse molaire. La figure 7.3 a) présente un agrandissement, au voisinage du contact sphère-plan, d'une courbe de force typique mesurée avec une solution de "courtes chaînes". Est superposée en pointillés magenta la courbe de force typique correspondant aux solutions de "longues chaînes", pour comparaison.

Pour ces solutions de courtes chaînes également, la force statique mesurée est quasi-nulle aux séparations sphère-plan $D > 20$ nm environ. En-deçà de cette distance, la courbe de force présente une augmentation d'allure exponentielle sur quelques dizaines de nanomètres, précédent une répulsion un peu plus intense. La transition entre ces deux comportements est plus ou moins marquée suivant les courbes de force – cf. Fig. 7.3 b) qui montre la bonne reproductibilité de ce profil de force entre plusieurs allers-retours du plan – si bien que l'incertitude sur la position $D = 0$ de cette transition varie entre 1 et 5 nm.

En opérant le même raisonnement que pour les longues chaînes, nous vérifions si ce profil de force pourrait traduire la répulsion électrostatique exercée entre des couches de HPAM adsorbées aux parois. La figure 7.4 montre alors que la courbe de force expérimentale typique pour ces solutions est bien ajustée par celle obtenue par résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à charge constante tracée pour une charge de surface $\sigma = 40 \pm 5$ mC.m^{-2} et une longueur de Debye de 7 ± 1 nm. Cette longueur correspond à une concentration en sel $c_s \approx 4$ mol.L^{-1} très proche de la concentration en contre-ions attendue pour la solution considérée ici, qui est de l'ordre de $3,5$ mol.L^{-1}. De plus, la charge surfacique σ déduite de cet ajustement est à nouveau bien plus grande que celle attendue pour une sphère et un plan nus.

Les courbes de force statique pour le polymère de plus faible masse molaire semblent donc également compatibles avec la présence de couches de HPAM adsorbées sur chacune des surfaces de platine et entrant en contact en $D = 0$. La charge de surface trouvée, plus grande que pour le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, semble également suggérer que **la quantité de macromolécules adsorbées est plus importante dans le cas des courtes chaînes que dans celui des longues chaînes**.

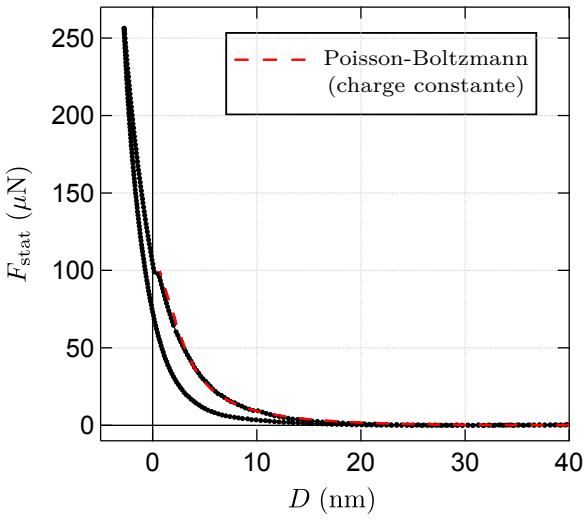


FIGURE 7.4 – Superposition de la courbe de force statique expérimentale, mesurée pour une solution de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, avec la courbe théorique obtenue par résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à charge de surface constante. L'augmentation lente de F_{stat} est bien ajustée en prenant $\sigma = 40 \pm 5$ mC.m^{-2} et $l_D = 7 \pm 0,5$ nm.

Cette hypothèse de couches adsorbées plus denses en chaînes, ou plus épaisses, est appuyée par le fait qu'un hystérésis important est observé aux distances $D < 0$ entre les portions aller et retour des courbes de force, d'autant plus marqué que l'indentation maximale atteinte lors de l'enfoncement des

couches adsorbées est grande (cf. Fig. 7.3 b)). Un tel hystérésis suggère un réarrangement des chaînes adsorbées lors de leur enfoncement donnant l'apparence d'une déformation plastique importante. Le fait que cet hystérésis soit bien plus visible sur les courbes correspondant au polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} que sur celles correspondant au polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} incite donc à penser que l'épaisseur des couches adsorbées est plus grande dans le premier cas. De plus, la pente de la droite de charge obtenue pour $D < 0$ est moins importante dans le cas des courtes chaînes, ce qui suggère une raideur de l'empilement couche + verre moins grande que dans le cas des longues chaînes. Cet effet peut être obtenu avec une épaisseur de couches adsorbées plus grande. Enfin, l'absence d'adhésion au retour est également compatible avec une quantité de chaînes adsorbées plus importante et donc avec une répulsion électrostatique plus intense que pour le polymère de plus grande masse molaire. Cette répulsion domine alors la réponse en force statique du système au moment du retrait du plan.

Nous reviendrons sur cette hypothèse d'une couche adsorbée plus épaisse lors de l'étude des relevés d'impédance correspondants.

7.1.3 Conclusion

L'étude de la courbe de force statique mesurée pour chacune des solutions de HPAM étudiée semble mettre en évidence la présence de couches de HPAM adsorbées sur les surfaces confinantes. La quantité de chaînes adsorbées semble plus importante pour les solutions constituées à partir du polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} que pour celles constituées à partir du polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}.

La position du contact entre ces couches constitue par ailleurs un emplacement logique pour le zéro de référence. Nous placerons donc l'origine des distances à cet endroit, ce qui revient à considérer pour la suite de notre étude que **la condition limite de glissement partiel des solutions de polyélectrolyte s'applique sur ces couches**.

L'autre hypothèse possible serait que cette condition limite s'applique à l'interface couche adsorbée-verre, interface qu'il n'est pas possible de repérer expérimentalement. Ce scénario est cependant très improbable car il supposerait que la friction de la solution sur la couche soit supérieure à celle des parois sur la couche, alors que l'affinité entre les surfaces de platine et le polymère, ayant provoqué en premier lieu l'adsorption des chaînes, doit normalement les lier assez fortement à ces parois.

7.2 Rhéologie et longueur de glissement en champ lointain : cas des longues chaînes

L'emplacement du zéro de référence ayant été imposé suite à l'étude du profil de force quasi-statique relevé lors des expériences SFA, nous pouvons désormais interpréter en conséquence les courbes d'impédance $Z(D)$ et d'admittance $Z^{-1}(D)$ mesurées avec les différentes solutions de HPAM. Rappelons que, pour l'ensemble de ces solutions, le profil de force statique est compatible avec la présence de macromolécules adsorbées sur les parois solides. La position $D = 0$ choisie correspond alors à l'interface entre ces couches adsorbées et la solution de polyélectrolyte.

Dans cette section, nous comparons les courbes d'impédance et d'admittance mesurées avec les solutions de "longues chaînes" (polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) à celles prédites par la théorie de type "milieu continu" établie au paragraphe 6.3.2 pour décrire le comportement d'un fluide viscoélastique glissant aux parois. Nous montrons alors que le comportement en champ lointain de ces solutions est correctement décrit par notre modèle théorique : nous en déduisons une mesure du module de cisaillement complexe de nos solutions ainsi que de la longueur de glissement complexe. L'étude de ce comportement macroscopique nous permet par ailleurs de caractériser les propriétés de l'interface située en $D = 0$.

Pour ce faire, nous présentons dans un premier temps l'étude complète des résultats obtenus à partir d'une unique expérience SFA, qualitativement représentative de l'ensemble des expériences

menées sur les solutions de longues chaînes, quelles que soient la concentration en polymère de ces solutions et la fréquence d'oscillation du plan. Nous effectuons ensuite au paragraphe 7.2.3 la synthèse de l'ensemble des mesures réalisées sur ces systèmes.

7.2.1 Comportement macroscopique des solutions de longues chaînes

Parce que le modèle théorique que nous avons développé au paragraphe 6.3.2, basé sur une approche de type milieu continu, ne prend pas en compte les effets microscopiques pouvant survenir aux plus petites séparations sphère-plan accessibles, nous nous concentrons dans un premier temps sur le comportement des solutions de HPAM aux échelles plus grandes que la taille caractéristique des macromolécules qui les constituent, soit $D \gtrsim 2$ μm dans le cas des longues chaînes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est alors pertinent d'étudier le comportement de l'admittance hydrodynamique $Z^{-1}(D)$ dont les parties réelle et imaginaire suivent en théorie, à ces distances, une loi d'évolution simple à vérifier. La figure 7.5 représente donc le tracé de ces fonctions calculées à partir des mesures de force et de déplacement dynamiques réalisées à 220 Hz avec une solution de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1} [1].

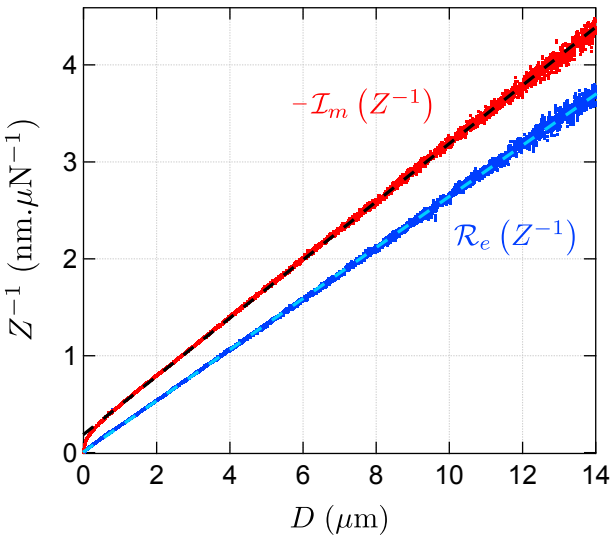


FIGURE 7.5 – Tracé des parties réelle et imaginaire de l'admittance $Z^{-1}(\omega, D)$ mesurée avec une solution de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}, constituée à partir du HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. Plus précisément, $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(\omega, D)$ étant inférieur à 0 pour tout D, nous représentons ici son opposé. Le comportement macroscopique de ces fonctions, obtenu pour des distances sphère-plan comprises entre 2 et 14 μm, est parfaitement ajusté par des droites affines représentées en pointillés. L'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(\omega, D)$ renseigne sur le coefficient de friction interfaciale $\lambda \approx 28 \pm 1$ kPa.s.m^{-1}, tandis que celle de l'asymptote de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(\omega, D)$, nulle en première approximation, indique que la raideur tangentielle de l'interface est supérieure à 1.10^{10} N.m^{-3} et que son effet pourra donc être négligé.

Conformément à notre modèle théorique, et en particulier aux équations 6.51 et 6.52, les fonctions $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(D)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ sont chacune parfaitement ajustées par une fonction affine de D pour des distances sphère-plan comprises entre 2 et 14 μm.

En supposant que ces asymptotes sont bien décrites par les expressions théoriques 6.51 et 6.52, nous déduisons de leur pente une estimation de la viscosité et du module de cisaillement complexes de la solution de HPAM étudiée : on trouve ainsi $\eta_R = 6,78 \pm 0,02$ mPa.s et $\eta_I = 5,72 \pm 0,02$ mPa.s, soit un module de stockage $G' = 7,90 \pm 0,03$ Pa et un module de perte $G'' = 9,37 \pm 0,03$ Pa.

1. Ces données expérimentales sont identiques à celles ayant servi à illustrer les premiers résultats des expériences SFA au paragraphe 5.2 du chapitre 5.

L'incertitude sur ces valeurs résulte principalement de celle existant sur le rayon R de la sphère, mesuré au Palmer avec une précision de 20 μm environ.

Nous ne disposons pas, pour le moment, de référence permettant de valider la pertinence de ces valeurs de viscosités et de modules. Notons cependant que l'ordre de grandeur obtenu est similaire à celui mesuré au rhéomètre aux fréquences inférieures à 10 Hz pour une solution de concentration en HPAM de 1 g.L^{-1} (cf. paragraphe 5.1.3).

En supposant toujours que le comportement macroscopique de l'admittance est bien décrit par les équations 6.51 et 6.52, l'ordonnée à l'origine de $-\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ nous permet d'estimer le coefficient de friction interfaciale $\lambda \approx 28 \pm 1$ kPa.s.m^{-1} dans le cadre de notre approche de type milieu continu. L'incertitude sur cette valeur résulte de celle existant sur la valeur du rayon de la sphère, mais également de l'incertitude sur le positionnement de l'origine $D = 0$, que nous avions estimée à 3 nm au paragraphe précédent [1].

L'ajustement à grande distance de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ conduit quant à lui à un résultat remarquable : l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de cette fonction est en effet trouvée nulle, ou du moins s'avère plus petite que la limite de résolution de cet ajustement tenant compte de la dispersion des points expérimentaux. Cette incertitude sur l'ordonnée à l'origine déterminée est de $0,001$ nm.μN^{-1}, ce qui correspond, dans le cadre de notre modèle théorique, à une raideur tangentielle d'interface au minimum égale à 1.10^{10} N.m^{-3}.

Sans chercher à surinterpréter cette estimation, nous pouvons vérifier qu'elle serait compatible avec un système constitué de couches de HPAM adsorbées aux parois et de taille vraisemblable. Cette raideur tangentielle k peut en effet être reliée à l'épaisseur e de chaque couche via la relation :

$$e = \frac{G'_{\text{couche}}}{k} \tag{7.2}$$

avec G'_{couche} le module de cisaillement de la couche adsorbée. Ce dernier étant au minimum égal au module $G' \approx 7,90$ Pa de la solution, cette expression conduit à une épaisseur minimale d'environ $0,8$ nm pour chacune des couches adsorbées, soit l'ordre de grandeur de la taille d'un monomère de HPAM. Ce résultat s'avère cependant plausible si les chaînes adsorbées adoptent une conformation quasi "aplatie" sur les surfaces. Rappelons qu'une telle conformation a bien été observée par Grchev *et al* dans le cas de couches de polyacrylamide adsorbées sur des surfaces d'or [50].

Des résultats globalement identiques en termes d'ordre de grandeur – pour le module de cisaillement, le coefficient de friction interfaciale et la raideur tangentielle – ont été obtenus pour chaque expérience SFA réalisée sur les solutions de longues chaînes. Nous pouvons donc en conclure que le modèle basé sur l'extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique au cas d'un fluide viscoélastique glissant aux parois **semble tout à fait adapté pour décrire le comportement macroscopique des solutions de longues chaînes de HPAM étudiées en SFA**. La comparaison, pour $D > 2$ μm environ, des résultats expérimentaux avec ce modèle théorique permet ainsi d'obtenir une mesure de $\widetilde{G}$ et des propriétés mécaniques de l'interface.

Nous pouvons donc conclure que, dans le cas des longues chaînes, la raideur tangentielle de l'interface située en $D = 0$ déduite de la comparaison avec notre modèle est **trop grande pour être détectée** par cette méthode basée sur l'étude du comportement en champ lointain de l'admittance. Il n'est donc pas possible, à partir de ces mesures, de conclure à l'existence d'une élasticité de surface, ni de confirmer que la position $D = 0$ correspond bien à un contact couche adsorbée-couche adsorbée et non à un contact verre-verre [2]. A ce stade de l'étude, seul le relevé de force statique semble indiquer la présence de couches de HPAM adsorbées sur les surfaces confinantes. Si l'existence de ces couches est avérée, ces dernières sont donc d'épaisseur trop faible pour donner lieu à une raideur tangentielle

1. On montre en effet facilement, à l'aide de l'équation 6.52, qu'une erreur δ sur le positionnement de ce zéro entraîne une erreur relative $\eta_R \delta\lambda/2|\widetilde{\eta}|^2$ sur le coefficient λ déduit de l'ordonnée à l'origine de $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$.

2. Le verre n'ayant pas d'élasticité tangentielle, un contact verre-verre en $D = 0$ conduirait également à une asymptote de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ d'ordonnée à l'origine nulle.

significative.

Dans la suite de cette étude des longues chaînes de HPAM, nous pourrons donc négliger les effets de cette raideur tangentielle, notamment dans l'expression de la longueur de glissement complexe du système. Cette dernière sera alors simplement donnée par :

$$\widetilde{b}_{\mathrm{LC}} = \frac{\widetilde{\eta}}{\lambda} \tag{7.3}$$

où l'indice LC fait référence à l'appellation "longues chaînes". La contrainte tangentielle dans le solide au niveau de l'interface $D = 0$ vérifie donc simplement, en première approximation, la condition de Navier de proportionnalité contrainte/vitesse de glissement. Dans le cas de l'expérience SFA ayant servi d'illustration à ce paragraphe, nous en déduisons que la longueur de glissement du système est de module $|\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}| \approx 316$ nm. Nous commenterons cet ordre de grandeur et étudierons plus en détails l'évolution de cette grandeur en fonction des paramètres des expériences SFA dans le paragraphe 7.2.3.

Remarquons enfin que les modules de cisaillement trouvés à partir de l'étude de l'admittance hydrodynamique diffèrent sensiblement de ceux qui pourraient être déduits à tort de l'étude des fonctions $1/Z'(D)$ et $1/Z''(D)$ – que nous avions tracé sur la figure 5.5 dans le chapitre 5 – si l'on négligeait l'effet de la viscoélasticité de la solution sur l'expression de la longueur de glissement. En effet, si l'on suppose, à tort, que la longueur de glissement de la solution viscoélastique étudiée ici est une variable réelle (cf. paragraphe 6.3.1), les asymptotes aux grands D de ces fonctions se retrouvent décrites par les équations 6.44. Leur pente conduit alors à des modules $G' = 8,33$ Pa et $G'' = 9,20$ Pa qui diffèrent jusqu'à 5 % de ceux trouvés grâce à l'étude de l'admittance. Ainsi, considérer à tort que la viscoélasticité du fluide n'influe pas sur la définition de la longueur de glissement **conduit à une détermination erronée du module de cisaillement complexe de la solution**.

7.2.2 Confrontation avec la théorie de l'élasto-hydrodynamique avec glissement

Nous vérifions à présent, pour l'expérience type présentée au paragraphe précédent, si le modèle théorique développé en 6.3.2 permet de décrire correctement nos résultats pour toute valeur du confinement de la solution. Pour ce faire, nous superposons aux courbes d'impédance et d'admittance hydrodynamiques mesurées les fonctions théoriques déduites de l'expression 6.48 correspondant à la solution de l'équation de l'élasto-hydrodynamique étendue au cas d'un fluide viscoélastique glissant entre des surfaces indéformables :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{D}\, j f^*\left(\frac{D}{\widetilde{b}}\right) \tag{6.48}$$

Rappelons que nous nous attendons en effet à ce que la déformation des surfaces confinantes n'ait que peu d'influence sur l'impédance hydrodynamique mesurée, du moins pour des séparations sphère-plan supérieures à une centaine de nanomètres (cf. 6.1.5). Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 7.4.

Les paramètres $\widetilde{\eta}$ et λ – et donc $\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}$ – ayant été déterminés grâce à l'étude du comportement macroscopique de l'admittance, le tracé des courbes théoriques présentées sur la figure 7.6 se fait **sans le moindre paramètre ajustable**.

On constate que l'accord obtenu entre théorie et expérience est excellent aux séparations $D \geq$ 200 nm environ. En-deçà de cette distance sphère-plan, un écart significatif apparaît sur les parties imaginaires Z'' et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$. Remarquons que l'ordre de grandeur de cette distance limite de concordance correspond à celui du module de la longueur de glissement trouvée, à savoir $|\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}| \approx 316$ nm. Cette différence entre les courbes théoriques et les points expérimentaux se manifeste également sur les parties réelles Z' et $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$, mais dans le cas de cette dernière fonction elle reste alors plus faible que l'incertitude sur cette courbe expérimentale résultant de celle existant sur la raideur machine mesurée : il n'est donc pas possible de conclure à un véritable écart théorie/expérience sur $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$.

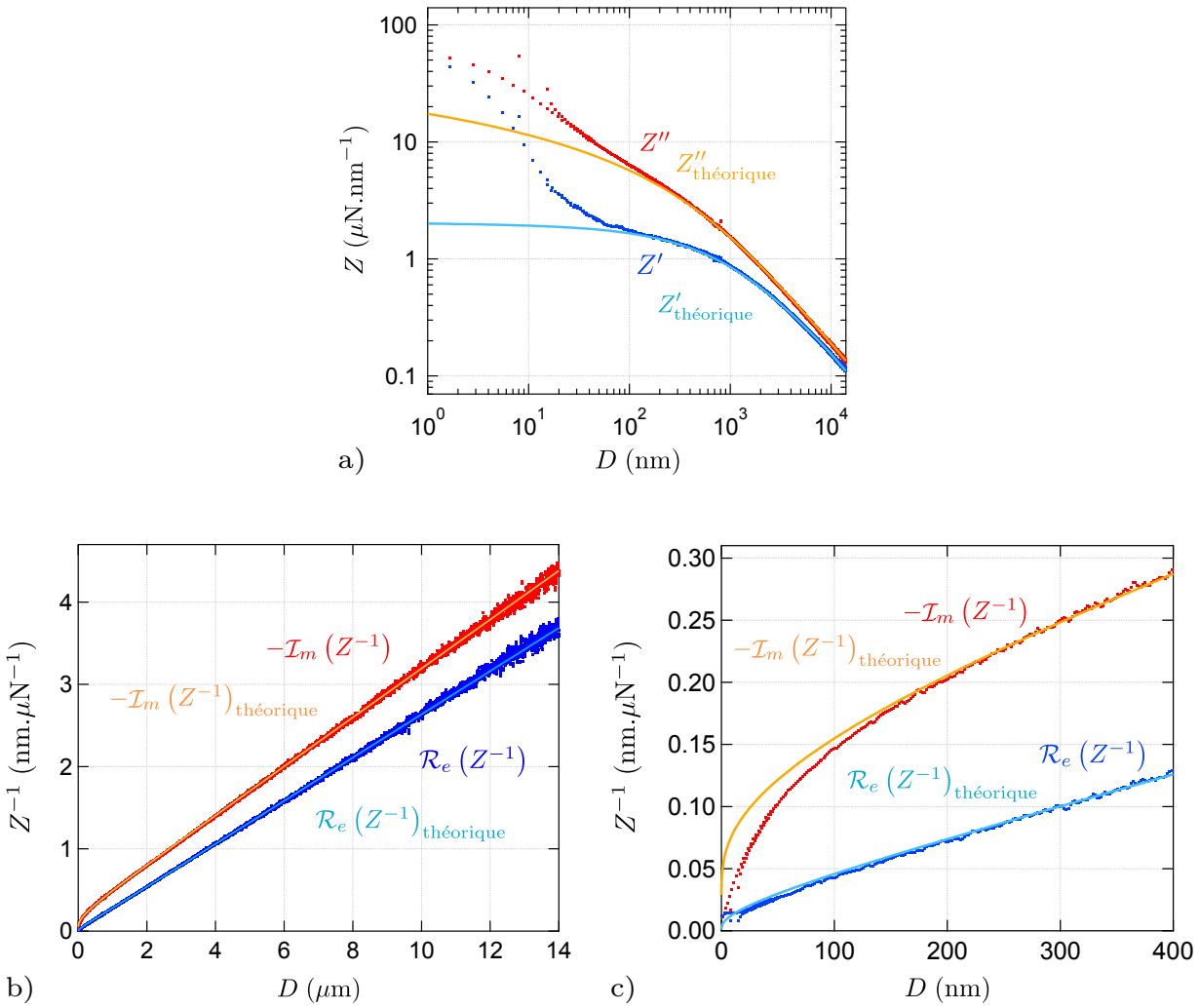


FIGURE 7.6 – Superposition des courbes d'impédance (**a**)) et d'admittance (**b**)) hydrodynamiques expérimentales ($C = 1,05$ g.L^{-1}, $M = 20.10^6$ g.mol^{-1}) et des courbes théoriques déduites de la solution 6.48 de l'équation de l'élasto-hydrodynamique pour un fluide viscoélastique glissant sur des parois indéformables. Cette réponse théorique est calculée en utilisant les paramètres $R = 3,33$ mm, $f = \omega/2\pi = 220$ Hz, et ceux déterminés par l'étude en champ lointain de l'admittance Z^{-1}, à savoir $\eta_R = 6,78$ mPa.s, $\eta_I = 5,72$ mPa.s et $\lambda = 28$ kPa.s.m^{-1}. Rappelons que l'effet de la raideur tangentielle de l'interface solide-liquide est négligeable dans le cas des solutions de longues chaînes. La concordance entre expérience et théorie, qui reste excellente jusqu'à $D = 200$ nm environ, se fait donc ici sans paramètre ajustable.

Afin de confirmer la pertinence de notre modèle théorique pour décrire le comportement des solutions de polyélectrolyte confinées jusqu'à des séparations sphère-plan de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, quelles que soient les conditions expérimentales employées, nous avons choisi de faire varier plusieurs paramètres de l'équation 6.53 : la viscosité complexe de nos solutions – via une variation de leur concentration – et la fréquence d'oscillation du plan.

Pour chaque expérience réalisée, nous ajustons simultanément les fonctions $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ par les expressions théoriques déduites de 6.48 grâce à un algorithme d'ajustement global. Nous en déduisons les valeurs de $\widetilde{\eta}$ et λ dont nous vérifions la pertinence. Nous utilisons également cet ajustement de l'admittance hydrodynamique pour tracer les parties réelle et imaginaire de l'impédance théorique. La figure 7.7 présente un échantillon choisi de l'ensemble des impédances mesurées, ainsi que le meilleur ajustement par notre modèle théorique. Le graphe a) a été obtenu pour une fréquence d'oscillation de 220 Hz mais une concentration en polymère de la solution plus grande que dans l'expérience présentée sur la figure 7.6. Le graphe b) correspond quant à lui à une expérience menée sur

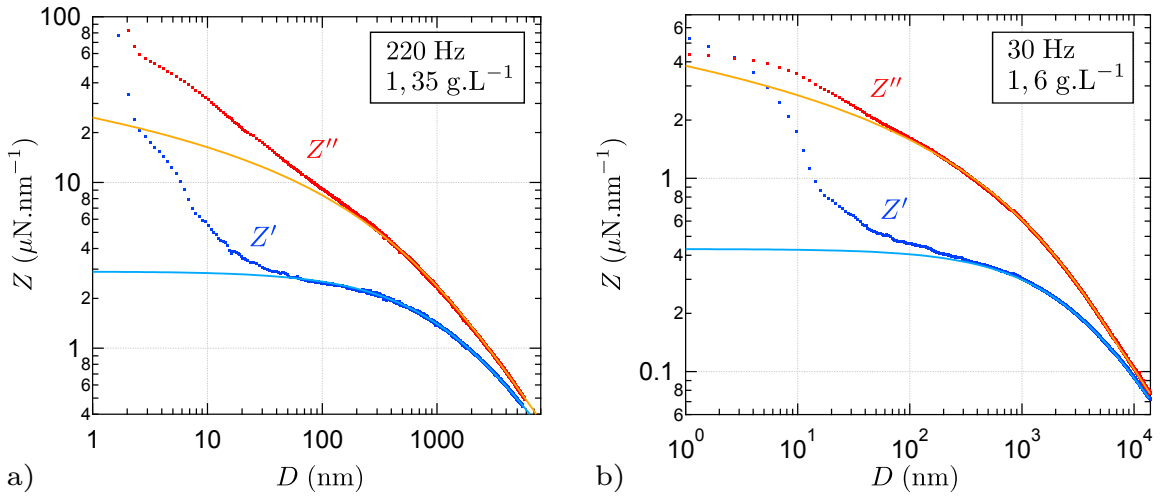


FIGURE 7.7 – Meilleurs ajustements des courbes d'impédance expérimentales (polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) par les fonctions déduites de la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement (cf. expression 6.48) : **a)** à 220 Hz avec une solution de concentration $1,35$ g.L^{-1}, **b)** à 30 Hz avec une solution de concentration $1,6$ g.L^{-1}.

une solution de concentration plus importante et avec une fréquence d'oscillation du plan de 30 Hz.

On constate ainsi que l'accord entre notre théorie et les données expérimentales est dans tous les cas très satisfaisant jusqu'à des confinements de l'ordre de 200 nm, soit l'ordre de grandeur du module de $\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}$. Notre modèle, considérant une longueur de glissement complexe déduite de la condition de Navier, **s'avère donc pertinent pour décrire la réponse mécanique de solutions de HPAM de longues chaînes confinées entre des surfaces de verre métallisées jusqu'à des séparations sphère-plan de l'ordre de** 200 nm. Il n'est de plus pas nécessaire de prendre en compte l'effet de la déformation des surfaces confinantes à ces distances pour obtenir un bon accord avec nos courbes expérimentales. Nous donnerons dans le paragraphe 7.4 des explications possibles pour expliquer l'écart théorie/expérience aux plus grands confinements.

Les résultats obtenus confirment également l'avantage certain à pouvoir mesurer l'impédance hydrodynamique de ces systèmes jusqu'à des séparations d'une dizaine de micromètres ou davantage : il est alors possible d'accéder aux propriétés rhéologiques du fluide sondé, mais également aux caractéristiques de la condition limite hydrodynamique vérifiée à l'interface solide-liquide.

Dans le paragraphe qui suit nous présentons une synthèse et une discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir de la comparaison de mesures d'impédance avec notre modèle théorique.

7.2.3 Synthèse des résultats : longueur de glissement et module de cisaillement

Nous présentons dans les tableaux 7.1, 7.2 et 7.3 l'ensemble des paramètres – module de cisaillement, viscosité, longueur de glissement, coefficient de friction interfaciale – mesurés à partir de la méthode de l'admittance hydrodynamique pour les différentes solutions de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} étudiées en SFA. Comme nous l'avons vu précédemment, ces grandeurs définissent le comportement macroscopique de l'admittance hydrodynamique. Nous regroupons au sein d'un même tableau les expériences menées avec une même fréquence d'oscillation du plan. L'erreur sur les propriétés rhéologiques de la solution – G', G'', η_R et η_I – résultent principalement de l'incertitude de mesure du rayon de la sphère utilisée. L'erreur sur λ dépend de cette même incertitude, mais également de celle sur le positionnement du zéro de référence – qui peut différer légèrement suivant les expériences. La barre d'erreur sur le module $|\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}|$ de la longueur de glissement complexe est calculée à partir de celle existant sur λ et $\widetilde{\eta}$[1].

1. Et arrondie à un chiffre significatif.

C (g/L)	G' (Pa)	G'' (Pa)	η_R (mPa.s)	η_I (mPa.s)	$\lvert\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}\rvert$ (nm)	λ (kPa.s/m)
$0,9$	$2,23 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,01$	$12,47 \pm 0,05$	$11,84 \pm 0,05$	690 ± 20	25 ± 1
$0,95$	$2,48 \pm 0,01$	$2,50 \pm 0,01$	$12,20 \pm 0,05$	$13,18 \pm 0,05$	720 ± 20	25 ± 1
$0,88$	$2,64 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	$12,73 \pm 0,05$	$13,91 \pm 0,05$	770 ± 20	25 ± 1
$1,55$	$5,84 \pm 0,02$	$4,47 \pm 0,02$	$20,16 \pm 0,06$	$24,19 \pm 0,03$	840 ± 20	38 ± 1
$1,59$	$4,50 \pm 0,02$	$3,55 \pm 0,04$	$23,87 \pm 0,06$	$18,86 \pm 0,06$	850 ± 20	36 ± 1

TABLE 7.1 – Caractéristiques des solutions de HPAM (masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) déduites de la comparaison entre les courbes d'admittance hydrodynamique mesurées pour une fréquence d'oscillation du plan de 30 Hz et les courbes théoriques prédites par l'équation 6.48. Ces données caractérisent le comportement en champ lointain de ces solutions.

C (g/L)	G' (Pa)	G'' (Pa)	η_R (mPa.s)	η_I (mPa.s)	$\lvert\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}\rvert$ (nm)	λ (kPa.s/m)
$0,85$	$7,12 \pm 0,03$	$8,00 \pm 0,03$	$5,79 \pm 0,02$	$5,15 \pm 0,02$	310 ± 10	25 ± 1
$1,05$	$7,90 \pm 0,03$	$9,37 \pm 0,03$	$6,78 \pm 0,02$	$5,72 \pm 0,02$	316 ± 8	28 ± 1
$1,11$	$8,00 \pm 0,03$	$9,46 \pm 0,03$	$6,84 \pm 0,02$	$5,79 \pm 0,02$	322 ± 8	28 ± 1
$1,14$	$8,48 \pm 0,04$	$10,10 \pm 0,04$	$7,30 \pm 0,03$	$6,13 \pm 0,03$	330 ± 8	29 ± 1
$1,15$	$10,00 \pm 0,04$	$10,20 \pm 0,04$	$7,37 \pm 0,03$	$7,23 \pm 0,03$	336 ± 8	29 ± 1
$1,3$	$11,31 \pm 0,04$	$11,90 \pm 0,04$	$8,61 \pm 0,03$	$8,18 \pm 0,03$	345 ± 7	35 ± 1
$1,35$	$11,81 \pm 0,05$	$12,70 \pm 0,05$	$9,19 \pm 0,04$	$8,54 \pm 0,04$	349 ± 7	36 ± 1
$1,42$	$12,97 \pm 0,05$	$13,30 \pm 0,05$	$9,62 \pm 0,04$	$9,38 \pm 0,04$	353 ± 7	38 ± 1
$1,45$	$12,42 \pm 0,05$	$12,55 \pm 0,05$	$9,08 \pm 0,04$	$8,99 \pm 0,04$	359 ± 7	33 ± 1
$1,48$	$14,07 \pm 0,05$	$13,40 \pm 0,05$	$9,69 \pm 0,04$	$10,18 \pm 0,04$	380 ± 9	37 ± 1
$1,51$	$14,34 \pm 0,06$	$14,20 \pm 0,06$	$10,27 \pm 0,05$	$10,38 \pm 0,05$	390 ± 10	38 ± 1

TABLE 7.2 – Caractéristiques des solutions de HPAM (masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) pour une fréquence d'oscillation du plan de 220 Hz. Ces données caractérisent le comportement en champ lointain de ces solutions.

C (g/L)	G' (Pa)	G'' (Pa)	η_R (mPa.s)	η_I (mPa.s)	$\lvert\widetilde{b}_{\mathrm{LC}}\rvert$ (nm)	λ (kPa.s/m)
$0,99$	$7,05 \pm 0,03$	$8,7 \pm 0,01$	$5,58 \pm 0,02$	$4,52 \pm 0,05$	247 ± 5	28 ± 1
$1,16$	$11,88 \pm 0,04$	$12,01 \pm 0,04$	$7,70 \pm 0,03$	$7,62 \pm 0,03$	370 ± 10	29 ± 1

TABLE 7.3 – Caractéristiques des solutions de HPAM (masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}) déduites de la comparaison entre les courbes d'admittance hydrodynamique mesurées pour une fréquence d'oscillation du plan de 248 Hz et les courbes théoriques prédites par notre modèle. Ces données caractérisent le comportement en champ lointain de ces solutions.

