Étude expérimentale des forces de Casimir

Anne Le Cunuder

▶ **To cite this version:**

Anne Le Cunuder. Étude expérimentale des forces de Casimir. Physique [physics]. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEN007 . tel-01490037

HAL Id: tel-01490037
https://theses.hal.science/tel-01490037

Submitted on 14 Mar 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.

Numéro National de Thèse : 2017LYSEN007

Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon

opérée par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon N°52

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le : 7 Mars 2017

par Anne Le CUNUDER

Étude expérimentale des forces de Casimir

Devant le jury composé de :

Sergio CILIBERTO	Directeur de recherche	CNRS	Directeur
Serge REYNAUD	Directeur de recherche	CNRS	Rapporteur
Laurent NONY	Maître de Conférences	Université Aix-Marseille	Rapporteur
Diego PONTONI	Chercheur	ESRF	Examinateur
Peter HOLDSWORTH	Professeur	ENS de Lyon	Examinateur
Emmanuel TRIZAC	Professeur	Université Paris-Sud	Examinateur
Justine LAURENT	Ingénieur de Recherche	CNRS	Examinateur
Artyom PETROSYAN	Ingénieur de Recherche	CNRS	Invité

Table des matières

Introduction **7**

1 De l'effet Casimir électrodynamique à l'effet Casimir critique **9**
1.1 L'effet Casimir électrodynamique 9
1.2 L'effet Casimir critique 11
1.2.1 Transition de phase dans les mélanges binaires 11
1.2.2 Expression de la force de Casimir critique 13

2 Historique des mesures de la force de Casimir et corrections dues à la situation expérimentale réelle **15**
2.1 Les mesures de la force de Casimir électromagnétique et les conditions requises 15
2.2 Les corrections 17
2.2.1 Corrections liées à la conductivité finie de l'or 17
2.2.2 Corrections géométriques 23
2.2.3 Corrections liées à la rugosité 23
2.2.4 Corrections liées à la température 24
2.3 Les mesures de Casimir critique 25
2.4 Objectif initial de ma thèse 26
2.4.1 Première difficulté : les forces additionnelles 26
2.4.2 Seconde difficulté : atteindre une distance de confinement de l'ordre de la longueur de corrélation 26
2.4.3 Choix du montage pour mesurer la force de Casimir critique . . 28

3 Principe de l'interféromètre et première idée de montage : le pendule de torsion **29**
3.1 Détection interférométrique à quadrature de phase 29
3.1.1 Principe du montage interférométrique 29
3.1.2 Calibration de l'interféromètre 31
3.2 Les fluctuations thermiques 32
3.2.1 Le modèle de Langevin 32
3.2.2 Modèle de l'oscillateur harmonique amorti 34
3.2.3 Détermination des paramètres de l'oscillateur harmonique . . . 35
3.3 Notre premier montage : le pendule de torsion 37
3.3.1 Description du montage 37
3.3.2 Mesures de spectres de bruit thermique du pendule de torsion . 38

4 Développement d'un montage pour la mesure indépendante de la force et de la distance **41**
4.1 Organisation du montage . . . 42
4.1.1 La partie émission . . . 42
4.1.2 Séparation du faisceau . . . 43
4.1.3 Réalisation de la cellule . . . 46
4.1.4 Contrôle du positionnement . . . 52
4.2 Mesure indépendante de la distance . . . 53
4.2.1 Test préliminaire de l'influence du laser sur le mélange binaire . 54
4.2.2 Description du montage . . . 55

5 Caractérisation du système, calibrations de la dérive thermique et des effets électrostatiques **61**
5.1 Rugosité des surfaces . . . 61
5.1.1 Mesure du rayon de la sphère . . . 61
5.1.2 Caractérisation de la rugosité des surfaces . . . 62
5.2 La dérive thermique . . . 64
5.3 Calibration des effets électrostatiques . . . 65

6 Fonction Réponse **69**
6.1 Mesure en mode dynamique : théorie . . . 69
6.2 Mesure en mode dynamique : montage . . . 71

7 Mesures de forces sous atmosphère d'azote **77**
7.1 Mise en évidence des phénomènes électrostatiques . . . 77
7.1.1 Les effets électrostatiques entre des diélectriques dans l'eau . . . 77
7.2 Calibration de la distance . . . 79
7.3 Mesure de la force de Casimir dans l'azote . . . 82
7.4 Conclusion . . . 84

8 Mesures de forces dans les liquides **87**
8.1 La force hydrodynamique . . . 87
8.1.1 Mise en évidence des effets visqueux . . . 87
8.1.2 Mesure de la force hydrodynamique . . . 89
8.2 Mesure de la force de Casimir dans l'éthanol . . . 94
8.2.1 La force de double couche électrique . . . 95
8.2.2 Mesure de la force de Casimir entre deux surfaces en or dans l'éthanol . . . 101
8.3 Conclusion . . . 103

9 Équilibration accélérée **105**
9.1 Principe de la méthode ESE . . . 105
9.1.1 Introduction . . . 105
9.1.2 Le protocole appliqué à un levier AFM . . . 106
9.2 Résultats expérimentaux . . . 111
9.2.1 Évolution théorique du système soumis à un STEP ou au protocole ESE . . . 111
9.2.2 Résultats expérimentaux . . . 111

9.2.3 Conclusion 113
9.3 Étude énergétique 115
9.3.1 Travail et chaleur 115
9.3.2 Résultats expérimentaux 117
9.3.3 Applications 119

A Évolution temporelle de la force **123**

Introduction

Les fluctuations jouent un rôle central dans de nombreuses situations en physique. Par exemple, les fluctuations de densité dans l'Univers primordial sont à l'origine de la formation des structures : les galaxies, les amas qui composent notre Univers actuel. Lors d'une transition de phase de démixion, ce sont encore des fluctuations spontanées de concentration qui provoquent la transition d'un état homogène à un état à deux phases. L'étude des *fluctuations* constitue précisément le cœur de ma thèse.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par l'ERC (European Research Concil) qui vise à étudier les fluctuations thermiques dans les systèmes confinés, avec pour objectif final, l'étude des fluctuations hors-équilibre.

Les liquides confinés constituent un domaine de recherche très dynamique, dans des domaines variés comme la géologie (transport dans les milieux poreux), ou la biologie (transport d'ions et de protéines à travers les membranes des cellules). De plus, l'étude des *fluctuations* en milieu confiné est un sujet d'étude en plein essor [1] [2] [3] [4] [5] [6]. Des effets particulièrement intéressants apparaissent lorsque la taille caractéristique des fluctuations, autrement dit, la longueur de corrélation des fluctuations, atteint la taille du confinement. L'idée consiste à amplifier le rôle des fluctuations en travaillant proche du point critique d'une transition de phase du second ordre, où l'amplitude et la longueur de corrélation des fluctuations augmentent de façon considérable.

Un effet perceptible du confinement de ces fluctuations est la force de Casimir critique. Le nom "Casimir" fait référence à la force de Casimir électromagnétique prédite par le physicien hollandais du même nom en 1948 [7]. L'effet Casimir se manifeste lorsqu'un champ fluctuant est confiné dans une géométrie finie. L'effet Casimir électromagnétique, dont l'origine est le confinement des fluctuations quantiques du champ électromagnétique, en est l'exemple le plus connu. Un effet Casimir se manifeste dès lors que l'on confine les fluctuations d'un champ, quel qu'il soit [8]. Nous donnons quelques aspects théoriques de l'effet Casimir au chapitre 1 de ce manuscrit. Le chapitre 2 présente le contexte historique, c'est-à-dire les expériences réalisées autour de l'effet Casimir et le cadre dans lequel se situe cette thèse. Le potentiel d'interaction dû au confinement des fluctuations de la densité du solvant dans un mélange binaire, proche du point critique d'une transition de phase de démixion, a déjà été caractérisé [3] en 2008 par l'équipe de Bechinger. Le but initial de cette thèse était la mesure directe de la force de Casimir critique dans un mélange binaire. Cette mesure présente plusieurs avantages liés à la possibilité d'effectuer des mesures hors-équilibre. En effet, contrairement à la mesure du potentiel d'interaction qui exige que le système soit à l'équilibre, la mesure de force peut même être réalisée lors d'une trempe en température, par exemple.

L'instrument clé pour mesurer des forces faibles est un Microscope à Force Atomique (AFM) dont le principe de détection repose sur une idée de Ludovic Bellon, membre de l'équipe, et a été mis au point sur plusieurs instruments du laboratoire. Contrairement aux systèmes commerciaux, la détection est réalisé grâce à un interféromètre à quadrature de phase permettant une résolution spatiale de $10^{-14}\,\mathrm{m}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$ [9]. Le principe de l'interféromètre est présenté au chapitre 3. Au cours de cette thèse, nous avons réalisé notre propre montage avec Artyom Petrosyan, Ingénieur de Recherche au laboratoire, afin de mesurer des forces faibles dans les liquides. L'instrument développé présente un second aspect original : il permet une mesure indépendante de la distance de confinement grâce à un microscope à onde évanescente. Nous présenterons les différentes étapes du montage au chapitre 4. En mesurant, dans un second temps, la force de Casimir électromagnétique dans une atmosphère d'azote puis dans un liquide : l'éthanol, nous avons démontré que cet instrument est apte à mesurer des forces très faibles, du même ordre de grandeur voire plus faibles que la force de Casimir critique. Les résultats de ces mesures sont détaillés aux chapitres 7 et 8.

Parallèlement à ces mesures, et avec ce même AFM, nous avons validé une méthode permettant de déplacer la position d'équilibre de l'extrémité du levier en un temps extrêmement court, bien plus court que le temps de relaxation naturel du système et tout en empêchant les oscillations résiduelles du levier. Cette méthode est présentée au chapitre 9.

Chapitre 1

De l'effet Casimir électrodynamique à l'effet Casimir critique

L'effet Casimir se manifeste lorsque l'on confine les fluctuations d'un champ, que ce soient les fluctuations du champ électromagnétique, des fluctuations thermiques ou des fluctuations de densité dans un fluide [4]. La désignation "Casimir" vient du nom du physicien hollandais Hendrix Casimir, qui, en 1948, prédit l'existence d'une force attractive entre deux parois parfaitement conductrices, non chargées, et placées l'une en face de l'autre dans le vide [7].