Les longueurs de glissement des solutions de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}, déduites de l'étude de l'admittance hydrodynamique – et plus particulièrement de son comportement macro-

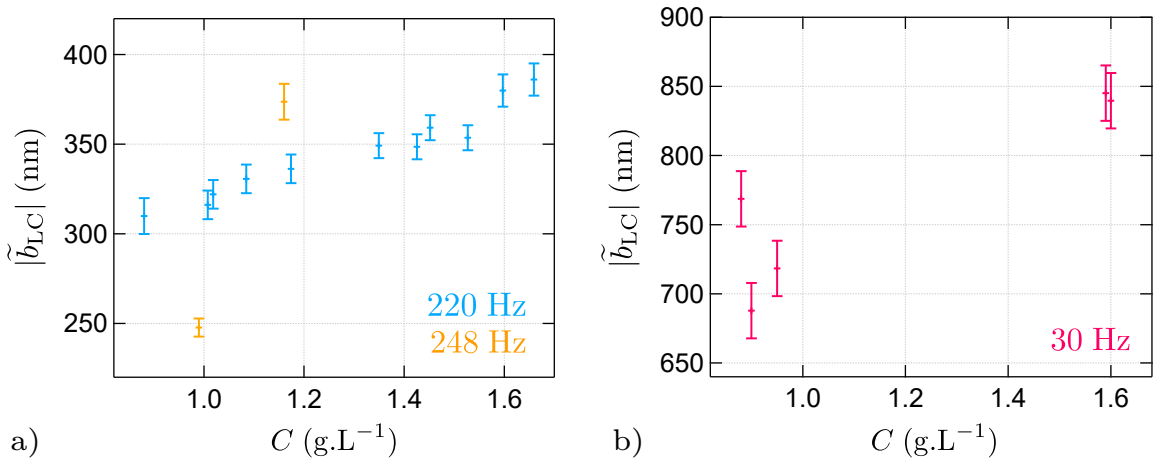


FIGURE 7.8 – Evolution, en fonction de la concentration C en polymère des solutions (estimée suivant le protocole détaillé au chapitre 5), du module de la longueur de glissement complexe déduite de l'étude du comportement macroscopique de l'admittance hydrodynamique mesurée pour des solutions de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. **a)** Pour une fréquence d'oscillation de 220 et 248 Hz. **b)** Pour une fréquence d'oscillation de 30 Hz.

scopique –, ont donc un module compris entre 300 et 850 nm suivant leur concentration en polymère et la fréquence à laquelle est sondée la réponse mécanique du système {surfaces + liquide}. Ces longueurs de glissement sont donc, en module, plus petites que celles mesurées par A. Cuenca *et al.* [17][20] en régime permanent avec des solutions de HPAM de masse molaire et concentrations similaires s'écoulant au sein de microcanaux de 40 μm de hauteur : les longueurs de glissement qu'ils mesurent sont alors de 10 à 15 μm. Elles sont par contre du même ordre de grandeur que celles qu'ils estiment à partir de la mesure de la viscosité effective de ces solutions lors de leur écoulement au sein de canaux plus petits, de hauteur comprise entre 200 nm et 5 μm. Ces résultats, et leur comparaison avec les mesures effectuées en microcanaux, ont permis à ces auteurs de conclure à une diminution de la longueur de glissement avec l'augmentation du confinement des solutions de HPAM. Il est cependant à noter que nos expériences SFA ne peuvent conduire à la même conclusion : en effet, l'ajustement des courbes d'admittance conduisant à la mesure de $\widetilde{b}$ est réalisé sur une grande plage de séparations sphère-plan, en supposant précisément que $\widetilde{b}$ est indépendante de D. Cet ajustement étant très satisfaisant, du moins pour $D > 200$ nm environ, nous pouvons conclure que chacun de nos systèmes {surfaces + liquide} peut être correctement décrit par une **unique longueur de glissement complexe** à ces distances sphère-plan.

Cette observation conduit également à conclure que, pour $D > 200$ nm, la longueur de glissement complexe des solutions de HPAM est indépendante du taux de cisaillement aux parois [1] – qui, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1.1, dépend de la distance sphère-plan – si bien que la condition limite de glissement partiel $v_g = \widetilde{b}\dot{\gamma}$ reste linéaire en $\dot{\gamma}$. Nous avons par ailleurs constaté que les parties réelle et imaginaire de l'admittance étaient indépendantes de l'amplitude de l'excitation dynamique du plan – que nous maintenons telle que $h_0/D < 0,03$ – sur toute la gamme de distances explorées : ceci confirme l'indépendance de $\widetilde{b}$ en $\dot{\gamma}$. Nous reviendrons plus en détails sur ce point au paragraphe 7.4.2 après avoir établi l'expression exacte du taux de cisaillement aux parois dans le cas d'un fluide confiné donnant lieu à du glissement.

Nous constatons aussi que, pour une fréquence d'oscillation du plan donnée, la longueur de glissement mesurée voit son module augmenter avec la concentration en polymère de la solution étudiée (cf. Fig 7.8). Cette évolution est cependant plus lente que celle de la viscosité de la solution avec la concentration en polymère : nous observons en effet une augmentation du coefficient de friction interfaciale – malgré une incertitude importante sur la mesure de ce dernier – avec cette concentration. Il n'est cependant pas possible pour le moment d'aller plus loin dans l'interprétation de ce comporte-

1. Et également du cisaillement imposé aux macromolécules.

ment, ni même de discuter l'influence de la fréquence d'oscillation du plan. A ce stade de l'étude en effet, nous n'avons encore émis aucune hypothèse sur l'origine microscopique du glissement étudié, et ne savons pas si λ traduit une véritable friction à l'interface. Rappelons en effet que la relation 7.3 a été déduite de notre modèle basé sur une approche de type milieu continu. Nous reviendrons donc sur ces évolutions constatées après avoir étudié plus en détails le comportement microscopique de l'admittance hydrodynamique (cf. paragraphe 7.4).

Nous constatons enfin une augmentation globale des modules G' et G'' en fonction de la concentration en polymère, ce qui correspond à la tendance attendue. Mesurer ces modules à l'aide d'une autre technique, par exemple à l'aide d'un piézo-rhéomètre comme suggéré au paragraphe 5.1.3, permettrait de s'assurer de la pertinence des valeurs obtenues en SFA.

7.3 Rhéologie et longueur de glissement en champ lointain : cas des courtes chaînes

Dans cette section, nous comparons les courbes d'impédance et d'admittance mesurées avec les solutions de "courtes chaînes" (polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}) à celles prédites par notre modèle théorique (cf. 6.3.2). Dans le paragraphe 7.1, nous avons constaté que le profil de force statique mesuré lors de l'étude SFA de ces solutions semble indiquer la présence de macromolécules de HPAM adsorbées sur la sphère et le plan. La comparaison de ce profil avec celui prédit par la théorie de Debye-Hückel nous incite également à penser que la quantité de chaînes adsorbées est alors plus importante que dans le cas des solutions constituées de longues chaînes de HPAM. Nous pouvons donc nous attendre à observer des différences quantitatives entre les courbes d'admittance mesurées avec ces deux polymères, et ce même en champ lointain.

Comme dans la section précédente, nous appuyons notre discussion sur la description complète des résultats obtenus à partir d'une expérience SFA type, qualitativement représentative de l'ensemble des expériences menées sur les solutions de courtes chaînes. Nous montrons alors que le comportement macroscopique de ces solutions peut être correctement décrit par notre modèle théorique, ce qui nous permet d'accéder à une mesure de leur module de cisaillement complexe et de leur longueur de glissement, mais aussi de caractériser les propriétés de l'interface située en $D = 0$ – supposément une interface couche adsorbée-solution. Nous réalisons ensuite au paragraphe 7.3.3 la synthèse de l'ensemble des mesures réalisées sur ces systèmes.

7.3.1 Comportement macroscopique des solutions de courtes chaînes

Notre modèle théorique ne prenant pas en compte les effets microscopiques susceptibles de se manifester aux plus petites séparations sphère-plan, nous nous concentrons dans un premier temps sur le comportement des solutions de HPAM aux échelles plus grandes que la taille caractéristique des macromolécules qui les constituent. Plus précisément, nous nous limitons au domaine $D \gtrsim 2$ μm et étudions à ces distances le comportement de l'admittance hydrodynamique mesurée avec une solution de concentration initiale $C = 1$ g.L^{-1} fabriquée à partir du polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et sondée à 220 Hz.

Comme le montre la figure 7.9, les fonctions $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(D)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ se trouvent à nouveau parfaitement ajustées par des portions de droite affine pour D compris entre 2 et 8 μm environ. En supposant que ces asymptotes sont bien décrites par les expressions théoriques 6.51 et 6.52, leur pente conduit à une estimation des propriétés viscoélastiques de la solution, à savoir $\eta_R = 8,97 \pm 0,02$ mPa.s et $\eta_I = 8,23 \pm 0,02$ mPa.s, soit $G' = 11,38 \pm 0,03$ Pa et $G'' = 12,4 \pm 0,03$ Pa. D'après les résultats des nos mesures au rhéomètre (cf. chapitre 5) et de celles trouvées dans [17], nous confirmons que ces propriétés correspondent bien à l'ordre de grandeur attendu.

En supposant toujours que le comportement macroscopique de l'admittance est bien décrit par notre modèle théorique, l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $-\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$ conduit à un coefficient de friction interfaciale $\lambda = 38 \pm 1$ kPa.s.m^{-1}, qui est donc du même ordre de grandeur que pour

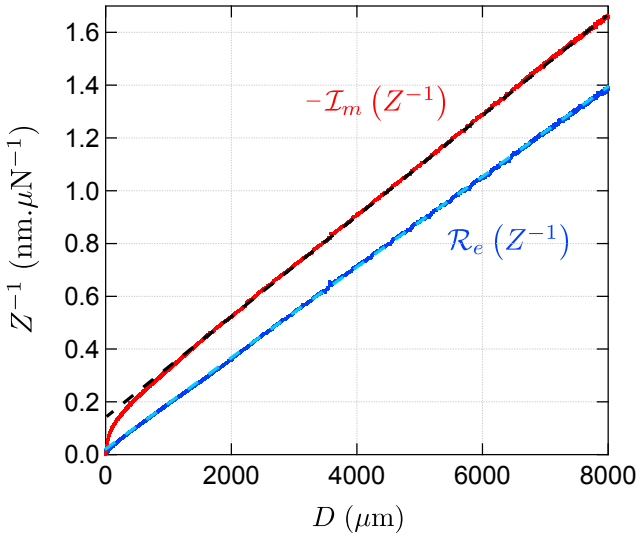


FIGURE 7.9 – Tracé des parties réelle et de l'opposé de la partie imaginaire de l'admittance $Z^{-1}(\omega, D)$ mesurée avec une solution de concentration $C \approx 1$ g.L^{-1}, constituée à partir du HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}. Le comportement macroscopique de ces fonctions, obtenu pour des distances sphère-plan comprises entre 2 et 8 μm, est parfaitement ajusté par des droites affines représentées en pointillés. L'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $-\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(\omega, D)$ renseigne sur le coefficient de friction interfaciale $\lambda \approx 38 \pm 1$ kPa.s.m^{-1}, tandis que celle de l'asymptote de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(\omega, D)$ donne accès à la raideur tangentielle de l'interface $k = 1,2 \pm 0,2.10^9$ N.m^{-3}.

le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. L'incertitude sur cette valeur résulte conjointement de celle présente sur le rayon de la sphère mais également de celle existant sur le positionnement de l'origine $D = 0$. Rappelons que cette dernière incertitude a été estimée entre 1 et 5 nm suivant les expériences (cf. paragraphe 7.1).

La principale différence rencontrée avec le cas des longues chaînes est que l'ordonnée à l'origine de l'asymptote de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$ excède cette fois-ci largement la limite de résolution de l'ajustement. Il est ainsi possible de mesurer, dans le cadre de notre modèle, une raideur tangentielle de l'interface de l'ordre de $k = 1,2 \ \pm 0,4.10^9$ N.m^{-3}. L'incertitude sur cette valeur résulte à nouveau de celles existant sur le rayon de la sphère et sur le positionnement du zéro de référence [1], mais également de celle existant sur la valeur de raideur machine. En supposant que cette raideur soit imputable à l'élasticité de surface d'une couche de polymère adsorbée en $D = 0$, nous pouvons déduire de la relation 7.2 l'épaisseur minimale possible pour cette couche, à savoir $e \approx 9,5$ nm. Une telle épaisseur est à même d'expliquer le profil de force statique observé pour cette solution, c'est-à-dire de rendre compte de la faible raideur de contact et de l'hystérésis important de F_{stat} observés.

Des résultats globalement identiques, en termes d'ordre de grandeur pour $\widetilde{G}$, λ et k, ont été obtenus pour chaque expérience SFA réalisée sur les solutions de courtes chaînes. Nous pouvons donc en conclure que notre modèle basé sur l'extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique **semble adapté pour décrire le comportement macroscopique des solutions de courtes chaînes de HPAM étudiées en SFA**. La comparaison, pour $D > 2$ μm environ, des résultats expérimentaux avec ce modèle théorique permet ainsi d'obtenir une mesure de $\widetilde{G}$ et suggère l'existence, pour ces systèmes, d'une **raideur tangentielle non-négligeable de l'interface solide-liquide, compatible avec l'existence sur les parois de couches adsorbées élastiques d'épaisseur significative** – estimée à une dizaine de nanomètres au minimum. Ce résultat confirme celui déduit de l'étude de la force statique, à savoir que la quantité de chaînes adsorbées sur les surfaces de platine semble plus importante pour le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} que pour celui de masse molaire

1. On peut en effet montrer qu'une erreur δ sur l'emplacement de ce zéro entraîne une erreur relative $\eta_I \delta k/2|\widetilde{\eta}|^2\omega$ sur la valeur de k mesurée.

20.10^6 g.mol^{-1}.

La longueur de glissement complexe du système est donc globalement compatible avec une écriture de la forme :

$$\widetilde{b}_{\mathrm{CC}} = \widetilde{\eta}\left(\frac{1}{\lambda} + j\frac{\omega}{k}\right) \tag{7.4}$$

où l'indice CC fait référence à l'appellation "courtes chaînes". La relation contrainte/vitesse de glissement au niveau des parois semble donc désormais non-linéaire et s'écrit $\sigma(z=0) = \widetilde{\lambda} v_g$ avec $\widetilde{\lambda} \in \mathbb{C}$. Dans le cas de l'expérience SFA servant ici d'illustration, le module de la longueur de glissement mesurée est alors $|\widetilde{b}_{\mathrm{CC}}| \approx 320$ nm. Nous donnerons dans le paragraphe 7.3.3 l'évolution de cette longueur de glissement avec les paramètres des nos expériences.

7.3.2 Confrontation avec la théorie de l'élasto-hydrodynamique avec glissement

Vérifions à présent si notre modèle théorique permet de décrire correctement cette expérience type, menée sur une solution de courtes chaînes, pour toute valeur de D. Pour ce faire, nous ne prenons pas en compte, dans ce paragraphe, l'effet de la déformation des surfaces confinantes sur la réponse mécanique du système {surfaces + liquide}, et examinons la concordance entre nos courbes expérimentales et les courbes théoriques prédites par l'équation 6.48. Notons dès à présent que cette dernière hypothèse peut néanmoins sembler discutable étant donnée l'épaisseur supposée des couches adsorbées aux parois, qui, contrairement au cas des longues chaînes, est suffisamment grande pour donner lieu à une réponse en déformation significative. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 7.4.

Les paramètres $\widetilde{\eta}$, λ et k – et donc $\widetilde{b}_{\mathrm{CC}}$ – ayant été déterminés grâce à l'étude du comportement macroscopique de l'admittance, les courbes théoriques présentées sur la figure 7.10 sont calculées sans paramètre ajustable. On constate ainsi que l'accord obtenu entre théorie et expérience est excellent aux séparations $D \geq 200$ nm environ, distance limite correspondant à l'ordre de grandeur de $|\widetilde{b}_{\mathrm{CC}}|$. En-deçà de cette distance sphère-plan, un écart significatif apparaît sur les parties imaginaires Z'' et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)$. Une différence théorie/expérience est également visible sur les parties réelles, mais, principalement dans le cas de $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)$, elle reste cependant inférieure à la barre d'erreur existant sur ces courbes expérimentales du fait de l'incertitude sur la raideur machine mesurée.

Comme pour les solutions de longues chaînes, nous avons mesuré la réponse mécanique des systèmes constitués de solutions de courtes chaînes pour différentes valeurs de concentration en polymère et de fréquence d'oscillation du plan. Pour chaque expérience réalisée, nous ajustons simultanément les fonctions $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(D)$ et $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ par les expressions théoriques déduites de 6.48 et en déduisons les valeurs de $\widetilde{\eta}$, λ et k. La figure 7.11 présente un échantillon choisi de l'ensemble des impédances mesurées, ainsi que le meilleur ajustement par notre modèle théorique. Le graphe a) a été obtenu pour une fréquence d'oscillation de 220 Hz mais une concentration en polymère de la solution plus grande que dans l'expérience présentée précédemment. Le graphe b) correspond quant à lui à une solution de concentration similaire et étudiée avec une fréquence d'oscillation du plan de 30 Hz.

L'accord entre notre théorie et l'ensemble de nos données expérimentales est dans tous les cas très satisfaisant jusqu'à des confinements de l'ordre de 200 nm. Notre modèle décrivant le système {surfaces + liquide} à l'aide d'une unique longueur de glissement complexe, déduite d'une relation contrainte aux parois-vitesse de glissement non-linéaire et indépendante de la distance sphère-plan, **est donc pertinent pour décrire la réponse mécanique de solutions de HPAM confinées entre des surfaces de verre métallisées jusqu'à des séparations sphère-plan de l'ordre de** 200 nm.

Ce résultat confirme également qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte la déformation des surfaces confinantes dans cette réponse mécanique pour décrire correctement les courbes obtenues, du moins à ces distances.

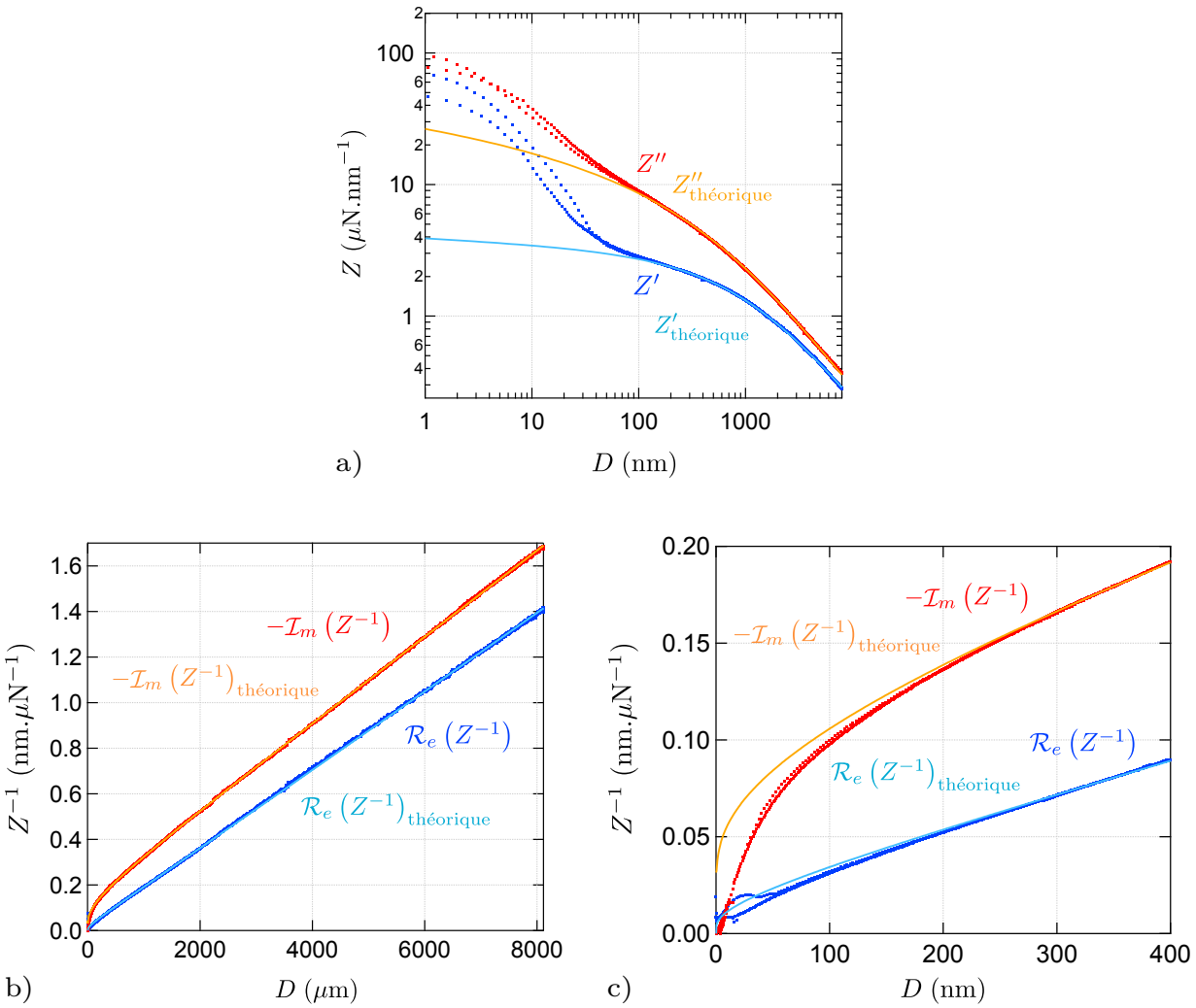


FIGURE 7.10 – Superposition des courbes d'impédance et d'admittance hydrodynamiques expérimentales ($C = 1,05$ g.L^{-1}, $M = 8.10^6$ g.mol^{-1}) et des courbes théoriques calculées à partir de l'expression 6.48 en utilisant les paramètres $R = 3,51$ mm, $E_1 = 64$ GPa (module d'Young du verre), $f = \omega/2\pi = 220$ Hz, et ceux déterminés par l'étude en champ lointain de l'admittance Z^{-1}, à savoir $\eta_R = 8,97$ mPa.s, $\eta_I = 8,28$ mPa.s, $\lambda = 38$ kPa.s.m^{-1} et $k = 1,2.10^9$ N.m^{-3}. La concordance entre expérience et théorie, qui reste très satisfaisante jusqu'à $D = 200$ nm environ, se fait donc sans paramètre ajustable.

Enfin, nos mesures prouvent à nouveau l'avantage certain, que confère notre machine à force, à pouvoir mesurer l'impédance hydrodynamique jusqu'à des séparations sphère-plan d'une dizaine de micromètres : nous pouvons alors observer le comportement macroscopique du système, et accéder aux propriétés viscoélastiques du fluide sondé et aux caractéristiques de la condition limite hydrodynamique qu'il vérifie aux parois.

7.3.3 Synthèse des résultats : longueur de glissement et module de cisaillement

Dans ce paragraphe, nous présentons une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus, avec les solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, à partir de la comparaison de mesures d'impédance avec notre modèle théorique. De nouvelles expériences SFA pourront être menées prochainement afin d'étendre ce travail à l'étude d'une plus grande variété de solutions de concentration en polymère différente.

Les tableaux 7.4 (pour les expériences menées à 30 Hz) et 7.5 (pour les expériences menées à 220 Hz) regroupent les paramètres $\widetilde{G}$, $\widetilde{\eta}$, $|\widetilde{b}_{\text{CC}}|$ et λ déduits de l'ajustement de l'admittance hy-

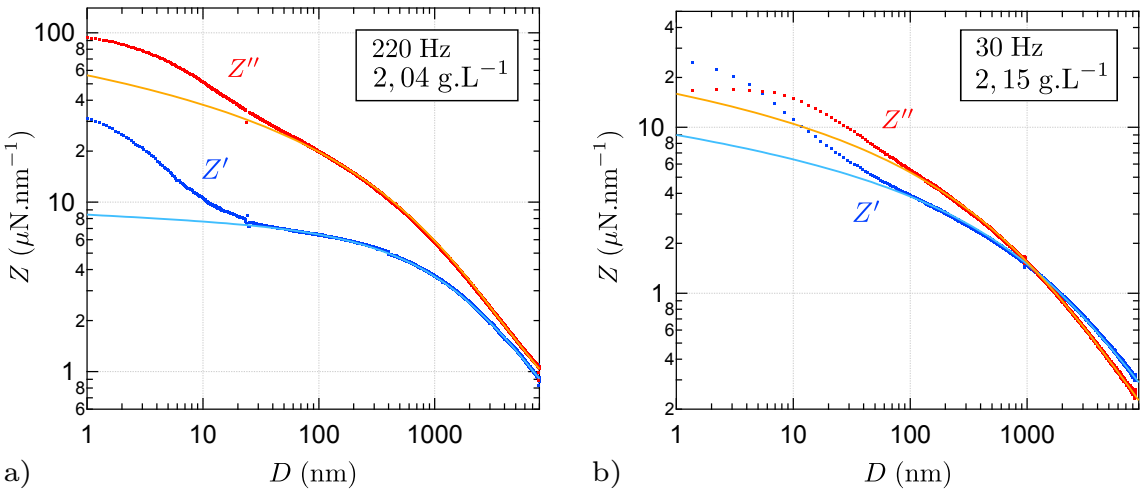


FIGURE 7.11 – Meilleurs ajustements des courbes d'impédance expérimentales (polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}) par les fonctions déduites de la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement (cf. expression 6.48) : **a)** à 220 Hz avec une solution de concentration $2,04$ g.L^{-1}, **b)** à 30 Hz avec une solution de concentration $2,15$ g.L^{-1}

drodynamique obtenue lors de chaque expérience. Il est à noter que nous n'avons pas mesuré de variation significative – c'est-à-dire supérieure à la barre d'erreur existant sur cette mesure, qui est assez conséquente – en fonction de la concentration en polymère ou de la fréquence d'excitation pour la raideur tangentielle k trouvée par ces ajustements. Celle-ci reste systématiquement de l'ordre de 1.10^9 N.m^{-3}. Nous ne faisons donc pas figurer ce paramètre dans les tableaux ci-dessous.

C (g/L)	G' (Pa)	G'' (Pa)	η_R (mPa.s)	η_I (mPa.s)	$\lvert\widetilde{b}_{\mathrm{CC}}\rvert$ (nm)	λ (kPa.s/m)
$1,15 \pm 0,1$	$12,48 \pm 0,01$	$8,22 \pm 0,01$	$43,62 \pm 0,05$	$66,21 \pm 0,05$	430 ± 8	186 ± 1
$1,92 \pm 0,1$	$14,66 \pm 0,01$	$9,96 \pm 0,01$	$52,86 \pm 0,05$	$77,79 \pm 0,05$	650 ± 10	145 ± 1
$2,15 \pm 0,2$	$15,37 \pm 0,01$	$9,21 \pm 0,01$	$48,87 \pm 0,05$	$81,53 \pm 0,05$	670 ± 10	142 ± 1
$2,22 \pm 0,1$	$15,56 \pm 0,01$	$9,78 \pm 0,01$	$51,87 \pm 0,05$	$82,53 \pm 0,05$	700 ± 10	140 ± 1

TABLE 7.4 – Caractéristiques des solutions de HPAM (masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}) déduites de la comparaison entre les courbes d'admittance hydrodynamique mesurées pour une fréquence d'oscillation du plan de 30 Hz et les courbes théoriques prédites par l'équation 6.48. Ces données caractérisent le comportement en champ lointain de ces solutions.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces résultats sont alors globalement similaires à celles exposées pour les solutions de longues chaînes. Les longueurs de glissement mesurées sont, en module, comprises entre 300 et 700 nm, soit un ordre de grandeur plus petites que celles mesurées par A. Cuenca *et al.* pour des solutions de concentration et de masse molaire identiques s'écoulant au sein de microcanaux de hauteur 40 μm (cf. résultats présentés sur la figure 1.8). Leur module augmente de plus en fonction de la concentration en polymère de la solution, tout comme le coefficient de friction interfaciale que nous déduisons de nos mesures d'admittance à 220 Hz. Cependant, nous constatons une évolution contraire de ce coefficient dans le cas des expériences réalisées à 30 Hz, pour lesquelles λ décroît globalement de 186 à 140 kPa.s/m lorsque la concentration en polymère des solutions étudiées augmente de $1,15$ à $2,22$ g.L^{-1}. Une fois de plus, pour tenter d'interpréter ces résultats, il est nécessaire d'émettre au préalable des hypothèses concernant l'origine microscopique du glissement interfacial observé, ce que nous faisons dans la prochaine section 7.4.

C (g/L)	G' (Pa)	G'' (Pa)	η_R (mPa.s)	η_I (mPa.s)	$\lvert\widetilde{b}_{CC}\rvert$ (nm)	λ (kPa.s/m)
$1,05 \pm 0,1$	$11,38 \pm 0,03$	$12,40 \pm 0,03$	$8,97 \pm 0,02$	$8,23 \pm 0,02$	320 ± 6	38 ± 1
$1,12 \pm 0,1$	$12,74 \pm 0,03$	$13,68 \pm 0,03$	$9,90 \pm 0,02$	$9,22 \pm 0,02$	330 ± 6	41 ± 1
$2,04 \pm 0,2$	$34,17 \pm 0,06$	$28,03 \pm 0,06$	$20,28 \pm 0,05$	$24,72 \pm 0,05$	422 ± 8	76 ± 2
$2,17 \pm 0,2$	$38,50 \pm 0,06$	$30,92 \pm 0,06$	$22,36 \pm 0,05$	$27,86 \pm 0,05$	460 ± 8	78 ± 2

TABLE 7.5 – Caractéristiques des solutions de HPAM (masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}) déduites de la comparaison entre les courbes d'admittance hydrodynamique mesurées pour une fréquence d'oscillation du plan de 220 Hz et les courbes théoriques prédites par l'équation 6.48. Ces données caractérisent le comportement en champ lointain de ces solutions.

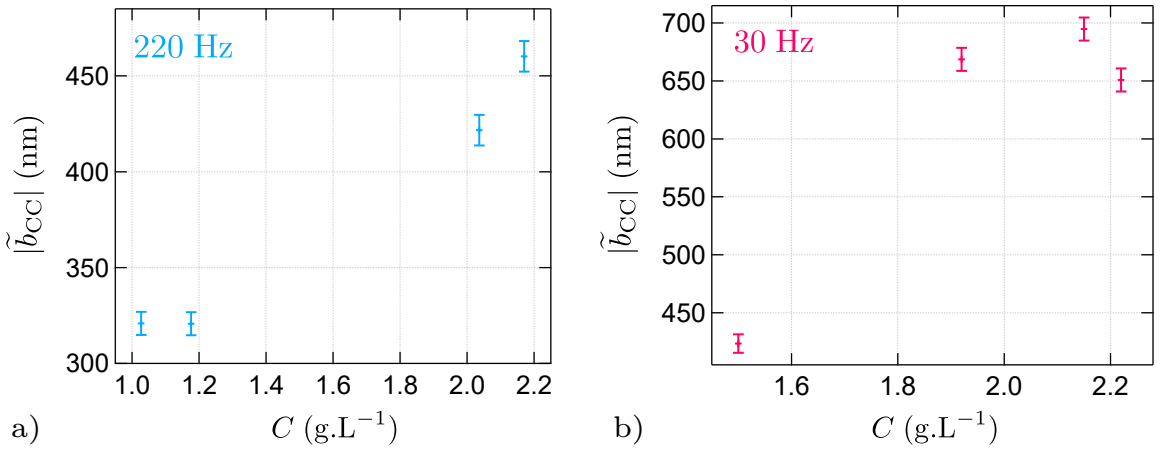


FIGURE 7.12 – Evolution, en fonction de la concentration C en polymère des solutions, du module de la longueur de glissement complexe déduite de l'étude du comportement macroscopique de l'admittance hydrodynamique mesurée pour des solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}. **a)** Pour une fréquence d'oscillation de 220 Hz. **b)** Pour une fréquence d'oscillation de 30 Hz.

Signalons également, pour finir, que les modules G' et G'' mesurés augmentent comme attendu avec la concentration en polymère des solutions, et presque proportionnellement à C pour les valeurs trouvées à 220 Hz.

7.4 Comportement microscopique : hypothèse sur l'origine du glissement

Dans ce paragraphe, nous nous interrogeons sur les limites du modèle théorique ayant servi à fournir une première interprétation des expériences menées sur les solutions de HPAM confinées en SFA, et cherchons une explication à son incapacité à décrire le comportement microscopique de ces solutions pour $D < 200$ nm. Nous envisageons pour cela plusieurs phénomènes négligés lors de l'établissement de ce modèle. Nous déterminons ainsi une hypothèse vraisemblable, au vu de nos résultats, quant à l'origine microscopique du glissement interfacial observé et quantifié, ainsi que la structure probable des solutions confinées au voisinage des parois solides.

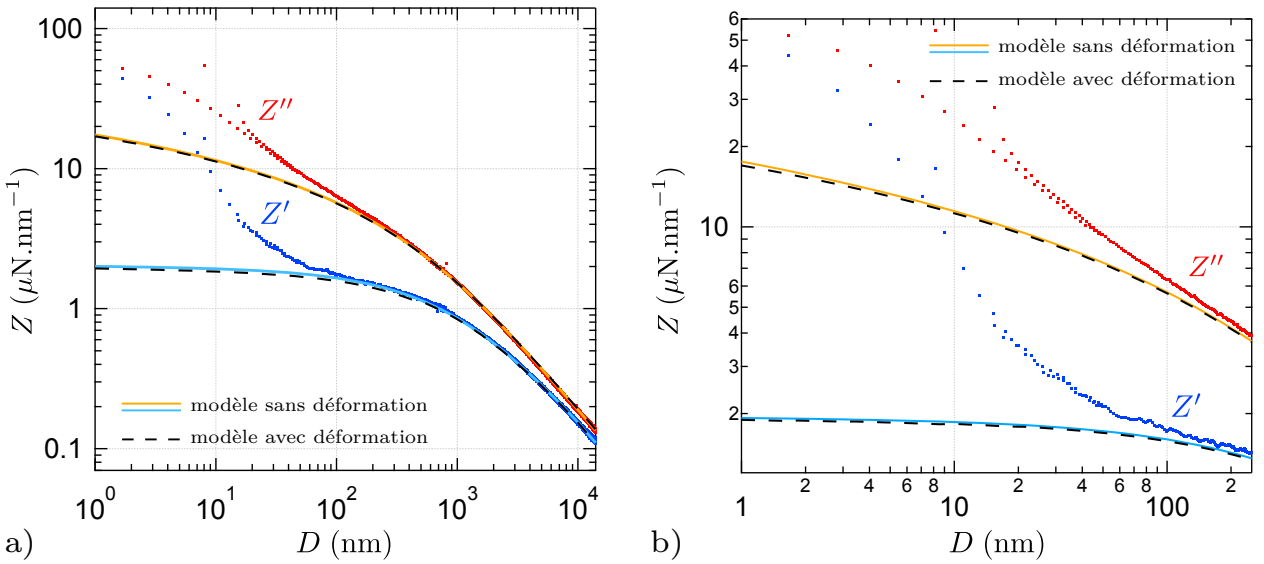


FIGURE 7.13 – Prise en compte de la déformabilité des surfaces confinantes ($E_1^* = 64$ GPa, $\nu_1 = 0,2$) pour le tracé des courbes d'impédance théoriques (en pointillés noirs) dans le cas de la solution de HPAM de masse molaire moyenne 20.10^6 g.mol^{-1} et de concentration en polymère $C \approx 1$ g.L^{-1}, étudiée en détails au paragraphe 7.2. Les courbes en trait plein sont celles calculées dans ce précédent paragraphe sans prendre en compte la déformation des surfaces. Toutes les fonctions théoriques sont calculées en utilisant les paramètres $R = 3,33$ mm, $f = \omega/2\pi = 220$ Hz, $\eta_R = 6,78$ mPa.s, $\eta_I = 5,72$ mPa.s et $\lambda = 28$ kPa.s.m^{-1}. La figure **b)** représente un agrandissement des courbes de la figure **a)** pour D compris entre 1 et 250 nm.

7.4.1 Effet de la déformation des surfaces confinantes

Lors de l'étude précédente centrée sur le comportement macroscopique de l'impédance et de l'admittance hydrodynamique, nous avons négligé l'effet de la déformation des surfaces confinantes en nous basant sur les conclusions du chapitre 6 et en particulier de l'estimation de la distance de coupure du système. Rappelons en effet que, pour une solution de HPAM de viscosité complexe telle que $|\widetilde{\eta}| = 10$ mPa.s confinée entre des surfaces homogènes de module d'Young 64 GPa et de coefficient de Poisson $0,2$, cette distance caractéristique est donnée par $|\widetilde{D}_c| \approx 10$ nm, si bien que la réponse élastique des surfaces aux distances D supérieures à une centaine de nanomètres environ peut être négligée, notamment devant l'effet de la viscoélasticité de la solution.

Afin de vérifier si l'écart théorie/expérience observé aux séparations $D < 200$ nm sur les courbes $Z(D)$ et $Z^{-1}(D)$ est imputable au fait qu'à ces distances cette déformation ne peut plus être négligée, nous avons superposé à nos courbes d'impédance expérimentales les fonctions théoriques déduites de la résolution de l'équation de l'élasto-hydrodynamique étendue complète 6.53 prenant en compte la réponse élastique des parois.