1.1 L'effet Casimir : un résultat du confinement des fluctuations du vide

En 1881, Van Der Waals prédit l'existence d'une force attractive entre les molécules pour expliquer les déviations des propriétés des gaz réels par rapport à la loi des gaz parfaits [10]. London montre que l'interaction en question, dite force de Van der Waals, est une interaction entre moments dipolaires des atomes et des molécules électriquement neutres [11]. En effet, deux particules neutres ont des moments dipolaires qui fluctuent sous l'influence d'effets quantiques ou thermiques. Si une particule acquiert un moment dipolaire p_1, le champ électrique résultant polarise la particule adjacente qui acquiert un moment dipolaire induit p_2.

Un des collègues de Casimir, Theodor Overbeek, se rend compte que la théorie des forces de Van der Waals, développée par Fritz London en 1932, n'explique pas correctement ses mesures expérimentales [12]. Overbeek demande à Casimir d'étudier ce problème. Casimir entreprend alors le calcul de la force de Van der Waals entre deux molécules polarisables à des distances de séparation auxquelles l'effet de la vitesse finie de la lumière est à prendre en compte [13]. Suite aux suggestions de Niels Bohr, Casimir a l'intuition que le problème peut être envisagé en termes de fluctuations du vide. Il étudie alors deux miroirs -plutôt que deux molécules- dans le vide [7].

Le vide est le siège d'oscillations électromagnétiques aléatoires connues sous le nom de fluctuations du vide. La force de Casimir peut être comprise intuitivement comme

la pression de radiation exercée sur les miroirs par les fluctuations du vide.

L'effet des deux miroirs est de modifier les modes d'oscillation du champ électromagnétique. En effet, le champ électromagnétique doit s'annuler au niveau d'une surface parfaitement conductrice. Les fluctuations du champ qui règnent à l'intérieur de la cavité doivent donc obéir à certaines "conditions aux limites", dues à la présence des miroirs. Dans le cas le plus simple, étudié par Casimir, de deux plaques séparées par une distance L, parallèles et planes, dans le vide, les conditions aux limites imposent une discrétisation des modes permis entre les plaques :

$$k_z = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbb{N} \tag{1.1}$$

où $\vec{K} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde.

Ces contraintes sur les fluctuations du champ à l'intérieur de la cavité modifient la densité d'énergie du vide dans la cavité. Entre les deux plaques, seuls les photons "virtuels", de longueur d'onde égale à un multiple entier de la distance L peuvent exister. À l'extérieur des plaques, par contre, il n'y a pas de contrainte : si les plaques sont dans un espace supposé infiniment grand (au moins devant la distance L), des photons "virtuels" de toutes les longueurs d'onde peuvent exister. L'énergie du "vide" entre les deux miroirs se calcule en tenant compte uniquement des photons *virtuels* dont les longueurs d'onde divisent exactement la distance entre les deux plaques.

Dans le calcul originel de Casimir [7], la force de Casimir est comprise comme étant due à la différence entre la contribution énergétique des modes à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité, où, qualitativement, il y a un plus grand nombre de modes, d'où l'attraction. On peut calculer l'énergie ε du champ électromagnétique en sommant sur le nombre de modes permis :

$$\varepsilon = \sum \frac{1}{2}\hbar c|k_{\text{modes}}| \tag{1.2}$$

où $|k_{\text{modes}}|$ sont les vecteurs d'ondes permis, c la vitesse de la lumière et $\hbar$ est la constante de Planck réduite.

L'introduction des plaques dans le vide modifie le spectre des fluctuations, de telle sorte que, l'énergie libre, dans le cas idéal de conducteurs parfaits, change d'une quantité [4] :

$$\varepsilon(L) = \varepsilon_{\text{volume}} + \varepsilon_{\text{surf}}^{1+2} + S\frac{\hbar c}{L^3}\left[\frac{-\pi^2}{720}\right] \tag{1.3}$$

$\varepsilon_{\text{volume}}$ est l'énergie associée au champ électromagnétique dans le vide et en absence de plaque dans un volume $V = SL$.

$\varepsilon_{\text{surf}}^1$ et $\varepsilon_{\text{surf}}^2$ correspondent à la somme des énergies associées à l'introduction de chacune des plaques indépendamment.

Le dernier terme correspond à l'énergie d'interaction entre les plaques, due à leur présence simultanée, à l'origine du confinement des fluctuations du champ.

Lorsque le spectre des fluctuations est modifié par la présence des plaques, qui imposent des conditions aux bords, l'énergie ε est une fonction qui dépend de la distance entre les plaques. Un petit déplacement δL de l'une des plaques génère un changement $\delta\varepsilon$ de l'énergie du champ et donc une force.

La force de Casimir entre deux plaques parfaitement conductrices et lisses, à température nulle s'écrit :

$$F = \hbar c S \frac{\pi^2}{240 L^4} \tag{1.4}$$

La surface S des miroirs est supposée beaucoup plus grande que le carré de la distance L afin de négliger tout effet de diffraction sur les bords des miroirs. Dans ce cas idéal, la force ne dépend que de paramètres géométriques et de deux constantes fondamentales : la vitesse de la lumière c et la constante de Planck $\hbar$.

1.2 L'effet Casimir critique : un résultat du confinement des fluctuations du paramètre d'ordre

30 ans après la célèbre prédiction de Casimir, M.E. Fisher et P.G de Gennes publièrent une note "Phénomènes aux parois dans un mélange binaire" [8] où ils montrent qu'un effet analogue émerge dans le domaine de la physique statistique dès lors que l'on confine des fluctuations d'un champ, par exemple les fluctuations du paramètre d'ordre dans un mélange binaire [14].

Pour que l'effet Casimir soit perceptible, il faut que les fluctuations du champ considéré soient corrélées sur une longueur de l'ordre de la distance entre les surfaces confinantes. Si, dans le cas des fluctuations du champ électromagnétique, la longueur de corrélation est infinie à température nulle, il existe d'autres situations physiques où la longueur de corrélation est à longue portée. L'idée est de travailler près du point critique d'une transition de phase du second ordre, où l'amplitude des fluctuations et leur longueur de corrélation augmentent considérablement lorsqu'on s'approche de la température critique [15]. À une concentration précise, certains mélanges binaires peuvent présenter une transition de phase de second ordre. Par exemple, nous avons travaillé avec un mélange d'eau et de tensioactif Pentaethylene glycol monododecyl ether $C_{12}E_5$, qui présente ce qu'on appelle "un point critique" de démixion.

Afin de comprendre l'origine de l'effet Casimir critique et sa relation avec l'effet Casimir électrodynamique, commençons par rappeler brièvement quelques notions liées aux transitions de phase dans les mélanges binaires et aux effets de confinement.

1.2.1 Transition de phase dans les mélanges binaires

Un mélange binaire est un mélange de deux composants : dans notre cas, l'eau et le tensioactif $C_{12}E_5$. Le mélange binaire peut être soit homogène, soit séparé en une phase riche en $C_{12}E_5$ et une phase pauvre en $C_{12}E_5$.

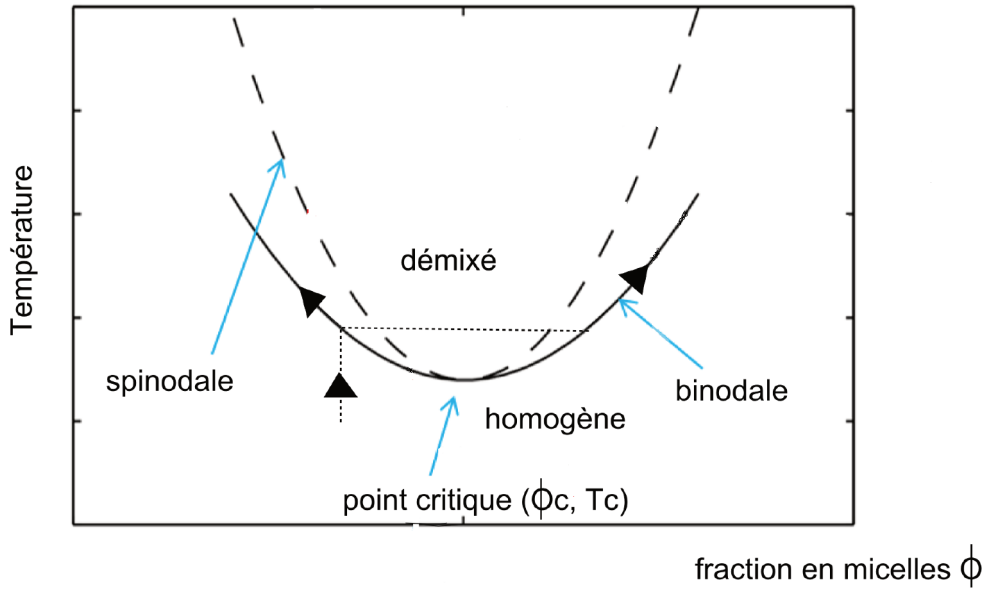


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase du mélange binaire eau-$C_{12}E_5$

La transition que l'on considère est une transition d'une phase homogène vers un mélange à deux phases non miscibles lorsqu'on augmente la température [16]. Le paramètre d'ordre considéré est la concentration C_A en $C_{12}E_5$. Lorsque la concentration de la phase homogène C_A est la concentration critique C_{A_C}, le mélange présente une transition de second ordre caractérisée par un point critique. Proche du point critique d'une transition de phase, défini par C_{A_C} et T_{A_C}, des fluctuations de concentrations apparaissent à toutes les échelles et elles sont parfaitement corrélées [17]. Les corrélations des fluctuations peuvent être caractérisées par une fonction de corrélation :

$$H(x) =< \delta C_A(x)\delta C_A(x') > - < \delta C_A(x) >< \delta C_A(x') > \propto \exp[-\frac{|x-x'|}{\xi}] \qquad (1.5)$$

Nous avons défini ici une longueur de corrélation $\xi(T)$ qui exprime la distance sur laquelle les fluctuations sont corrélées. À l'approche d'une transition critique, on observe des fluctuations de densité dont la taille caractéristique ξ diverge selon une loi de puissance $\xi = \xi_0\epsilon^{-\nu}$ avec $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ et ν est un exposant critique dont la valeur peut dépendre du type de la transition.