Dans le cas des solutions de HPAM de masse molaire moyenne 20.10^6 g.mol^{-1}, comme le montre la figure 7.13, la prise en compte de la déformabilité des surfaces confinantes n'entraîne pas de variation significative – c'est-à-dire supérieure à la limite de résolution en impédance de notre SFA [1] – des courbes théoriques par rapport à celles obtenues en négligeant cette élasticité. Il est donc légitime de négliger la déformation des parois dans la description de ce système, quelle que soit la distance sphère-plan.

Dans le cas des solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, il est nécessaire de prendre en compte la présence d'une couche adsorbée sur les parois de verre, d'épaisseur minimale 10 nm. Les propriétés mécaniques et l'épaisseur exacte de ces couches sont cependant méconnues, et nous ne pouvons qu'estimer grossièrement la distance de coupure élasto-hydrodynamique qui leur est associée. Il

1. Cette dernière est limitée par la performance des capteurs de force et de déplacement, mais également pas les erreurs systématiques telles que l'effet d'une raideur machine mal corrigée.

en va de même pour la réponse $X(y)$ de l'empilement dont nous avons besoin pour tracer les courbes théoriques prenant en compte leur déformation. Ainsi, en supposant que ces chaînes adsorbées se comportent comme des couches compactes [1] incompressibles et de module d'Young complexe semblable à celui de la solution – c'est-à-dire tel que $|E_1| = 3|\widetilde{G}| \approx 30$ Pa –, nous trouvons une distance de coupure $D_{1/2} \approx 15$ nm. Notre algorithme, conçu pour résoudre l'équation de l'élasto-hydrodynamique pour un système décrit par une longueur de glissement complexe, ne permet cependant pas de traiter le cas d'un empilement élastique constitué d'une couche si molle et fine : il conduit en effet à des divergences – dont nous n'avons pas pour le moment identifié la cause – sur les courbes théoriques tracées.

Nous pouvons cependant conclure, au vu du résultat obtenu pour le polymère de plus grande masse molaire, que la déformabilité des surfaces ne suffira pas, pour ces courtes chaînes non plus, à rendre compte de l'écart théorie/expérience observé jusqu'alors aux forts confinements : en effet, comme le montre la figure 7.13, la prise en compte de cette déformabilité des parois tend à abaisser les paliers des courbes théoriques Z' et Z'' aux forts confinements, et donc à éloigner davantage ces fonctions des points expérimentaux.

Nous devons donc chercher une autre explication au comportement microscopique que nous observons pour les solutions de HPAM confinées.

7.4.2 Influence du taux de cisaillement

Dans le cadre de notre modèle théorique, nous avons supposé la linéarité de la condition limite de glissement partiel – écrite avec une longueur de glissement complexe – en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ aux parois. Le bon accord, pour $D > 200$ nm, entre nos courbes expérimentales et les fonctions théoriques tracées pour une unique longueur de glissement $\widetilde{b}$ suggère que cette hypothèse est bien vérifiée à ces distances.

Cependant, l'hypothèse de réponse linéaire de la condition de glissement est susceptible de perdre sa validité aux grandes sollicitations, c'est-à-dire aux forts taux de cisaillement, ce qui peut entraîner une dépendance de la longueur de glissement en ce dernier. Or, nous avons vu au paragraphe 2.1 du chapitre 2 que le taux de cisaillement aux parois, lié à l'oscillation harmonique du plan de notre SFA, augmentait considérablement lorsque D diminue. Il est donc nécessaire de s'interroger sur la valeur du taux de cisaillement au-delà duquel la condition de glissement cesse d'être linéaire, et de comparer cette limite au taux de cisaillement aux parois dans notre SFA.

Plusieurs études numériques du glissement se sont intéressées à ce problème dans le cas des fluides newtoniens. Il a ainsi été montré, notamment à l'aide de simulations de dynamique moléculaire [149], que le taux de cisaillement critique au-delà duquel des écarts à la linéarité de la condition limite sont observés dépend des différents paramètres d'interaction entre le liquide et le solide, mais reste en général supérieur à 10^8 s^{-1}.

Dans le cas des solutions de polymère, faute de disposer de résultats similaires, nous pouvons nous baser sur l'étude réalisée par A. Cuenca *et al.* [20] en micro et nanocanaux lors de laquelle aucune non-linéarité de la condition limite n'a été observée, même pour des taux de cisaillement aux parois de plus de 100 s^{-1}.

Pour estimer le taux de cisaillement aux parois atteint lors de nos expériences SFA, il est nécessaire de reprendre les calculs effectués au paragraphe 2.1 en prenant en compte la présence de glissement interfacial, afin de déterminer la fonction $\dot{\gamma}(D)$. On s'attend en effet à ce que les caractéristiques de l'écoulement de drainage aux échelles qui nous intéressent ici soient fortement modifiées par la condition limite de non-glissement, étant donné notamment l'ordre de grandeur du module de $\widetilde{b}$.

Pour alléger les écritures qui suivent, nous considérons le cas d'un fluide newtonien de viscosité η glissant sur les deux parois confinantes avec une même longueur caractéristique b. Nous étendrons

1. Alors qu'elles se comportent plus vraisemblablement comme un milieu poro-élastique au sein duquel peut pénétrer le solvant.

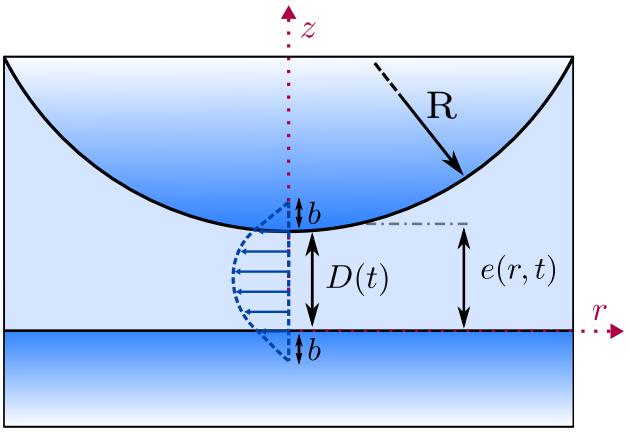


FIGURE 7.14 – Ecoulement de drainage d'un fluide visqueux confiné entre une sphère et un plan indéformables sur lesquels il glisse avec une distance caractéristique b.

ensuite les expressions finales obtenues au cas $\widetilde{\eta}, \widetilde{b} \in \mathbb{C}$. Nous négligeons par ailleurs la déformation des surfaces solides (cf. Fig. 7.14).

Comme nous l'avons vu au chapitre 6, la vitesse tangentielle moyenne du fluide est alors reliée au gradient de surpression dans l'écoulement par la loi de Poiseuille modifiée :

$$v(r) = -\frac{1}{12\eta}\frac{\partial P(r)}{\partial r}\left(e^2 + 6be\right) \tag{6.19}$$

avec $e(r) = D + \frac{r^2}{2R}$.

La conservation du volume, écrite pour un cylindre de fluide de rayon r et de hauteur e centré sur l'axe de symétrie sphère-plan, donne quant à elle :

$$v(r) = -\frac{\dot{D}r}{2e} \tag{7.5}$$

On peut donc déduire de 6.19 et 7.5 l'expression du gradient de pression dans le fluide en présence de glissement :

$$\frac{\partial P(r)}{\partial r} = \frac{6\dot{D}r\eta}{e^3 + 6be^2} \tag{7.6}$$

On montre par ailleurs, à partir de l'intégration de l'équation de Stokes et en considérant qu'à l'intérieur des parois solides le champ de vitesse extrapolé est linéaire, que la vitesse tangentielle dans le fluide s'écrit :

$$v_r(r, z) = \frac{1}{2\eta}\frac{\partial P(r)}{\partial r}\left(z^2 - ez - be\right) \tag{7.7}$$

Le taux de cisaillement dans le fluide est donc donné par :

$$\dot{\gamma}_{rz}(r, z) = \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{1}{2\eta}\frac{\partial P(r)}{\partial r}(2z - e) \tag{7.8}$$

On déduit alors de 7.6 et 7.8 le taux de cisaillement aux parois **pour un fluide vérifiant la condition de glissement partiel avec une longueur de glissement** b :

$$\dot{\gamma}_{rz}(r, z = 0) = -\frac{3\dot{D}r}{e^2 + 6be} \tag{7.9}$$

Rappelons que $|\dot{D}| \approx h_0\omega$ avec h_0 l'amplitude d'oscillation du plan. Cette dernière est diminuée au cours de l'approche sphère-plan afin de maintenir la linéarité de la réponse mécanique du système. Elle est d'environ 2 nm pour $D = 1$ μm, de $0,2$ nm pour $D = 100$ nm et de $0,03$ nm pour $D = 10$ nm. A 220 Hz, nous pouvons donc considérer $|\dot{D}|(1\ \mu\text{m}) \approx 2500$ nm.s^{-1}, $|\dot{D}|(100\text{ nm}) \approx 250$ nm.s^{-1} et $|\dot{D}|(10\text{ nm}) \approx 35$ nm.s^{-1}.

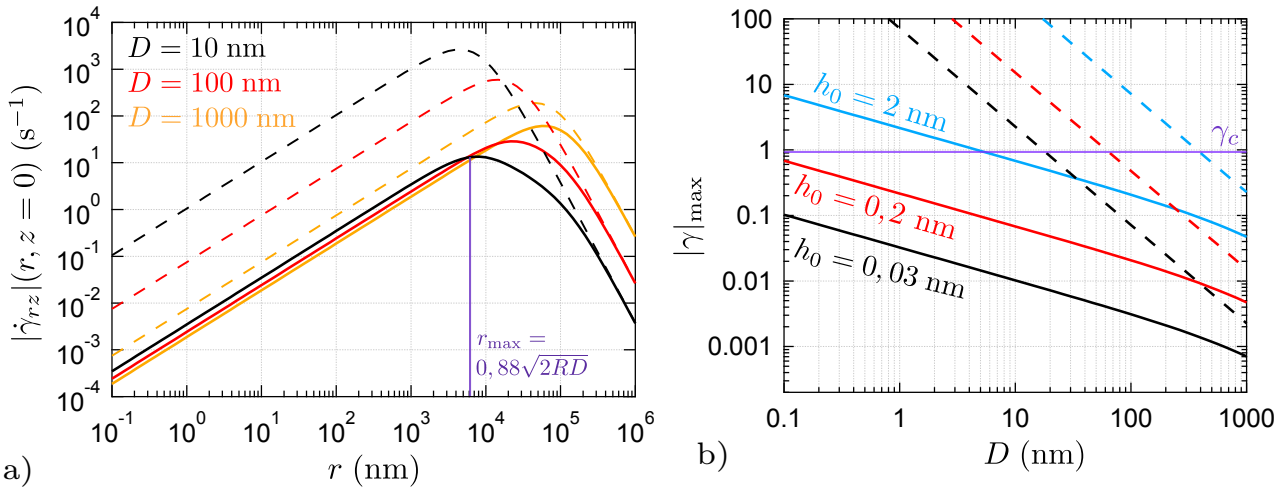


FIGURE 7.15 – **a)** Evolution du module du taux de cisaillement aux parois $\dot{\gamma}_{rz}(r, 0)$ en fonction de la distance r à l'axe de symétrie sphère-plan, en présence de glissement interfacial. Nous choisissons une longueur de glissement typique de nos mesures en SFA, de module $|\widetilde{b}| = 500$ nm. Cette évolution est tracée pour différentes valeurs de la distance sphère-plan D. La vitesse d'oscillation du plan est prise égale à 2500 nm.s^{-1} pour $D = 1$ μm, 250 nm.s^{-1} pour $D = 100$ nm et 35 nm.s^{-1} pour $D = 10$ nm, ce qui correspond aux vitesses utilisées durant les expériences SFA menées à 220 Hz. Le taux de cisaillement passe par un maximum pour $r = r_{\max} \approx 0,88\ \sqrt{2RD}$ et reste toujours inférieur à 100 s^{-1}. Sont représentées en pointillés les évolutions qui seraient obtenues dans les mêmes conditions en l'absence de glissement. **b)** Evolution du cisaillement maximal que peuvent subir les objets en solution, en fonction de la distance sphère-plan et pour différentes amplitudes d'oscillation h_0.

La figure 7.15 a) représente en traits pleins l'évolution en fonction de r du module de ce taux de cisaillement, pour ces différentes valeurs de la distance sphère-plan, tenant compte des vitesses $\dot{D}$ correspondantes calculées ci-dessus. La longueur de glissement considérée ici correspond à la longueur moyenne mesurée pour les solutions de HPAM étudiées en SFA, de module 500 nm. Le module du taux de cisaillement aux parois passe par une valeur maximale pour un rayon $r = r_{\max} \approx 0,88\ \sqrt{2RD}$. Cette dernière est par ailleurs inférieure à 100 s^{-1} pour les amplitudes d'oscillation du plan utilisées lors de nos expériences. Notons que ce taux de cisaillement maximal reste également très inférieur à celui obtenu aux mêmes séparations et pour les mêmes vitesses $\dot{D}$ dans un fluide vérifiant la condition de non-glissement (courbes en pointillés). L'écart entre ces deux séries de courbes atteint même deux ordres de grandeur pour $D = 10$ nm. Le glissement joue donc un rôle majeur sur les propriétés de l'écoulement à ces échelles.

Nous pouvons donc conclure, au vu de ces résultats et de ceux présentés dans [20], que l'écart théorie/expérience observé sur nos courbes d'impédance et d'admittance hydrodynamique pour $D < 200$ nm **ne résulte probablement pas d'une non-linéarité de la condition limite de glissement partiel** à ces séparations. Le taux de cisaillement aux parois, dans notre SFA, reste en effet modéré, inférieur à 100 s^{-1}, à ces distances sphère-plan.

Nous pouvons également utiliser les expressions établies ci-dessus pour évaluer le cisaillement auquel sont soumises les macromolécules de HPAM lors des expériences SFA. Nous savons en effet que la viscoélasticité linéaire de ces solutions ne peut être sondée que si le cisaillement γ qui leur est imposé reste inférieur à 1 (cf. paragraphe 1.2.1 du chapitre 1).

Sachant que $|\dot{\gamma}_{rz}|$ est maximal sur les parois et au rayon $r_{\max}$ donné précédemment, on déduit

de l'expression 7.9 celle du cisaillement maximal que peuvent subir les macromolécules de HPAM en solution lors de l'approche-retrait du plan :

$$|\gamma|_{\max} = \frac{|\dot{\gamma}|_{\max}}{\omega} = \left| \frac{3h_0\, r_{\max}}{(e(r_{\max}))^3 + 6b(e(r_{\max}))^2} \left(2b + e(r_{\max})\right) \right| \tag{7.10}$$

La figure 7.15 b) représente alors l'évolution de ce cisaillement maximal en fonction de la distance sphère-plan, pour $|\tilde{b}| = 500$ nm et pour les mêmes amplitudes h_0 que celles utilisées précédemment. Sont également représentées en pointillés les évolutions du cisaillement maximal obtenu en l'absence de glissement interfacial (cf. Eq. 2.8). On constate à nouveau que la présence de glissement réduit le cisaillement imposé au fluide lors de l'écoulement de drainage.

Sachant que pour 100 nm $< D <$ 1 μm nous diminuons l'amplitude d'oscillation de 2 à 0, 2 nm, le cisaillement imposé aux macromolécules de HPAM étudiées durant cette thèse ne dépasse jamais la valeur critique $\gamma_c = 1$. Nous pouvons donc conclure que nous sondons la réponse linéaire de ces solutions à l'excitation harmonique sur toute la plage de distances accessibles.

7.4.3 Couche de déplétion

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré qu'il était peu probable que la déformabilité des surfaces et la non-linéarité de la condition de glissement partiel en le taux de cisaillement, deux aspects que nous n'avions pas pris en compte dans notre modèle théorique, soient à l'origine de l'écart théorie/expérience que nous observons sur nos relevés d'impédance et d'admittance pour $D <$ 200 nm. Nous proposons ici l'interprétation, à notre sens la plus en accord avec l'ensemble des informations extraites des profils de force statique et d'admittance, permettant de rendre compte de cet écart.

Pour interpréter le comportement microscopique des solutions de HPAM observé, nous sommes tout d'abord revenus sur la forme même de la courbe expérimentale $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ à ces distances sur laquelle se manifeste l'écart à notre modèle théorique [1]. Ce dernier, basé sur une approche de milieu continu, tout comme le modèle classique introduit par Hocking et Vinogradova pour un fluide newtonien glissant aux parois, prévoit que la courbe $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ s'infléchit aux distances plus petites que la longueur de glissement et se raccorde avec une tangente verticale à l'origine $D = 0$. Nous observons au contraire une variation continue de la pente de cette fonction (cf. Fig. 7.16). Dans le cas d'un fluide newtonien, cette variation de pente pourrait s'interpréter comme une diminution de la viscosité du fluide à mesure que son confinement augmente. Ainsi, si nous mesurons la pente de cette fonction pour $D <$ 20 nm environ, nous trouvons que l'allure de $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$ correspond à ces distances à celle d'un fluide newtonien de viscosité $\eta \approx 1,1$ mPa.s. La similitude avec la viscosité de l'eau, solvant de nos solutions de HPAM, est remarquable.

Ce résultat, couplé au profil de force statique commenté précédemment, nous a donc conduit à envisager la situation suivante : grâce au relevé de $F_{\text{stat}}(D)$, globalement similaire pour l'ensemble des solutions de HPAM étudiées, nous savons que des couches de macromolécules chargées négativement sont probablement présentes, adsorbées, sur les surfaces confinantes recouvertes de platine. Les polyons en solution, de même charge que ces couches, se retrouvent donc repoussés loin des surfaces sous l'effet de forces électrostatiques répulsives, ce qui entraîne l'apparition d'une double couche électronique à proximité de chacune des parois. Comme nous l'avons également mentionné au paragraphe 7.1, la charge des polyons est si importante devant celle des contre-ions H^+ que leur concentration dans ces doubles couches – proportionnelle, dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel, à $\exp\left(-qV(z)/k_BT\right)$ avec $q \approx 10^{-15}$ C (cf. chapitre 1) – tend à être quasi-nulle. Il est donc tout à fait probable que des couches de solvant, libres de macromolécules, soient présentes à proximité des surfaces. Leur épaisseur est attendue de l'ordre de quelques longueurs de Debye [2] soit quelques

1. Rappelons que l'écart visible sur $\mathcal{R}_e\left(Z^{-1}\right)(D)$ pour $D <$ 200 nm reste inférieur à l'incertitude sur cette courbe induite par celle sur la raideur machine mesurée.

2. Rappelons que l_D ne donne qu'un ordre de grandeur de l'épaisseur de la double couche électronique.

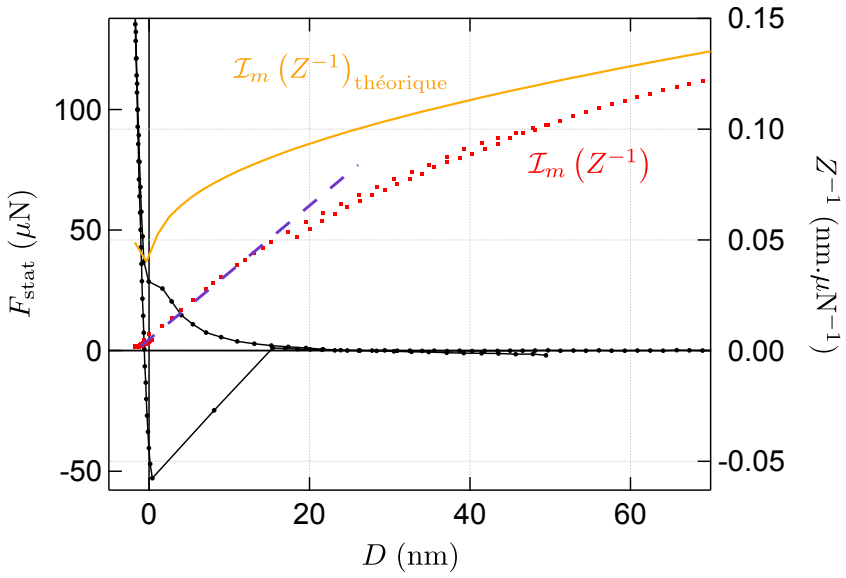


FIGURE 7.16 – Partie imaginaire de l'admittance (points rouges) mesurée au voisinage du contact sphère-plan pour une solution de HPAM de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} de concentration en polymère $C \approx 1$ g.L^{-1}. La courbe orange représente le meilleur ajustement obtenu à l'aide de notre modèle théorique (condition de Navier avec une longueur de glissement complexe de module 316 nm). La ligne en pointillés violets correspond à un ajustement linéaire des points situés entre 0 et 20 nm. Sa pente conduirait, pour un liquide simple, à une viscosité newtonienne de $1,1$ mPa.s. Nous représentons également la courbe de force quasi-statique (points noirs) obtenue lors du même cycle d'approche-retrait du plan.

dizaines de nanomètres, ce qui concorde avec nos premières conclusions approchées tirées de l'allure de $\mathcal{I}_m\left(Z^{-1}\right)(D)$. Il est par ailleurs tout à fait normal que l'influence, sur l'écoulement de drainage, de ces couches de solvant soit ressentie sur la réponse mécanique du système bien avant que les couches ne s'interpénètrent.

L'origine de l'écart à notre modèle théorique semble donc pouvoir être imputé à la présence de couches de déplétion à proximité des parois. Il est alors possible d'attribuer le glissement observé aux grandes distances sphère-plan à la présence de ces couches de solvant. Pour vérifier la pertinence de cette assertion, reprenons le raisonnement qui permet de justifier le mécanisme de glissement apparent par couche de déplétion (cf. paragraphe 1.3.1 du chapitre 1) et d'établir une relation entre la longueur de glissement et l'épaisseur de cette couche en tenant compte de la viscoélasticité des solutions.

Notons δ l'épaisseur de chaque couche de déplétion, et η_s la viscosité de l'eau qu'elles contiennent. Il est légitime de supposer que ce solvant vérifie la condition limite de non-glissement à l'interface $D = 0$ avec la paroi solide recouverte de chaînes de HPAM adsorbées. Dans ce cas, on montre facilement que la contrainte tangentielle à l'interface entre la couche de déplétion et la solution de polymère s'écrit en première approximation $\sigma = \eta_s v_g/\delta$, en notant v_g la vitesse de glissement de la solution à l'interface. La continuité de cette contrainte à l'interface impose par ailleurs que $\sigma = \widetilde{\eta} v_g(\widetilde{b} + \delta)$. On en déduit donc, sachant que $\delta \in \mathbb{R}$, la relation :

$$\delta = \mathcal{R}_e\left[\widetilde{b}\left(\frac{\widetilde{\eta}}{\eta_s} - 1\right)^{-1}\right] \tag{7.11}$$

Ainsi, en prenant $\eta_s = 7,98.10^{-4}$ Pa.s, viscosité de l'eau à 30 °C, et en considérant les viscosité et longueur de glissement complexes relatives à l'expérience correspondant à la figure 7.16, nous trouvons une épaisseur de couche de déplétion de $30,5$ nm, ce qui est donc tout à fait en accord avec la discussion précédente, et compatible avec l'épaisseur d'une double couche électronique. Notons

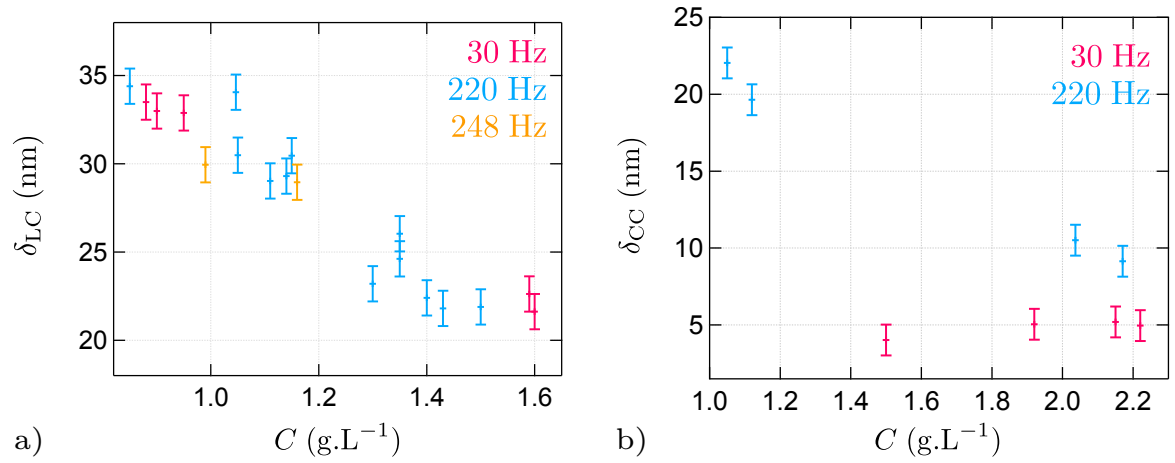


FIGURE 7.17 – Evolution, en fonction de la concentration C en polymère des solutions, de l'épaisseur de la couche de déplétion déduite de 7.11 et des mesures présentées aux paragraphes 7.2.3 et 7.3.3. Nous considérons ici la situation dans laquelle une couche de solvant est présente au voisinage des couches de HPAM adsorbées aux parois, du fait de la répulsion électrostatique exercée entre ces chaînes et celles présentes en solution. **a)** Cas du polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1}. **b)** Cas du polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}.

également que cette valeur est très semblable à celle de la longueur de corrélation des chaînes de HPAM, estimée à $\xi \approx 28,5$ nm pour une concentration en polymère voisine de 1 g.L^{-1} (cf. chapitre 1).

Etant donné l'ensemble de ces constatations, nous pouvons donc conclure que le **glissement des solutions de HPAM est probablement un glissement apparent lié à la présence d'une couche de déplétion de quelques dizaines de nanomètres, d'origine électrostatique, localisée au voisinage de chacune des surfaces confinantes**. Dans ce scénario, le glissement observé ne résulte donc pas d'une discontinuité de vitesse au niveau de l'interface $D = 0$, mais d'une modification des propriétés rhéologiques du milieu liquide sur une échelle de l'ordre de la longueur de glissement – c'est-à-dire sur quelques centaines de nanomètres. Dans l'hydrodynamique macroscopique, ces modifications sont interprétées comme du glissement.

Nous pouvons utiliser la relation 7.11 pour déduire l'épaisseur δ de cette couche pour l'ensemble des expériences réalisées sur les solutions de longues et de courtes chaînes, en utilisant les paramètres mesurés reportés dans les tableaux des paragraphes 7.2.3 et 7.3.3. L'incertitude sur cette mesure d'épaisseur est estimée de l'ordre de 1 nm étant données les barres d'erreur existant sur ces autres paramètres. Comme le montre les figures 7.17 a) et b), respectivement pour les expériences menées sur le polymère de masse molaire 20.10^6 g.mol^{-1} et 8.10^6 g.mol^{-1}, l'épaisseur δ mesurée ne dépend pas de la fréquence d'oscillation du plan, mais uniquement de la concentration en polymère de la solution. Signalons également qu'à l'instar de $\widetilde{b}$, les valeurs de δ mesurées ne dépendent *a priori* pas du taux de cisaillement aux parois (cf. paragraphe 7.4.2).

A l'exception des points correspondant aux expériences menées à 30 Hz avec le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, pour lesquels aucune variation de $\delta(C)$ dépassant la barre d'erreur de notre mesure n'est observée, une tendance nette se dégage, à savoir **la diminution de l'épaisseur de la couche de déplétion lorsque la concentration en polymère augmente**. Notons que ces variations de δ sont vraisemblablement trop faibles pour donner lieu à des modifications significatives du profil de force statique : nous n'observons pas par exemple de variation de la longueur de Debye déduite de l'ajustement de ce profil en fonction de la concentration en polymère.

Nous pouvons comparer nos résultats avec ceux, déjà présentés au chapitre 1 (cf. Fig. 1.8), obtenus par A. Cuenca *et al.* [17][20] lors de leurs expériences menées en microcanaux sur des solutions de HPAM de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1} et de concentrations similaires à celles de nos solutions. L'épaisseur δ trouvée est alors de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, et cette dernière

décroit également lorsque la concentration augmente. Il est cependant délicat de comparer cette tendance à celle que nous observons, car l'ensemble des mécanismes mis en jeu ne sont probablement pas exactement les mêmes que lors de nos expériences SFA. Les expériences citées ont été réalisées dans des canaux de verre, qui se chargent négativement au contact de la solution électrolytique, d'où une répulsion des chaînes loin des parois. Cependant, l'épaisseur de la couche de déplétion formée est également accrue du fait de la migration des chaînes induites par l'écoulement. Nous pouvons penser qu'une telle migration est négligeable dans nos expériences SFA lors desquelles les solutions sont sollicitées par de petits cisaillements harmoniques à une fréquence d'une centaine de Hertz. Ceci pourrait expliquer la différence d'ordre de grandeur que nous obtenons sur δ.

L'ordre de grandeur et la décroissance de δ avec la concentration que nous mesurons sont quant à eux tout à fait compatibles avec une origine électrostatique de cette couche de solvant. Comme nous l'avons signalé, nous trouvons des épaisseurs semblables à celles prédites par la théorie de Debye-Hückel pour la double couche électronique. Cette théorie prévoit de plus que cette dernière s'amincit également lorsque la concentration en électrolyte de la solution augmente.

Revenons alors sur les paramètres que nous avions extraits de l'étude de l'admittance hydrodynamique en champ lointain et présenté dans les tableaux des paragraphes 7.2.3 et 7.3.3. Etant donné que nous avons conclu que le glissement observé est probablement un glissement apparent lié à la présence d'une couche de solvant au voisinage des parois solides – portant elles-mêmes des chaînes adsorbées – le coefficient de friction interfaciale λ que nous avons mesuré ne traduit vraisemblablement pas une friction en $D = 0$. Il rend compte plutôt d'une diminution du frottement fluide à proximité des parois, du fait de la présence d'un liquide moins visqueux que la solution elle-même à cet endroit.

Nous pouvons alors justifier facilement l'évolution de λ en fonction de la concentration en polymère de la solution qui a été constatée lors de la plupart des expériences : on comprend que ce coefficient de frottement doit en effet diminuer lorsque l'épaisseur de la couche de déplétion augmente, et inversement. Ceci se justifie à l'aide de la relation 7.11 qui, sachant que $|\widetilde{\eta}| \gg \eta_s$, se réécrit :

$$\delta \approx \mathcal{R}_e \left[\frac{\widetilde{b}\eta_s}{\widetilde{\eta}} \right] \sim \frac{\eta_s}{\lambda} \tag{7.12}$$

Nous pouvons ainsi justifier l'augmentation de λ en fonction de C remarquée aux paragraphes 7.2.3 et 7.3.3.

Rappelons cependant qu'une tendance contraire a été observée lors des expériences menées à 30 Hz avec le polymère de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1} : le coefficient λ décroît alors globalement de 186 à 140 kPa.s/m lorsque la concentration en polymère de la solution étudiée augmente de $1,15$ à $2,22$ g.L^{-1}. Nous avons également mentionné ci-dessus que les longueurs de déplétion correspondantes sont également constantes en fonction de la concentration pour ces expériences, et plus faibles que celles trouvées pour les expériences à 220 Hz (cf. Fig. 7.17 b)). Nous ignorons pour le moment la cause exacte de cette singularité. Il est cependant important de noter que ces expériences à 30 Hz ont été les dernières réalisées avec le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, près de deux semaines après la fabrication des solutions. Il n'est pas exclu que ces dernières aient subi un vieillissement ayant altéré leur structure interne. Nous savons notamment que des ruptures de chaînes peuvent intervenir sous l'effet de bactéries qui peuvent se développer au sein des solutions [150]. Notons cependant qu'aucun signe de ce vieillissement n'est perceptible sur les courbes d'impédance mesurées.

Enfin, le glissement apparent observé n'est pas incompatible avec l'élasticité tangentielle de surface que nous avons mesurée dans le cas du polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}, le déplacement des macromolécules adsorbées pouvant être transmis au-delà de la couche de déplétion et influencer le comportement macroscopique de l'admittance.

Notons pour finir, que la gamme de concentrations sondées lors de nos expériences SFA reste faible et que ces premiers résultats seront à confirmer et compléter en réalisant de nouvelles mesures d'impédance en utilisant des solutions de concentration encore différente. Il s'agira également de vérifier la tendance particulière observée pour λ et δ dans le cas des expériences menées à 30 Hz sur

le polymère de masse molaire 8.10^6 g.mol^{-1}.

7.5 Conclusion du chapitre 7 : vers une étude approfondie de la structure des solutions au voisinage des parois

Les expériences en machine à force menées durant cette thèse sur des solutions de HPAM de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1} et 20.10^6 g.mol^{-1} confinées [1] entre des surfaces de verre recouvertes de platine ont permis d'obtenir une première image cohérente du comportement macroscopique et microscopique de ces solutions.

L'étude de l'évolution de la force quasi-statique exercée entre ces surfaces lors des cycles d'approche-retrait a permis de conclure à la probable existence de couches de HPAM adsorbées aux parois, ce qui est compatible avec la grande affinité des chaînes de polyélectrolyte avec les surfaces métallisées – attraction sous l'effet de charges images. L'ajustement de ce profil par la théorie de Debye-Hückel, ainsi que l'allure des courbes de force dans le contact, semblent suggérer que la quantité de chaînes adsorbées est plus importante pour le polymère de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1}.

Les courbes d'admittance mesurées lors de ces expériences ont pu être correctement ajustée jusqu'à des séparations de l'ordre de 200 nm par le modèle théorique, extension de la théorie de l'élasto-hydrodynamique au cas d'un fluide viscoélastique glissant aux parois, que nous avons développé et détaillé au chapitre 6. Ce résultat confirme la pertinence de ce modèle utilisant une longueur de glissement complexe pour décrire le comportement macroscopique des solutions sondées. En ajustant ce comportement en champ lointain de l'admittance, nous avons ainsi pu mesurer cette longueur de glissement pour différentes valeurs de concentration en polymère des solutions, et de fréquence d'oscillation du plan. Cet ajustement nous a de plus donné accès aux modules viscoélastiques de ces solutions. Ceci confirme également l'avantage certain, que permet notre SFA, à pouvoir sonder des séparations sphère-plan allant jusqu'à une dizaine de micromètres ou plus, c'est-à-dire grandes devant la taille des macromolécules en solution.

Dans le cas des solutions constituées à partir du polymère de masse molaire moyenne 20.10^6 g.mol^{-1}, la condition de glissement partiel adaptée à la description de ce comportement macroscopique correspond à la condition de Navier $\sigma = \lambda v_g$ avec λ le coefficient de friction interfaciale réel que nous avons ainsi pu estimer et qui croît avec la concentration en polymère. Dans le cas des solutions constituées à partir du polymère de masse molaire moyenne 8.10^6 g.mol^{-1}, cette condition fait intervenir un coefficient $\widetilde{\lambda}$ complexe. Ceci indique la présence d'une élasticité tangentielle de surface dans le système. Cette dernière, qui correspond à la raideur que posséderait une couche de HPAM adsorbée aux parois d'au moins 10 nm d'épaisseur, est trouvée indépendante de la concentration en polymère.

Notons qu'il est difficile d'interpréter davantage les différences de comportement entre ces deux polymères car nous ne connaissons pas le taux de polydispersité de ces matériaux.

Dans tous les cas, la longueur de glissement complexe trouvée ne dépend ni de la distance sphère-plan, ni de l'amplitude de l'excitation mécanique, ce qui tend à prouver que la condition limite de glissement partiel est linéaire en fonction du taux de cisaillement aux parois. De plus, nous trouvons que le module de cette longueur croît avec la concentration en polymère de la solution étudiée.

Nous nous sommes également attachés à décrire le comportement microscopique des solutions de HPAM, et en particulier à justifier l'écart théorie/expérience observé sur nos courbes d'admittance pour $D < 200$ nm. Nous avons ainsi montré que la déformabilité des surfaces confinantes ne permet pas de rendre compte de cet écart. Dans l'hypothèse d'une non-linéarité de la condition limite à ces confinements, nous avons également évalué le taux de cisaillement aux parois en présence de glissement. Nous avons ainsi montré que ce glissement, qui domine la physique du système à ces échelles, diminue considérablement le taux de cisaillement par rapport au cas sans glissement. Ce taux de cisaillement aux parois reste ainsi modéré, inférieur à 100 s^{-1}. En nous basant sur d'autres

1. Plus précisément étudiées sous confinement variable.

études expérimentales de ces solutions, nous concluons à la linéarité de la condition de glissement lors de nos expériences, même aux très forts confinements.

En nous basant sur l'ensemble de ces résultats, nous avons envisagé la présence d'une couche de déplétion au voisinage des parois liée à la répulsion électrostatique entre les chaînes adsorbées et celles présentes en solution. L'ordre de grandeur – une dizaine de nanomètres environ – et le comportement en fonction de la concentration en polymère – une diminution lorsque la concentration augmente – de l'épaisseur δ de cette couche que nous calculons à partir des mesures de $\widetilde{b}$ et de $\widetilde{\eta}$ sont alors tout à fait cohérents. Nous en déduisons que le glissement observé en champ lointain est très probablement un glissement apparent lié à la présence de cette couche de solvant de faible viscosité. Nous justifions également l'évolution constatée lors de la plupart des expériences pour le coefficient de friction λ mesuré, induit par cette couche de déplétion, qui augmente en fonction de la concentration en polymère.

Une première perspective pour poursuivre et améliorer cette étude est alors la suivante : le modèle que nous avions développé, basé sur une approche de type milieu continu, devra donc être remplacé par un modèle à deux fluides pour qu'il puisse permettre de décrire correctement les courbes d'admittance et d'impédance mesurées pour tout D.

Ensuite, des mesures **d'impédance électro-mécanique** – réalisées en polarisant les surfaces confinantes – pourront être réalisées afin d'obtenir une description plus fine et fiable de la structure des solutions au voisinage des parois solides. En effet, conformément à ce que nous avons mentionné aux chapitres 2 et 4, une mesure de la distance absolue entre les surfaces métallisées, réalisée simultanément aux mesures d'impédance hydrodynamique, **pourrait notamment permettre de confirmer l'existence de couches de HPAM adsorbées** aux parois et de mesurer leur épaisseur, via la comparaison entre la position des surfaces métalliques enterrées et le zéro de référence.

De premières mesures de cette impédance électro-mécanique ont été réalisées par mes soins dans les solutions de HPAM simultanément aux mesures d'impédance hydrodynamique présentées dans ce chapitre. Les surfaces métallisées étaient alors polarisées à l'aide d'une tension électrique constante afin de permettre la mise en oeuvre de la mesure de distance absolue sphère-plan. Le courant électrique généré par l'oscillation mécanique, qui devait traduire la résistance de la solution polyélectrolytique (cf. Eq. B.2), restait cependant constant au cours de l'approche sphère-plan, rendant toute mesure de distance absolue impossible. Nous avons donc conclu que le courant mesuré ne traduit pas les caractéristiques du film de liquide mais uniquement les phénomènes se produisant aux électrodes – réaction d'électrolyse par exemple. Nous avons donc envisagé une autre méthode de mesure de distance absolue adaptée au cas de fluides conducteurs : cette dernière, basée sur l'utilisation d'une tension de polarisation des surfaces variable et de grande fréquence – de l'ordre du MHz – doit permettre de s'affranchir des effets d'interface limitants. Cette technique, dont le principe théorique est présenté en Annexe B est actuellement en train d'être testée au sein de notre machine à force.

Notons pour finir que la mesure de l'impédance électro-mécanique devrait également permettre d'accéder à la **conductivité des solutions électrolytiques** sondées en SFA et donc de déduire, à partir de courbes étalon réalisées avec un conductimètre et une série de solutions de concentration connue, la concentration en ions de ces solutions *in situ* et au niveau du contact sphère-plan.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié l'hydrodynamique interfaciale de solutions de polyélectrolyte de haut poids moléculaire à l'aide d'expériences de nanorhéologie réalisées avec une machine à force de surface dynamique conçue et développée durant ces trois années de doctorat. Lors de ces expériences, la condition limite hydrodynamique est sondée à partir de la mesure de l'impédance hydrodynamique traduisant la réponse mécanique linéaire associée à l'écoulement de drainage du liquide confiné entre une sphère et un plan. Nous avons étendu les théories existantes, permettant de décrire le comportement de cette observable en fonction du confinement du liquide, au cas d'un fluide viscoélastique donnant lieu à du glissement interfacial. Nous avons ensuite montré qu'il est possible d'utiliser l'hydrodynamique interfaciale pour sonder les propriétés mécaniques et tribologiques des surfaces confinantes, moyennant une mesure très précise de l'impédance hydrodynamique sur une grande gamme de confinements, ce que permet notre machine à force. Nous avons mis cette mesure en pratique pour étudier le comportement macroscopique de solutions de polyélectrolyte de grande masse molaire confinées entre des surfaces métallisées. Nous avons enfin montré que l'étude du comportement microscopique de la réponse de ces solutions renseigne sur la structure qu'elles adoptent au voisinage de parois solides.

Les solutions aqueuses de polymère auxquelles nous nous sommes intéressés, constituées à partir de polyacrylamide partiellement hydrolysé, possèdent des propriétés rhéologiques spécifiques du fait de la présence d'objets déformables en solution. Ces propriétés dépendent fortement de la taille de ces objets, elle-même influencée par le régime de concentration de la solution ou la masse molaire moyenne des macromolécules qui la composent. Soumises à un cisaillement harmonique, elles exhibent un comportement viscoélastique. Plusieurs études ont par ailleurs montré qu'elles donnent lieu à un glissement interfacial important – de longueur caractéristique de l'ordre de 10 μm – lorsqu'elles s'écoulent au contact d'une paroi solide. Cependant, des expériences récentes de nanofluidique, encore peu nombreuses, semblent suggérer que cette longueur de glissement se trouve considérablement réduite lorsque l'échelle à laquelle ces solutions sont confinées devient sub-micrométrique, c'est-à-dire de l'ordre de la taille caractéristique des macromolécules qui les constituent. Motivés par ces premières observations, nous avons cherché à poursuivre l'étude du glissement de ces solutions en faisant varier continûment leur confinement, tout en cherchant à discriminer une véritable modification de la condition limite d'un éventuel changement des propriétés rhéologiques de ces fluides sous confinement.

Une telle étude est tout à fait réalisable à l'aide de la machine à force de surface dynamique que nous avons conçue et implémentée au LIPHy. Cet appareil accueille des capteurs interférométriques permettant de mesurer très précisément le déplacement des surfaces confinantes et la force exercée sur ces dernières lors du drainage du fluide confiné. Plus précisément, ce drainage étant engendré par une variation quasi-statique de la distance sphère-plan, couplée à une oscillation harmonique, il est possible d'accéder aux composantes quasi-statique et dynamique de la force et du déplacement. Les performances de ces capteurs interférométriques, ainsi que l'architecture et l'environnement contrôlé de la machine limitant bruit et parasites de mesure, garantissent une mesure précise et non-intrusive de l'impédance hydrodynamique du système {surfaces + liquide} sur une gamme de confinement allant d'une quinzaine de micromètres au contact entre la sphère et le plan. Le fonctionnement et les performances de cet appareil ont pu être testés sur un système simple constitué d'un liquide newtonien

confiné entre des surfaces de verre. Nous avons ainsi pu mesurer les effets de la pico-indentation des surfaces confinantes engendrée par l'écoulement de drainage en comparant les mesures d'impédance hydrodynamique à la théorie de l'élasto-hydrodynamique introduite par Leroy *et al.* pour décrire le couplage entre les propriétés mécaniques des parois et les propriétés rhéologiques du fluide. Ces mesures, qui n'avaient jamais été effectuées jusqu'alors avec des fluides si peu visqueux, ont permis de justifier l'effort consenti pour concevoir un nanorhéomètre à même de mesurer des déplacements inférieurs à l'Angtröm.

Le travail théorique effectué au cours de cette thèse a consisté à étendre cette théorie de l'élasto-hydrodynamique au cas d'un fluide confiné viscoélastique donnant lieu à du glissement aux parois, et à développer des algorithmes à même de résoudre les équations établies. Appliqué à l'interprétation des mesures d'impédance hydrodynamique effectuées dans les solutions de polyélectrolyte, ce modèle théorique, décrivant le liquide confiné comme un "milieu continu", s'est révélé très efficace pour rendre compte du comportement de ces solutions pour des confinements allant de 15 μm jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Nous avons ainsi pu caractériser la viscoélasticité de ces solutions aux fréquences de travail usuelles de la machine à force, pouvant atteindre plusieurs centaines de Hertz. Notons qu'une caractérisation à des fréquences si élevées s'avère très délicate voire impossible avec les rhéomètres rotationnels classiques. Nous avons également montré que le comportement macroscopique de telles solutions viscoélastiques est décrit de manière remarquable en considérant une condition limite de glissement partiel faisant intervenir une longueur de glissement complexe, indépendante de la distance sphère-plan et du taux de cisaillement aux parois. Son module atteint plusieurs centaines de nanomètres, ce qui correspond à l'ordre de grandeur mesuré en nanocanaux dans les travaux cités précédemment. Nous avons enfin mis en évidence la présence d'une élasticité tangentielle de surface dans le système pour l'une des masses molaires moyennes de polymère étudiées, ce qui est compatible avec l'existence de macromolécules élastiques adsorbées sur les parois métallisées.

L'étude du profil de la force statique exercée sur les surfaces confinantes au voisinage du contact entre ces surfaces semble confirmer l'existence de telles couches adsorbées, plus ou moins épaisses suivant le polymère étudié. Ce résultat est en accord avec la grande affinité que possèdent ces chaînes de polyélectrolyte avec les surfaces métalliques. Nous avons par ailleurs montré la présence probable d'une couche de déplétion riche en solvant de quelques dizaines de nanomètres, dont l'épaisseur décroît lorsque la concentration en polyons augmente, engendrée par la répulsion électrostatique entre les chaînes adsorbées et celles contenues dans la solution. Nous en déduisons que le glissement observé en champ lointain est très probablement un glissement apparent lié à la présence de cette couche de solvant de faible viscosité au voisinage des surfaces. Cette structure microscopique des solutions confinées justifie également l'insuffisance de notre modèle théorique pour décrire leur comportement aux confinements inférieurs à quelques centaines de nanomètres.

Nous envisageons donc comme première perspective naturelle de ce travail le développement d'un nouveau modèle théorique basé sur une approche à deux fluides et prenant donc en compte l'existence d'une couche de déplétion au voisinage des parois. Ce travail théorique permettrait de valider l'existence de cette double couche électronique si, contrairement au modèle que nous avons présenté, cette nouvelle théorie se révèle apte à décrire plus fidèlement le comportement microscopique de l'impédance hydrodynamique mesurée.

Soulignons par ailleurs qu'à notre connaissance les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit figurent parmi les premiers obtenus en machine à force de surface sur de tels systèmes – constitués de fluides viscoélastiques glissant sur les parois solides. Il serait intéressant de poursuivre l'étude que nous avons amorcée en sondant un plus grand nombre de solutions de concentration en polymère différente, et de masse molaire moyenne différente, afin notamment de valider les tendances observées durant cette thèse sur une petite gamme de concentrations. Il est cependant important de parvenir, au préalable, à caractériser précisément la structure des solutions étudiées. En effet, si des différences quantitatives ont pu être observées entre les solutions fabriquées à partir de polymères de masse molaire moyenne différente, le taux de polydispersité de ces matériaux reste pour le moment inconnu. Ceci empêche de tirer des conclusions fiables sur l'influence de la taille des macromolécules

sur les phénomènes étudiés. De plus, il est nécessaire de s'assurer, par des mesures rhéologiques en volume, du régime de concentration auquel appartiennent les solutions sondées. Une fois cette caractérisation effectuée, une autre direction envisageable serait l'étude de l'influence de la force ionique de ces solutions polyélectrolytiques sur ces phénomènes. Ainsi, d'autres études de micro et nanofluidique des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé se sont attachées à analyser l'influence de l'ajout de sel sur leur rhéologie. Sachant que nous soupçonnons que le glissement interfacial observé est piloté par les interactions électrostatiques aux parois, l'intérêt d'une telle étude est indéniable.

Du point de vue du développement instrumental, la principale perspective envisagée consiste à mettre en oeuvre une mesure fiable et précise de la distance absolue entre les surfaces confinantes métallisées, simultanément aux relevés d'impédance hydrodynamique. Lors de cette thèse, nous avons initié le développement et la caractérisation d'un tel capteur dans le cas d'un fluide confiné diélectrique, et posé les bases théoriques pour étendre son fonctionnement au cas de fluides conducteurs. La mise en oeuvre d'une telle mesure d'interface enterrée permettrait d'une part d'étudier l'influence de la polarisation des surfaces confinantes sur le comportement des solutions polyélectrolytiques, mais surtout de trancher sur l'existence de couches de polyacrylamide adsorbées aux parois et, le cas échéant, d'accéder à leur épaisseur.

Annexes

Annexe A

Théorie de l'élasto-hydrodynamique : compléments

Cette Annexe présente des compléments à la théorie de l'élasto-hydrodynamique introduite au paragraphe 2.2 du chapitre 2 dans le cas d'un fluide newtonien vérifiant la condition de non-glissement aux parois, et étendue à une plus grande variété de systèmes au chapitre 6 de ce manuscrit.

Sont développés en détails, dans un premier paragraphe A.1, les calculs préliminaires permettant la résolution numérique de cette équation. Rappelons que cette résolution numérique permet d'accéder à l'impédance hydrodynamique théorique du système et à son évolution en fonction du confinement du liquide. Sont traités l'ensemble des situations abordées dans le corps de ce manuscrit – fluide newtonien, viscoélastique, donnant ou non du glissement.

Dans un deuxième paragraphe A.2, nous donnons l'allure et les valeurs numériques, trouvées à l'issue de cette résolution, prises par les fonctions maîtresses adimensionnées auxquelles sont proportionnelles l'impédance hydrodynamique et l'indentation du plan. Nous nous limitons alors aux cas de systèmes {surfaces + liquide} constitués d'un fluide newtonien.

Dans une troisième section, nous donnons l'allure générale, en fonction de la distance sphère-plan, de l'impédance hydrodynamique prédite par le modèle théorique établi au paragraphe 6.3 pour un fluide viscoélastique glissant sur des surfaces indéformables. Nous avons vu au chapitre 7 que ce modèle, basé sur une approche de milieu continu, n'est pas à même de décrire le comportement microscopique des solutions de HPAM que nous avons étudiées, et c'est pourquoi ce tracé n'est présenté et détaillé que dans cette Annexe. Il n'est cependant pas exclu que d'autres systèmes expérimentaux puissent être correctement décrits par la fonction théorique que nous définissons alors, même à des confinements importants.

A.1 Résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique

L'équation intégrale de l'élasto-hydrodynamique ne possédant pas de solution analytique exacte dans le cas général, sa résolution se fait numériquement en utilisant un algorithme basé sur les équations présentées dans cette section. Développé par S. Leroy, E. Charlaix et R. Villey dans le cas d'un système constitué d'un fluide newtonien vérifiant la condition de non-glissement sur les surfaces confinantes, il a été étendu par E. Charlaix et moi-même au cas d'un fluide – ou d'une couche supportée – viscoélastique et au cas d'un fluide glissant sur les parois solides. Nous présentons ici la méthode utilisée pour aboutir à ces différents algorithmes, qui ont été utilisés pour les tracés des courbes théoriques d'impédance hydrodynamique dans les chapitres 2, 4, 6 et 7 de cette thèse.

Notons dès à présent que les calculs présentés dans la suite de ce paragraphe ne font pas d'hypothèses quant à la nature des surfaces confinantes. La réponse X de l'empilement élastique ne sera pas explicitée et les résultats obtenus seront donc applicables à tous les cas limites traités dans le corps de ce manuscrit.

A.1.1 Cas d'un fluide newtonien vérifiant la condition de non-glissement

Nous reprenons ici le cas le plus simple, abordé au paragraphe 2.2, d'un fluide newtonien confiné entre une sphère indéformable et un plan complaisant, sur lesquels il vérifie la condition de non-glissement. Dans ce cas, nous rappelons l'équation intégrale de l'élasto-hydrodynamique vérifiée par la surpression adimensionnée dans l'espace de Hankel $\tilde{p}(\zeta)$:

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\alpha \int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'} M_3^1(\zeta,\zeta')d\zeta'} \tag{2.34}$$

avec M_3^1 le noyau d'intégration qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} M_3^1(\zeta,\zeta') &= \frac{\zeta^2+\zeta'^2}{8}K_1(\zeta)I_1(\zeta') - \frac{\zeta\zeta'}{4}K_2(\zeta)I_2(\zeta') \quad \text{pour} \quad \zeta > \zeta' \\ &= \frac{\zeta'^2+\zeta^2}{8}K_1(\zeta')I_1(\zeta) - \frac{\zeta'\zeta}{4}K_2(\zeta')I_2(\zeta) \quad \text{pour} \quad \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{2.35}$$

I_1 et I_2 désignent les fonctions de Bessel modifiées de première espèce d'ordre 1 et 2, et K_1, K_2 les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce.

Pour résoudre numériquement cette équation, on utilise une quadrature de Gauss-Legendre consistant à discrétiser les valeurs de ζ et ζ' pour lesquelles on effectue la résolution. Celle-ci ne se fait donc plus sur l'intervalle $[0\,,+\infty\,[$ mais sur N points indexés par m et pondérés par un poids w_m. Le calcul de l'intégrale de l'équation 2.34 est alors remplacé par celui d'une somme pondérée. Cette pondération est réalisée à l'aide des routines *gauleg* et *gaulegsub* qui peuvent être trouvées dans *Numerical Recipes* [151].

Posons :

$$\begin{aligned} g(\zeta_m) &= -\frac{3}{2}\zeta_m K_1(\zeta_m) \\ K(\zeta_m,\zeta_n) &= 3\frac{X(\zeta_n\tau')}{\zeta_m\zeta_n} M_3^1(\zeta_m,\zeta_n) \end{aligned} \tag{A.1}$$

L'équation 2.34 sous forme discrétisée s'écrit donc :

$$\tilde{p}(\zeta_m) = jg(\zeta_m) - j\alpha \sum_{n=1}^{N} K(\zeta_m,\zeta_n) w_n \tilde{p}(\zeta_n) = p_R(\zeta_m) + jp_I(\zeta_m) \tag{A.2}$$

soit, en séparant partie réelle et imaginaire du champ de pression discrétisé :

$$\begin{aligned} p_R(\zeta_m) &= \alpha \sum_{n=1}^{N} K(\zeta_m,\zeta_n) w_n\, p_I(\zeta_n) \\ p_I(\zeta_m) &= g(\zeta_m) - \alpha \sum_{n=1}^{N} K(\zeta_m,\zeta_n) w_n\, p_R(\zeta_n) \end{aligned} \tag{A.3}$$

car $\alpha \in \mathbb{R}$, tout comme les $K(\zeta_m,\zeta_n)$ – étant donné que la réponse X est elle-même réelle.

En regroupant ces deux équations, on trouve donc :

$$\begin{aligned} p_I(\zeta_m) &= g(\zeta_m) - \alpha^2 \sum_{n=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} K_{m,n}K_{n,k}\, p_I(\zeta_k) \\ p_R(\zeta_m) &= \alpha \sum_{n=1}^{N} K_{m,n}\, g(\zeta_n) - \alpha^2 \sum_{n=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} K_{m,n}K_{n,k}\, p_R(\zeta_k) \end{aligned} \tag{A.4}$$

avec $K_{i,j} = K(\zeta_i, \zeta_j)w_j$, $(i,j) \in \{m,n,k\}$ grandeur qui sera appelée noyau d'intégration pondéré.

Afin de simplifier les notations et de faciliter la résolution par un logiciel de calcul, nous travaillons avec des grandeurs matricielles construites à partir des grandeurs scalaires définies ci-dessus. On définit ainsi le vecteur $\vec{\mathbf{p}} = \vec{\mathbf{p}}_\mathbf{R} + j\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{I}$ où $\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{R}$ (respectivement $\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{I}$) est un vecteur de coordonnées $p_R(\zeta_m)$ (respectivement $p_I(\zeta_m)$). La fonction réelle $g(\zeta_m)$ est représentée par un vecteur $\vec{\mathbf{g}}$ et le noyau d'intégration pondéré est quant à lui représenté par la matrice réelle $\bar{\bar{\mathbf{K}}}$.

Les équations A.4 se réécrivent donc :

$$(\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \alpha^2 \bar{\bar{\mathbf{K}}}^2)\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{R} = \alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}}\vec{\mathbf{g}} \quad \text{et} \quad (\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \alpha^2 \bar{\bar{\mathbf{K}}}^2)\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{I} = \vec{\mathbf{g}} \tag{A.5}$$

soit

$$\vec{\mathbf{p}}_\mathbf{R} = (\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \alpha^2 \bar{\bar{\mathbf{K}}}^2)^{-1}\alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}}\vec{\mathbf{g}} \quad \text{et} \quad \vec{\mathbf{p}}_\mathbf{I} = (\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \alpha^2 \bar{\bar{\mathbf{K}}}^2)^{-1}\vec{\mathbf{g}} \tag{A.6}$$

Ce système est alors résolu par le logiciel Igor – utilisé pour l'ensemble des traitements de données et programmations réalisés durant cette thèse – grâce à un ensemble de routines développées par S. Leroy et E. Charlaix et que j'ai contribué à rendre plus simples d'utilisation en développant une interface utilisateur "ergonomique". La résolution est réalisée en prenant $N = 150$ à 200 points maximum pour réaliser la discrétisation, ce qui nous permet d'obtenir une bonne précision pour les impédances finales générées à partir de $\tilde{p}(\zeta = 0)$, tout en minimisant au maximum le temps de calcul – qui n'est alors que de 2 secondes avec un ordinateur 4 coeurs 2 GHz. L'élément le plus chronophage du calcul est l'inversion de la matrice $(\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \alpha^2 \bar{\bar{\mathbf{K}}}^2) = (\bar{\bar{\mathbf{I}}} + j\alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}})(\bar{\bar{\mathbf{I}}} - j\alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}})$ présente dans les équations A.6 : cette dernière est en effet de taille $N \times N$ et son inversion doit être réalisée pour plusieurs valeurs de distance sphère-plan D – et donc de α –, soit en général une centaine de points, pour pouvoir obtenir un tracé des impédances hydrodynamiques sur toute la gamme des distances accessibles durant les expériences SFA. Afin de faciliter cette inversion matricielle, nous utilisons une méthode de calcul, non-détaillée ici, traitant séparément les termes diagonaux et non-diagonaux des matrices $(\bar{\bar{\mathbf{I}}} - j\alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}})$ et $(\bar{\bar{\mathbf{I}}} + j\alpha\bar{\bar{\mathbf{K}}})$.

Une fois le vecteur $\vec{\mathbf{p}}$ déterminé, on interpole les résultats obtenus pour obtenir les valeurs de $p_R(\zeta)$ et $p_I(\zeta)$ en $\zeta = 0$, qui donnent accès à l'impédance hydrodynamique (cf. Eq. 2.36). On utilise pour cela les équations A.4 exprimées en $\zeta_m = 0$. Il faut cependant prendre en compte le fait que la fonction $K(\zeta, \zeta')$ est mal définie en $\zeta = 0$. On utilise alors le fait que $J_1(\zeta) \approx 1/\zeta$ pour $\zeta \to 0$. On peut alors montrer que :

$$K(0,\zeta') = 3X(\zeta'\tau')\int_0^\infty \frac{J_1(\zeta' x)x}{\zeta\zeta'(1+x^2)^3}\frac{\zeta x}{2}dx = \frac{3}{16}\zeta' K_1(\zeta')X(\zeta'\tau') \tag{A.7}$$

Pour trouver ce résultat, on utilise la propriété donnée dans [68] et déjà utilisée lors des précédents calculs :

$$\int_0^\infty \frac{x^2 J_1(\zeta x)}{(a^2+x^2)^{\mu+1}}dx = \frac{\zeta^\mu K_{1-\mu}(a\zeta)}{2^\mu\Gamma(\mu+1)a^{\mu-1}} \tag{6.27}$$

Le champ d'indentation peut quant à lui être déterminé à partir de l'équation 2.39, qui une fois

adimensionnée et discrétisée s'écrit :

$$u_0 = \frac{h_0}{8}\alpha \sum_{n=1}^{N} \tilde{p}(\zeta_m) X(\zeta_m \tau) w_m \tag{A.8}$$

En pratique, l'algorithme que nous utilisons réalise les différents calculs exposés ici à partir des paramètres caractérisant le système que nous imposons : modules d'Young réduits des surfaces – du substrat et de la couche élastique supportée si elle existe –, épaisseur de la couche supportée, viscosité du fluide, fréquence d'excitation mécanique et rayon de la sphère. Ces paramètres permettent de calculer la distance de coupure du système – et donc α – ainsi que la réponse élastique X de l'empilement. Une fois la pression $\tilde{p}(0)$ correspondante calculée, notre programme calcule la fonction maîtresse, ou directement l'impédance hydrodynamique, que l'on peut alors comparer aux courbes expérimentales.

A.1.2 Cas d'un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement

Intéressons-nous à présent au cas développé au paragraphe 6.1 du chapitre 6, à savoir celui d'un fluide viscoélastique, de viscosité complexe $\widetilde{\eta}$, confiné entre des surfaces solides sur lesquelles il vérifie la condition de non-glissement.

Les calculs présentés ici constituent une extension du raisonnement développé au paragraphe précédent, réalisée par E. Charlaix et moi-même durant ces travaux de thèse. L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe seront évidemment applicables au cas d'un fluide newtonien, cas limite pour lequel $\widetilde{\eta} = \eta \in \mathbb{R}$.

Signalons également que l'algorithme développé par mes soins grâce aux calculs présentés dans ce paragraphe a été exploité pour interpréter les mesures d'impédance hydrodynamique réalisées en AFM à sonde fibrée par Dongshi Guan (Université de Hong Kong) durant sa thèse de doctorat. Ces mesures ont donné lieu à une publication, en cours de relecture, soumise à *Nano Letters*.

Rappelons que, dans le cas d'un fluide confiné viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement, l'équation intégrale vérifiée par la pression adimensionnée s'écrit :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3j}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3j\widetilde{\alpha}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}d\zeta' \int_0^\infty \frac{xJ_1(\zeta x)J_1(\zeta' x)}{(1+x^2)^3}dx} \tag{6.3}$$

où $\widetilde{\alpha} = (\widetilde{D}_c/D)^{3/2} \in \mathbb{C}$.

Afin de traiter le cas le plus général possible, ce qui pourra s'avérer utile lors de prochaines études de nanorhéologie de système complexes, nous avons choisi de considérer que le fluide viscoélastique confiné peut être en contact avec une couche mince elle-même viscoélastique. Ce cas n'a pas été étudié en détails durant cette thèse, mais nous donnons ici des éléments permettant d'initier une telle étude.

Supposons que la couche mince possède un module de cisaillement complexe $\widetilde{G}_1$. On sait que son coefficient de Poisson est lui-même donné par :

$$\nu_1 = \frac{3K_1 - 2\widetilde{G}_1}{3K_1 + \widetilde{G}_1} = \widetilde{\nu}_1$$

avec K_1 le module de compression du film. Le coefficient de Poisson de la couche est donc également *a priori* complexe.Il en va de même pour le module d'Young de la couche :

$$E_1 = 2\widetilde{G}_1\,(1+\widetilde{\nu}_1) = \widetilde{E}_1$$

On comprend alors que les quantités

$$\gamma_1 = 3 - 4\widetilde{\nu}_1, \quad \alpha = \frac{\widetilde{G}_1}{G_2}, \quad a = \frac{\alpha\gamma_2 - \gamma_1}{1 + \alpha\gamma_2}, \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_1}$$

dont dépend la réponse $X(y)$ de l'empilement élastique sont aussi complexes, et par conséquent cette fonction réponse l'est également.

Nous utilisons donc dans la suite de cette démonstration les notations suivantes :

$$\widetilde{\alpha} = \left(\frac{8R}{D}\right)^{3/2} \frac{|\widetilde{\eta}|\omega}{|E_1^*|}\, e^{j\phi} = |\widetilde{\alpha}|e^{j\phi}$$

$$X(\zeta'\tau') = |X(\zeta'\tau')|e^{j\theta(\zeta'\tau')} \tag{A.9}$$

Dans le cas où les parois confinantes sont purement élastiques, la phase de X vérifiera simplement $\theta(\zeta'\tau') = 0\ [2\pi]$ pour tout $\zeta'\tau'$. Dans tous les autres cas, cette phase pourra être reliée aux caractéristiques viscoélastiques de la couche – dont une mesure pourra donc être déduite de la comparaison entre l'impédance hydrodynamique mesurée et l'impédance théorique déduite de la résolution numérique de 6.3.

Pour résoudre numériquement cette équation 6.3, nous utilisons à nouveau une quadrature de Gauss-Legendre discrétisant les valeurs de ζ et ζ'. La résolution se fait donc sur N points indexés par m et pondérés par un poids noté w_m. Posons alors :

$$\begin{aligned} g(\zeta_m) &= -\frac{3}{2}\zeta_m K_1(\zeta_m) \\ K(\zeta_m, \zeta_n) &= 3\frac{|X(\zeta_n\tau')|}{\zeta_m\zeta_n} M_3^1(\zeta_m, \zeta_n) \end{aligned} \tag{A.10}$$

afin de travailler avec un noyau d'intégration K réel.

L'équation 6.3 sous forme discrétisée s'écrit donc :

$$\tilde{p}(\zeta_m) = jg(\zeta_m) - j|\widetilde{\alpha}|e^{j\phi} \sum_{n=1}^{N} K_{m,n}\, e^{j\theta(\zeta_n\tau')}\, \tilde{p}(\zeta_n) \tag{A.11}$$

en définissant comme précédemment le noyau d'intégration pondéré $K_{m,n} = K(\zeta_m, \zeta_n)w_n$.

Nous préférons une nouvelle fois travailler avec des grandeurs matricielles, construites à partir des grandeurs scalaires définies ci-dessus, afin d'alléger l'écriture des différentes équations. Introduisons tout d'abord la matrice diagonale $\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}$ portant les nombres complexes unitaires $e^{j(\phi+\theta_n)}$ avec $\theta_n = \theta(\zeta_n\tau')$. Cette matrice traduit donc la viscoélasticité du fluide et celle de la couche mince supportée. L'équation matricielle vérifiée par le vecteur $\vec{\mathbf{p}}$ s'écrit donc :

$$\vec{\mathbf{p}} = j\vec{\mathbf{g}} - j|\widetilde{\alpha}|\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}\,\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}\,\vec{\mathbf{p}} \tag{A.12}$$

Posons $\vec{\mathbf{q}} = \delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}\,\vec{\mathbf{p}}$. L'équation A.12 s'inverse alors sous la forme :

$$\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}^{-1}\vec{\mathbf{q}} = j\vec{\mathbf{g}} - j|\widetilde{\alpha}|\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}\,\vec{\mathbf{q}} \tag{A.13}$$

Pour optimiser les inversions matricielles à suivre, nous décomposons le noyau d'intégration sous la

forme $\bar{\bar{\mathbf{K}}} = \bar{\bar{\mathbf{K}}}' + \delta\bar{\bar{\mathbf{K}}}$ avec $\delta\bar{\bar{\mathbf{K}}}$ la matrice contenant les termes diagonaux de $\bar{\bar{\mathbf{K}}}$. On peut alors écrire :

$$(\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}^{-1} + j|\widetilde{\alpha}|\,\delta\bar{\bar{\mathbf{K}}})\vec{\mathbf{q}} + j|\widetilde{\alpha}|\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}'\,\vec{\mathbf{q}} = j\vec{\mathbf{g}} \tag{A.14}$$

d'où, sachant que $\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}^{-1} = 1/\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}$,

$$\left(\frac{-j}{|\widetilde{\alpha}|\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}} + \delta\bar{\bar{\mathbf{K}}}\right)\vec{\mathbf{q}} + \bar{\bar{\mathbf{K}}}'\,\vec{\mathbf{q}} = \frac{\vec{\mathbf{g}}}{|\widetilde{\alpha}|} \tag{A.15}$$

La matrice $\frac{-j}{|\widetilde{\alpha}|\delta\bar{\bar{\mathbf{\Phi}}}} + \delta\bar{\bar{\mathbf{K}}}$ est une matrice diagonale complexe qu'il est aisé d'inverser. Nous appelons $\bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}$ son inverse, dont les parties réelle et imaginaire seront respectivement notées $\bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_R$ et $\bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_I$. L'équation à résoudre se réécrit donc :

$$(\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}')\vec{\mathbf{q}} = \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}\,\frac{\vec{\mathbf{g}}}{|\widetilde{\alpha}|} = \vec{\beta} \tag{A.16}$$

Séparons à présent les parties réelle et imaginaire des membres de cette équation A.16 pour obtenir :

$$\begin{aligned}(\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_R\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}')\vec{\mathbf{q}}_\mathbf{R} + \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_I\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}'\,\vec{\mathbf{q}}_\mathbf{I} &= \vec{\beta}_R \\ \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_I\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}'\,\vec{\mathbf{q}}_\mathbf{R} + (\bar{\bar{\mathbf{I}}} + \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_R\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}')\vec{\mathbf{q}}_\mathbf{I} &= \vec{\beta}_I\end{aligned} \tag{A.17}$$

Enfin, en posant $\bar{\bar{\mathbf{A}}} = \bar{\bar{\mathbf{I}}} + \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_R\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}'$ et $\bar{\bar{\mathbf{B}}} = \bar{\bar{\mathbf{\Lambda}}}_I\,\bar{\bar{\mathbf{K}}}'$, le système précédent se résout sous la forme :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{q}}_\mathbf{R} &= (\bar{\bar{\mathbf{A}}} + \bar{\bar{\mathbf{B}}}\bar{\bar{\mathbf{A}}}^{-1}\bar{\bar{\mathbf{B}}})^{-1}(\vec{\beta}_R - \bar{\bar{\mathbf{B}}}\bar{\bar{\mathbf{A}}}^{-1}\vec{\beta}_I) \\ \vec{\mathbf{q}}_\mathbf{I} &= (\bar{\bar{\mathbf{A}}} + \bar{\bar{\mathbf{B}}}\bar{\bar{\mathbf{A}}}^{-1}\bar{\bar{\mathbf{B}}})^{-1}(\vec{\beta}_I + \bar{\bar{\mathbf{B}}}\bar{\bar{\mathbf{A}}}^{-1}\vec{\beta}_R)\end{aligned} \tag{A.18}$$

Une fois ces différents calculs effectués, et les composantes du vecteur $\vec{\mathbf{q}}$ déterminées, la surpression en $\zeta = 0$, qui donne accès à l'impédance hydrodynamique du système, est déduite de la relation A.11 :

$$\tilde{p}(0) = jg(0) - j|\widetilde{\alpha}|e^{j\phi}\sum_{n=1}^{N} K(0,\zeta_n)w_n\,\tilde{q}(\zeta_n) \tag{A.19}$$

Le noyau $K(0,\zeta_n)$ est quant à lui déterminé une fois de plus à l'aide de la relation A.7.