En insérant une plaque dans un fluide caractérisé par une longueur de corrélation ξ, on va affecter la structure spatiale du fluide sur une longueur de l'ordre de ξ. Si on place une autre plaque face à la première, à une distance inférieure à ξ, la deuxième plaque va ressentir les perturbations créées par la première plaque. En quelque sorte, les deux surfaces vont "se voir" à travers le liquide. Lorsque la taille des fluctuations du fluide devient de l'ordre de celle du confinement, une force apparaît entre les deux plaques : la force de Casimir critique.

Par ailleurs, du fait des différences d'interaction entre les molécules des plaques et les deux composants du mélanges, les plaques peuvent montrer des préférences d'adsorption pour l'un ou l'autre des composants. La présence des plaques impose donc des conditions aux bords pour la concentration $C_A(x)$. Si les plaques présentent des conditions aux bords symétriques, la force de Casimir critique est attractive, si les conditions sont antisymétriques, la force est répulsive [18].

Cependant, contrairement aux fluctuations quantiques du vide qui existent quelles que soient les conditions, les fluctuations de densité, à l'origine de l'effet Casimir critique, ne sont corrélées à grande échelle que lorsqu'on s'approche de la température critique, ce qui offre un paramètre de contrôle supplémentaire lorsque l'on cherche à mesurer l'effet Casimir critique plutôt que l'effet Casimir électrodynamique [19]. En effet, le force de Casimir critique varie avec la température de manière bien plus forte au voisinage de la transition de phase que les autres forces, ce qui permet de la distinguer des effets physiques additionnels.

1.2.2 Expression de la force de Casimir critique

Comme dans le cas de la force de Casimir électromagnétique, les surfaces imposent au paramètre d'ordre de respecter des conditions aux bords, et ainsi, affectent le spectre des fluctuations de densité dans la cavité.

L'introduction des plaques crée donc un changement d'énergie libre du milieu [4]. L'énergie libre du milieu dans lequel on a inséré les plaques dépend de la position des surfaces.

Si la longueur de corrélation ξ des fluctuations du paramètre d'ordre est comparable à la distance L entre les plaques, l'énergie libre du milieu s'écrit [4] :

$$\Delta\mathcal{F}(L) = \Delta\mathcal{F}_{\text{volume}} + \Delta\mathcal{F}^{1+2}_{\text{surf}} + S\frac{k_{\text{B}}T}{L^2}[\theta_{||}(\frac{L}{\xi})] \tag{1.6}$$

où $\theta_{||}(\frac{L}{\xi})$ est une fonction d'échelle universelle, caractéristique de la classe d'universalité à laquelle la transition de phase appartient, comme nous l'expliquerons ci-dessous.

$\Delta\mathcal{F}_{\text{volume}}$ est l'énergie libre en l'absence de plaques dans un volume $V = SL$.

$\Delta\mathcal{F}^1_{\text{surf}}$ et $\Delta\mathcal{F}^2_{\text{surf}}$ représentent la somme des coûts en énergie libre associés à l'introduction de chacune des plaques.

Le troisième terme correspond à l'énergie libre d'interaction entre les plaques.

Le dernier terme correspond à l'énergie d'interaction entre les plaques, due à leur présence simultanée, à l'origine du confinement des fluctuations du champ.

On obtient l'expression de la force de Casimir critique en dérivant le troisième terme dans l'expression de l'énergie libre, qui dépend de la distance d'interaction entre les plaques :

$$F = S\frac{k_{\mathrm{B}}T}{L^3}v_{||}\left(\frac{L}{\xi}\right) \tag{1.7}$$

où $v_{||}(u) = -2\theta_{||}(u) + u\theta'_{||}(u)$.

Les transitions de phase critiques sont caractérisées par des comportements bien particuliers. En effet, les quantités thermodynamiques évoluent suivant des lois d'échelle. Ces comportements en loi d'échelle ont la propriété fascinante d'être universels : quel que soit le mélange binaire, la longueur de corrélation varie suivant la même loi d'échelle. La fonction universelle $v_{||}$ ne dépend que de la variable $\frac{L}{\xi}$, c'est-à-dire de la distance entre les plaques et de la longueur de corrélation ξ. Les mélanges binaires appartiennent à une classe d'universalité qui est celle du modèle d'Ising à 3 dimensions [20].

Chapitre 2

Historique des mesures de la force de Casimir et corrections dues à la situation expérimentale réelle

2.1 Les mesures de la force de Casimir électromagnétique et les conditions requises

Dans les premières dizaines d'années après la prédiction de l'effet Casimir, il y eu seulement quelques tentatives pour mesurer la force de Casimir. La force étant très faible aux distances accessibles expérimentalement, la sensibilité des appareils de mesure de l'époque ne permettait pas de mesurer la force avec précision.

Sparnaay fut le premier à tenter l'expérience entre deux plaques métalliques planes [21]. Les moyens expérimentaux disponibles à cette époque étaient insuffisants pour mesurer la force avec précision mais l'expérience de Sparnaay a permis d'élucider les principales difficultés et les conditions requises pour la mesure de cette force :

- Les plaques ne doivent comporter aucune impureté chimique, ni poussière.
- Puisque la force dépend fortement de la distance de séparation, la mesure de force doit s'accompagner d'une mesure indépendante de la distance, précise et reproductible. De plus, on doit tenir compte du fait que lorsque les deux surfaces sont au contact, la distance de séparation moyenne n'est pas nulle, du fait de la rugosité des surfaces et de la présence de poussières.
- Malgré toutes les précautions pour éliminer les charges, une différence de potentiel subsiste entre les deux surfaces. Cette différence de potentiel naturelle correspond à la différence des travaux de sortie des matériaux. Le travail de sortie correspond à l'énergie minimale, mesurée en eV, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau de Fermi).

L'expérience de Sparnaay fut la première observation de la présence d'une force de Casimir attractive entre les deux surfaces métalliques. Malgré l'erreur importante sur la mesure du fait de la difficulté à aligner les plaques, la force mesurée est du même

ordre de grandeur que la force attendue.

Les expériences de Israelchvili at Tabir entre 1972 et 1992 [22] sont réalisées entre des surfaces en mica très lisses, ce qui a permis d'atteindre des distances de séparation très faibles. Ils ont ainsi mis en évidence la transition entre le régime de Van der Waals non retardé et le régime où les effets de vitesse finie de propagation de la lumière sont à prendre en compte.

A partir de 1997, avec les expériences de Steve Lamoreaux [23] et d'Umar Mohideen [24], les mesures expérimentales de la force de Casimir prennent un nouveau tournant. Les expérimentateurs ont pris conscience de l'avantage des surfaces métalliques par rapport aux surfaces diélectriques. En effet, en travaillant avec des métaux, il est plus aisé d'éliminer les charges résiduelles et de diminuer la différence de potentiel de contact.

Steve Lamoreaux est l'initiateur d'une nouvelle série d'expériences. Celui-ci approche une lentille sphérique métallisée de 12 cm de rayon de courbure d'un plan métallique monté sur le bras d'un pendule de torsion [23]. Pour la première fois, la précision de la mesure permet une comparaison avec la théorie. Lamoreaux mesure un écart de 5% avec la théorie pour des distances allant de 0.6 à 6 µm. Cette expérience suscite un regain d'intérêt et stimule de nouveaux développements pour la mesure de la force de Casimir. En mesurant la force avec un microscope à force atomique dans le vide (1998), Umar Mohideen et son groupe sont les premiers à montrer l'influence de la rugosité des surfaces sur la mesure de la force [24]. L'utilisation de surfaces non réactives et propres, la détermination de la distance moyenne de séparation au contact, la minimisation et la mesure indépendante du potentiel électrostatique résiduel permettent une grande précision. En 1999, Roy & al [25] utilisent pour la première fois la force électrostatique comme une force de référence pour mesurer indépendamment la distance.

En 2003, un second tournant s'amorce avec les mesures de Riccardo Decca [26]. Celui-ci utilise un micro-oscillateur d'une sensibilité inégalée à l'heure actuelle (bruit de $4\,\mathrm{fN}/\sqrt{(\mathrm{Hz})}$). Ses expériences, les plus précises au jour d'aujourd'hui, montrent que, de façon étonnante, pour deux surfaces en or, sur une gamme de distance allant de 150 nm à 750 nm, le modèle plasma est plus en accord avec ses mesures que le modèle de Drude [27]. Les mesures de Justine Laurent [28] avec un AFM en mode dynamique confirment la nécessité de considérer la conductivité finie des surfaces.

Depuis une quinzaine d'années, les expérimentateurs cherchent à mettre en évidence des effets nouveaux dans des milieux différents du vide. La mesure de la force de Casimir dans les liquides suscite beaucoup d'intérêt. En effet, avec un choix judicieux du liquide et des interfaces, on peut voir un effet Casimir répulsif. En 2009, Capasso [29] mit en évidence cet effet entre une bille en or et une surface en silice à une distance de 30 nm. L'équipe de Groningue aux Pays-Bas (P.van Zwol, G.Palasantzas et V.Svetovoy) mesure la force dans un système or-alcool-silice avec un AFM commercial. Ils soulignent aussi les effets dûs à la présence d'une double couche électronique, qui complique l'interprétation des mesures [30]. L'équipe de Paolo A.Maia Neto, à Rio, a démontré l'importance de ces effets de double couche entre des billes colloïdales, l'une

posée sur une surface de verre, et l'autre piégée optiquement [31].

Les expériences récentes, de sensibilité croissante, ont permis de mettre en évidence les principales corrections liées à la situation expérimentale, et dont il faut tenir compte pour comparer la mesure à la théorie [32]. Ces corrections sont liées :

— à la conductivité finie des matériaux ;
— à la géométrie des surfaces, les expériences étant généralement réalisées en géométrie sphère-plan ;
— à la rugosité des surfaces ;
— aux effets de température.

Ces corrections sont considérées dans la section suivante 2.2.

2.2 Les corrections liées à la situation expérimentale réelle

2.2.1 Corrections liées à la conductivité finie de l'or

Comme expliqué au chapitre 1, la force de Casimir peut être comprise intuitivement comme la pression de radiation exercée sur les miroirs par les fluctuations du vide. Or, les fluctuations du vide obéissent aux lois de l'optique et l'effet Casimir est dû à la réflexion de ces fluctuations sur les miroirs de la cavité [33][32]. Ces miroirs sont eux-mêmes caractérisés par des amplitudes de réflexion. Dans le cas idéal, considéré par Casimir, les miroirs sont des réflecteurs parfaits, dont l'amplitude de réflexion est égale à 1. En réalité, l'amplitude de réflexion des miroirs dépend de la fréquence du champ électromagnétique incident.

Lifshitz a le premier développé une théorie de l'effet Casimir entre des miroirs diélectriques, où il tient compte de la réponse optique des miroirs en fonction de la fréquence du champ incident [34]. Serge Reynaud et Astrid Lambrecht ont proposé un modèle plus général où la force de Casimir est exprimée directement à partir des coefficients de réflexions r_1 et r_2 des miroirs [35] [36].

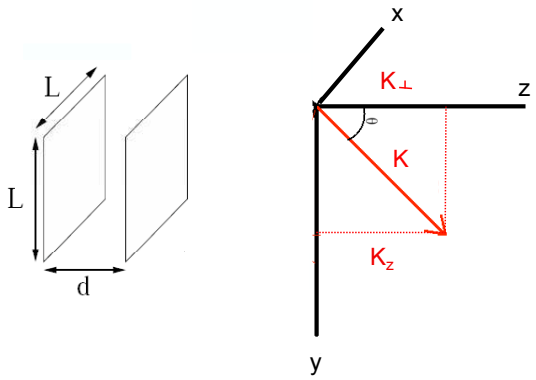


FIGURE 2.1 – Schéma de la cavité. La direction de propagation du champ est représentée par le vecteur d'onde $\vec{k} = (k_\perp, k_z)$

La force de Casimir s'écrit comme la différence des pressions de radiation calculées à l'extérieur et à l'intérieur de la cavité. L'idée du groupe de Serge Reynaud, détaillée dans la thèse de Cyriaque Genet [33], consiste à dire que la pression interne est simplement déterminée par la fonction d'Airy de la cavité, c'est-à-dire, par les coefficients de réflexion des miroirs. Ces coefficients de réflexion dépendent de la fréquence, de l'angle d'incidence θ (représenté sur la figure 2.1) et de la polarisation p du champ incident (p étant la polarisation transverse électrique TE ou la polarisation transverse magnétique TM). La fonction d'Airy, qui décrit la réponse de la cavité formée par les miroirs 1 et 2 s'écrit :

$$g_k^p(\omega) = \frac{1 - |r_{k\,1}^p(\omega) r_{k\,2}^p(\omega)|^2}{|1 - r_{k\,1}^p(\omega) r_{k\,2}^p(\omega) e^{2ik_z z}|^2} \tag{2.1}$$

où $e^{2ik_z z}$ rend compte de la propagation du champ à l'intérieur de la cavité de longueur z et où $k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_\perp^2}$ est le vecteur d'onde longitudinal.

La force de Casimir s'obtient en sommant sur tous les modes du champ [28] :

$$F_{\text{cas}} = A \sum_p \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_y}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_z}{(2\pi)} \hbar\omega \cos^2\theta (1 - g_k^p(\omega)) \tag{2.2}$$

où A représente la surface des miroirs.

Cependant, cette expression n'est pas commode car l'intégrale comprend des termes en $e^{ik_z z}$ qui oscillent rapidement. L'astuce consiste à faire un changement de variable pour transformer l'expression en une intégrale sur les fréquences imaginaires [33]. Pour cela, on définit la fonction f_k^p telle que :

$$g_k^p(\omega) = f_k^p(\omega) + f_k^p(\omega)^* + 1 \tag{2.3}$$

avec

$$f_k^p(\omega) = \frac{r_{k\,1}^p(\omega) r_{k\,2}^p(\omega) e^{2ik_z}}{1 - r_{k\,1}^p(\omega) r_{k\,2}^p(\omega) e^{2ik_z z}} \tag{2.4}$$

La force de Casimir peut s'écrire :

$$F_{\text{cas}} = F + F^* \tag{2.5}$$

où

$$F = A\hbar\pi \sum_p \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_y}{(2\pi)} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} k_z(-f_k^p(\omega)) \tag{2.6}$$

On utilise alors le théorème intégral de Cauchy pour calculer la force [33]. On choisit un contour fermé dans le plan complexe qui est l'intersection d' un arc de cercle C_+ de rayon infini centré sur l'origine, de l'axe des fréquences imaginaires $C_i = [0, +i\infty]$ et de l'axe des fréquences réelles $C_r = [0, +\infty]$. Ce contour est représenté sur la figure 2.2.

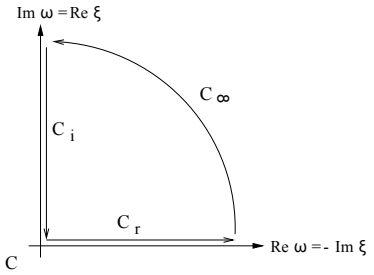


FIGURE 2.2 – Contour d'intégration dans le plan complexe pour l'application du théorème de Cauchy à la fonction f_k^p

La fonction f_k^p n'admet pas de pôle dans ce contour. De plus, comme la cavité est transparente à hautes fréquences, la fonction f s'annule sur le contour C_+. L'intégrale sur les fréquences réelles est donc égale à l'intégrale sur les fréquences imaginaires définies comme :

$$\omega = i\xi \tag{2.7}$$

On définit également κ comme :

$$\kappa = -ik_z = \sqrt{\frac{\xi^2}{c^2} + k^2} \tag{2.8}$$

La force de Casimir peut donc s'écrire :

$$F_{\text{cas}} = -A\frac{\hbar}{\pi} \sum_p \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_y}{(2\pi)} \int_0^{\infty} d\xi 2\kappa f_k^p(i\omega) \tag{2.9}$$

Les coefficients $r^p_{k\,1}(\omega)$ et $r^p_{k\,2}(\omega)$ qui interviennent dans le calcul de la force, ne sont rien d'autre que les coefficients de Fresnel exprimés en fonction des vecteurs d'onde longitudinaux dans la cavité k_0 et à l'intérieur des miroirs k_i, évalués en $\omega = i\xi$.

$$r^{TM}_{k\,i} = \frac{k_0 - k_i}{k_0 + k_i} \tag{2.10}$$

$$r^{TE}_{k\,i} = \frac{\epsilon_i k_0 - \epsilon_0 k_i}{\epsilon_i k_0 + \epsilon_0 k_i} \tag{2.11}$$

où

$$k_0 = \sqrt{\epsilon_0(\omega)\frac{\omega^2}{c^2} - k_\perp^2} \qquad k_i = \sqrt{\epsilon_i(\omega)\frac{\omega^2}{c^2} - k_\perp^2} \tag{2.12}$$

Les coefficients de réflexion sont eux-même reliés à la permittivité $\epsilon(\omega)$ des matériaux. Il existe différents modèles pour décrire la permittivité des matériaux en fonction de la fréquence du champ électrique incident. La permittivité peut également être déterminée à partir de données optiques tabulées [37]. Ces différentes méthodes pour déterminer $\epsilon(\omega)$ sont présentées dans la section suivante (2.2.1).

Détermination de la permittivité des matériaux en fonction de la fréquence du champ incident

La permittivité $\epsilon(\omega)$ exprime la faculté des charges à se déplacer dans le métal, en réponse à un champ électromagnétique incident. Tout type de charge au sein du métal peut osciller sous l'effet du champ incident : les électrons de conduction, les électrons liés aux atomes, les ions constituant le réseau métallique. Dans le cas des métaux, ce sont les fluctuations des électrons de conduction, sous l'influence des excitations UV, qui contribuent principalement à la force de Casimir [38].

Or, dans chaque métal, les électrons vont osciller préférentiellement à certaines fréquences du champ incident. À ces fréquences de résonance, l'absorption du métal est optimale : les charges répondent très rapidement puis les oscillations sont amorties. Cet amortissement du mouvement des charges est dû à une dissipation au sein du matériau, créée par des processus de diffusion des électrons sur les ions du métal, ou sur les impuretés et les défauts du cristal.

Cette capacité des charges à se déplacer s'exprime avec la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Il existe différents modèles pour décrire la réponse optique des métaux [35].

Le modèle plasma

Le modèle plasma, le plus simple, ne tient pas compte de la relaxation des électrons. Dans ce modèle, le métal est décrit comme un plasma d'électrons libres sans dissipation, qui bougent autour des ions chargés positivement. En effet, lorsque les électrons se déplacent légèrement par rapport aux ions, la force de Coulomb agit comme une force de rappel, et les électrons oscillent à une fréquence :

$$\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0} \tag{2.13}$$

Dans ce modèle, la permittivité est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{2.14}$$

$$\epsilon(i\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{2.15}$$

Le modèle de Drude

Le modèle de Drude, le plus réaliste, introduit une permittivité complexe pour tenir compte de la relaxation des électrons :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau)} \tag{2.16}$$

$$\epsilon(i\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \tau)} \tag{2.17}$$

où τ est l'inverse du temps moyen de relaxation et ω_p est la fréquence plasma.

Pour la grande majorité des métaux, le paramètre de relaxation τ est beaucoup plus petit que la fréquence plasma ($\frac{\tau}{\omega_p} \approx 4 \times 10^{-3}$).

Cependant, ces deux modèles ne tiennent compte que de la contribution des électrons de conduction. Or, pour des fréquences optiques, avec une énergie de l'ordre de quelques eV, la lumière excite des transitions inter-bandes (lorsqu'un électron passe d'une bande d'énergie plus basse à une bande d'énergie plus élevée en absorbant un photon, un phonon, ou en échangeant avec un autre électron) [33]. Des données optiques tabulées permettent de "reconstruire" une permittivité décrivant la réponse optique des métaux de façon réaliste. Il faut cependant ajuster ces données à basse fréquence par ajustement avec un modèle de Drude.

Détermination de la permittivité à partir des données optiques tabulées

Pour calculer la force de Casimir en tenant compte de la conductivité finie de l'or, on doit connaître la fonction diélectrique $\epsilon(i\xi)$ évaluée aux fréquences imaginaires. Les calculs théoriques, auxquels nous avons comparé nos résultats expérimentaux ont été réalisés par l'équipe de Groningue aux Pays-Bas (P.J van Zwol, G. Palasantzas et V.Stetovoy) avec qui nous sommes en collaboration [37]. Je donne ici quelques détails sur le principe du calcul. Le calcul à température nulle demande de connaître $\epsilon(i\xi)$ à toutes les fréquences imaginaires de 0 à l'infini.