A.1.3 Cas d'un fluide newtonien glissant sur les surfaces confinantes

Nous traitons dans ce paragraphe le cas d'un fluide newtonien glissant sur les parois qui le confinent avec la même longueur caractéristique b. L'équation élasto-hydrodynamique correspondante, établie au paragraphe 6.2, s'écrit alors :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = jg(\zeta) - j\alpha\frac{D^2}{12b^2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}\left(\frac{6b}{D}M_2^1(\zeta,\zeta') - M_1^1(\zeta,\zeta') + M_1^1(c\zeta,c\zeta')\right)d\zeta'} \tag{6.31}$$

avec $\alpha = (D_c/D)^{3/2}$ et

$$g(\zeta) = -\frac{D^2}{3b^2\zeta}\left(\frac{3b}{D}\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + cK_1(c\zeta)\right) \qquad c = \sqrt{1+\frac{6b}{D}} \tag{6.28}$$

Rappelons également que les noyaux d'intégration M_n^1 peuvent être décomposés sous la forme :

$$\begin{aligned} M_1^1(\zeta,\zeta') &= K_1(\zeta)I_1(\zeta') \quad \text{pour} \quad \zeta > \zeta' \\ &= K_1(\zeta')I_1(\zeta) \quad \text{pour} \quad \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned} M_2^1(\zeta,\zeta') &= K_1(\zeta)I_1(\zeta') + \frac{1}{2}\left(\zeta K_0(\zeta)I_1(\zeta') - \zeta' K_1(\zeta)I_0(\zeta')\right) \quad \text{pour} \quad \zeta > \zeta' \\ &= K_1(\zeta')I_1(\zeta) + \frac{1}{2}\left(\zeta' K_0(\zeta')I_1(\zeta) - \zeta K_1(\zeta')I_0(\zeta)\right) \quad \text{pour} \quad \zeta < \zeta' \end{aligned} \tag{A.21}$$

Nous utilisons à nouveau une quadrature gaussienne pour discrétiser l'intervalle sur lequel est effectuée la résolution numérique de cette équation 6.31. On pose cette fois-ci :

$$\begin{aligned} g(\zeta_m) &= -\frac{D^2}{3b^2\zeta_m}\left(\frac{3b}{D}\zeta_m K_0(\zeta_m) - K_1(\zeta_m) + cK_1(c\zeta_m)\right) \\ K(\zeta_m,\zeta_n) &= \frac{X(\zeta_n\tau')}{\zeta_m\zeta_n}\frac{D^2}{12b^2}\left(\frac{6b}{D}M_2^1(\zeta_m,\zeta_n) - M_1^1(\zeta_m,\zeta_n) + M_1^1(c\zeta_m,c\zeta_n)\right) \end{aligned} \tag{A.22}$$

L'équation discrétisée vérifiée par la surpression possède alors la même forme que celle obtenue dans le cas d'un fluide newtonien en l'absence de glissement :

$$\tilde{p}(\zeta_m) = jg(\zeta_m) - j\alpha\sum_{n=1}^{N} K(\zeta_m,\zeta_n)w_n\,\tilde{p}(\zeta_n) = p_R(\zeta_m) + jp_I(\zeta_m) \tag{A.2}$$

α, $g(\zeta_m)$ et $K(\zeta_m,\zeta_n)$ étant par ailleurs des quantités réelles, la séparation des parties réelle et imaginaire de $\tilde{p}$ se fait à l'identique du cas sans glissement. Le calcul en notations matricielles qui suit est également rigoureusement le même que celui développé au paragraphe A.1.1. Nous utilisons par conséquent le même algorithme de résolution que celui utilisé pour résoudre l'équation de l'élasto-hydrodynamique classique, en changeant simplement la définition de la fonction g et du noyau K.

La seule différence fondamentale vient alors du fait que ces grandeurs $g(\zeta)$ et $K(\zeta,\zeta')$ dépendent cette fois-ci de la distance sphère-plan D. En particulier, leur valeur en $\zeta = 0$, nécessaire pour déterminer $\tilde{p}(0)$ par réinterpolation à partir de A.2, devra être calculée pour chaque valeur de D. Nous avons déjà donné au paragraphe 6.2.2 l'expression analytique exacte de $g(\zeta = 0)$:

$$g(0) = -\frac{D}{2b}\left[-1 + \left(1+\frac{D}{6b}\right)\ln\left(1+\frac{6b}{D}\right)\right] \tag{A.23}$$

L'expression de $K(0,\zeta')$ est quant à elle déterminée en utilisant la propriété 6.27 permettant de

lier les fonctions J_i et K_j de Bessel :

$$\begin{aligned} K(0,\zeta') &= \frac{X(\zeta',\tau')}{\zeta'}\frac{D^2}{12b^2}\left[\frac{6b}{D}\int_0^\infty \frac{x^2 J_1(\zeta' x)dx}{2(1+x^2)^2} - \int_0^\infty \frac{x^2 J_1(\zeta' x)dx}{2(1+x^2)} + \int_0^\infty \frac{cx^2 J_1(c\zeta' x)dx}{2(1+x^2)}\right] \\ &= \frac{X(\zeta'\tau')}{\zeta'}\frac{D^2}{12b^2}\left(\frac{3b}{D}\zeta' K_0(\zeta') - K_1(\zeta') + cK_1(c\zeta')\right) \\ &= \frac{1}{4}X(\zeta'\tau')g(\zeta') \end{aligned} \tag{A.24}$$

avec $c = \sqrt{1+6b/D}$. Remarquons que l'expression du noyau $K(\zeta,\zeta')$ en $\zeta = 0$ fait simplement intervenir la réponse du film et la $g(\zeta')$ qui a déjà été calculée pour tout D dans la fonction principale de l'algorithme, ce qui permet de minimiser le temps de calcul dans cette dernière opération.

A.1.4 Cas d'un fluide viscoélastique glissant sur les surfaces confinantes

Le cas d'un fluide viscoélastique glissant sur les parois confinantes est à mi-chemin entre les situations traitées aux paragraphes A.1.2 et A.1.3 précédents. Rappelons que l'équation de l'élasto-hydrodynamique généralisée s'écrit alors :

$$\boxed{\tilde{p}(\zeta) = jg(\zeta) - 3j\widetilde{\alpha}\frac{D^2}{36\widetilde{b}^2}\int_0^\infty \frac{X(\zeta'\tau')\tilde{p}(\zeta')}{\zeta\zeta'}\left(\frac{6\widetilde{b}}{D}M_2^1(\zeta,\zeta') - M_1^1(\zeta,\zeta') + M_1^1(\tilde{c}\zeta,\tilde{c}\zeta')\right)d\zeta'} \tag{6.53}$$

avec $\widetilde{\alpha} = (\widetilde{D}_c/D)^{3/2}$ et

$$g(\zeta) = -\frac{D^2}{3\widetilde{b}^2\zeta}\left(\frac{3\widetilde{b}}{D}\zeta K_0(\zeta) - K_1(\zeta) + \tilde{c}K_1(\tilde{c}\zeta)\right) \quad , \quad \tilde{c} = \left(1+\frac{6\widetilde{b}}{D}\right)^{1/2} \tag{A.25}$$

Notons que, la longueur de glissement $\widetilde{b}$ étant désormais *a priori* complexe, la quantité $M(\zeta,\zeta') = (6\widetilde{b}/D)M_2^1(\zeta,\zeta') - M_1^1(\zeta,\zeta') + M_1^1(\tilde{c}\zeta,\tilde{c}\zeta')$ l'est également, tout comme la fonction $g(\zeta)$. Pour réaliser la résolution numérique de cette équation 6.53, nous posons donc :

$$\begin{aligned} g(\zeta_m) &= -\frac{D^2}{3\widetilde{b}^2\zeta_m}\left(\frac{3\widetilde{b}}{D}\zeta_m K_0(\zeta_m) - K_1(\zeta_m) + cK_1(\tilde{c}\zeta_m)\right) \\ K(\zeta_m,\zeta_n) &= \left|\frac{X(\zeta_n\tau')}{\zeta_m\zeta_n}\frac{D^2}{12\widetilde{b}^2}\left(\frac{6\widetilde{b}}{D}M_2^1(\zeta_m,\zeta_n) - M_1^1(\zeta_m,\zeta_n) + M_1^1(\tilde{c}\zeta_m,\tilde{c}\zeta_n)\right)\right| \end{aligned} \tag{A.26}$$

afin de travailler avec un noyau d'intégration K réel. En notant $\theta(\zeta,\zeta')$ la phase du produit de $X(\zeta'\tau')$ par $M(\zeta,\zeta')/\widetilde{b}^2$, et ϕ celle de la variable $\widetilde{\alpha}$, on en déduit que l'équation discrétisée vérifiée par la surpression adimensionnée s'écrit alors :

$$\tilde{p}(\zeta_m) = jg(\zeta_m) - j|\widetilde{\alpha}|e^{j\phi}\sum_{n=1}^{N} K_{m,n}\, e^{j\theta(\zeta_n,\zeta_m)}\,\tilde{p}(\zeta_n) \tag{A.27}$$

avec $K_{m,n} = K(\zeta_m,\zeta_n)w_n$.

La forme de cette équation étant tout à fait similaire à celle de l'équation A.11 rencontrée pour un fluide viscoélastique vérifiant la condition de non-glissement, le calcul en notations matricielles qui suit est donc le même que celui développé au paragraphe A.1.2. Nous utilisons par conséquent le même algorithme de résolution. Le calcul de $\tilde{p}(0)$ se fait ensuite en utilisant les expressions A.23 et A.24 données au paragraphe précédent, dans lesquelles la variable réelle b est remplacée par la

variable complexe $\widetilde{b}$.

A.2 Fonctions maîtresses calculées pour un système constitué d'un fluide newtonien

Dans ce paragraphe, nous donnons tout d'abord les valeurs numériques prises par les fonctions maîtresses $g_c(x)$ et u_c, respectivement pour l'impédance hydrodynamique et l'indentation maximale du plan $\tilde{u}(0)$, dans le cas où les surfaces confinantes sont homogènes. Nous complétons ainsi l'étude menée au paragraphe 2.2.3, reprenant en grande partie les résultats publiés dans [53].

Dans un deuxième temps, nous détaillons l'expression et le tracé des fonctions maîtresses $g_i(x)$ et $u_i(x)$, et donnons quelques unes de leurs valeurs numériques, dans le cas d'une couche mince élastique – incompressible puis compressible – supportée par un substrat indéformable. Ce cas, peu utile pour la description des systèmes expérimentaux étudiés dans cette thèse, n'avait volontairement pas été traité en détails dans les paragraphes 2.2.4.1 et 2.2.4.2 pour faciliter la lecture de ce manuscrit.

Les tableaux présentés ci-dessous doivent permettre au lecteur de reproduire si besoin les tracés des fonctions maîtresses dans chacun des cas limites abordés. Rappelons que la correspondance avec un système réel se fait par simple translation des fonctions maîtresses dans un graphe en échelle log-log, ce qui permet d'extraire la distance caractéristique du système et d'accéder ainsi aux propriétés mécaniques des parois confinantes.

A.2.1 Cas d'un plan homogène semi-infini (massif)

Nous complétons ici le cas traité au paragraphe 2.2.3.

Dans le cas d'un système constitué de surfaces homogènes, les fonctions maîtresses $g_c(x)$ et $u_c(x)$, respectivement pour l'impédance hydrodynamique et pour l'indentation maximale du plan, sont définies par :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_c} g_c\left(\frac{D}{D_c}\right) \quad \text{avec} \quad g_c\left(\frac{D}{D_c}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_c}{D}\tilde{p}(0) \tag{2.45}$$

et

$$\tilde{u}(0) = \frac{h_0}{8}\left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2} u_c\left(\frac{D}{D_c}\right) \tag{2.47}$$

Le tableau A.1 donne les valeurs numériques prises par la fonction maîtresse $g_c(x)$ dans le cas d'un plan homogène semi-infini. Les parties réelle et imaginaire de cette fonction ont été tracées sur la figure 2.11 en fonction du paramètre D/D_c, avec D_c la distance de coupure du système (cf. Eq. 2.44). Figurent également les valeurs correspondantes prises par la fonction maîtresse $u_c(x)$ pour l'indentation maximale du plan, dont les module et phase ont été représentés sur la figure 2.12.

Outre ces valeurs intermédiaires, rappelons les comportements limites de ces fonctions maîtresses aux très forts et très faibles confinements :

$$\lim_{x\to 0} g_c(x) = 1,163(\sqrt{3}+j) \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} g_c(x) = \frac{9\pi^2}{8^3 x^{5/2}} + j\frac{1}{x}$$

$$\lim_{x\to 0} u_c(x) = 8x^{3/2} \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} u_c(x) = -j\frac{3\pi}{4}$$

D/D_c	$\mathcal{R}_e(g_c)$	$\mathcal{I}_m(g_c)$	$\mathcal{R}_e(u_c)$	$\mathcal{I}_m(u_c)$
$0,01$	$1,99763$	$1,17201$	$0,00800021$	$-1.55077.10^{-6}$
$0,0177828$	$1,98507$	$1,17936$	$0,0189241$	$-1.51666.10^{-5}$
$0,0316228$	$1,96276$	$1,19258$	$0,0455008$	$0,00054573$
$0,0562341$	$1,92347$	$1,21639$	$0,100095$	$-0,00246591$
$0,1$	$1,84817$	$1,25827$	$-0,283606$	$-0,0301444$
$0,177828$	$1,76515$	$1,35148$	$0,763173$	$0,143661$
$0,316228$	$1,38904$	$1,64803$	$1,23395$	$0,932841$
$0,562341$	$0,599391$	$1,49889$	$0,975115$	$1,88725$
1	$0,166923$	$0,967106$	$0,485502$	$2,25794$
$1,77828$	$0,0408548$	$0,558945$	$0,211511$	$2,33815$
$3,16228$	$0,00974388$	$0,315886$	$0,0897215$	$2,35297$
$5,62341$	$0,002313$	$0,177794$	$0,0378751$	$2,35562$
10	$0,000548599$	$0,0999966$	$0,0159748$	$2,35609$
$17,7828$	$0,000130098$	$0,0562338$	$0,00673674$	$2,35618$
$31,6228$	$3,08512.10^{-5}$	$0,0316227$	$0,00284088$	$2,35619$
$56,2341$	$7,31598.10^{-6}$	$0,0177828$	$0,00119799$	$2,35619$
100	$1,73489.10^{-6}$	$0,01$	$0,000505188$	$2,35619$

TABLE A.1 – Quelques valeurs prises par les fonctions maîtresses pour l'impédance hydrodynamique (g_c) et l'indentation (u_c), obtenues par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'un plan homogène déformable. On se limite ici aux valeurs correspondant à des distances adimensionnées D/D_c intermédiaires, c'est-à-dire situées entre les domaines de faible confinement $D > 100\,D_c$ et de fort confinement $D < 0,01\,D_c$.

A.2.2 Cas d'une couche mince élastique supportée par un substrat infiniment rigide

A.2.2.1 Cas d'une couche mince incompressible

Nous développons ici le cas abordé au paragraphe 2.2.4.1 d'une couche mince élastique de coefficient de Poisson $\nu_1 = 0,5$, supportée par un substrat indéformable. Rappelons que la réponse de l'empilement élastique est alors donnée par l'expression approchée $X(y) \approx 2y^3/3$, et que la réécriture de l'équation de l'élasto-hydrodynamique fait alors apparaître la distance de coupure $D_{1/2}$ définie par :

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{16\eta\omega}{3E_1^*} \right)^{1/3} \tag{2.49}$$

Comme dans le cas du massif, l'impédance hydrodynamique peut être exprimée grâce à une fonction maîtresse $g_{1/2}$ complexe, adimensionnée et identique pour tout système constitué d'une couche mince élastique incompressible supportée par un substrat indéformable et en contact avec un fluide newtonien, en l'absence de glissement interfacial. Cette fonction maîtresse est définie telle que :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_{1/2}} g_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) \quad \text{avec} \quad g_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_{1/2}}{D}\tilde{p}(0) \tag{A.28}$$

où $\tilde{p}(0)$ est elle-même une fonction du rapport $D/D_{1/2}$. Les comportements limites de $g_{1/2}(x)$ aux grands confinements ($x \to 0$) et aux petits confinements ($x \to \infty$) sont quant à eux décrits par les relations [53] :

$$\lim_{x\to 0} g_{1/2}(x) = 0,838(1 + j\sqrt{3}) \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} g_{1/2}(x) = \frac{3}{10x^4} + j\frac{1}{x} \tag{A.29}$$

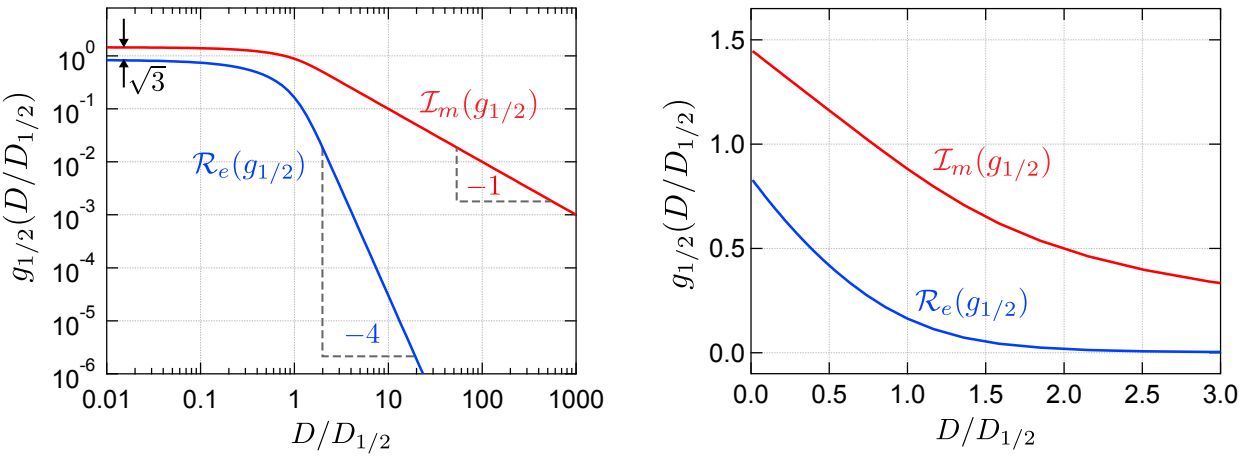


FIGURE A.1 – Tracé de la partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de la fonction maîtresse universelle $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ obtenue par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'une couche mince élastique incompressible et d'un fluide newtonien. Pour ce type de système, $Z'(D \gg D_{1/2}) \propto D^{-4}$, ce qui traduit une forte rigidification apparente de la couche par rapport au cas d'un même matériau sous forme de massif, et $Z''(D \gg D_{1/2}) \propto D^{-1}$ (loi de Reynolds). Ces deux fonctions saturent à des valeurs constantes différant d'un facteur $\sqrt{3}$ pour $D < D_{1/2}$, avec $Z' < Z''$ sur ce domaine. Contrairement au cas du massif, les deux courbes ne se croisent donc pas.

L'évolution en fonction de $x = D/D_{1/2}$ des parties réelle et imaginaire de $g_{1/2}$, qui traduit l'évolution de $Z'(\omega, D)$ et $Z''(\omega, D)$ en fonction de la distance sphère-plan, est représentée sur la figure A.1. Pour $D \gg D_{1/2}$, on constate une nouvelle fois que la partie imaginaire de cette fonction maîtresse évolue en $1/D$ et domine largement la partie réelle : Z'' suit donc une fois de plus la loi de Reynolds aux faibles confinements, c'est-à-dire lorsque l'indentation de la couche élastique reste négligeable. Le comportement du système dans le domaine $D \gg D_{1/2}$ peut à nouveau être qualifié de "régime visqueux".

Dans ce régime, la partie réelle de l'impédance évolue cette fois en D^{-4}, décroissance avec D beaucoup plus rapide que dans le cas du massif traité précédemment. En se souvenant que pour les faibles confinements, comme nous l'avons vu dans le cadre du modèle "ressort-piston", Z' est inversement proportionnelle à la raideur de la paroi déformable, on en déduit que la couche élastique incompressible se comporte comme un système bien plus raide – et se rigidifiant bien plus rapidement à mesure que D diminue – que le massif constitué du même matériau, c'est-à-dire de même module d'Young réduit. Par ailleurs, on peut montrer que cette raideur de la couche élastique est proportionnelle à $(D_{1/2})^3$ et dépend donc bien plus de l'épaisseur τ de la couche que de son module E_1^*. Ces résultats sont à rapprocher de ceux établis en mécanique du contact [152][153], notamment dans le cadre de l'analyse de tests d'indentation de films minces incompressibles réalisée par Barthel *et al.* [154]. Cette rigidification trouve en fait son origine dans la nature incompressible de la couche élastique : du fait de la conservation du volume, l'indentation de cette dernière doit être compensée par un déplacement latéral – orthogonal à l'axe sphère-plan – qui devient non-négligeable, malgré la condition de non-glissement à l'interface couche élastique-substrat qui tend à restreindre son amplitude. La couche mince est donc cisaillée, et cette déformation en cisaillement, qui est proportionnelle à la déformation en compression, domine cette dernière et augmente à mesure que D – et donc le rayon de la sonde fluide – augmente. L'énergie élastique stockée, ainsi que la raideur effective du système, augmentent alors à leur tour avec la distance sphère-plan.

Dans le "régime élastique", c'est-à-dire pour $D < D_{1/2}$, on constate que si Z' et Z'' saturent, comme dans le cas du massif, à des valeurs constantes différant d'un facteur $\sqrt{3}$, la partie réelle est désormais plus faible que la partie imaginaire. Les valeurs de saturation de ces impédances sont également d'autant plus grandes que le module d'Young de la couche est grand.

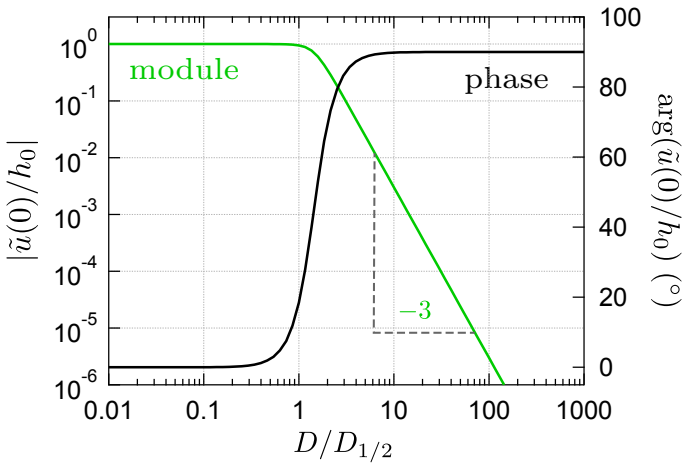


FIGURE A.2 – Tracé du module (en vert) et de la phase (en noir) de l'indentation maximale du plan $\tilde{u}(r=0)$ normalisée par l'amplitude d'oscillation h_0 de la distance sphère-plan, en fonction du rapport $D/D_{1/2}$. Pour de faibles confinements, le module de cette indentation décroît en D^{-3}, et cette dernière est en quadrature de phase avec l'oscillation de distance. Pour $D < D_{1/2}$, l'indentation maximale sature à h_0 et la déformation se fait en phase avec le déplacement des surfaces. Ceci confirme que le fluide ne s'écoule plus au niveau de la zone sollicitée par la sonde fluide.

Comme dans le cas du massif, le tracé de cette fonction maîtresse, comparé aux mesures des parties réelle et imaginaire pour un système constitué d'un fluide newtonien et d'un plan infiniment rigide supportant une couche mince élastique incompressible, permet de déterminer entre autres la valeur de $D_{1/2}$. Cependant, déduire ensuite de cette distance, en supposant la viscosité du fluide connue, la valeur du module d'Young E_1^* de la couche suppose que son épaisseur τ est elle-même connue très précisément, étant donné que cette dernière intervient à la puissance 3 dans la relation donnant $E_1^*(D_{1/2})$ (cf. Eq. 2.49) [1].

Comme pour le massif, il est possible de déduire de la résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique les valeurs prises par l'indentation maximale de la couche élastique $\tilde{u}(r=0)$. Nous définissons ainsi une fonction maîtresse $u_{1/2}$ pour l'indentation maximale du plan :

$$\tilde{u}(0) = \frac{h_0}{8}\left(\frac{D_{1/2}}{D}\right)^3 u_{1/2}\left(\frac{D}{D_{1/2}}\right) \tag{A.30}$$

$$\text{avec } \lim_{x\to 0} u_{1/2}(x) = 8x^2 \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} u_{1/2}(x) = -24j$$

La figure A.2 représente l'évolution en fonction de $D/D_{1/2}$ du module et de la phase du rapport $\tilde{u}(0)/h_0$ déduit du calcul numérique de cette fonction maîtresse. On constate qu'aux faibles confinements, l'indentation diminue rapidement – tendance en D^{-3} – tandis qu'elle sature à h_0 aux grands confinements comme le modèle physique du paragraphe 2.1.5 le suggérait.

Le tableau A.2 donne les valeurs numériques prises par la fonction maîtresse $g_{1/2}(x)$ dans le cas d'un plan constitué d'un substrat indéformable supportant une couche élastique incompressible. Les parties réelle et imaginaire de cette fonction ont été tracées sur la figure A.1 en fonction du paramètre $D/D_{1/2}$, avec $D_{1/2}$ la distance de coupure du système (cf. Eq. 2.49). Sont également reportées les valeurs correspondantes prises par la fonction maîtresse $u_{1/2}(x)$ pour l'indentation maximale du plan, dont les module et phase ont été représentés sur la figure A.2

1. En supposant $D_{1/2}$ connue parfaitement, l'incertitude relative sur la valeur déduite de E_1^* est donc trois fois celle commise sur la détermination de τ.

$D/D_{1/2}$	$\mathcal{R}_e(g_{1/2})$	$\mathcal{I}_m(g_{1/2})$	$\mathcal{R}_e(u_{1/2})$	$\mathcal{I}_m(u_{1/2})$
$0,01$	$0,828377$	$1,44642$	$8,00054.10^{-6}$	$2,6665.10^{-12}$
$0,0177828$	$0,820612$	$1,44183$	$4,49874.10^{-5}$	$8,43309.10^{-11}$
$0,0316228$	$0,806905$	$1,43379$	$0,000252982$	$2,66666.10^{-9}$
$0,0562341$	$0,782845$	$1,41948$	$0,00142262$	$8,43274.10^{-8}$
$0,1$	$0,741057$	$1,39404$	$0,008$	$2,66676.10^{-6}$
$0,177828$	$0,669902$	$1,3488$	$0,0449871$	$8,43837.10^{-5}$
$0,316228$	$0,553342$	$1,26838$	$0,25296$	$0,00265096$
$0,562341$	$0,377598$	$1,1259$	$1,41785$	$0,0831559$
1	$0,163586$	$0,881746$	$7,19168$	$2,40043$
$1,77828$	$0,028603$	$0,557067$	$9,96837$	$18,6803$
$3,16228$	$0,00299511$	$0,316126$	$2,2562$	$23,7861$
$5,62341$	$0,000299985$	$0,177826$	$0,40469$	$23,993$
10	3.10^{-5}	$0,1$	$0,0719849$	$23,9996$
$17,7828$	3.10^{-6}	$0,0562341$	$0,012801$	$23,9998$
$31,6228$	3.10^{-7}	$0,0316228$	$0,00227638$	$23,9998$
$56,2341$	3.10^{-8}	$0,0177828$	$0,000404805$	$23,9998$
100	3.10^{-9}	$0,01$	$7,19856.10^{-5}$	$23,9998$

TABLE A.2 – Quelques valeurs prises par les fonctions maîtresses pour l'impédance hydrodynamique ($g_{1/2}$) et l'indentation ($u_{1/2}$), obtenues par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'une couche mince élastique incompressible supportée par un substrat indéformable, en contact avec un fluide newtonien. On se limite ici aux valeurs correspondant à des distances adimensionnées $D/D_{1/2}$ intermédiaires, c'est-à-dire situées entre les domaines de très faible et de très fort confinement.

A.2.2.2 Cas d'une couche mince compressible

Nous développons ici le cas abordé au paragraphe 2.2.4.2 d'une couche mince élastique de coefficient de Poisson $\nu_1 \neq 0,5$ supportée par un substrat indéformable. Rappelons que la réponse de l'empilement élastique est alors donnée par l'expression approchée $X(y) \approx y(1-2\nu_1)/(2(1-\nu_1)^2)$, et que la réécriture de l'équation de l'élasto-hydrodynamique fait alors apparaître la distance de coupure D_n définie par :

$$D_n = \sqrt{\frac{8\eta\omega R\tau}{E_1'}} \quad \text{avec} \quad E_1' = \frac{E_1(1-\nu_1)}{(1-2\nu_1)(1+\nu_1)} \tag{2.51}$$

On peut alors exprimer l'impédance hydrodynamique du système constitué d'une couche compressible en contact avec un liquide newtonien sans glissement aux parois en fonction d'une unique fonction maîtresse $g_n(x)$ définie telle que :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D_n} g_n\left(\frac{D}{D_n}\right) \quad \text{avec} \quad g_n\left(\frac{D}{D_n}\right) = -\frac{2}{3}\frac{D_n}{D}\tilde{p}(0) \tag{A.31}$$

Les comportements limites de $g_n(x)$ sont quant à eux décrits par les relations [53] :

$$\lim_{x\to 0} g_n(x) = \sqrt{\frac{8}{2}}(1+j) \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} g_n(x) = \frac{\pi^2}{8x^3} + j\frac{1}{x} \tag{A.32}$$

L'évolution en fonction de $x = D/D_n$ des parties réelle et imaginaire de g_n, qui traduit l'évolution de l'impédance Z est représentée sur la figure A.3. On déduit de cette évolution que la loi de puissance vérifiée par Z' est désormais en D^{-3}, ce qui témoigne d'un système également rigidifié. On constate par ailleurs que les parties réelle et imaginaire de g_n, donc de Z, s'égalent au voisinage du contact du

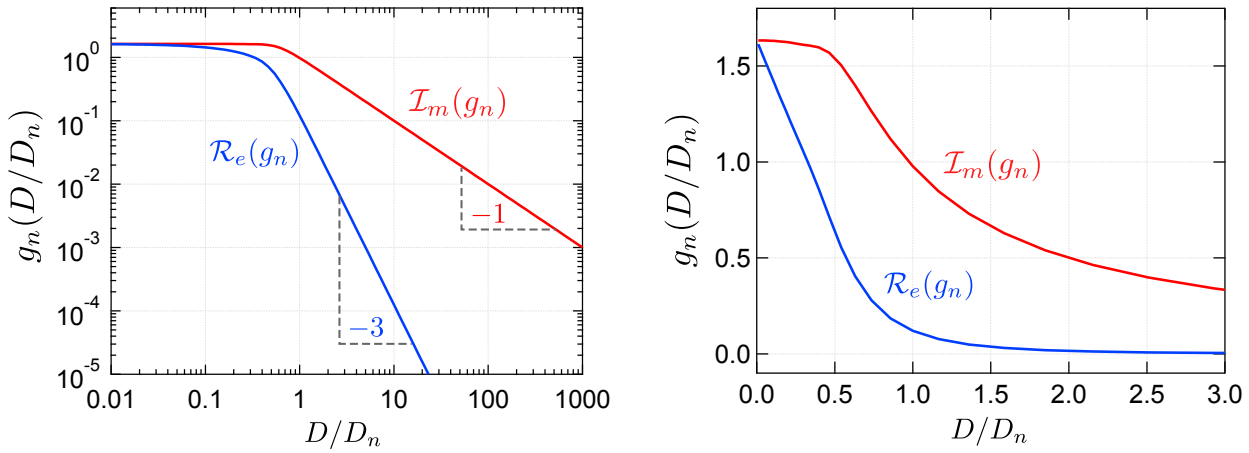


FIGURE A.3 – Tracé de la partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de la fonction maîtresse universelle $g_n(D/D_n)$ obtenue par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'une couche mince élastique compressible et d'un fluide newtonien. Pour ce type de système, $Z'(D \gg D_n) \propto D^{-3}$, ce qui traduit une rigidification apparente de la couche par rapport au cas d'un même matériau sous forme de massif, et $Z''(D \gg D_n) \propto D^{-1}$ (loi de Reynolds). Ces deux fonctions saturent à des valeurs constantes identiques pour $D < D_n$.

contact sphère-plan. Le tracé de cette fonction maîtresse, comparé aux mesures des parties réelle et imaginaire pour un tel système, permet à nouveau de déterminer la valeur de D_n et donc du module E_1' de la couche, moyennant une bonne connaissance de son épaisseur τ. Afin d'en déduire séparément les valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau, il est cependant nécessaire de coupler cette mesure en couche mince à celle effectuée avec le même matériau disposé en couche épaisse.

Une fonction maîtresse u_n pour l'indentation maximale du plan peut également être définie :

$$\tilde{u}(0) = \frac{h_0}{8}\left(\frac{D_n}{D}\right)^2 u_n\left(\frac{D}{D_n}\right) \tag{A.33}$$

$$\text{avec } \lim_{x\to 0} u_n(x) = 8x^2 \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} u_n(x) = -3j$$

La figure A.4 représente l'évolution en fonction de D/D_n du module et de la phase du rapport $\tilde{u}(0)/h_0$ déduit du calcul numérique de cette fonction maîtresse. On constate qu'aux faibles confinements, l'indentation diminue plus lentement – tendance en D^{-2} – que dans le cas d'un film incompressible. Elle sature également à h_0 aux grands confinements.

Le tableau A.3 donne un ensemble de valeurs prises par la fonction maîtresse $g_n(x)$ dans le cas d'un plan constitué d'un substrat indéformable supportant une couche élastique compressible. Les parties réelle et imaginaire de cette fonction ont été tracées sur la figure A.3 en fonction du paramètre D/D_n, avec D_n la distance de coupure du système (cf. Eq. 2.51). Figurent également les valeurs correspondantes prises par la fonction maîtresse $u_n(x)$ pour l'indentation maximale du plan, dont les module et phase ont été représentés sur la figure A.4

Les comportements limites de ces fonctions maîtresses aux très forts et très faibles confinements sont donnés par :

$$\lim_{x\to 0} g_n(x) = \sqrt{\frac{8}{2}}(1+j) \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} g_n(x) = \frac{\pi^2}{8x^3} + j\frac{1}{x}$$

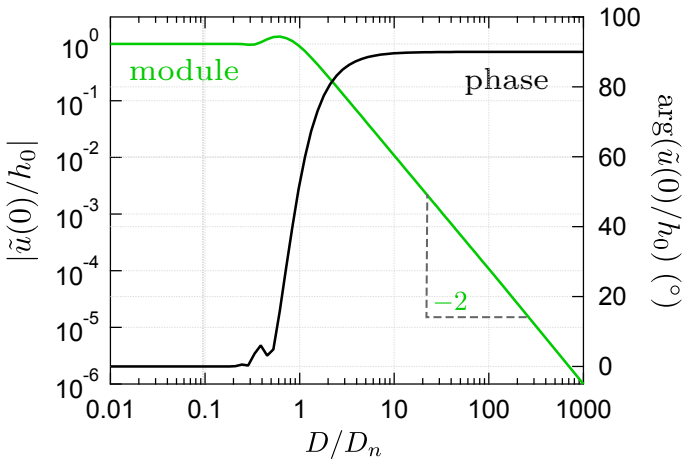


FIGURE A.4 – Tracé du module (en vert) et de la phase (en noir) de l'indentation maximale du plan $\tilde{u}(r=0)$ normalisée par l'amplitude d'oscillation h_0 de la distance sphère-plan, en fonction du rapport D/D_n. Pour de faibles confinements, le module de cette indentation décroît en D^{-2}, et cette dernière est en quadrature de phase avec l'oscillation de distance. Pour $D < D_n$, l'indentation maximale sature à h_0 et la déformation se fait en phase avec le déplacement des surfaces. Ceci confirme que le fluide ne s'écoule plus au niveau de la zone sollicitée par la sonde fluide.