Tout d'abord, le calcul de la permittivité diélectrique peut être réalisé à partir des données tabulées de l'indice de réfraction [39] :

$$n(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega) \tag{2.18}$$

Les tables les plus complètes sont données par Palik [40]. À partir des données de $n_1(\omega)$ et $n_2(\omega)$, on peut obtenir les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique :

$$\mathrm{Re}\,\epsilon(\omega) = n_1^2(\omega) - n_2^2(\omega) \tag{2.19}$$

$$\mathrm{Im}\,\epsilon(\omega) = 2n_1(\omega)n_2(\omega) \tag{2.20}$$

Si la fonction $\epsilon(\omega)$ est régulière en $\omega = 0$, on peut appliquer les relations de Kramers-Kronig. A partir de ces relations, on obtient la permittivité diélectrique le long de l'axe des fréquences imaginaires :

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\,\mathrm{Im}(\epsilon(\omega))}{\omega^2 + \xi^2} d\omega \tag{2.21}$$

Il existe deux procédures pour déterminer $\epsilon(i\xi)$ en utilisant les données tabulées. Premièrement, on peut intégrer numériquement les données de $\mathrm{Im}(\epsilon)$ et calculer $\epsilon(i\xi)$ à partir des relations de Kramers-Kronig. On peut utiliser cette procédure lorsque les données optiques sont disponibles sur une large gamme de fréquence. Dans le cas de l'or, (le matériau que l'on utilise dans nos mesures de force, voir chapitres 7 et 8), la permittivité a été déterminée par ellipsométrie optique sur une gamme de longueurs d'onde allant de 0.14 µm à 33 µm par l'équipe de Groningue [41].

En ce qui concerne l'éthanol (l'alcool que nous avons utilisé lors de nos mesures de la force de Casimir électrodynamique dans un liquide, voir chapitre 8), les données optiques ont été ajustées avec le modèle d'oscillateur de Ninham-Parsegian [42] :

$$\epsilon(i\xi) = \sum_{j=1}^{K} \frac{C_j\omega^2}{\xi^2 + \omega^2} \tag{2.22}$$

où C_j est relié à l'amplitude des pics d'absorption.

Pour la plupart des matériaux, on utilise un modèle à deux oscillateurs :

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{UV}\omega_{UV}^2}{\xi^2 + \omega_{UV}^2} + \frac{C_{IR}\omega_{IR}^2}{\xi^2 + \omega_{IR}^2} \tag{2.23}$$

Le premier terme tient compte des relaxations dans les fréquences ultraviolettes et le second, des relaxations dans les fréquences infrarouges. Les pics d'absorption sont centrés autour des pulsation ω_j de relaxation. Les fréquences ω_j correspondent aux fréquences de résonance des charges au sein du matériau, qui sont aussi les fréquences auxquelles le matériau absorbe le mieux. Les différents coefficients sont déterminés à partir des spectres d'absorption.

2.2.2 Corrections géométriques

Expérimentalement, obtenir et conserver un strict parallélisme entre deux miroirs plans est très délicat. Un moyen simple de contourner ce problème est d'utiliser une configuration sphère-plan.

L'approximation usuelle pour décrire la situation en géométrie sphère-plan est issue d'une méthode initialement développée par Derjaguin [43], et reformulée par Blocki [44] : elle consiste à supposer que, lorsque la distance de séparation z est petite devant le rayon de la sphère R, chaque élément de surface n'interagit qu'avec l'élément de surface situé en face de lui. C'est en ce sens qu'on l'appelle couramment "approximation de proximité". La force totale est obtenue en additionnant de proche en proche les contributions de chaque élément de surface :

$$F_{sp} = \int \frac{dS}{A} F_{pp} = \frac{2\pi R}{A} E_{pp} \tag{2.24}$$

où A correspond à l'aire des surfaces en regard. Les indices sp et pp correspondent aux géométries sphère-plan et plan-plan respectivement.

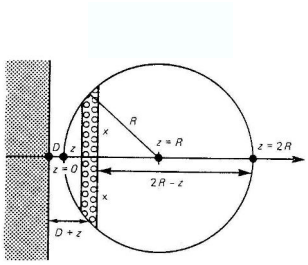


FIGURE 2.3 – L'approximation de Derjaguin relie la force entre une sphère et une surface plane F_{sp} à l'énergie d'interaction entre deux surfaces planes E_{pp}. Cette expression est valide lorsque la distance de séparation z est petite devant le rayon de la sphère R.

Finalement, la force qui attire une sphère et un plan est proportionnelle à l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans parallèles des deux mêmes matériaux.

2.2.3 Corrections liées à la rugosité

On peut voir la surface comme un paysage qui présente un grand nombre d'aspérités de rugosité de déviation standard (RMS) w, et de longueur de corrélation λ_c, avec occasionnellement des pics plus élevés de taille $L > 3w$ [45]. Si la rugosité RMS w est petite devant la distance de séparation z, et λ_c grand devant z, on peut utiliser l'approximation de proximité (PFA) pour calculer la correction due à la rugosité.

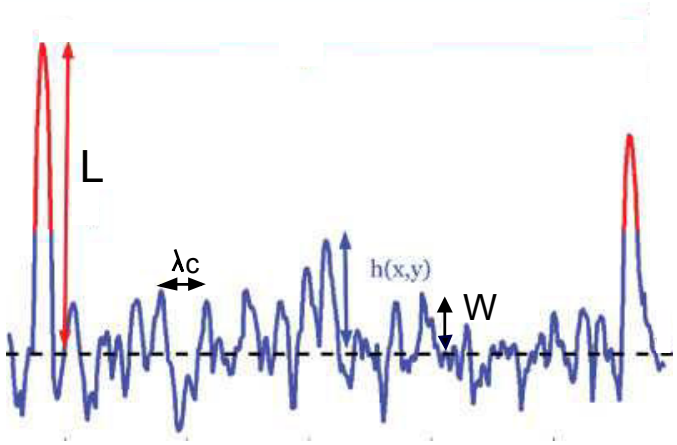


FIGURE 2.4 – profil de la surface $h(x, y)$ caractérisé par une déviation standard w et une longueur de corrélation transverse λ_c. On nomme L la hauteur du pic le plus élevé.

On peut alors écrire l'énergie entre les surfaces rugueuses comme [46] :

$$< F(d(x,y)) > \approx F(d) + \frac{F''}{2} < h^2 > \tag{2.25}$$

avec $< h^2 > = w_{ech} + w_{sphere}$, w_{ech} et w_{sphere} correspondant respectivement à la rugosité quadratique moyenne de la plaque qui fait face à la sphère (que l'on appelle échantillon) et de la sphère elle-même.

Cependant dans la plupart des situations expérimentales, la condition $\lambda_c \gg z$ n'est plus valide et on ne peut plus utiliser la PFA.

Une théorie plus rigoureuse a été développée par Neto et al [47]. Celle-ci permet de calculer les corrections de rugosité à partir des caractéristiques spectrales des surfaces rugueuses. Ces caractéristiques spectrales sont obtenues directement à partir des images AFM.

2.2.4 Corrections liées à la température

L'expression (2.2) est correcte à température nulle, lorsque seuls les photons virtuels créés par l'énergie de point zéro exercent une pression sur les plaques. À température non nulle, il faut considérer la pression de radiation exercée par les photons d'origine thermique.

Le nombre moyen $\bar{n}$ de photons d'origine thermique par mode est donné par la loi de Planck :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \tag{2.26}$$

Lorsque $\hbar\omega \gg k_B T$, le mode ne comporte aucun photon.

On peut donc négliger les effets de température dans le calcul de la force lorsque l'énergie thermique $k_{\mathrm{B}}T$ est insuffisante pour peupler le mode de plus basse énergie hc/z, c'est-à-dire lorsque la distance de séparation z entre les surfaces vérifie :

$$z \ll \lambda_T = \frac{\hbar c}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{2.27}$$

À 300 K, λ_T vaut environ 7 µm. On peut donc négliger les corrections liées à la température à une distance inférieure au µm.

2.3 Les mesures de Casimir critique et le contexte expérimental actuel

Ce n'est que 20 ans après la prédiction de Fisher [8] que des premières mesures précises de la force de Casimir critique ont été réalisées. Contrairement aux fluctuations quantiques du vide, qui sont toujours corrélées à grande distance aux températures auxquelles on travaille, les fluctuations de densité, à l'origine de l'effet Casimir critique, ne sont corrélées à grande échelle que lorsqu'on s'approche de la température critique T_C d'une transition de phase. Depuis cette découverte, l'effet Casimir critique a reçu beaucoup d'attention : en effet, la force de Casimir critique variant fortement avec la température, il est possible de mesurer les effets parasites loin de T_C, afin de les soustraire à la force totale mesurée lorsqu'on s'approche de T_C.

L'expérience du groupe de Bechinger [3] consiste à mesurer le potentiel d'interaction entre une sphère colloïdale de diamètre 2 µm immergée dans le mélange binaire eau-2,6 lutidine et un plan en silice. La sphère colloïdale, située dans le champ d'une onde évanescente, fluoresce cette onde évanescente. La mesure de l'intensité fluorescée permet de connaître la densité de probabilité de la position de la sphère. Puisque la particule est à l'équilibre et soumise au mouvement brownien, la densité de probabilité suit une loi de Boltzmann. Elle est donc reliée au potentiel d'interaction. En mesurant le potentiel d'interaction à différentes distances de la surface et en faisant la soustraction des autres interactions ressenties par la sphère (la force électrostatique et la force gravitationnelle), le potentiel d'interaction dû à Casimir critique est déterminé. Puisque la force de Casimir critique dépend fortement des préférences d'adsorption des surfaces confinantes, la mesure a été réalisée pour différents types de surface, ce qui a permis de mettre en évidence un effet répulsif entre certaines surfaces ayant des préférences d'adsorption opposées vis-à-vis des deux espèces du mélange.

En 2005, Masafumi Fukuto *et al.* [1] ont également observé l'effet de la force de Casimir critique dans un film liquide composé d'un mélange binaire de methylcyclohexane [$(\mathrm{MC})\mathrm{C_6H_{11}}-\mathrm{CH_3}$] et de perfluoromethylcyclohexane [$(\mathrm{PF})\mathrm{C_6H_{11}}-\mathrm{CF_3}$] proche de la transition liquide-vapeur. Ils ont mesuré, par réflectivité rayon X, l'épaississement du film près du point critique, correspondant au fait que, dans cette configuration, les surfaces montrent des préférences d'adsorption opposées : la force de Casimir est donc répulsive.

En 2006, Garcia *et al.* [2] ont étudié la variation de l'épaisseur d'un film $^3\mathrm{H_e} - ^4\mathrm{H_e}$

posé sur un substrat de silicium dopé, proche de la transition superfluide. Lorsqu'on s'approche de la transition superfluide, des fluctuations corrélées à grandes échelles apparaissent dans le film. Ces fluctuations sont confinées entre l'interface solide-liquide et l'interface liquide-liquide. Garcia *et al.* ont observé la diminution de l'épaisseur du film. En effet, le confinement des fluctuations induit une force attractive entre les deux interfaces.

Très récemment, Paladugu *et al.* ont montré que le potentiel d'interaction dû à la force de Casimir critique était un potentiel non-additif en étudiant un système à 3 particules piégées optiquement [5].

Jusqu'à présent, outre sa manifestation sur l'épaisseur de films liquides, aucune mesure directe de la force n'a été réalisée. L'effet Casimir critique a été mesuré à travers le potentiel d'interaction entre une sphère colloïdale et une surface ou entre plusieurs sphères colloïdales, à partir des mesures de fluctuations de position des sphères.

2.4 Objectif initial de ma thèse dans ce contexte expérimental

Le but initial de cette thèse était la mesure directe de la force produite par l'effet Casimir critique entre deux surfaces, avec une mesure indépendante de la distance de séparation entre ces surfaces. Par rapport à la mesure du potentiel d'interaction, la mesure directe de la force présente plusieurs avantages liés à la possibilité d'effectuer de mesures de la force hors-équilibre.

2.4.1 Première difficulté : les forces additionnelles

La mesure de la force de Casimir critique représente un défi expérimental pour plusieurs raisons. D'abord, la présence de forces résiduelles comme les forces de dispersion (les forces de Van der Waals et Casimir électromagnétique) rendent l'effet dû à Casimir critique difficile à isoler des effets parasites. Cependant, contrairement à la force de Casimir électromagnétique, la force de Casimir critique présente l'avantage de changer en intensité lorsqu'on s'approche de la température critique, ce qui offre un degré de contrôle supplémentaire par rapport aux autre forces qui sont présentes quelle que soit la température.

2.4.2 Seconde difficulté : atteindre une distance de confinement de l'ordre de la longueur de corrélation

La mesure de la force de Casimir critique exige une grande précision. D'abord, il faut atteindre des distances de confinement de l'ordre de la longueur de corrélation des fluctuations pour que l'effet soit perceptible. En théorie, la longueur de corrélation diverge comme $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$ où $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ avec T_c la température critique, et ν est l'exposant critique associé à la classe d'universalité de la transition de phase. ξ_0 une longueur microscopique non universelle. Dans les mélanges binaires, qui appartiennent

à la même classe d'universalité que le modèle d'Ising à trois dimensions, $\nu \approx 0.63$. Or, si en théorie, la longueur de corrélation diverge lorsqu'on s'approche du point critique, dans les situations expérimentales réelles, la longueur de corrélation reste finie du fait du manque de précision sur le contrôle de la température [19]. En effet, il est difficile de maintenir une température stable et homogène dans la cellule de mesure. On peut cependant choisir judicieusement le mélange de façon à atteindre une longueur de corrélation la plus grande possible.

Choix du mélange eau-penthaéthylène monododecyl ether et caractérisation du mélange réalisée par Clémence Devailly

Nous avons choisi de travailler avec un mélange d'eau et de micelles $C_{12}E_5$ parce que les micelles peuvent s'assembler entre elles, ainsi les longueurs de corrélation dans ces mélanges sont importantes [16]. Nous avons trouvé deux références dans la littérature, rapportant une mesure de ξ_0 pour le mélange eau-$C_{12}E_5$. L'une donne $\xi_0 = 1.4 \pm 0.5\,\text{nm}$ [48], l'autre donne $\xi_0 = 3.27 \pm 0.23\,\text{nm}$ [49]. Cependant, d'après plusieurs études portant sur les mélanges eau-C_iE_i [50] [51], la deuxième valeur mesurée dans [49] est surestimée car les effets de diffusion multiple n'ont pas été correctement corrigés.

D'autre part, le mélange eau-$C_{12}E_5$ a été caractérisé par Clémence Devailly au cours de sa thèse au laboratoire de physique de l'ENS Lyon sous la direction de Sergio Ciliberto [16]. Elle a déterminé la concentration critique et la température de critique grâce à des mesures de turbidité. Plus précisément, elle a mesuré $C_{A_C} = 1.72 \pm 0.50\,\%$ et $T_{A_C} = 30.6 \pm 0.3°$ en mesurant l'intensité d'un faisceau laser traversant une cellule contenant le mélange eau-$C_{12}E_5$ pour différentes valeurs de la concentration en $C_{12}E_5$ et pour plusieurs rampes de température.

Comme on peut le voir sur le diagramme 2.5 issu de la thèse de Clémence Devailly, l'un des avantages de ce mélange est qu'il présente une courbe de coexistence plate, ainsi les fluctuations sont corrélées à longue portée proche de T_{A_C} même lorsque la concentration du mélange homogène n'est pas exactement la concentration critique C_{A_C}. Le second avantage de ce mélange est qu'il reste peu turbide jusqu'à une température très proche de la température critique, comme nous l'expliquerons dans le chapitre 4.

Nous avons cherché à estimer la longueur de corrélation à 0.2 K du point critique ainsi que la valeur de la force. Si on considère que la longueur ξ_0 est $\xi_0 = 1.4 \pm 0.5\,\text{nm}$ [48], la longueur de corrélation à 0.2 K du point critique est de l'ordre de 140 nm ce qui est accessible expérimentalement. Par ailleurs, avec une sphère de rayon $R = 75\,\mu\text{m}$, à une température proche de la transition critique $T = 300\,\text{K}$, si on atteint une distance de confinement de $L = 70\,\text{nm}$, on peut s'attendre à mesurer une force de l'ordre de :

$$F \simeq \frac{Rk_BT}{L^2}\theta\left(\frac{L}{\xi}\right) \simeq 60\,pN \tag{2.28}$$

lorsque la fonction universelle $\theta\left(\frac{L}{\xi}\right)$ est égale à 1.

Il est possible de mesurer une force de cette amplitude avec un montage interféro-

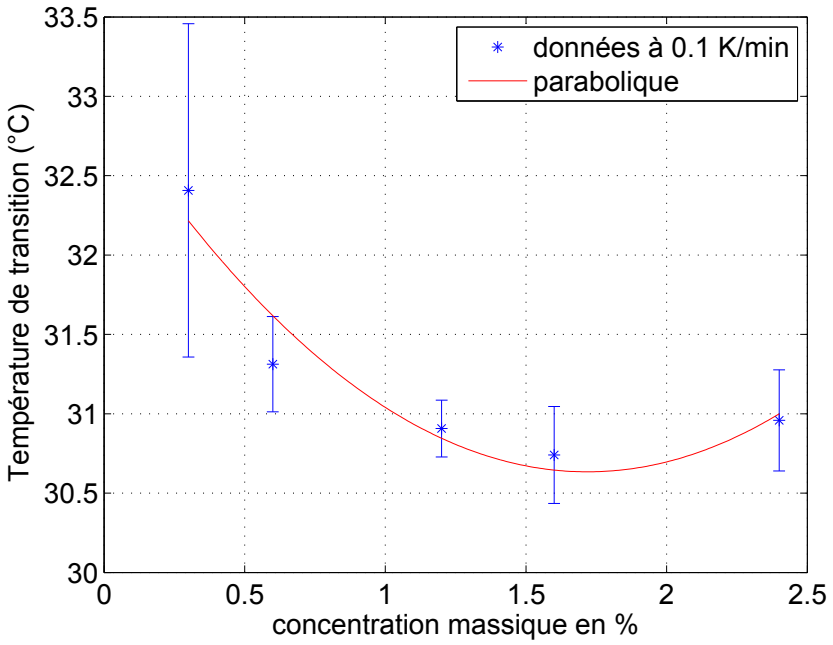


FIGURE 2.5 – Courbe de coexistence en fraction massique du mélange eau-$C_{12}E_5$ réalisée à partir de rampes de températures à 0.1 °C min^{-1}. Courbe issue de la thèse de Clémence Devailly [16]

métrique.

2.4.3 Choix du montage pour mesurer la force de Casimir critique

Nous avons développé un premier montage interférométrique autour d'un pendule de torsion. Nous décrirons ce montage dans le chapitre suivant, dans la section 3.3. Nous n'avons pas obtenu les résultats espérés avec ce premier montage. Nous avons donc construit un microscope à force atomique (AFM) qui travaille en phase liquide. Cet AFM, décrit dans le chapitre 4 permet une mesure très précise de la force grâce à un montage interférométrique original, développé au laboratoire par Ludovic Bellon. Notre montage permet également une mesure précise de la distance de séparation grâce à la mesure de la diffusion d'une d'onde évanescente, comme nous l'expliquerons dans la section 4.16.

Chapitre 3

Principe de l'interféromètre et première idée de montage : le pendule de torsion

Notre capteur de force est un système se comportant comme un ressort : il s'agit d'un levier ou d'un bras de pendule qui défléchit sous l'action de la force d'interaction avec la surface plane en regard. Le capteur est une lame réfléchissante. On mesure son déplacement à l'aide de faisceaux lumineux réfléchis par la lame.

3.1 Détection interférométrique à quadrature de phase

3.1.1 Principe du montage interférométrique

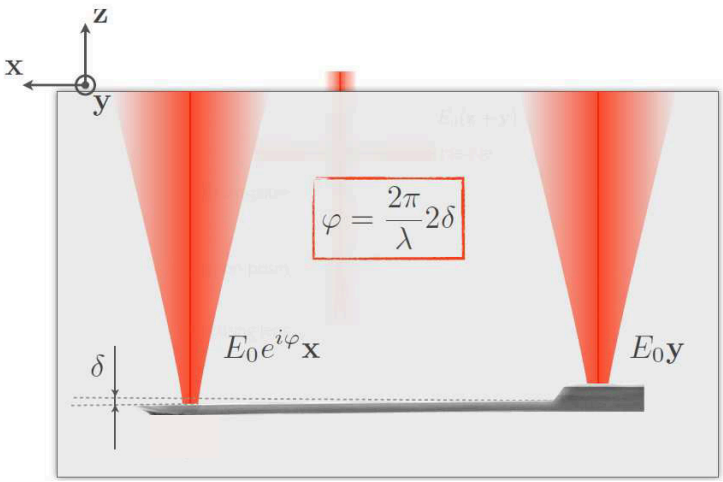


FIGURE 3.1 – Principe de l'interféromètre.