D/D_n	$\mathcal{R}_e(g_n)$	$\mathcal{I}_m(g_n)$	$\mathcal{R}_e(u_n)$	$\mathcal{I}_m(u_n)$
$0,01$	$1,61301$	$1,63297$	$-0,0008$	$8,67468.10^{-11}$
$0,0177828$	$1,59749$	$1,63293$	$-0,00252982$	$7,39964.10^{-9}$
$0,0316228$	$1,56995$	$1,63278$	$-0,00799991$	$-1,88064.10^{-7}$
$0,0562341$	$1,52117$	$1,63232$	$-0,0252982$	$2,53935.10^{-6}$
$0,1$	$1,43502$	$1,63078$	$-0,0800047$	$3,34104.10^{-5}$
$0,177828$	$1,28368$	$1,62552$	$-0,244343$	$0,00523544$
$0,316228$	$1,02117$	$1,60816$	$-1,0592$	$-0,106975$
$0,562341$	$0,516399$	$1,48105$	$-1,60986$	$-1,85639$
1	$0,120499$	$0,977477$	$-0,717109$	$-2,84271$
$1,77828$	$0,0221455$	$0,561029$	$-0,236091$	$-2,98366$
$3,16228$	$0,00395137$	$0,316154$	$-0,0749657$	$-2,99836$
$5,62341$	$0,0007029$	$0,177824$	$-0,023716$	$-2,99984$
10	$0,000125$	$0,0999998$	$-0,00749996$	$-2,99998$
$17,7828$	$2,22285e-05$	$0,0562341$	$-0,00237171$	-3
$31,6228$	$3,95285.10^{6}$	$0,0316228$	$-0,000749999$	-3
$56,2341$	$7,02927.10^{-7}$	$0,0177828$	$-0,000237171$	-3
100	$1,25.10^{-7}$	$0,01$	$-7,49999.10^{-5}$	-3

TABLE A.3 – Quelques valeurs prises par les fonctions maîtresses pour l'impédance hydrodynamique (g_n) et l'indentation (u_n), obtenues par résolution numérique de l'équation de l'élasto-hydrodynamique dans le cas d'un système constitué d'une couche mince élastique compressible supportée par un substrat indéformable, en contact avec un fluide newtonien. On se limite ici aux valeurs correspondant à des distances adimensionnées D/D_n intermédiaires, c'est-à-dire situées entre les domaines de très faible et de très fort confinement.

$$\lim_{x\to 0} u_n(x) = 8x^2 \quad \text{et} \quad \lim_{x\to\infty} u_n(x) = -3j$$

A.3 Allure générale de l'impédance hydrodynamique pour un fluide viscoélastique glissant sur des surfaces indéformables

Nous donnons dans cette section l'allure générale, en fonction de la distance sphère-plan, de l'impédance hydrodynamique prédite par le modèle théorique établi au paragraphe 6.3 pour un fluide viscoélastique glissant sur des surfaces indéformables. Ce modèle, basé sur un raisonnement de type "milieu continu", ne prend pas en compte les modifications de la rhéologie du fluide considéré aux plus forts confinements, tels que ceux induits par la structuration de ce fluide au voisinage des parois solides.

Plus précisément, sur le modèle de la théorie de l'élasto-hydrodynamique classique, nous définissons ici une fonction maîtresse adimensionnée pour l'impédance hydrodynamique pour tout système constitué d'un fluide viscoélastique et de surfaces indéformables. Nous traçons ensuite l'évolution de ses parties réelle et imaginaire en fonction du confinement du liquide, et ce pour différentes longueurs de glissement complexe $\widetilde{b}$ – plus précisément de différentes valeurs de module et phase de $\widetilde{b}$. Ces tracés pourront s'avérer utiles pour décrire d'autres systèmes expérimentaux que ceux présentés dans cette thèse.

Rappelons que, dans le cadre du modèle théorique développé au paragraphe 6.3, l'impédance hydrodynamique est donnée par :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\widetilde{\eta}\omega R^2}{D}\, j f^*\left(\frac{D}{\widetilde{b}}\right) \tag{6.48}$$

avec

$$f^*\left(\frac{D}{\widetilde{b}}\right) = \frac{D}{3\widetilde{b}}\left[-1 + \left(1 + \frac{D}{6\widetilde{b}}\right)\ln\left(1 + \frac{6\widetilde{b}}{D}\right)\right] \tag{A.34}$$

la fonction introduite par L. M. Hocking [56] et O. I. Vinogradova [55] pour décrire un système à deux surfaces glissantes.

Ce comportement général de Z peut donc être décrit à l'aide d'une fonction adimensionnée notée Y dépendant uniquement du rapport $D/\widetilde{b}$ avec $\widetilde{b} = \widetilde{\eta}/\widetilde{\lambda}$. Cette fonction maîtresse est définie telle que :

$$Z = 2\pi\widetilde{\lambda}\omega R^2 Y(x,\theta) \quad \text{soit} \quad Y(x,\theta) = j\left[-1 + \left(1 + \frac{xe^{-j\theta}}{6}\right)\ln\left(1 + \frac{6}{xe^{-j\theta}}\right)\right] \tag{A.35}$$

avec $x = D/|\widetilde{b}|$ et $\theta = \arg(\widetilde{b})$. On rappelle par ailleurs que, si l'élasticité tangentielle de l'interface solide-liquide est négligeable, alors $\widetilde{\lambda} = \lambda \in \mathbb{R}$, avec λ le coefficient de friction interfaciale. Dans ce cas particulier, l'impédance hydrodynamique est simplement proportionnelle – avec un coefficient de proportionnalité réel – à la fonction adimensionnée Y. L'allure de Z' et Z'' en fonction de x et θ correspond alors exactement à celle des parties réelle et imaginaire de Y en fonction de ces mêmes paramètres. La concordance entre impédance hydrodynamique et fonction maîtresse se fait alors par simple translation de cette dernière dans un graphe en échelle log-log d'abscisse $D/|\widetilde{b}|$.

La figure A.5 représente le tracé des parties réelle et imaginaire de Y en fonction de la variable $x = D/|\widetilde{b}|$. Cette dernière permet de quantifier le confinement du liquide vis à vis du phénomène de glissement. Sont superposées les courbes correspondant à des rapports b_I/b_R différents – en notant $\widetilde{b} = b_R - jb_I$. Rappelons que l'argument θ de $\widetilde{b}$ est alors défini par $-\arctan(b_I/b_R)$. Dans le cas où $\widetilde{\lambda} = \lambda \in \mathbb{R}$, le rapport b_I/b_R est rigoureusement égal au rapport η_I/η_R des composantes de la viscosité complexe $\widetilde{\eta}$.

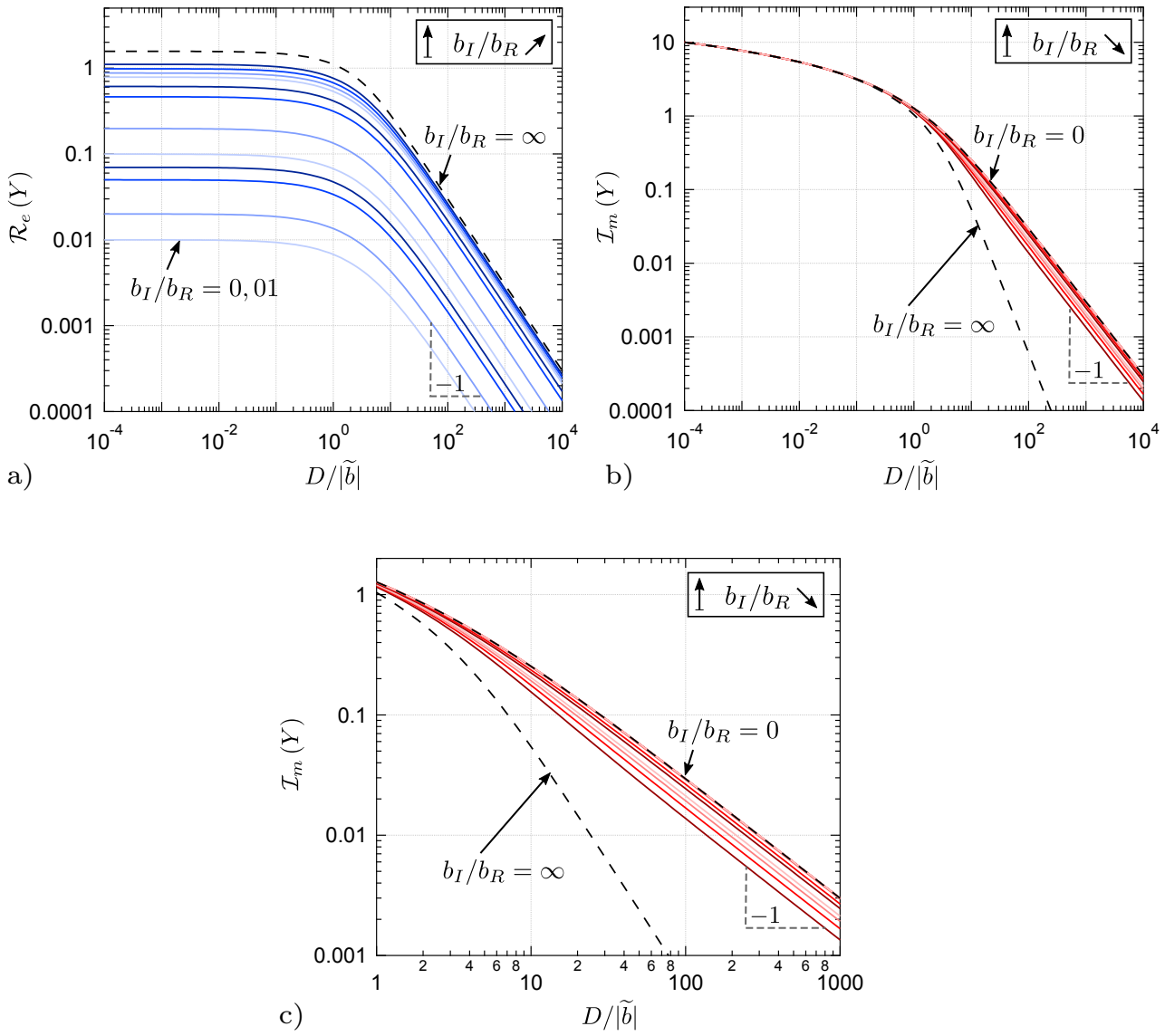


FIGURE A.5 – Allure des parties réelle et imaginaire de la fonction adimensionnée Y tracée en fonction de $x = D/|\widetilde{b}|$ pour des rapports b_I/b_R allant de $0,01$ à $+\infty$ (soit pour des arguments θ de $\widetilde{b}$ compris entre $-0,01$ et $-\pi/2$). **a)** Partie réelle de Y tracée, de bas en haut, pour $b_I/b_R = 0,01$, $0,02$, $0,05$, $0,07$, $0,1$, $0,2$, $0,5$, $0,7$, 1, $1,2$, $1,5$, 2 et $+\infty$ (courbe en pointillés, cas d'un fluide purement élastique). Le cas d'un fluide purement visqueux correspond à $\mathcal{R}_e(Y) = 0$. **b)** Partie imaginaire de Y tracée pour ces mêmes rapports, cette fois-ci organisés de haut en bas. La courbe en pointillés supérieure correspond à $b_I/b_R = 0$ (cas d'un fluide purement visqueux) et la courbe en pointillés inférieure correspond à $b_I/b_R = +\infty$ (cas d'un fluide purement élastique). **c)** Agrandissement de la courbe b) pour x compris entre 1 et 1000.

Ce tracé permet de mettre en évidence un comportement remarquable en x^{-1} aux grands x de $\mathcal{R}_e(Y)$ et $\mathcal{I}_m(Y)$. Plus précisément, on peut montrer que le régime asymptotique de ces fonctions pour $x \to \infty$ est défini par les relations :

$$\mathcal{R}_e(Y)(x \to \infty, \theta) \approx \frac{3x\sin(\theta)}{x^2 + 4x\cos(\theta) + 4} \approx \frac{-3\sin\theta}{x} \tag{A.36}$$

et

$$\mathcal{I}_m(Y)(x \to \infty, \theta) \approx \frac{6 + 3x\cos(\theta)}{x^2 + 4x\cos(\theta) + 4} \approx \frac{-3\cos\theta}{x} \tag{A.37}$$

Le régime asymptotique de ces fonctions en $x \to 0$ est quant à lui décrit par les expressions :

$$\mathcal{R}_e(Y)(x \to 0, \theta) \approx -\theta - \frac{x}{6}\theta\cos(\theta) - \frac{x}{6}\sin(\theta)\ln\left(\frac{x}{6}\right) \approx -\theta \tag{A.38}$$

$$\mathcal{I}_m(Y)(x \to 0, \theta) \approx -1 + \ln\left(\frac{6}{x}\right) + \frac{x}{6}\cos(\theta)\ln\left(\frac{6}{x}\right) + \frac{x}{6}\theta\sin(\theta) \to -\infty \tag{A.39}$$

Rappelons que, par définition, $\theta < 0$. La partie réelle de Y – et donc de Z en l'absence d'élasticité de l'interface – tend donc vers une valeur constante directement proportionnelle à l'argument de $\widetilde{b}$.

Les deux courbes $\mathcal{R}_e(Y)$ et $\mathcal{I}_m(Y)$ se croisent de plus en $x_c = \frac{-2}{\sin(\theta)+\cos(\theta)}$ avec $x_c > 0$ si $|\tan(\theta)| = b_I/b_R > 1$.

Annexe B

Impédance électro-mécanique : cas d'un fluide conducteur

Nous présentons dans cette Annexe le développement théorique effectué durant cette thèse en vue de la réalisation future de mesures d'impédance électro-mécanique au sein de systèmes constitués d'un fluide conducteur confiné en géométrie sphère-plan. Nous reprenons ici les notations utilisées dans la section 2.3 du chapitre 2 dans laquelle nous avons décrit en détails le cas de mesures d'impédance électro-mécanique au sein d'un fluide diélectrique.

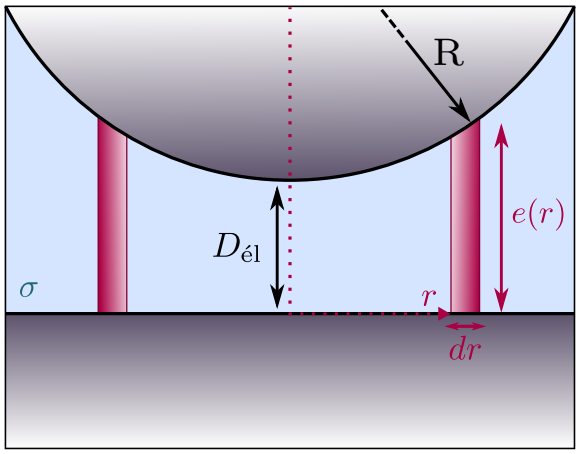


FIGURE B.1 – Principe du calcul de la conductivité sphère-plan lorsque le liquide confiné possède une conductivité électrique σ. $D_{\text{él}}$ désigne la distance absolue entre les surfaces conductrices au niveau de l'apex de la sphère. L'épaisseur du film liquide au rayon r est notée $e(r)$. On détermine tout d'abord la conductivité élémentaire δG d'un cylindre creux s'appuyant sur les deux surfaces conductrices, entre r et $r+dr$, et centré sur l'axe sphère-plan (zone colorée en rose) : elle correspond à l'association en parallèle des résistances de tous les cylindres élémentaires situés entre $r = 0$ et $r = R$.

Considérons donc désormais que le fluide confiné est porteur de charges libres, et possède une conductivité électrique σ supposée uniforme. Les surfaces conductrices sont ici supposées homogènes. A l'instar du calcul de la capacité totale sphère-plan réalisé dans le paragraphe 2.3.2, la conductance totale G du système peut être évaluée en sommant les conductances de tous les cylindres de fluide élémentaires d'épaisseur dr situés entre $r = 0$ et $r = R$ – situation représentée sur la figure B.1 –, les résistances correspondantes étant en effet associées en parallèle. On peut donc écrire :

$$G = \int_0^R \delta G(r) = \int_0^R \frac{2\pi\sigma r dr}{D_{\text{él}}(t) + (r^2/2R)} \approx 2\pi\sigma R \left[\ln\left(\frac{R}{D_{\text{él}}(t)}\right) - \ln(2)\right] \tag{B.1}$$

avec $D_{\text{él}} \ll R$.

Dans le cas où les surfaces confinantes sont polarisées, le système se comporte donc comme l'association parallèle d'un condensateur de capacité C donnée par 2.56, et d'une résistance $1/G$ donnée par cette dernière formule B.1. Si la tension de polarisation est constante, on déduit facilement des expressions précédentes l'amplitude complexe du courant généré par le déplacement oscillant des surfaces ainsi que l'impédance électro-mécanique associée :

$$\tilde{I} = -\frac{2\pi R h_0 V}{D_{\text{él}}}(\sigma + j\omega\varepsilon) \quad \Rightarrow \quad Z_{\text{em}}(\omega, D_{\text{él}}) = -\frac{2\pi R V}{D_{\text{él}}}(\sigma + j\omega\varepsilon) \tag{B.2}$$

Contrairement au cas purement capacitif, il apparaît donc une composante du courant en phase avec la sollicitation en déplacement des surfaces. Dans le cas où le liquide conducteur est un électrolyte usuel faiblement concentré de conductivité $\sigma \approx 10^{-3}$ S.m^{-1}, et avec une polarisation des surfaces de 1 V, un rapport $h_0/D_{\text{él}} \approx 0,02$ et un rayon de sphère $R = 3$ mm, on trouve que cette composante est de l'ordre de 40 μA et domine donc largement la composante "capacitive" estimée précédemment à 1 pA pour une fréquence d'oscillation de 30 Hz. La dépendance de Z_{em} en fonction de $D_{\text{él}}$ reste cependant identique à celle trouvée dans le cas purement capacitif et la position du zéro électrique peut toujours être déterminée en traçant l'inverse de sa partie imaginaire en fonction du déplacement relatif sphère-plan.

En pratique, il existe cependant un inconvénient majeur à polariser les surfaces conductrices sous une tension constante lorsque le liquide avec lequel elles sont en contact est conducteur : une réaction d'électrolyse risque en effet d'être ainsi forcée, qui est susceptible de modifier la composition de la solution électrolytique, de consommer les électrodes que constituent la sphère et le plan – si celles-ci ne sont pas inertes du point de vue électrochimique – et de créer des bulles au sein de la solution, particulièrement gênantes pour les mesures rhéologiques en SFA.

Dans le cas d'un liquide conducteur, la mise en oeuvre de la mesure de la distance absolue $D_{\text{él}}$ nécessitera donc l'emploi d'une tension de polarisation variable, par exemple d'une tension harmonique d'amplitude V, de pulsation Ω *a priori* différente de la pulsation ω de l'oscillation de la distance sphère-plan, et en phase avec cette dernière. Le courant circulant dans le circuit de polarisation s'écrit alors :

$$I(t) = \frac{d}{dt}\left[CV(t)\right] + GV(t) = I_{\text{capa}} + I_{\text{rés}} \tag{B.3}$$

où I_{capa} et $I_{\text{rés}}$ désignent respectivement les contributions capacitive et résistive au courant total. Ce dernier terme se développe comme suit :

$$I_{\text{rés}} = \left[G_0 - 2\pi\sigma R \ln\left(1 + \frac{h_0}{D_{\text{él}}}\cos(\omega t)\right)\right] V\cos(\Omega t)$$

$$\approx G_0 V\cos(\Omega t) - \frac{2\pi\sigma R h_0 V}{D_{\text{él}}}\cos(\omega t)\cos(\Omega t) \tag{B.4}$$

en notant $G_0 = 2\pi\sigma R\left[\ln\left(\frac{R}{D_{\text{él}}}\right) - \ln(2)\right]$ la valeur moyenne de G.

Afin de simplifier l'écriture du terme capacitif, nous supposons que la valeur moyenne de la distance absolue $D_{\text{él}}$ ne varie pas au cours du temps, si bien que le courant généré ne possède pas de composante quasi-statique :

$$I_{\text{capa}} = -\frac{2\pi\varepsilon R\omega h_0}{D_{\text{él}}}\sin(\omega t)V\cos(\Omega t) - \left[C_0 - 2\pi\varepsilon R\ln\left(1 + \frac{h_0}{D_{\text{él}}}\cos(\omega t)\right)\right]\Omega V\sin(\Omega t)$$

$$\approx -\frac{2\pi\varepsilon R h_0 V}{D_{\text{él}}}\left[\omega\sin(\omega t)\cos(\Omega t) - \Omega\cos(\omega t)\sin(\Omega t)\right] - C_0 V\Omega\sin(\Omega t) \tag{B.5}$$

avec $C_0 = 2\pi\varepsilon R\left[\ln\left(\frac{R}{D_{\text{él}}}\right) + \frac{23}{20} + \frac{\Theta}{63}\right]$ ($\Theta \in [0,1]$) la valeur moyenne de la capacité sphère-plan.

On constate donc tout d'abord que plus la pulsation Ω sera élevée, plus le courant d'origine capacitive sera grand devant celui d'origine résistive. Ce résultat était prévisible sachant qu'un électrolyte polarisé à haute fréquence se comporte principalement comme un isolant. Plus précisément, on peut évaluer l'ordre de grandeur du rapport de ces deux courants dans le cas où $h_0/D_{\text{él}} \ll 1$:

$$\frac{I_{\text{capa}}}{I_{\text{rés}}} \sim \frac{C_0\Omega}{G_0} \approx \frac{\varepsilon}{\sigma}\Omega \tag{B.6}$$

Ainsi, le terme résistif présent dans l'expression du courant $I(t)$ sera négligeable devant le terme capacitif si $\Omega \gg \sigma/\varepsilon$, soit $f = \Omega/(2\pi) \gg 1$ MHz pour les liquides usuels en SFA. En utilisant une tension de polarisation oscillant à quelques dizaines de MHz, il est donc possible de s'affranchir de la conductivité du liquide et d'obtenir un courant d'origine purement capacitive dans le circuit de polarisation.

De plus, en multipliant l'expression B.5 donnant I_{capa} par $\sin(\Omega t)$ – opération qui peut être réalisée expérimentalement à l'aide d'un multiplieur –, puis en isolant le terme de pulsation ω – opération que peut réaliser une détection synchrone à ω en phase avec l'oscillation de distance – on récupère un courant d'amplitude :

$$\tilde{I}_{\text{HF}} = \Omega\frac{\pi\varepsilon R h_0 V}{D_{\text{él}}} \quad \Rightarrow \quad Z_{\text{em,HF}}(\omega, D_{\text{él}}) = \Omega\frac{\pi\varepsilon R V}{D_{\text{él}}} \tag{B.7}$$

L'amplitude du courant récupéré après ces opérations est donc amplifiée d'un facteur $\Omega/(2\omega)$ par rapport à celle du courant obtenu sous polarisation constante (cf. 2.58). Avec une excitation à la dizaine de MHz, il est donc possible d'obtenir un courant d'amplitude suffisamment grande pour maximiser le rapport signal sur bruit, tout en maintenant une amplitude V pour la tension de polarisation suffisamment faible pour minimiser les risques de claquage du milieu diélectrique. Par ailleurs, travailler avec une tension de polarisation haute fréquence permet de s'affranchir des problèmes de force électrostatique et d'impédance hydrodynamique parasites. La force électrostatique générée du fait de la polarisation ne possède en effet qu'une composante dynamique à haute fréquence et sera donc filtrée lors des mesures de forces quasi-statiques et dynamiques à ω réalisées en SFA.

Au contraire, si la fréquence de la tension de polarisation est au maximum de l'ordre de la dizaine de kHz, la réponse en courant sera principalement d'origine résistive et le courant $I(t)$ sera confondu avec $I_{\text{rés}}$ donné par l'équation B.4. Comme le montre cette équation, le courant est donc modulé en amplitude à la pulsation Ω. En multipliant l'équation B.4 par $\cos(\Omega t)$ – ce qui revient à simuler une démodulation d'amplitude à Ω –, puis en isolant le terme de pulsation ω, on récupère un courant d'amplitude :

$$\tilde{I}_{\text{BF}} = \frac{\pi\sigma R h_0 V}{D_{\text{él}}} \quad \Rightarrow \quad Z_{\text{em,BF}}(\omega, D_{\text{él}}) = \frac{\pi\sigma R V}{D_{\text{él}}} \tag{B.8}$$

La mesure de l'impédance électro-mécanique dans le cas d'un système constitué d'un fluide conducteur confiné entre des surfaces conductrices polarisées sous une tension oscillante de fréquence inférieure à la centaine de kHz permet donc non seulement de déterminer la position du contact mécanique entre les surfaces, mais également d'accéder à la conductivité de l'électrolyte, et donc à la concentration des ions en solution. Cette dernière mesure aura un intérêt majeur lorsque l'on cherchera à étudier les propriétés rhéologiques de fluides conducteurs susceptibles de dépendre de leur concentration, et notamment lorsque cette dernière évolue, par exemple du fait de l'évaporation, au fur et à mesure des approches sphère-plan réalisées. Nous avons en effet constaté, avec les mesures

de nanorhéologie réalisées en SFA sur des solutions de HPAM, que cette mesure annexe s'avérerait très utile pour l'interprétation des résultats obtenus.

Annexe C

Effets des imperfections du montage interférométrique

Nous détaillons dans cette Annexe les effets, sur les tensions de contraste mesurés par les capteurs de force et déplacement de notre machine à force, des imperfections du montage optique sur lequel repose leur fonctionnement. Nous avons en effet constaté, au chapitre 3 de ce manuscrit, que les contrastes mesurés différaient sensiblement de ceux – purement sinusoïdaux et d'amplitude G, gain du diviseur – prévus par les équations théoriques.

En effet, une mauvaise orientation relative des éléments biréfringents du montage, ou de la polarisation incidente, peut diminuer la visibilité des interférences étudiées, et donc affecter l'expression de la tension de contraste. Il en va de même si les miroirs et cube séparateur du montage ne sont pas parfaitement non-polarisants, ou si les sensibilités des deux photodiodes, ou les gains des deux convertisseurs courant-tension permettant de créer chacune des tensions de contraste, ne sont pas rigoureusement identiques.

Nous calculons ici l'effet de ces différentes imperfections et montrons que, cumulées, elles sont bien à l'origine de contrastes de la forme :

$$C = O + A\sin(\varphi) + \varepsilon(\varphi) \tag{C.1}$$

avec O un offset, $A < G$, et ε des harmoniques d'ordre supérieur à 1 en φ.

C.1 Effet d'une mauvaise inclinaison du Wollaston

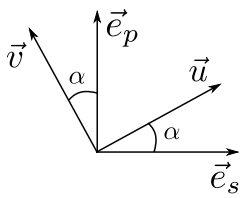


FIGURE C.1 – Orientation du prisme de Wollaston d'une voie d'analyse de l'interféromètre, dont les axes neutres sont dirigés par les vecteurs unitaires $\vec{u}$ et $\vec{v}$, par rapport à la bi-calcite présente dans le coeur du SFA, dont les axes biréfringents sont dirigés par les vecteurs unitaires $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$. L'orientation idéale pour le fonctionnement de l'interféromètre correspond à $\alpha = \pi/4\ [\pi/2]$.

Supposons pour commencer que les axes neutres du Wollaston $\vec{u}$ et $\vec{v}$ sont inclinés d'un angle α par rapport aux axes neutres $\vec{e}_s$ et $\vec{e}_p$ de la bi-calcite (cf. C.1). Nous rappelons que le fonctionnement idéal de l'interféromètre de Nomarski est obtenu pour $\alpha = \pi/4\ [\pi/2]$. Dans ce cas plus quelconque,

ces vecteurs directeurs sont reliés par la relation :

$$\vec{u} = \cos(\alpha)\,\vec{e}_s + \sin(\alpha)\,\vec{e}_p \quad \text{et} \quad \vec{v} = -\sin(\alpha)\,\vec{e}_s + \cos(\alpha)\,\vec{e}_p \tag{C.2}$$

Le champ électrique $\vec{E}_r = E_0(\vec{e}_s + e^{i\varphi}\vec{e}_p)$ associé au faisceau recombiné à l'intérieur de la bi-calcite se projette alors suivant $\vec{u}$ et $\vec{v}$ de la manière suivante :

$$\vec{E}_r = E_u\vec{u} + E_v\vec{v}$$

$$\text{avec} \quad E_u = E_0\left(\cos(\alpha) + e^{i\varphi}\sin(\alpha)\right) \quad \text{et} \quad E_v = E_0\left(-\sin(\alpha) + e^{i\varphi}\cos(\alpha)\right) \tag{C.3}$$

Dans ce cas, les intensités I_1 et I_2 des photocourants produits par les photodiodes recevant respectivement les champs $E_u\vec{u}$ et $E_v\vec{v}$ s'écrivent :

$$I_1 = I_0\,(1 + 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)\cos(\varphi)) \quad \text{et} \quad I_2 = I_0\,(1 - 2\sin(\alpha)\cos(\alpha)\cos(\varphi)) \tag{C.4}$$

En notant V_1 et V_2 les tensions correspondant à ces courants, la tension de contraste délivrée par un bras donné de l'interféromètre de notre machine à force est donc donnée par :

$$C = G\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \propto \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad \Rightarrow \quad C = G\sin(2\alpha)\cos(\varphi) \tag{C.5}$$

Notons $\epsilon = \pi/4 - \alpha$ l'écart à l'orientation idéale du Wollaston, et supposons $\epsilon \ll 1$, ce qui correspond à une petite erreur d'inclinaison du Wollaston. On peut alors écrire :

$$C = G\sin\left(\frac{\pi}{2} - 2\epsilon\right)\cos(\varphi) = G\cos(2\epsilon)\cos(\varphi) \approx \left(1 - 2\epsilon^2\right)\cos(\varphi) \tag{C.6}$$

L'écart ϵ à l'inclinaison idéale du Wollaston donne donc lieu à une petite correction – d'ordre 2 en ϵ – d'amplitude pour le contraste. Cette amplitude se trouve donc diminuée par rapport à sa valeur idéale G.

C.2 Effet d'une différence d'intensités nominales des photocourants ou des tensions

Comme nous l'avons vu aux paragraphes 3.2.2 et 3.2.3 (équations 3.5 et 3.21) les intensités nominales des photocourants produits par chaque photodiode de la zone d'analyse des capteurs de force et de déplacement sont idéalement identiques et notées I_0. Il en va de même pour les tensions créées par le premier étage de l'électronique de conditionnement permettant de former la tension de contraste de la voie d'analyse. Cependant, si les sensibilités des deux photodiodes sont légèrement différentes, ou les gains des convertisseurs courant-tension agissant sur chacun des photocourants ne sont pas strictement égaux, les tensions produites à partir des photocourants n'auront pas la même intensité nominale.

Le montage interférométrique étant supposé idéal par ailleurs, ces tensions peuvent s'écrire :

$$V_1 = V_{0,1}\,(1 + \cos(\varphi)) \quad \text{et} \quad V_2 = V_{0,2}\,(1 - \cos(\varphi)) \tag{C.7}$$

Pour $V_{0,2}/V_{0,1} \ll 1$, le contraste mesuré – sans unité – s'écrit donc :

$$\begin{aligned} C &= G\frac{V_{0,1} - V_{0,2} + (V_{0,1} + V_{0,2})\cos(\varphi)}{V_{0,1} + V_{0,2} + (V_{0,1} - V_{0,2})\cos(\varphi)} \\ &\approx G\frac{V_{0,1} - V_{0,2}}{V_{0,1} + V_{0,2}} + G\left(1 - \left(\frac{V_{0,1} - V_{0,2}}{V_{0,1} + V_{0,2}}\right)^2\right)\cos(\varphi) - G\frac{V_{0,1} - V_{0,2}}{V_{0,1} + V_{0,2}}\cos^2(\varphi) \end{aligned} \tag{C.8}$$

si l'on se limite au deuxième ordre en $V_{0,1} - V_{0,2}/V_{0,1} + V_{0,2}$.

Il apparaît donc un offset et un terme en $\cos^2(\varphi)$ – qui donnera un terme en $\cos(2\varphi)$ si on le développe – dans l'expression du contraste. L'amplitude de ce dernier est également plus petite que sa valeur idéale G.

C.3 Effet d'une sensibilité en polarisation des miroirs et cubes séparateurs

Si les éléments optiques présents sur le trajet du faisceau recombiné émergent de la calcite – miroirs, cubes séparateurs, etc – ne sont pas parfaitement non-polarisants, l'expression de la tension de contraste produite par chaque voie d'analyse de l'interféromètre peut être modifiée par rapport à l'expression théorique idéale.

Supposons par exemple que le cube séparateur présent dans la zone d'analyse du capteur de déplacement possède des coefficients de transmission et de réflexion différents pour les polarisations s et p. Dans ce cas, si on note $\alpha = e^{i\varphi_\alpha}$ le rapport entre les coefficients de réflexion en amplitude des polarisations p et s, et $\beta = e^{i\varphi_\beta}$ celui des coefficients de transmission, les champs électriques associés aux faisceaux éclairant les voies x et y peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{E}_x &= E'_0\left(\vec{e}_s + \alpha e^{i\varphi}\vec{e}_p\right) = E'_0\left(\vec{e}_s + e^{i(\varphi+\alpha)}\vec{e}_p\right) \\ \vec{E}_y &= E''_0\left(\vec{e}_s + \beta e^{i(\varphi-\pi/2)}\vec{e}_p\right) = E''_0\left(\vec{e}_s + e^{i(\varphi-\pi/2+\beta)}\vec{e}_p\right) \end{aligned} \tag{C.9}$$

En supposant les axes neutres des prismes de Wollaston des deux voies correctement orientés – c'est-à-dire orientés à 45 ° des axes neutres de la bi-calcite – et les sensibilités des photodiodes et gains des convertisseurs courant-tension identiques au sein d'une même voie, les intensités des photocourants produits dans le capteur de déplacement s'écrivent :

$$I_{1/2,x} = I_0\left(1 \pm \cos(\varphi + \alpha)\right) \quad \text{et} I_{1/2,y} = I'_0\left(1 \pm \sin(\varphi + \beta)\right) \tag{C.10}$$

On en déduit les tensions de contrastes produites :

$$C_x = G\cos(\varphi + \alpha) \quad \text{et} C_y = G\sin(\varphi + \beta) \tag{C.11}$$

L'écart à la quadrature idéale de l'interféromètre de déplacement, dû à la sensibilité en polarisation du cube séparateur de la zone d'analyse, est donc décrit par un déphasage $\delta\psi = \beta - \alpha$. En pratique, chacun des coefficients α et β s'avère assez proche de 1 et le déphasage $\delta\psi$ induit par cette sensibilité reste donc assez faible.

Annexe D

Protocole de préparation et de montage des surfaces dans le SFA

Cette Annexe présente le protocole expérimental adopté durant ces travaux de thèse pour préparer les surfaces et liquides étudiés en SFA, mais également le protocole de montage de ces échantillons et de réglage de l'interféromètre consécutif à leur installation dans le coeur de la machine à force. Nous décrivons également le protocole, mis au point par mes soins, utilisé pour métalliser les surfaces confinantes.

Le protocole de nettoyage très rigoureux s'inspire très largement de celui mis en place à Lyon par R. Villey [11], qui consiste lui-même en une amélioration des protocoles établis par les précédents utilisateurs du SFA de l'ILM de Lyon (J. Crassous [90], F. Restagno [89], C. Cottin-Bizonne [13], A. Steinberger [14] et S. Leroy [10]). Le perfectionnement, au cours des années, de ce protocole a permis d'augmenter considérablement le taux de réussite des expériences SFA réalisées à l'ILM de Lyon. Au LIPhy de Grenoble, ce protocole s'est avéré tout aussi satisfaisant en permettant d'atteindre un taux de réussite d'environ 8 expériences SFA menées à leur terme pour 10 contacts sphère-plan montés. Notons que, malgré cette efficacité, il est en général plus prudent de préparer trois ou quatre plans et sphères avant chaque campagne d'expériences SFA afin de pouvoir échanger rapidement les surfaces en cas de contamination.

Il est néanmoins intéressant de noter qu'il existe des situations dans lesquelles la présence d'une rugosité de taille supérieure au nanomètre n'a que peu d'influence sur les mesures d'impédance. C'est par exemple le cas si la rugosité indentée – ou également si l'une, au moins, des surfaces confinantes – est suffisamment molle pour pouvoir négliger la force et l'impédance liées à son indentation. La présence de "poussières" sur les surfaces est également assez peu critique lorsque l'on étudie la réponse de couches supportées molles et assez épaisses pour lesquelles la distance de coupure associée peut atteindre un à plusieurs micromètres (cf. Eq. 2.44 et 2.49) : il ne sera alors pas nécessaire de venir sonder les toutes petites distances sphère-plan – inférieures à 100 nm par exemple – pour décrire correctement le comportement de ces systèmes. Enfin, notre machine à force autorise une translation du plan perpendiculairement à l'axe sphère-plan qui nous permet de venir sonder de nouvelles zones si d'aventure la zone initialement en regard de l'apex de la sphère était chargée d'une poussière. Sachant que la zone du plan sondée est d'une taille comprise entre 1 et 100 μm, il faut en général réaliser une translation de 100 μm ou plus pour ne plus ressentir l'effet de cette poussière. Ceci suppose évidemment que la poussière soit située sur le plan et non la sphère. Il arrive également qu'une telle translation, ou une approche sphère-plan réalisée à grande vitesse, parvienne à faire expulser une poussière faiblement liée aux surfaces. Il faut alors reculer le plan très lentement avant de réaliser une nouvelle approche, afin d'éviter de ré-aspirer la poussière en direction de l'axe sphère-plan. Ce phénomène se produit cependant malheureusement très rarement.