Notre technique est basée sur la mesure d'interférences entre deux faisceaux, chacun

réfléchi par une extrémité de la lame [52]. Le faisceau incident, de champ électrique associé $\overrightarrow{E_0} = E_0(\vec{x} + \vec{y})$ (les axes étant définis sur la figure 3.1) est séparé spatialement grâce à un cristal biréfringent, en deux faisceaux de polarisations orthogonales p et s. La déflexion d de la lame introduit un déphasage entre les deux faisceaux $\varphi = 4\pi d/\lambda$. Après réflexion sur la lame, les deux faisceaux sont recombinés dans l'élément biréfringent et on analyse le faisceau en sortie. Le champ électrique associé au faisceau recombiné s'écrit : $\overrightarrow{E_0}(e^{i\varphi}\vec{x} + \vec{y})$. À ce stade, aucune interférence n'a lieu car les faisceaux gardent leurs polarisations orthogonales.

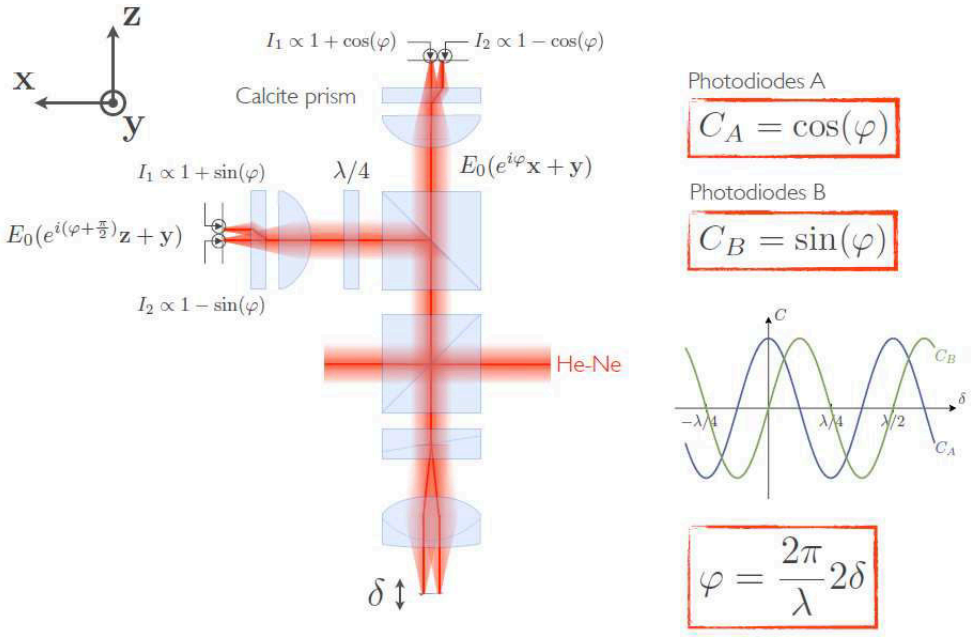


FIGURE 3.2 – Le faisceau qui revient de l'élément biréfringent est séparé et envoyé dans 2 bras de mesure, désigné par l'indice $n = A, B$. Dans chacun des bras, un prisme en calcite, orienté à 45° par rapport à l'élément biréfringent projette les polarisations afin d'observer des interférences. Les deux rayons émergents de chaque calcite sont focalisés sur les deux segments d'une photodiode 2-quadrants à l'aide d'une lentille, qui collecte les intensités I_1 et I_2. À partir de ces intensités, on reconstruit la phase φ (schéma issu de [9]).

Pour mesurer le déphasage entre les deux faisceaux, on utilise une technique interférométrique à quadrature de phase [9]. Cette technique, illustrée sur la figure 3.2 a été développée par Ludovic Bellon au laboratoire de physique de l'ENS Lyon. Après le second passage dans l'élément biréfringent, le faisceau est divisé en deux grâce à un cube séparateur de faisceaux et traverse ensuite deux bras formant la tête d'analyse de l'interféromètre. Chacun des bras est constitué d'une calcite dont les axes de polarisation sont orientés à 45° par rapport au rayon incident, ce qui permet de créer deux faisceaux. Deux faisceaux séparés de 2 mm sont alors transmis. Chacun est polarisé selon une combinaison linéaire des faisceaux incidents. C'est à ce niveau que les deux faisceaux interfèrent et que des franges sont visibles. Ces deux faisceaux sont focalisés sur les deux quadrants 1 et 2 d'une photodiode. Les intensités délivrées par les photodiodes sont traitées de manière analogique. Il est ainsi possible d'obtenir leur somme

($V_{\text{sum}} = V_1 + V_2$), leur différence ($V_{\text{diff}} = V_1 - V_2$). Les intensités lumineuses mesurées sur chacune des photodiodes sont :

$$I_1 = I_0(1 + \cos\varphi) \quad \text{et} \quad I_2 = I_0(1 - \cos\varphi) \tag{3.1}$$

où I_0 représente l'intensité du champ incident. Sur le bras 1, le contraste mesuré s'écrit :

$$C_1 = \frac{V_{\text{diff}}}{V_{\text{sum}}} = \cos\varphi \tag{3.2}$$

Le second bras de l'interféromètre est identique au premier, mais une lame quart d'onde est ajoutée sur le trajet du faisceau lumineux. Les deux polarisations sont ainsi déphasées d'un facteur $\pi/2$ supplémentaire. Les intensités lumineuses mesurées par les photodiodes sont dans ce cas :

$$I_1' = I_0'(1 + \cos(\varphi + \pi/2)) = I_0'(1 - \sin\varphi) \quad \text{et} \quad I_2' = I_0'(1 + \sin\varphi) \tag{3.3}$$

Le contraste sur le second bras C_2 s'écrit donc :

$$C_2 = \frac{V_{\text{diff}}'}{V_{\text{sum}}'} = \sin\varphi \tag{3.4}$$

Le contraste s'écrit sous forme complexe :

$$C = C_1 + iC_2 = \cos(\varphi) + i\sin(\varphi) \tag{3.5}$$

Cette formulation permet d'avoir une détermination complète de la phase φ (modulo 2π). Dans le plan (C_1, C_2), φ correspond à l'angle polaire du point de mesure sur le cercle unitaire C.

3.1.2 Calibration de l'interféromètre

En réalité, les intensités mesurées dépendent de l'état de surface des instruments optiques rencontrés par les faisceaux et les photodiodes peuvent détecter des réflexions parasites provenant des éléments du montage. L'amplitude des intensités n'est donc pas forcément la même dans chacun des bras. D'autre part, les faisceaux réfléchis par la lame ne peuvent pas se recouvrir parfaitement, si la lame est légèrement courbée. De ce fait, le contraste complexe se manifeste plutôt comme une ellipse inscrite dans le cercle unitaire.

En notant C_1^m et C_2^m les contrastes mesurés, on réalise un ajustement elliptique de ce contraste avec la formule suivante :

$$C^m = C_1^m + iC_2^m = C_1\cos(\varphi) + c_1 + iC_2\sin(\varphi + \psi) + ic_2 \tag{3.6}$$

où $C_n < 1$ sont les amplitudes du contraste dans chaque bras d'analyse, c_n les offsets, et ψ un déphasage résiduel à la quadrature parfaite [53].

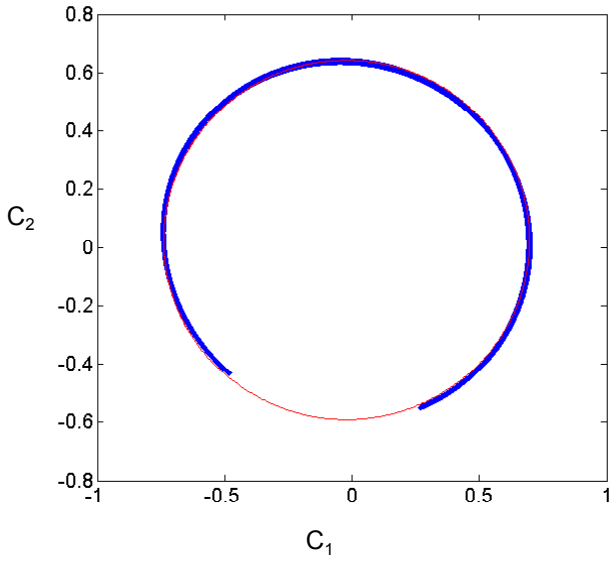


FIGURE 3.3 – Cercle du contraste C obtenu en mesurant la déflexion de la lame excitée à l'aide d'un actuateur piezoélectrique. En bleu : contraste mesuré. En rouge : ajustement elliptique.

Ces 5 paramètres peuvent être déterminés par une calibration de l'interféromètre. On calibre le système en excitant la lame et en faisant un ajustement elliptique du contraste mesuré, lorsque le système oscille avec une large amplitude. Le montage doit donc inclure un moyen de forcer le levier. Cela peut se faire à l'aide d'un actuateur piezoélectrique, d'un champ électrique ou d'un champ magnétique.

L'interféromètre permet une mesure précise de la déflexion de la lame. Pour déterminer la force à partir du déplacement induit, il faut connaître la raideur du système. On peut la caractériser en sondant les fluctuations thermiques du système à l'équilibre, comme nous l'expliquons dans la section suivante 3.2.

3.2 Les fluctuations thermiques : Un outil pour caractériser le capteur de force

La lame que l'on étudie est par ailleurs soumise à l'agitation incessante des molécules environnantes, ainsi qu'aux vibrations des phonons qui la constituent. Notre instrument de mesure est suffisamment sensible pour détecter les fluctuations du système sous l'influence de cette agitation thermique. Nous expliquerons comment nous avons caractérisé le système en étudiant sa réponse aux fluctuations thermiques.

3.2.1 Le modèle de Langevin

Un système à l'équilibre thermodynamique n'est pas au repos, mais fluctue perpétuellement autour de son état d'équilibre [54].