D.1 Préparation et nettoyage des surfaces

D.1.1 Préparation du plan

Les plans les plus couramment utilisés durant ces travaux de thèse sont des plans de Pyrex (borosilicate) préparés suivant la méthode du verre flotté, procédé connu pour fournir des surfaces très lisses, commandés chez la société *Pignat*[122]. Le plan, de dimensions $15 \times 15 \times 3,8$ mm, possède des bords chanfreinés et rodés afin d'éviter que de petits débris de verre ne soient produits à partir du frottement des arêtes lors de son montage sur le porte-plan. Le protocole utilisé pour leur nettoyage est décrit ci-dessous.

Tout d'abord légèrement frotté à l'aide d'une lingette tissée *AlphaLite* de qualité salle blanche imbibée d'eau purifiée (obtenue à l'aide du générateur RiOs 3 de marque *Millipore*), chacun des plans est placé dans un bécher suffisamment petit pour qu'il puisse être maintenu verticalement – condition nécessaire pour que la surface utile puisse être débarrassée de ses impuretés sous l'effet de l'agitation par ultrasons. Les trois ou quatre petits béchers sont ensuite placés dans un bécher plus grand que l'on remplit d'eau purifiée et de détergent pour bain ultrasonique (MicroSon de marque *Fisher Scientific*). Notons que l'ensemble de la verrerie utilisée est au préalable nettoyée à l'aide du même protocole que celui décrit ici et conservée jusqu'à utilisation sous une hotte à flux laminaire. Nous utilisons une hotte Astec dont le filtre de soufflage garantit un taux de pénétration particulaire (particules de taille inférieure à $0,3$ μm) de $0,0007$ % maximum. Cette hotte est située dans une petite salle qui a été aménagée durant cette thèse, et que je veillais à nettoyer régulièrement dans son intégralité.

Le grand bécher est alors recouvert d'une lingette tissée et placé pendant 15 minutes dans un bain ultrasonique chauffé à 60 °. Les plans sont ensuite rincés par débordement à l'eau purifiée – **la traversée d'une interface étant susceptible de les charger de poussières** – et une nouvelle agitation sous ultrasons, sans chauffage cette fois-ci, est réalisée pendant 15 minutes. Enfin, un dernier rinçage par débordement et bain ultrasonique de 15 minutes sont réalisés en utilisant cette fois-ci l'eau ultra-pure déionisée fournie par le même générateur RiOs 3 . Les béchers sont ensuite ramenés sous hotte à flux laminaire où l'on fait déborder une dernière fois l'eau ultra-pure afin de débarrasser la surface libre des éventuelles poussières captées à l'extérieur de la hotte. A l'aide d'une pince nettoyée à l'isopropanol extra-pur, les plans sont sortis de leur bécher et séchés sous un flux d'azote ultra-propre dirigé par un pistolet. Ils sont conservés individuellement dans des boîtes de Petri en verre jusqu'à leur utilisation.

D.1.2 Préparation de la sphère

Les sphères sont quant à elles fabriquées préalablement à chaque campagne d'expériences à partir d'un barreau de verre de 5 mm de diamètre et, initialement, de 50 cm de long, qui est tout d'abord frotté à l'aide d'une lingette tissée imbibée d'eau purifiée et de savon. Le barreau est ensuite cassé en petits tronçons de 2 cm de long environ en s'aidant d'une pointe en diamant pour réaliser la brisure la plus nette possible, et les plus gros débris sont éliminés en soufflant sur les tronçons avec un flux d'azote. Notons que la longueur des tronçons n'est pas choisie au hasard : il s'agit de faire en sorte qu'en position de travail – c'est-à-dire pour une distance sphère-plan située dans la plage $[0\,;\,10$ μm$]$ – les miroirs de l'interféromètre de déplacement soient à peu près à la même hauteur afin d'atténuer le bruit sur les signaux lié aux fluctuations de longueur d'onde du laser et d'indice de l'air. Si le barreau était beaucoup plus court, par exemple, il faudrait monter davantage le porte-plan et le miroir qui lui est solidaire pour atteindre la plage de distances de travail.

Chacun de ces petits barreaux est ensuite encastré dans un porte-tige – de type porte-cigarette – conçu et fabriqué par J. Giraud, et son extrémité libre est lentement fondue à l'aide d'une torche à acétylène [1]. Il faut veiller à tourner régulièrement le porte-tige autour de son axe pour éviter que la

1. La tension de surface du verre fondu assure la sphéricité de la goutte formée et la très faible rugosité de la surface

goutte de verre ainsi formée ne s'asymétrise sous l'effet de la gravité. Il faut également contrôler, à l'oeil, l'absence de bulles dans le verre au niveau de l'extrémité chauffée qui ont tendance à se former lorsque le barreau est porté trop vite à très haute température. Ces bulles pourraient en effet jouer le rôle de rugosités. Après avoir formé une sphère de diamètre compris entre 6 et 7 mm, cette dernière est ramenée sous la hotte à flux laminaire. Elle est ensuite placée dans un porte-sphère en téflon conçu par J. Giraud pour maintenir verticalement une dizaine de petites tiges. Ce porte-sphère est ensuite placé au fond d'un bécher. L'ensemble des sphères est alors nettoyé à l'aide du même protocole que celui utilisé pour nettoyer les plans. On préfère alors les conserver dans le bécher rempli d'eau ultra-pure jusqu'à leur utilisation.

D.2 Métallisation des surfaces

Afin de rendre la sphère et le plan conducteurs, nous recouvrons ces surfaces, préalablement nettoyées, de deux couches de métal déposées par pulvérisation magnétron. Le principe de cette technique de dépôt est le suivant : lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes métalliques entourées d'un gaz porté à très faible pression, ce dernier s'ionise et ses molécules viennent bombarder la cathode qui se désintègre alors lentement. Une partie des atomes libérés vient ensuite se déposer, couche après couche [1], sur les surfaces environnantes et en particulier sur le substrat que l'on cherche à métalliser. L'utilisation d'un aimant placé à proximité de la cathode permet d'augmenter le taux de déposition en concentrant le plasma formé à proximité de la cible métallique à désintégrer. Notons que le jet d'atomes de métal obtenu est diffus, ce qui permet d'obtenir des dépôts plus lisses que s'il était directif.

Pour mettre en oeuvre cette technique, nous utilisons la machine à dépôts métalliques conçue au sein de l'équipe et assemblée et testée par M. Betton et C. Picard. La photographie de cette machine est présentée sur la figure D.1. Pour minimiser le risque de contamination des surfaces lors de leur transport avant et après leur métallisation, celle-ci a été placée juste à côté de la hotte à flux laminaire sous laquelle sont préparés et conservés la sphère et le plan. J'ai été formée à l'utilisation de cette machine par M. Betton, et, après une série de tests – passant par la réalisation d'images AFM des surfaces métallisées obtenues –, j'ai pu valider un protocole de dépôts permettant d'obtenir des surfaces très conductrices et très peu rugueuses aptes à être utilisées pour des expériences SFA.

Ce protocole est le suivant : une fois la sphère et le plan fixés sur le porte-échantillon [2] de la machine à dépôts – on métallise en général quatre plans et quatre sphères simultanément – ce dernier est positionné dans l'enceinte de la machine. La pression dans cette enceinte peut être suivie à l'aide d'un capteur intégré. Celle-ci est tout d'abord portée à une pression de 10^{-6} mbar à l'aide de deux pompes à vide [3] – une pré-pompe et une pompe turbomoléculaire – refroidies en permanence par la circulation d'un fluide de refroidissement à 20 °C. Cette étape, qui peut durer entre une heure et une demi-journée, permet de désorber l'eau située à la surface des échantillons à métalliser et de faciliter ainsi le dépôt. Une fois cette pression atteinte, un flux d'argon très pur est injecté dans l'enceinte [4] par l'intermédiaire d'une vanne de fuite dont on règle l'ouverture pour que la pression dans l'enceinte atteigne 10^{-2} mbar, pression à laquelle le plasma peut être amorcé. Le choix de l'argon n'est pas anodin : il s'agit d'un gaz lourd et inerte, et possédant une faible énergie d'ionisation.

Les électrodes utilisées – source de pulvérisation MAK de la marque *Meivac*, dont la photographie est présentée sur la figure D.2 – sont ensuite alimentées par une source de tension continue dont la puissance est réglée à 80 W [5]. Une fois le plasma amorcé – ce qui se traduit par la lueur violette

une fois le verre refroidi.

1. Ce qui permet d'obtenir des dépôts très lisses.
2. Conçu par J. Giraud.
3. La pression minimale qu'il est possible d'atteindre dans notre machine à dépôts est de 3.10^{-7}mbar environ, mais il faut pour cela réaliser un pompage de près de 14 heures.
4. On protège alors les pompes en les isolant de l'enceinte à l'aide d'une vanne tiroir.
5. J'ai constaté que l'utilisation d'une puissance plus élevée, induisant une vitesse de dépôt plus grande, produisait des dépôts très rugueux impropres aux expériences SFA.

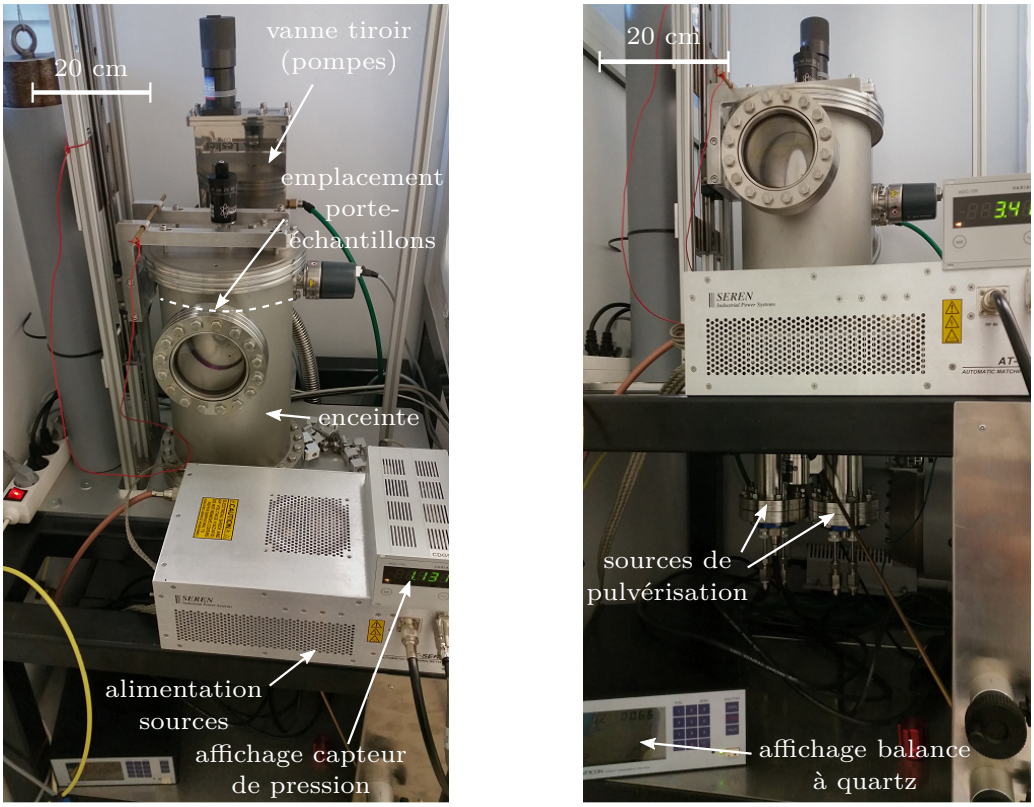


FIGURE D.1 – Photographie de la machine à dépôts métalliques par pulvérisation magnétron conçue au sein de l'équipe (dessins techniques par J. Giraud) et montée par M. Betton et C. Picard. Le porte-échantillon, fixé sous le couvercle supérieur de l'enceinte, n'est pas visible sur ces photographies mais son emplacement est repéré par la ligne pointillée blanche. Le plasma d'argon utilisé pour désintégrer la cathode des sources de pulvérisation est visible sur la photographie de gauche (lueur violette) à travers le hublot de l'enceinte. Ce dernier est protégé par un masque métallique, également visible, qui l'isole de l'intérieur de l'enceinte lors de la réalisation des dépôts.

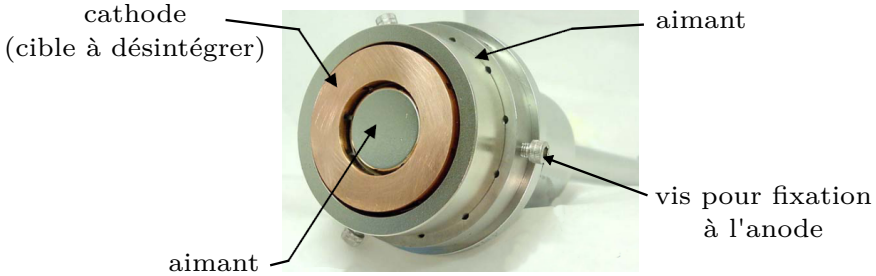


FIGURE D.2 – Photographie de l'intérieur de l'une des sources de pulvérisation montée dans la machine à dépôts métalliques. La cible métallique constituant la cathode, ici en cuivre, est amovible. Pour métalliser nos surfaces, nous utilisons une cible de chrome et une de platine. L'anode, constituée d'un cylindre métallique venant entourer la cathode, n'est pas présente sur cette photographie. Elle est vissée sur le socle inférieur de l'enceinte de la machine.

visible à travers le hublot de l'enceinte, comme le montre la figure D.1 – la pression est redescendue entre 3.10^{-3} [1] et $3,5.10^{-3}$ mbar, pression à laquelle le dépôt métallique est réalisé. Après environ 5 minutes, le cache rotatif qui était placé sur la source de pulvérisation pour protéger les échantillons

1. En-deçà de cette valeur, le plasma s'éteint et il faut remonter en pression pour l'amorcer à nouveau.

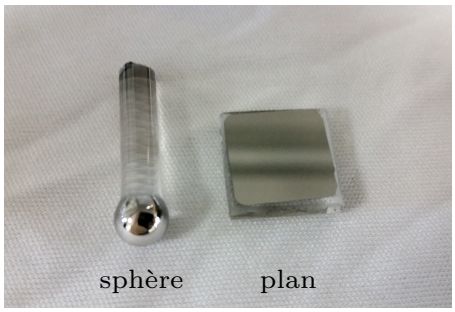


FIGURE D.3 – Photographie de la sphère et du plan métallisées à l'aide d'un double dépôt de chrome (couche d'accroche de 6 nm) et de platine (couche conductrice de 30 nm d'épaisseur).

pendant la phase d'amorce est retiré. L'épaisseur de métal déposé est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz de marque *Inficon* placée à proximité du porte-échantillon. Cette balance a été étalonnée en entrant notamment la densité du métal déposé, ainsi que des paramètres géométriques relatifs à la position du quartz par rapport aux échantillons. Ces paramètres ont été déterminés empiriquement en mesurant l'épaisseur des dépôts à l'aide de scratchs AFM. La vitesse moyenne du dépôt réalisé dans ces conditions et pour les métaux utilisés est en général de l'ordre de 20 Å par minute.

On utilise en réalité deux sources de pulvérisation, visibles sur la figure D.1, que l'on polarise successivement, et dont les cathodes sont constituées de métaux différents. On réalise ainsi un premier dépôt de chrome d'épaisseur comprise entre 6 et 10 nm, servant de couche d'accroche pour le second dépôt, de platine cette fois-ci, d'épaisseur comprise entre 30 et 40 nm. La couche d'accroche est nécessaire pour garantir la stabilité mécanique de la couche de platine qui, seule, adhère très mal au verre. Le dépôt assez épais de platine permet d'obtenir une surface très conductrice et inerte, ne présentant donc pas de couche d'oxyde en surface qui viendrait fausser la détermination de la distance absolue sphère-plan. L'épaisseur de platine choisie constitue un compromis entre conductivité et rugosité, car j'ai en effet constaté que le dépôt de couches d'épaisseur plus grande que 40 nm conduit à une rugosité de surface trop grande pour réaliser des expériences SFA avec ces échantillons.

Une fois le double-dépôt achevé, l'alimentation des sources est coupée et l'enceinte est remontée à pression ambiante grâce à un flux d'azote ultra-propre. Les pompes sont de plus arrêtées. Les échantillons sont ensuite transportés sous la hotte à flux laminaire et ceux qui ne sont pas utilisés immédiatement sont stockés sous une cloche à vide. Il est à noter qu'ainsi métallisées, les surfaces ont tendance à attirer plus facilement les poussières présentes dans l'environnement du fait de leur haute énergie de surface. Elles sont donc à manipuler avec plus de précautions encore que les surfaces non-métallisées. Une photographie de ces surfaces est présentée en figure D.3.

D.3 Montage des surfaces dans le SFA

Nous présentons ici le protocole général de montage des surfaces dans le SFA. Pour plus de détails concernant le montage de surfaces métallisées – en vue de la réalisation de mesures de distance absolue – nous prions le lecteur de se reporter au paragraphe 4.2.1.2 du corps de ce manuscrit.

Après nettoyage – ou métallisation – des surfaces, une sphère est sortie sous la hotte à flux laminaire du bécher rempli d'eau ultra-pure dans lequel elle a été lavée. Elle est alors séchée sous un flux d'azote, puis directement positionnée et fixée à l'aide d'un mors en inox sur le joint de flexion posé à plat sous la hotte. Cet élément élastique possédant une grande raideur, il doit en effet être manipulé avec précaution afin de ne pas subir de déformation plastique. Il n'est donc pas possible d'installer la sphère *in situ* dans le coeur du SFA, où les mouvements du joint ne sont pas entravés, et il faut donc la monter hors de la machine en maintenant le joint immobile en le posant sur un support plan – porte-bobine vers le haut. Le joint de flexion n'est de plus jamais nettoyé à la main mais uniquement à l'aide du flux d'azote.

Les mors porte-plan et porte-sphère, le porte-plan lui-même, l'ensemble des vis et clefs six pans associées, ainsi que les pinces métalliques utilisées pour manipuler ces éléments, sont par ailleurs au préalable nettoyées à l'aide de deux bains ultrasoniques successifs de 20 minutes chacun en les plaçant dans un bécher rempli d'isopropanol pur à 99, 9 %. Il en va de même pour le bécher en téflon que l'on utilise pour travailler en configuration immergée.

L'ensemble des éléments est ensuite transporté dans des boîtes en plastique hermétiques jusqu'à la salle du SFA. Le porte-plan est vissé sur l'actionneur piézo LISA et le plan choisi est fixé dessus à l'aide du mors porte-plan. Le porte-plan est ensuite descendu au maximum en manipulant à la main la platine de translation verticale M126 pour libérer de l'espace dans le coeur pour l'installation de la sphère. Le joint de flexion, manipulé en tenant uniquement son support – le porte-bobine –, est introduit dans le coeur et vissé sur l'une des parois du coeur. Des rainures ont été pratiquées dans cette paroi afin de pouvoir faire coulisser et orienter le joint jusqu'à sa position de travail – nous reviendrons sur ce point lors de la description du réglage de l'interféromètre – avant de serrer définitivement les vis. Le porte-plan est ensuite remonté à la main jusqu'à ce que les surfaces soient distantes de moins de 1 mm. Notons que dans le SFA de Lyon, la position initiale des surfaces est critique et très délicate à régler sans que les surfaces ne se touchent. Pour maximiser la précision du capteur capacitif, elles doivent en effet être distantes de moins de 200 μm et il faut pour cela jouer non sur la position du porte-sphère mais sur celle du barreau de verre lui-même, avancé ou reculé sur son support à la main. Dans le SFA du LIPhy, le montage des surfaces est très simplifié et beaucoup moins risqué car il n'est pas nécessaire de les positionner très près l'une de l'autre.

En configuration "goutte", on rajoute ensuite le liquide entre les deux surfaces à l'aide d'une seringue – tube en verre et canule métallique – préalablement nettoyée à l'isopropanol et munie d'un porte-filtre accueillant des filtres de taille de pores 200 nm – j'utilise pour cela des membranes de polycarbonate modèle Nucleopore de marque *Whatman* ayant fait leurs preuves à Lyon. Quelques gouttes suffisent à l'obtention d'un ménisque analogue à celui présenté sur la figure 4.5. Dans le cas d'un travail en configuration "immergée", le bécher est inséré sous le porte-plan et rempli du liquide préalablement filtré à l'aide d'un filtre et porte-filtre de diamètre plus grand. Une fois la sphère et le plan plongés dans le liquide, il faut éviter tout démouillage pour ne pas attirer des poussières à leur surface.

Notons que l'ensemble de ces manipulations est réalisé en portant blouse de qualité salle blanche, masque chirurgical, charlotte, surchausses, manchettes et gants. Le montage des surfaces, ainsi que le réglage de l'interféromètre, doit de plus être réalisé le plus rapidement et précautionneusement possible [1] afin d'éviter la contamination des surfaces.

D.4 Réglage de l'interféromètre

On décrit ici le protocole de réglage de l'interféromètre, servant aux capteurs de force et de déplacement, réalisé après montage d'un contact sphère-plan dans le coeur du SFA. L'interféromètre est alors déjà pré-réglé, les éléments biréfringents orientés comme il se doit et les autres éléments optiques orientés de sorte à diriger correctement la lumière vers la zone de mesure et les zones d'analyse des deux capteurs. L'orientation des deux faisceaux source a également été réglée de sorte à ce que deux des quatre faisceaux de sortie de la bi-calcite se réfléchissent chacun sur l'un des miroirs initialement présents dans le coeur – celui porté par l'actionneur piézo et celui porté par le pied solidaire du porte-calcite.

Le réglage précédent une expérience SFA commence alors par une étape de réglage d'optique géométrique. La position, dans le coeur du SFA, du joint de flexion portant la sphère est ajustée afin de s'assurer que les deux autres faisceaux de sortie de la bi-calcite se réfléchissent intégralement sur les miroirs qu'il porte. Les photodiodes de l'une des voies d'analyse du capteur de déplacement sont

1. On évite au maximum d'approcher doigts et outils de l'apex de la sphère et de la surface supérieure du plan. On dépose également la goutte de liquide dès que possible afin de "protéger" ces zones critiques.

retirées afin de pouvoir observer, sur le mur de la salle SFA, les quatre spots laser créés [1]. L'orientation du joint de flexion est alors modifiée à la main afin de superposer grossièrement chaque paire de spots, et les vis qui maintiennent le joint encastré sur le bâti du SFA sont ensuite serrées.

Des franges d'interférence apparaissent au niveau de la zone de recouvrement des spots. Commence alors la deuxième étape du réglage, permettant d'ajuster la phase des interférences observées. A l'instar d'un interféromètre de Michelson en configuration "lame d'air", le parallélisme des miroirs du capteur de déplacement est réglé finement afin d'atteindre la teinte plate des franges d'interférences [2]. On utilise pour cela les moteurs présents dans le coeur et permettant d'incliner précisément le joint de flexion par rapport au miroir porté par l'actionneur piézo. Ce réglage se fait à l'oeil, mais peut être complété par un réglage "informatisé" : les photodiodes sont replacées au sein de leur ligne d'analyse, et on réalise l'équivalent d'une calibration statique du capteur en alimentant la bobine du système bobine-aimant par une rampe de tension. On visualise alors l'évolution de $Vh_{\mathrm{stat,x}}(t)$, par exemple, et contrôle que ses valeurs extrêmes sont de l'ordre de 9 V ou plus en valeur absolue. Le réglage peut alors être repris au besoin pour atteindre cette valeur.

Une fois le capteur de déplacement réglé, les photodiodes du capteur de force sont retirées et les spots laser observés sur le mur. Si l'interféromètre a été correctement pré-réglé, les paires de spots doivent déjà être superposées et seul le réglage fin aux moteurs reste encore à effectuer. Cette fois-ci, nous ajustons l'inclinaison du miroir du pied porté par le porte-calcite. Les valeurs extrêmes de $Vx_{\mathrm{stat}}(t)$ peuvent également être contrôlées en exploitant le système bobine-aimant.

Remarquons que le mouvement des moteurs, le déclenchement ou l'arrêt de l'alimentation du système bobine-aimant, et la visualisation des signaux statiques permettant d'aider à régler le parallélisme des miroirs, sont tous pilotés par l'ordinateur d'acquisition situé à l'étage supérieur, en mode "partage d'écran" avec un téléphone ou une tablette – nettoyés à l'aide de lingettes microfibres – que nous emportons avec nous dans la salle SFA.

1. Les deux miroirs de la zone de mesure de chaque capteur n'étant initialement pas parallèles entre eux, les faisceaux qui s'y réfléchissent ne se recombinent pas dans la bi-calcite. Chacun de ces deux faisceaux réfléchis est ensuite divisé en deux nouveaux faisceaux à la sortie du Wollaston présent dans chaque ligne d'analyse.

2. Configuration qui offre le maximum de sensibilité pour la mesure des déplacements.

Annexe E

Interprétation et mesure de la raideur machine

Nous donnons dans cette Annexe une piste pour l'interprétation de l'origine de la raideur machine, induisant une erreur systématique sur le déplacement des surfaces confinantes mesuré, dont les effets sur l'impédance mesurée ont été décrits au paragraphe 4.1.2.3. Rappelons en effet que si les liaisons entre le plan et le miroir situé sur l'actionneur piézo-électrique d'une part, et entre la sphère et le miroir porté par le joint de flexion d'autre part, ne sont pas infiniment rigides mais possèdent une raideur totale K finie, la relation entre le déplacement mesuré $h(t)$ [2] et la distance sphère-plan $D(t)$ s'écrit :

$$h(t) = D(t) + \frac{F(t)}{K} \tag{4.12}$$

où $F(t)$ désigne la somme des forces sondées par le joint de flexion.

Nous proposons donc dans un premier temps une interprétation de cette raideur K, inspirée de celle proposée par R. Villey pour expliquer l'origine de la raideur machine du SFA de l'ILM de Lyon [11]. Nous détaillons ensuite les protocoles, testés par mes soins, permettant de mesurer cette raideur à l'issue d'une campagne d'expériences SFA.

E.1 Interprétation de la raideur machine

Au vu des premières mesures d'impédance hydrodynamique présentées au paragraphe 4.1.2.3 et plus particulièrement sur la figure 4.12, il semble légitime de modéliser les liaisons mécaniques intervenant dans la mesure de distance par un ressort de raideur constante K traduisant leur rigidité finie et les déformations qu'elles subissent lorsque des forces sont exercées sur les surfaces confinantes. Nous avons en particulier constaté que cette raideur, déterminée par les méthodes que nous décrivons dans la seconde section de ce chapitre, dépend fortement de la manière dont sont fixées les surfaces sur leur support respectif – porte-plan et joint de flexion. Ainsi, en serrant assez fortement les vis des mors de la sphère et du plan, nous maximisons la rigidité des liaisons mécaniques et diminuons ainsi l'erreur systématique commise sur la mesure de distance – proportionnelle à $1/K$.

Conscients de cet effet déjà connu sur la machine lyonnaise, nous avons par ailleurs veillé, lors de la conception du coeur du SFA, à maximiser la raideur des liaisons en jouant sur la masse, la forme et le matériau constituant chacune des pièces. Un soin tout particulier a été apporté à la conception du porte-plan, dont les schémas techniques ayant servi à sa fabrication ont été réalisés par J. Giraud en s'appuyant sur des simulations SolidWorks. L'actionneur piézo-électrique LISA possédant une grande raideur dans la direction du mouvement du plan – de l'ordre de 46.10^6 N.m^{-1} – ce porte-plan s'avère en effet l'élément, du côté du plan, le plus susceptible de favoriser une faible raideur machine.

2. Déjà corrigé de sa dérive quasi-statique.

Fabriqué en PEEK, matériau qui possède somme toute une rigidité satisfaisante – de l'ordre de 4 GPa –, il pourra être remplacé par un équivalent plus rigide, fabriqué par exemple en Dural – matériau de module d'Young de 75 GPa –, si l'on cherche à maximiser davantage la raideur K de la machine.

Du côté de la sphère, une contribution à cette raideur machine peut provenir de la torsion du joint de flexion autour de l'axe vertical des efforts sphère-plan. En effet, malgré une raideur en torsion très élevée – de l'ordre de 2.10^6 N.m.rad^{-1} – le mouvement de l'extrémité libre du joint de flexion portant le miroir de mesure peut comporter une petite composante en rotation induisant une erreur sur le déplacement mesuré. L'asymétrie inévitable de la sphère, qui n'est jamais parfaitement centrée sur le barreau de verre qui permet de la tenir, participe également à cet effet de sollicitation en torsion. Dans le SFA de Lyon, une telle rotation du bilame servant à la mesure de force explique d'ailleurs pourquoi la raideur machine mesurée est plus faible en configuration "immergée" dans laquelle le plan est déporté (cf. photographie 3.5 droite), le bras de levier entre le point d'application des forces sur le plan et l'axe de torsion du bilame étant alors bien plus grand qu'en configuration "goutte".

Les effets de serrage et de positionnement des surfaces sur leurs supports, ainsi que l'asymétrie, jamais reproductible, de la sphère expliquent la légère variabilité de la raideur machine mesurée d'une campagne d'expériences SFA à l'autre. Au cours d'une même campagne, aucune variation de raideur machine – dépassant la barre d'erreur de sa mesure – n'a été observée.

E.2 Mesure de la raideur machine

Afin de nous affranchir de l'erreur systématique liée à la raideur machine, nous devons donc déterminer la valeur de K pour un système donné. Il existe pour cela trois méthodes distinctes, de précision variable, que nous présentons ici. Ces méthodes sont fortement inspirées de celles développées par les différents utilisateurs du SFA de Lyon.

1. Il est tout d'abord possible de déterminer K en étudiant l'évolution de la courbe de force statique lorsque la sphère s'enfonce dans le plan [1]. La raideur équivalente K_{eq} de ce système dans lequel les surfaces sont en contact résulte en effet de l'association série de la raideur machine K d'une part, avec d'autre part de l'association parallèle de la raideur du contact K_{contact} et de l'impédance élasto-hydrodynamique – qui est intrinsèquement une raideur – liée au liquide entourant le contact. La relation entre la distance $D = -\delta$, avec δ l'indentation des surfaces, et le déplacement quasi-statique h_{stat} corrigé de sa dérive s'écrit donc dans le contact sphère-plan :

$$h_{\text{stat}} = -\delta + \frac{F_{\text{stat}}}{K_{\text{eq}}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K_{\text{eq}}} = \frac{1}{K} + \frac{1}{K_{\text{contact}} + Z_{\text{EH}}} \tag{E.1}$$

Rappelons qu'en-dehors du contact cette relation s'écrit $D = h_{\text{stat}}$. Au fur et à mesure de l'enfoncement de la sphère dans le contact, l'indentation augmente, tout comme la raideur K_{contact}. En particulier, dans le cas de surfaces de verre suffisamment indentées, cette raideur de contact peut être correctement décrite par le modèle de Hertz et peut donc s'écrire $K_{\text{contact}} = K_{\text{Hertz}} = E^*\sqrt{R\delta}$ avec E^* le module réduit du verre.

Lorsque la sphère est suffisamment enfoncée dans le plan pour que $K_{\text{contact}} \gg K$, la relation E.1 se réécrit :

$$h_{\text{stat}} \approx -\delta + \frac{F_{\text{stat}}}{K} \quad \Leftrightarrow \quad F_{\text{stat}} = K\,(h_{\text{stat}} + \delta) \tag{E.2}$$

avec $\delta \approx$ constante. Le tracé de F_{stat} en fonction de h_{stat} donne donc une droite – appelée droite de charge – de pente K [2], raideur machine qu'il est ainsi possible de mesurer. La figure E.1 représente le résultat d'une telle mesure dans le cas de surfaces de Pyrex : on constate alors que la raideur déterminée par la mesure de la pente de $F_{\text{stat}}(h_{\text{stat}})$ sature rapidement – au bout de quelques repliements

1. Cette méthode ne peut évidemment être appliquée que si les surfaces utilisées ne risquent pas d'être déformées plastiquement lors de cette opération.

2. Plus précisément, il s'agit de la valeur absolue de la pente de la droite de charge.

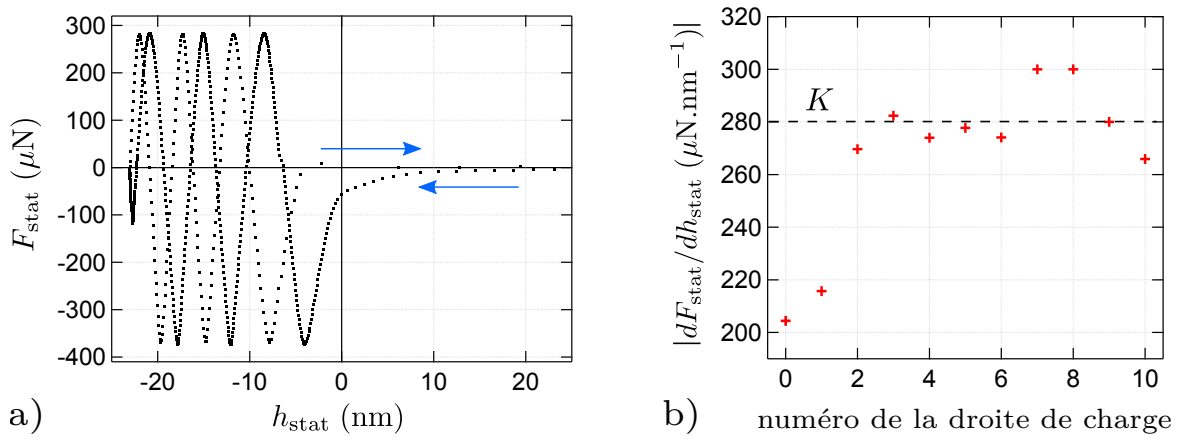


FIGURE E.1 – Estimation de la raideur machine à partir de la courbe de force statique mesurée lors du contact entre une sphère et un plan en Pyrex. **a)** Evolution de la force statique F_{stat} sondée par le joint de flexion au cours de l'enfoncement puis du retrait de la sphère dans le plan. On observe plusieurs repliements de cette courbe de force. L'abscisse h_{stat} correspond au déplacement des surfaces mesuré, corrigé de sa dérive temporelle, et dont le zéro correspond au zéro hydrodynamique. **b)** Evolution de la pente de la droite de charge (en valeur absolue) en fonction de l'avancée de l'enfoncement et du retrait des surfaces. Les valeurs trouvées se concentrent rapidement autour d'une valeur moyenne de 280 μN.nm^{-1} donnant une estimation de la raideur machine K.

de la courbe de force statique à l'intérieur du contact – à une valeur de 280 μN.nm^{-1} qui correspond donc à une estimation de la raideur machine pour le système considéré. Ce résultat s'avère cependant assez peu fiable et peu reproductible car cette méthode reste très sensible aux dérives en force et en déplacement. On mesure ainsi une variabilité de plus de 40 % de la valeur de K ainsi déterminée avec un même jeu de surfaces. De plus, la forte déflexion du joint de flexion imposée lors de cet enfoncement est susceptible d'entraîner l'apparition de non-linéarités pouvant fausser la mesure. Ce dernier point limite également l'utilisation de cette méthode aux systèmes constitués de surfaces très rigides, pour lesquels la saturation de la pente de la droite de charge est atteinte au bout de quelques repliements de la courbe de force seulement.

Une telle méthode est cependant couramment utilisée en AFM pour déterminer la raideur statique K_{levier} des leviers utilisés. Cette raideur ne dépassant pas en général quelques N.m^{-1}, et l'indentation du substrat utilisé pour la mesure par la pointe AFM étant alors négligeable, la relation E.2 se réécrit $F_{stat} = K_{levier}\, h_{piézo}$ avec $h_{piézo}$ le déplacement imposé à la base du levier grâce à un actionneur piézo-électrique.

2. La seconde méthode consiste à étudier les valeurs prises par la partie réelle de l'impédance hydrodynamique mesurée – corrigée de son résiduel – au cours de l'enfoncement de la sphère dans le plan. Il s'agit en fait d'une façon détournée de mesurer la pente de la droite $F_{stat}(h_{stat})$ et son évolution dans le contact, pente que traduit par définition la quantité $Z'(h_{stat})$.

D'après l'équation 4.14, l'impédance mesurée dans le contact peut s'écrire :

$$Z = \frac{Z_{rh}}{1 + Z_{rh}/K_{eq}} \tag{E.3}$$

La raideur du contact ainsi que l'impédance élasto-hydrodynamique devenant toutes deux très grandes devant la raideur machine lorsque l'enfoncement est suffisamment important, cette relation peut se réécrire :

$$Z \approx K_{eq} \approx K \tag{E.4}$$

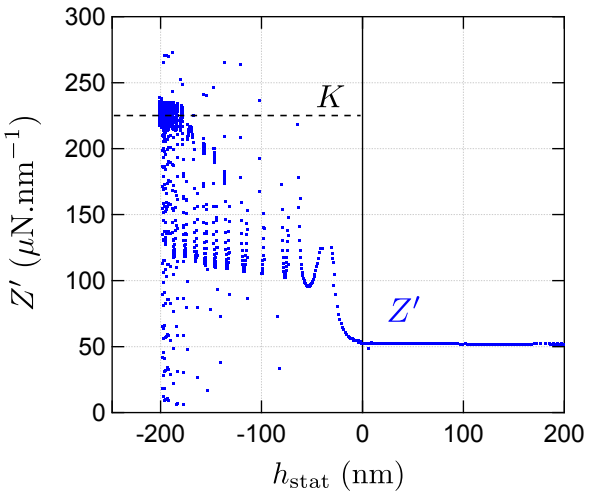


FIGURE E.2 – Estimation de la raideur machine à partir de la partie réelle de l'impédance – corrigée de son résiduel – mesurée lors du contact entre une sphère et un plan en Pyrex, la fréquence d'excitation du système étant alors de 220 Hz. Le déplacement quasi-statique h_{stat} en abscisse est corrigé de sa dérive temporelle et son origine correspond au zéro hydrodynamique. Lorsque l'enfoncement dans le contact est suffisant, Z' sature autour d'une valeur moyenne de 228 μN.nm^{-1} correspondant à une estimation de la raideur machine K. Le bruit observé sur les autres portions de la courbe d'impédance est une conséquence de la perte de sensibilité et de la non-linéarité du capteur de force se manifestant au moment de chaque repliement de la force statique.

si bien que la partie réelle de l'impédance mesurée devient égale à la raideur machine [1]. Une telle mesure est représentée sur la figure E.2 : on constate notamment une rigidification progressive du contact précédent une saturation de Z' à une valeur 228 μN.nm^{-1} donnant une estimation de la raideur machine.

Cette méthode, bien que plus précise que celle exploitant directement la courbe de force statique – car l'impédance mesurée n'est pas affectée par la dérive temporelle des signaux quasi-statiques – reste en général peu fiable du fait des variations de la sensibilité du capteur de force au cours de l'enfoncement. Nous avons en effet vu dans la section 3.2.4 que cette sensibilité devient nulle – et la non-linéarité du capteur non-négligeable – lorsque Vx_{stat} atteint ses extremums correspondant aux points de repliement de la courbe de force. Cette perte périodique de sensibilité explique la dispersion des points expérimentaux observés sur la figure E.2. De plus, cette méthode ne peut être mise en oeuvre que pour des systèmes constitués de surfaces suffisamment rigides pour que la saturation de Z' soit atteinte rapidement après l'entrée dans le contact. Enfin, la raideur machine mesurée par cette méthode exploitant le contact entre la sphère et le plan peut différer légèrement de celle affectant la mesure de déplacement lors des expériences sans contact. En effet, le contact entre les surfaces confinantes produit une torsion du joint de flexion qui influe sur la valeur de K mesurée. Au vu de certains résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse – notamment des expériences menées sur les solutions de polymère – nous estimons que l'incertitude cumulée sur la raideur machine déterminée par cette deuxième méthode est d'environ 20 %.

3. De manière générale, les méthodes de mesure utilisant l'enfoncement de la sphère dans le plan sont à éviter si l'on ne veut pas endommager les surfaces ou les salir, ou du moins elles ne doivent être effectuées qu'une fois la campagne d'expériences SFA arrivée à son terme. On privilégie donc l'utilisation d'une méthode hors-contact qui présente également l'avantage d'être beaucoup plus précise et reproductible. Cette méthode consiste à calculer, à partir de l'impédance hydrodynamique mesurée et corrigée de son résiduel, la grandeur $Z'^{-1/2}$ et à tracer son évolution en fonction de D. D'après l'équation 4.15, on s'attend en effet à ce que cette quantité évolue proportionnellement à D aux grandes distances sphère-plan. Cette tendance linéaire est donc ajustée et la mesure de son

1. On a en fait $Z' = \pm K$ suivant si F_{stat} est sur sa portion croissante ou décroissante en fonction de h_{stat}.

coefficient directeur, $\sqrt{K}/(6\pi\eta R^2\omega)$, couplée à celle du coefficient directeur de Z''^{-1} aux grands D, à savoir $1/(6\pi\eta R^2\omega)$, permet d'accéder à la valeur de K. Une telle méthode, qui est donc celle que nous employons le plus souvent en pratique pour mesurer la raideur machine pour un système donné, est illustrée sur la figure E.3.

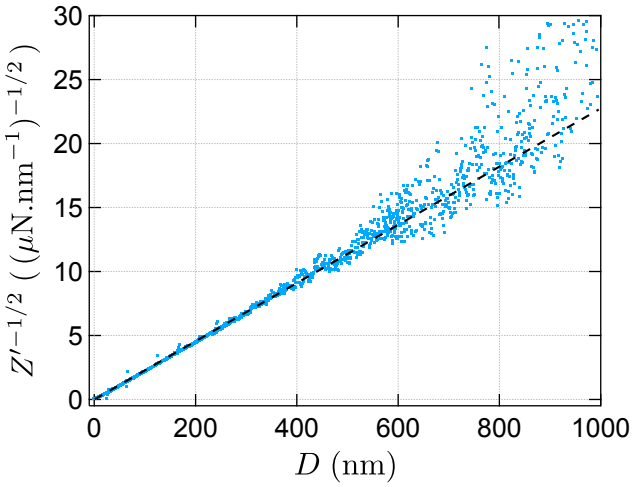


FIGURE E.3 – Détermination de la raideur machine à partir du tracé de $Z'^{-1/2}$ en fonction de la distance sphère-plan D hors du contact entre les surfaces. L'impédance Z a préalablement été corrigée de son résiduel. La tendance linéaire aux grands D est ajustée (pointillés noirs) et son coefficient directeur $\sqrt{K}/(6\pi\eta R^2\omega)$ est mesuré. On ajuste par ailleurs l'évolution linéaire de Z''^{-1} aux grands D afin de déterminer son coefficient directeur $1/(6\pi\eta R^2\omega)$. La comparaison de ces deux mesures permet d'accéder à la raideur machine $K = 270 \pm 10$ μN.nm^{-1} du système étudié.

Notons que cette méthode n'est applicable que pour un fluide visqueux ou très faiblement élastique, pour lequel l'impédance hydrodynamique du système est dominée par sa partie imaginaire aux grandes distances sphère-plan. Dans le cas des solutions de polymère viscoélastiques étudiées durant cette thèse, une détermination imprécise de K, en utilisant par exemple la méthode **2.** présentée précédemment, n'a cependant que peu d'impact sur les mesures d'impédances, du moins pour des séparations sphère-plan dépassant quelques dizaines de nanomètres (cf. discussion du chapitre 5). Il en va de même pour les fluides très peu visqueux, pour lesquels la détermination de K par cette troisième méthode s'avère assez peu précise mais pour lesquels la raideur machine n'introduit qu'une très petite erreur systématique.

Bibliographie

[1] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, "The glass transition in thin polymer films," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 94, no. 1-3, pp. 167–196, 2001. 1

[2] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, "Direct measurement of forces due to solvent structure," *Chemical Physics Letters*, vol. 71, no. 2, pp. 192–194, 1980. 1

[3] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, "Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 3, p. 1400, 1981. 1

[4] D. Y. C. Chan and R. G. Horn, "The drainage of thin liquid films between solid surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 10, pp. 5311–5324, 1985. 1, 25, 63

[5] J. Goyon, a. Colin, G. Ovarlez, a. Ajdari, and L. Bocquet, "Spatial cooperativity in soft glassy flows.," *Nature*, vol. 454, no. 7200, pp. 84–87, 2008. 1

[6] J. Klein, "Repair or replacement ? A joint perspective," *Science*, vol. 323, pp. 47–48, 2009. 1

[7] T. Murakami, K. Nakashima, S. Yarimitsu, Y. Sawae, and N. Sakai, "Effectiveness of adsorbed film and gel layer in hydration lubrication as adaptive multimode lubrication mechanism for articular cartilage," *Journal of Engineering Tribology*, vol. 225, no. 12, pp. 1174–1185, 2011. 1

[8] G. Darut, *Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions.* PhD thesis, Université de Limoges, 2010. 1

[9] L. Bocquet and E. Charlaix, "Nanofluidics, from bulk to interfaces," *Chemical Society reviews*, vol. 39, no. 3, pp. 1073–1095, 2010. 2, 19, 176

[10] S. Leroy, *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010. 2, 25, 29, 53, 61, 236

[11] R. Villey, *Nanorhéologie des liquides confinés : application à la nanomécanique de couches minces.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2013. 2, 36, 46, 47, 53, 58, 61, 109, 121, 178, 236, 244

[12] R. Villey, E. Martinot, C. Cottin-Bizonne, M. Phaner-Goutorbe, L. Léger, F. Restagno, and E. Charlaix, "Effect of surface elasticity on the rheology of nanometric liquids," *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 21, pp. 1–5, 2013. 2, 25, 47, 126

[13] C. Cottin-Bizonne, *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2003. 2, 33, 61, 142, 236

[14] A. Steinberger, *Nanorhéologie : écoulement limite et friction à l'interface liquide-solide.* PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006. 2, 50, 142, 236

[15] P. G. De Gennes and F. Borchard, "Shear-Dependent Slippage at a Polymer/Solid Interface," *Langmuir*, vol. 8, pp. 3033–3037, 1992. 5, 22, 33

[16] H. Hervet and L. Léger, "Flow with slip at the wall : from simple to complex fluids Écoulements avec glissement à la paroi : des fluides simples aux fluides complexes," *Advances in Polymer Science*, vol. 4, pp. 241–249, 2003. 5, 22

[17] A. Cuenca, *Ecoulement de fluides complexes dans des canaux sub-microniques.* PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2012. 5, 11, 12, 14, 17, 21, 23, 187, 188, 200

[18] J. Sanchez-Reyes and L. A. Archer, "Interfacial slip violations in polymer solutions : Role of microscale surface roughness," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3304–3312, 2003. 5, 22

[19] V. Mhetar and L. a. Archer, "Slip in Entangled Polymer Solutions," *Macromolecules*, vol. 31, no. 19, pp. 8617–8622, 1998. 5, 23

[20] A. Cuenca and H. Bodiguel, "Submicron flow of polymer solutions : Slippage reduction due to confinement," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 10, pp. 1–5, 2013. 5, 20, 23, 187, 195, 197, 200

[21] L. W. Lake, *Enhanced oil recovery*. Old Tappan, NJ ; Prentice Hall Inc., 1989. 6

[22] D. A. Z. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, "Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 36, no. 11, pp. 1558–1628, 2011. 6

[23] J. Yoon, S. Cai, Z. Suo, and R. C. Hayward, "Poroelastic swelling kinetics of thin hydrogel layers : comparison of theory and experiment," *Soft Matter*, vol. 6, no. 23, p. 6004, 2010. 6

[24] E. Pefferkorn, "Polyacrylamide at Solid / Liquid Interfaces," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 220, pp. 197–220, 1999. 6

[25] SNF Floerger, "http ://www.snf-oil.com/en/." 6

[26] J. Sukpisan and J. Kanatharana, "The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions : Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature," *Journal of Polymer Science*, vol. 36, pp. 743–753, 1998. 6

[27] M. Ghannam and M. Esmail, "Rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions," *Journal of applied polymer science*, vol. 69, no. 8, pp. 1587–1597, 1998. 6

[28] K. C. Tam and C. Tiu, "Role of ionic species and valency on the viscoelastic properties of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions," *Colloid & Polymer Science*, vol. 272, no. 5, pp. 516–522, 1994. 6

[29] P. Oswald, *Rheophysics : the deformation and flow of matter*. Cambridge Edition, 2005. 7

[30] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. III. An Analysis Based on the Mayer Ionic Solution Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 8, p. 3249, 1969. 8

[31] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard, "Remarks on polyelectrolyte conformation," *Journal de Physique*, vol. 37, pp. 1461–1473, 1976. 8, 9

[32] P. J. Flory, "The Configuration of Real Polymer Chains," *Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 10, pp. 1315–1316, 1951. 9

[33] A. R. Khokhlov and K. A. Khachaturian, "On the theory of weakly charged polyelectrolytes," *Polymer*, vol. 23, no. 12, pp. 1742–1750, 1982. 9

[34] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein, "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 30, no. 11, pp. 1049–1118, 2005. 12, 15, 16, 22

[35] Y. H. Wang and H. Zong, "Study on flow behaviors of viscoelastic polymer solution in micropore with dead end," *SPE Annual Technology Conference*, pp. 1–10, 2006. 14

[36] L. Zhang and X. Yue, "Displacement of polymer solution on residual oil trapped in dead ends," *Journal of Central South University of Technology*, vol. 15, pp. 84–87, 2008. 14

[37] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, and M. Rubinstein, "Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions," *Macromolecules*, vol. 28, no. 6, pp. 1859–1871, 1995. 16

[38] C. Gao, "Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide under shearing and heat," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 203–206, 2013. 17

[39] T. Chen, Z. Song, and Y. Fan, "A pilot test of polymer flooding in an elevated-temperature reservoir," *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 24–29, 1998. 17

[40] D. Bernoulli, *Hydrodynamica*. Bernoulli, 1738. 17

[41] C. Navier, "Mémoire sur les lois du mouvement des fluides," *Mémoires de LâAcadémie royale des Sciences de lâInstitut de France*, vol. 6, pp. 389–440, 1823. 17

[42] J. C. Maxwell, "No Title," *Philosophical transactions of the Royal Society of London A*, pp. 170–231, 1867. 17

[43] S. Richardson, "On the no-slip boundary condition," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 59, no. 4, pp. 707– 719, 1973. 18

[44] N. V. Churaev, V. D. Sobolev, and A. N. Somov, "Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 97, no. 2, pp. 574–581, 1984. 18, 19

[45] R. G. Horn, D. T. Smith, and W. Haller, "Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets," *Chemical Physics Letters*, vol. 162, no. 4-5, pp. 404–408, 1989. 18, 63

[46] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck, "Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 9, p. 7345, 1993. 18, 31, 56, 66, 126

[47] H. A. Barnes, "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 56, no. 3, pp. 221–251, 1995. 20

[48] H. MuÌller-Mohnssen, "Concentration dependent changes of apparent slip in polymer solution flow," *Journal of Rheology*, vol. 34, no. 2, p. 223, 1990. 21

[49] M. D. Graham, "Fluid Dynamics of Dissolved Polymer Molecules in Confined Geometries," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 43, no. 1, pp. 273–298, 2011. 21

[50] T. Grchev, M. Cwtkovska, T. Stafilov, and J. Schultze, "Adsorption of polyacrylamide iron from acidic aqueous on gold and solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 36, no. 8, pp. 1315–1323, 1991. 22, 182

[51] Y. M. Joshi, A. K. Lele, and R. A. Mashelkar, "Slipping fluids : A unified transient network model," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 89, no. 3, pp. 303–335, 2000. 22

[52] S. C. Kohale and R. Khare, "Cross stream chain migration in nanofluidic channels : Effects of chain length, channel height, and chain concentration," *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 10, 2009. 23

[53] S. Leroy and E. Charlaix, "Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 674, pp. 389–407, 2011. 29, 35, 38, 42, 43, 44, 45, 48, 156, 159, 218, 219, 222

[54] H. Brenner, "The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface," *Chemical Engineering Science*, vol. 16, no. 3-4, pp. 242–251, 1961. 30

[55] O. I. Vinogradova, "Drainage of a Thin Liquid Film Confined between Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 2213–2220, 1995. 32, 165, 225

[56] L. M. Hocking, "The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres," *Journal of Engineering Mathematics*, vol. 7, no. 3, pp. 207–221, 1973. 32, 38, 165, 225

[57] C. I. Bouzigues, L. Bocquet, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, B. Cross, L. Joly, A. Steinberger, C. Ybert, and P. Tabeling, "Using surface force apparatus, diffusion and velocimetry to measure slip lengths," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 366, no. 1869, pp. 1455–1468, 2008. 33

[58] C. I. Bouzigues, P. Tabeling, and L. Bocquet, "Nanofluidics in the Debye Layer at Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 11, p. 114503, 2008. 33

[59] C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt, and E. Charlaix, "Nanohydrodynamics : The intrinsic flow boundary condition on smooth surfaces," *Langmuir*, vol. 24, no. 5, pp. 1165–1172, 2008. 33

[60] M. C. Audry, A. Piednoir, P. Joseph, and E. Charlaix, "Amplification of electro-osmotic flows by wall slippage : direct measurements on OTS-surfaces," *Faraday Discussions*, vol. 146, pp. 113–124, 2010. 33

[61] A. P. Bowles, C. D. F. Honig, and W. A. Ducker, "No-Slip Boundary Condition for Weak Solid-Liquid Interactions," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 17, pp. 8613–8621, 2011. 33

[62] B. V. Derjaguin and N. V. Churaev, "Structure of Water in Thin Layers," *Langmuir*, vol. 3, pp. 607–612, 1987. 33

[63] E. Pelletier and J. P. Montfort, "Force Apparatus and Its Application Nanorheological Studies," *Journal of Rheology*, vol. 38, no. August, pp. 1151–1168, 1994. 34, 148

[64] B. Cross and J. Crassous, "Rheological properties of a highly confined film of a lyotropic lamellar phase," *European Physical Journal E*, vol. 14, no. 3, pp. 249–257, 2004. 34

[65] J. Li and T.-W. Chou, "Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 34, no. 35-36, pp. 4463–4478, 1997. 40, 43

[66] T. Nogi and T. Kato, "Influence of a Hard Surface Layer on the Limit of Elastic ContactâPart I : Analysis Using a Real Surface Model," *Journal of Tribology*, vol. 119, no. 3, pp. 493–500, 1997. 40

[67] E. Gacoin, C. Fretigny, A. Chateauminois, A. Perriot, and E. Barthel, "Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts," *Tribology Letters*, vol. 21, no. 3, pp. 245–252, 2006. 40

[68] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*. US Government, us governm ed., 1964. 40, 162, 164, 169, 212

[69] R. Piessens, "The Hankel transform," in *The transforms and applications handbook : second edition* (A. D. Poularikas, ed.), Poularikas, A. D., boca raton ed., 2000. 41

[70] A. Steinberger, P. Kleimann, and E. Charlaix, "Nanoscale Flow on a Bubble Mattress : Effect of Surface Elasticity," *Physical Review Letters*, vol. 134501, no. April, pp. 5–8, 2008. 50

[71] A. Tonck, *Développement d'un appareil de mesure des forces de surface et de nanorhéologie*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1989. 55, 65

[72] L. Boyer, F. Houze, A. Tonck, J. L. Loubet, and J. M. Georges, "The influence of surface roughness on the capacitance between a sphere and a plane," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 27, no. 7, pp. 1504–1508, 1999. 55, 56

[73] A. Tonck, F. Houzé, L. Boyer, J. L. Loubet, and J. M. Georges, "Electrical and mechanical contact between rough gold surfaces in air," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 3, pp. 5195–5201, 1991. 55, 65

[74] E. Durand, *Electrostatique, volume 2*. Masson, masson ed., 1966. 55

[75] G. Jourdan, A. Lambrecht, F. Comin, and J. Chevrier, "Quantitative non-contact dynamic Casimir force measurements," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 85, no. 3, p. 31001, 2009. 56, 137

[76] S. de Man, K. Heeck, R. J. Wijngaarden, and D. Iannuzzi, "Contact potentials in Casimir force setups : An experimental analysis," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 28, no. 3, p. C4A25, 2010. 56, 137

[77] B. V. Derjaguin, *Kolloid Zeits*, vol. 69. Derjaguin B V and Abrikosova, 1934. 57

[78] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, third edit ed., 2011. 57, 124

[79] G. Lefèvre and a. Jolivet, "Calculation of Hamaker constants applied to the deposition of metallic oxide particles at high temperature," *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling an Cleaning VIII*, vol. 2009, pp. 120–124, 2009. 58

[80] D. Tabor and R. Winterton, "The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 312, pp. 435–450, 1969. 62

[81] J. N. Israelachvili and D. Tabor, "The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 331, pp. 19–38, 1972. 62, 63

[82] J. N. Israelachvili and G. E. Adams, "Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 74, p. 975, 1978. 62, 63

[83] J. N. Israelachvili, "Thin film studies using multiple-beam interferometry," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 44, no. 2, pp. 259–272, 1973. 62

[84] R. G. Horn, D. R. Clarke, and M. T. Clarkson, "Direct measurement of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions," *Journal of Materials Research*, vol. 3, no. 3, pp. 413–416, 1998. 63

[85] J. Peachey, J. Van Alsten, and S. Granick, "Design of an apparatus to measure the shear response of ultrathin liquid films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, no. 2, pp. 463–473, 1991. 63

[86] Y. Zhu and S. Granick, "Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces.," *Physical review letters*, vol. 87, no. 9, p. 096105, 2001. 64

[87] A. Tonck, J. M. Georges, and J. L. Loubet, "Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 126, no. 1, pp. 150–163, 1988. 65, 125, 126

[88] J. P. Montfort and A. Tonck, "Microrheology of High-Polymer Solutions," *Journal of Polymer Science*, vol. 29, pp. 677–682, 1991. 66

[89] F. Restagno, *Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2000. 66, 236

[90] J. Crassous, *Etude d'un pont liquide de courbure nanométrique : propriétés statiques et dynamiques.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 1995. 66, 236

[91] J. Crassous, E. Charlaix, and J.-L. Loubet, "Capillary Condensation between High-Energy Surfaces. An Experimental Study with a Surface Force Apparatus," *Europhysics Letters*, vol. 28, no. 1, pp. 37–42, 1994. 66

[92] J. Crassous and E. Charlaix, "Nanoscale Investigation of Wetting Dynamics with a Surface Force Apparatus," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 12, pp. 2425–2428, 1997. 66

[93] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin, "A new capacitive sensor for displacement measurement in a surface force apparatus," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, pp. 16–22, 2001. 66

[94] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, and M. Monchanin, "A new surface forces apparatus for nanorheology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 6, p. 2292, 2002. 66, 125

[95] S. Leroy, F. Restagno, and E. Charlaix, "Fine calibration of the residual dissipation in a surface forces apparatus using a capacitive sensor," *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, p. 085103, 2009. 66

[96] R. Villey, A. Piednoir, P. Sharma, C. Cottin-Bizonne, B. Cross, M. Phaner-Goutorbe, and E. Charlaix, "Capacitive detection of buried interfaces by a dynamic surface force apparatus.," *The Review of scientific instruments*, vol. 84, no. 8, p. 085113, 2013. 66

[97] L. Bureau, "Surface force apparatus for nanorheology under large shear strain," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 6, 2007. 68

[98] L. Qian, G. Luengo, D. Douillet, M. Charlot, X. Dollat, and E. Perez, "New two-dimensional friction force apparatus design for measuring shear forces at the nanometer scale," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 11, p. 4171, 2001. 68, 123

[99] B. Guatarbes, *Mise au point d'un nanorhéomètre : Application à l'étude du confinement de polymères adsorbés ou greffés sur une surface inorganique*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006. 68

[100] Minus K Technology, "http ://www.minusk.com/." 73

[101] Conformat, "http ://www.conformat.com/fr/." 75

[102] G. Nomarski, "Nouveau dispositif pour l'observation en contraste de phase différentiel," *Journal de Physique et Le Radium*, vol. 16, p. 95, 1955. 75

[103] C. Schönenberger and S. F. Alvarado, "A differential interferometer for force microscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, pp. 3131–3134, 1989. 75, 81

[104] M. J. Cunningham, S. T. Cheng, and W. W. Clegg, "A differential interferometer for scanning force microscopy," *Measurement Science and Technology*, vol. 5, no. 11, pp. 1350–1354, 1999. 75, 100

[105] K. Goto, M. Sasaki, S. Okuma, and K. Hane, "A double-focus lens interferometer for scanning force microscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 5, pp. 3182–3185, 1995. 75

[106] J. Buchoux, L. Bellon, S. Marsaudon, and J. P. Aim, "Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy," *The European Physical Journal B*, vol. 84, pp. 69–77, 2011. 75

[107] L. Bellon, L. Buisson, S. Ciliberto, and F. Vittoz, "Zero applied stress rheometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 9, p. 3286, 2002. 75

[108] G. Makosch and B. Drollinger, "Surface profile measurement with a scanning differential ac interferometer," *Applied Optics*, vol. 23, no. 24, pp. 4544–4553, 1984. 75

[109] N. Bello González and F. Kneer, "Narrow-band full Stokes polarimetry of small structures on the Sun with speckle methods," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 480, no. 1, pp. 265–275, 2008. 76

[110] Optique de précision Jean Fichou, "http ://www.optique-fichou.com/fr/." 76

[111] P. Paolino, *Bruit thermique et dissipation d'un microlevier*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2008. 77, 92

[112] Osram Opto Semiconductors, "http ://www.osram-os.com/osram_os/en/." 78

[113] A. M. Stewart and H. K. Christenson, "Use of magnetic forces to control distance in a surface force apparatus," *Measurement Science and Technology*, vol. 1, no. 12, pp. 1301–1303, 1990. 82

[114] S. T. Smith, D. G. Chetwynd, and D. K. Bowen, "Design and assessment of monolithic high precision translation mechanisms," *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, vol. 20, pp. 977–983, 1986. 84

[115] Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*. Masson & C, masson & c ed., 1943. 84

[116] L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, and L. Guyon, "Differential interferometry with a complex contrast," *Optics Communications*, vol. 207, pp. 49–56, 2002. 88

[117] P. Paolino and L. Bellon, "Single beam interferometric angle measurement," *Optics Communications*, vol. 280, no. 1, pp. 1–9, 2007. 88

[118] P. Paolino, F. A. Aguilar Sandoval, and L. Bellon, "Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 9, p. 095001, 2013. 88, 100

[119] P. Paolino, B. Tiribilli, and L. Bellon, "Direct measurement of spatial modes of a microcantilever from thermal noise," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 9, pp. 6–11, 2009. 90

[120] T. Li, F. A. Aguilar Sandoval, M. Geitner, L. Bellon, G. Cagnoli, J. Degallaix, V. Dolique, R. Flaminio, D. Forest, M. Granata, C. Michel, N. Morgado, and L. Pinard, "Measurements of mechanical thermal noise and energy dissipation in optical dielectric coatings," *Physical Review D - Particles, Fields, Gravitation and Cosmology*, vol. 89, no. 9, pp. 1–20, 2014. 90

[121] D. Anselmetti, A. Baratoff, H. Güntherodt, C. Gerber, B. Michel, and H. Rohrer, "Combined scanning tunneling and force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B :*, vol. 12, no. 3, p. 1677, 1994. 100

[122] Pignat, "http ://www.pignat.com/soufflage_verre_scientifique.aspx." 109, 237

[123] H. K. Christenson, D. W. R. Gruen, R. G. Horn, and J. N. Israelachvili, "Structuring in liquid alkanes between solid surfaces : Force measurements and meanfield theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 1987, pp. 1834–1841, 1987. 123

[124] E. Lifshitz, "The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids," *Journal of Experimental Theoretical Physics*, vol. USSR 29, pp. 91–110, 1954. 124

[125] H. Ertl and A. L. Dullien, "Self-Diffusion and Viscosity of Some Liquids as a Function of Temperature," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 19, no. 6, pp. 1215–1223, 1973. 124

[126] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. U. P. Toporov, "Effect of contact deformation on the adhesion of particles.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 52, no. 2, pp. 105–108, 1975. 124

[127] A. Demirel and S. Granick, "Glasslike Transition of a Confined Simple Fluid.," *Physical review letters*, vol. 77, no. 11, pp. 2261–2264, 1996. 126

[128] T. D. Li, J. Gao, R. Szoszkiewicz, U. Landman, and E. Riedo, "Structured and viscous water in subnanometer gaps," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 11, pp. 1–6, 2007. 126

[129] L. Bureau, "Nonlinear rheology of a nanoconfined simple fluid," *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 21, pp. 1–4, 2010. 126

[130] A. Maali and B. Bhushan, "Nanorheology and boundary slip in confined liquids using atomic force microscopy," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 31, p. 315201, 2008. 126

[131] S. H. Khan, G. Matei, S. Patil, and P. M. Hoffmann, "Dynamic solidification in nanoconfined water films," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 10, pp. 1–4, 2010. 126

[132] S. De Beer, W. K. Den Otter, D. Van Den Ende, W. J. Briels, and F. Mugele, "Can confinement-induced variations in the viscous dissipation be measured ?," *Tribology Letters*, vol. 48, no. 1, pp. 1–9, 2012. 126

[133] S. de Beer, W. K. den Otter, D. van den Ende, W. J. Briels, and F. Mugele, "Non-monotonic variation of viscous dissipation in confined liquid films : A reconciliation," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 97, no. 4, p. 46001, 2012. 126

[134] T. D. Li and E. Riedo, "Nonlinear viscoelastic dynamics of nanoconfined wetting liquids," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 10, pp. 6–9, 2008. 126

[135] T. Becker and F. Mugele, "Nanofluidics : viscous dissipation in layered liquid films.," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 16, p. 166104, 2003. 126

[136] U. Raviv, P. Laurat, and J. Klein, "Fluidity of water confined to subnanometre films," *Nature*, vol. 413, no. 6851, pp. 51–54, 2001. 126

[137] B. Cross, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, J. P. Rieu, and E. Charlaix, "Boundary flow of water on supported phospholipid films," *Epl*, vol. 73, no. 3, pp. 390–395, 2006. 126

[138] E. Martinot, *Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples.* PhD thesis, Université Paris Sud, 2012. 130

[139] T. Schmatko, *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples / solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique.* PhD thesis, Université Paris 6, 2004. 141

[140] G. Chauveteau, M. Tirrell, and A. Omari, "Concentration dependence of the effective viscosity of polymer solutions in small pores with repulsive or attractive walls," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 100, no. 1, pp. 41–54, 1984. 142

[141] P. L. J. P. Zitha, G. Chauveteau, and L. Léger, "Unsteady-state flow of flexible polymers in porous media," *Journal of colloid and interface science*, vol. 234, no. 2, pp. 269–283, 2001. 142

[142] A. V. Nguyen, "Empirical equations for meniscus depression by particle attachment.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 249, no. 1, pp. 147–151, 2002. 144

[143] F. Caton, "Communication privée," 2016. 146

[144] A. Fallis, "Mechanical shear of layers in smectic-A and smectic-B liquid crystal," *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013. 146

[145] M. Pashley and B. Ninham, "Double-Layer Forces in Ionic Micellar Sotutions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 2902–2904, 1987. 177

[146] J. Marra and M. L. Hair, "Double-Layer Forces in Nonadsorbing Ionic Micellar Solutions and Polyelectrolyte Solutions," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 128, no. 2, 1989. 178

[147] T. Akesson, C. Woodward, and B. Jonsson, "Electric double layer forces in the presence of polyelectrolytes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, no. 4, pp. 2461–2469, 1989. 178

[148] A. Perriot and E. Barthel, "Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 2, pp. 600–608, 2004. 178

[149] P. a. Thompson and S. M. Troian, "A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces," *Nature*, vol. 389, no. September, pp. 360–362, 1997. 195

[150] F. Restagno, "Communication privée," 2015. 201

[151] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*. Cambridge Edition, 1986. 211

[152] E. Barthel, "Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate : the thin film limit," *Journal of Adhesion*, vol. 83, p. 729, 2007. 220

[153] P. Mary, A. Chateauminois, and C. Fretigny, "Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, no. 16, pp. 3665–3673, 2006. 220

[154] E. Barthel, A. Perriot, A. Chateauminois, and C. Frétigny, "Elastic contact to nearly incompressible coatings – Stiffness enhancement and elastic pile-up," *Philosophical Magazine*, vol. 6435, no. January 2014, pp. 37–41, 2006. 220

Nanorhéologie de fluides complexes aux interfaces

Les solutions de polymère hydro-solubles de haut poids moléculaire, constituées d'objets déformables dissouts, sont couramment utilisées pour la récupération assistée du pétrole. Ces fluides viscoélastiques donnent généralement lieu à un glissement interfacial important qui joue un rôle prépondérant sur leurs propriétés rhéologiques aux échelles sub-micrométriques. La compréhension fine de ce phénomène est nécessaire pour rendre compte des particularités observées lors de leur écoulement au sein de milieux nanoporeux tels les parois des réservoirs de pétrole.

Nous étudions l'hydrodynamique interfaciale de solutions de polyélectrolyte de grande masse molaire à l'aide d'expériences de nanorhéologie réalisées avec une machine à force de surface dynamique que nous avons conçue et développée. Lors de ces expériences, la condition limite hydrodynamique est sondée en étudiant l'écoulement de drainage de ces solutions confinées entre des parois solides qui se rapprochent. Le confinement peut être modifié continûment d'une quinzaine de micromètres jusqu'au contact entre les parois. La mesure des forces viscoélastiques normales qui s'exercent alors sur les parois est interprétée à l'aide d'un modèle théorique que nous avons développé. Le comportement de ces forces aux confinements supérieurs à la taille des macromolécules en solution nous donne accès aux propriétés viscoélastiques des solutions et aux propriétés mécaniques et tribologiques des surfaces confinantes. L'étude à l'échelle sub-micrométrique nous permet de conclure sur l'origine microscopique du glissement apparent observé.

Mots-clefs : nanorhéologie, glissement interfacial, fluides complexes, polyélectrolytes, liquides confinés, appareil à force de surface (SFA), élasto-hydrodynamique.

Nanorhelogy of complex fluids at interfaces

Water solutions of high molecular weight polymer, made up of deformable objects in solution, are usually used for oil recovery applications. These viscoelastic fluids generally display an important interfacial slip which dominates their rheological properties at sub-micron scales. The understanding of this phenomenon is necessary to account for the behaviors observed during their flow within nanoporeux mediums, such as oil tanks walls.

We study the interfacial hydrodynamics of polyelectrolyte solutions of high molecular weight thanks to nanorheology experiments carried out with a home-made surface force apparatus. During these experiments, the hydrodynamic boundary condition is investigated by studying the drainage flow of these confined solutions brought about by the approach of the confining solid walls. Confinement can be continuously modified from fifteen micrometers to the contact between the walls. The measurement of the normal viscoelastic forces exerted on the walls is interpreted using the theoretical model we develop. When confinement is larger than the size of the macromolecules, these forces behavior gives us access to the viscoelastic properties of the solutions and the mechanical and tribological properties of the solids. Thanks to the study of these forces at sub-micron scale, we determine the microscopic origin for the apparent slip we observe.

Key words : nano-rheology, interfacial slip, complex fluids, polyelectrolytes, confined liquids, surface force apparatus, elasto-hydrodynamics.