Un exemple typique est le mouvement brownien d'une particule immergée dans un fluide [55]. En effet, une particule immergée suit un mouvement erratique et compliqué. L'idée que le mouvement était dû aux collisions incessantes avec les molécules du fluide environnant s'est répandue à la fin du XIX$^{\text{ième}}$ siècle, et c'est Albert Einstein qui a le premier proposé une explication claire du phénomène (1905)[56]. Puis, Paul Langevin a proposé un modèle plus développé, tenant compte de l'inertie.

Dans le modèle de Langevin [57], on se place dans le cas simple à une dimension d'une particule de masse m et de position x dans un fluide. La particule est suffisamment peu massive pour être sensible à l'agitation thermique, tout en étant beaucoup plus massive que les molécules du fluide porteur. Pour avoir la solution exacte du mouvement de la particule, il faudrait connaître la position et la vitesse de chaque molécule du fluide à un instant donné, ce qui est impossible. En 1908, Langevin proposa une solution au problème en introduisant le concept d'équation du mouvement pour une variable aléatoire. L'équation du mouvement de la particule, dans le formalisme proposé par Langevin, s'écrit en accord avec les lois de Newton :

$$m\ddot{x} = F_{ext} - \gamma\dot{x} + \zeta(t) \tag{3.7}$$

— La force $-\gamma\dot{x}$ décrit une force de frottement visqueux exercée par le fluide environnant. Si la particule est soumise à une force extérieure F_{ext} que l'on arrête brusquement, la vitesse moyenne de la particule doit être amortie par les collisions avec les molécules du fluide, ce qui donne une force d'autant plus grande que la vitesse est grande.

— La force $\zeta(t)$ est une force stochastique qui exprime les collisions avec les molécules de fluide. $\zeta(t)$ est définie par ses propriétés statistiques :

- $\zeta(t)$ est indépendante de la position et de moyenne nulle.

$$< \zeta(t) >= 0 \tag{3.8}$$

  Ceci implique que les fluctuations thermiques n'induisent pas une dérive de la particule, mais la font fluctuer autour de sa position d'équilibre.

- $\zeta(t)$ varie sur une échelle de temps τ_c, qui est l'intervalle entre deux chocs et qui est l'échelle la plus petite du problème. Or, pour mettre la particule en mouvement de manière notable, il faut l'accumulation d'un grand nombre de chocs, sur une échelle de temps τ_r, que l'on appelle temps de relaxation.

$$\tau_r \gg \tau_c \tag{3.9}$$

Ces deux forces $-\gamma\dot{x}$ et $\zeta(t)$ sont deux facettes du même phénomène : les interactions avec les molécules du fluide. Le terme de frottement représente la force moyenne due aux collisions avec les molécules du fluide et $\zeta(t)$ représente la partie fluctuante de ces forces de collision.

3.2.2 Modèle de l'oscillateur harmonique amorti

De manière générale, tout objet de taille mésoscopique exhibe le même mouvement brownien. Même lorsqu'aucune force externe ne lui est appliquée, notre capteur de force fluctue autour d'une position moyenne $z_0 = 0$, sous l'effet des collisions erratiques du fluide environnant et de l'agitation thermique des molécules qui le constituent.

Le système, de constante de raideur κ est donc soumis à une force de rappel, une force visqueuse caractérisée par un coefficient de viscosité γ et une force stochastique $\zeta(t)$ qui représente les fluctuations thermiques. L'équation des petits mouvements de $z(t)$ autour de $z_0 = 0$ est une équation de Langevin [57] :

$$m\ddot{z} = -\kappa z - \gamma\dot{z} - \zeta(t) \tag{3.10}$$

On peut définir la fonction réponse R_ω de l'équation de Langevin dans l'espace de Fourier :

$$R_\omega = \frac{z_\omega}{F_\omega} = \frac{1}{\kappa - m\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{3.11}$$

où z_ω la transformée de Fourier de la position et F_ω la transformée de Fourier de la force fluctuante.

Étudier une fonction réponse, c'est regarder comment le système répond à certaines fréquences. On étudie donc les fluctuations en fonction de la fréquence et non en fonction du temps. En pratique, on analyse leur spectre de bruit, ou densité spectrale de puissance. Pour un processus $X(t)$, de transformée de Fourier X_ω, la densité spectrale de puissance est définie comme :

$$S(\omega) = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} < |X_\omega^2| > \tag{3.12}$$

où t est le temps d'observation.

Supposons que l'oscillateur est à l'équilibre thermique avec le fluide environnant à la température T. La fonction réponse mécanique d'un système peut être reliée aux fluctuations du système non-perturbé, sous l'influence seule du bruit thermique [58]. Cette relation de Fluctuation-dissipation [59] lie la densité spectrale de puissance du système à sa fonction réponse :

$$S_z(\omega) = -\frac{4k_\mathrm{B}T}{\omega}.\ \mathrm{Im}\,(R_\omega) = \frac{4k_\mathrm{B}T\gamma}{(\kappa - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \tag{3.13}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et Im est la partie imaginaire.

L'analyse de la réponse dans le domaine fréquentiel met clairement en évidence le caractère d'amplificateur de l'oscillateur harmonique dans une bande spectrale de largeur γ centrée sur $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.

Ceci n'est toutefois pas exact dans un fluide. D'abord, dans un fluide, l'amortissement induit une diminution de la fréquence de résonance. Par ailleurs la masse ne correspond pas à la masse du système levier + bille. En effet, pour mettre l'oscillateur

en mouvement, il est nécessaire de déplacer du fluide. Un effet de masse ajoutée est donc à prendre en compte [60]. La masse est décrite en utilisant une masse effective m_{eff}, somme de la masse du système et de celle du fluide déplacé [61].

La lame qui constitue notre capteur de force est un oscillateur harmonique caractérisé par 3 paramètres :

- la masse effective m_{eff}
- la raideur κ
- le facteur d'amortissement γ

En réalité, ces paramètres dépendent du point d'observation sur la lame. Pour simplifier, on ne considère que les déplacements suivant l'axe z de l'extrémité de la lame [9].

L'étude du spectre de bruit thermique permet donc d'explorer les propriétés mécaniques de la lame, nous permettant de déterminer les paramètres de l'oscillateur.

3.2.3 Détermination des paramètres de l'oscillateur harmonique

Le théorème d'équipartition de l'énergie impose qu'à l'équilibre, chaque degré de liberté quadratique contribue à l'énergie moyenne du système par $\frac{1}{2}k_{\text{B}}T$.

$$\frac{1}{2}\kappa < z^2 >= \frac{1}{2}k_{\text{B}}T \tag{3.14}$$

où $< z^2 >$ représente la fluctuation quadratique moyenne de la déflexion induite par la force stochastique.

D'un point de vue expérimental, on acquiert le signal temporel de la déflexion avec une fréquence d'échantillonnage f_{acq}. La déflexion quadratique moyenne $< z^2 >$ correspond à l'intégrale sur les fréquences du spectre de puissance :

$$< z^2 >= \int_0^{f_{acq}} S_z(f)df = \frac{k_{\text{B}}T}{\kappa} \tag{3.15}$$

En mesurant la variance, on peut ainsi déterminer la raideur κ de la lame. On obtient les autres paramètres du système à partir du spectre de puissance que l'on ajuste par le modèle de l'oscillateur harmonique.

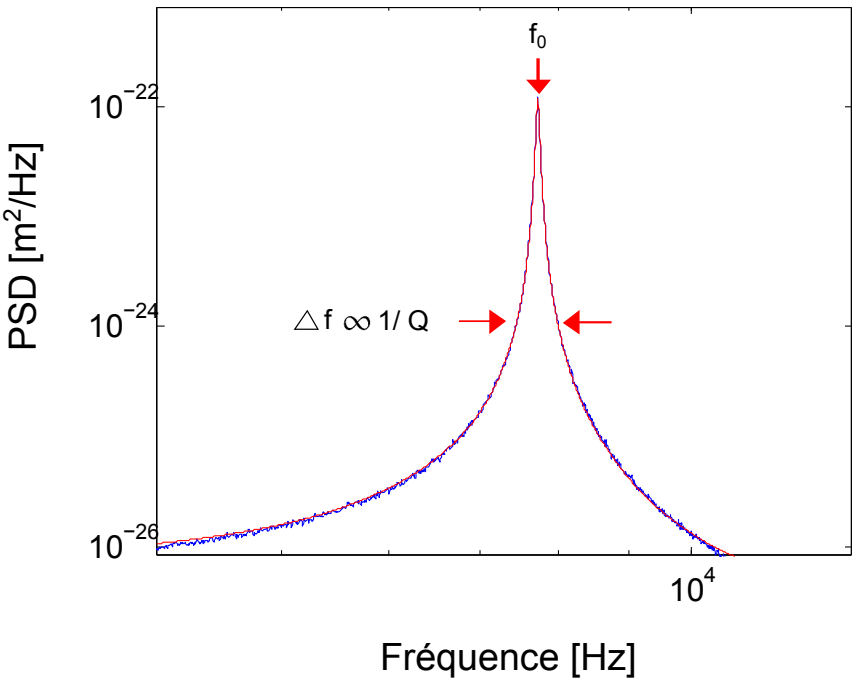


FIGURE 3.4 – Spectre de bruit thermique d'un levier de microscope à force atomique (AFM). en bleu : spectre mesuré dans l'azote - en rouge : ajustement avec le modèle de l'oscillateur harmonique.

On définit la fréquence de résonance à vide comme la fréquence de résonance du système lorsque la dissipation est faible. Dans le vide ou dans un environnement peu visqueux, la fréquence de résonance $f_0 = 2\pi\omega_0$ correspond au maximum du spectre. Dans un environnement visqueux, l'amortissement réduit la fréquence d'oscillation. Sur la figure 3.4, on considère le spectre de bruit thermique d'un levier de microscope à force atomique (AFM) dans l'air, où l'effet de l'amortissement sur la fréquence d'oscillation est négligeable.

La masse effective m_{eff} est donnée par la relation suivante :

$$m_{\text{eff}} = \frac{\kappa}{\omega_0^2} \tag{3.16}$$

Le facteur d'amortissement γ se détermine graphiquement à partir de la largeur Δf de la courbe à la valeur $S_{z_{max}}/\sqrt{2}$. Le facteur de qualité est donné par :

$$Q = \frac{\omega}{\Delta_\omega} = \frac{\omega_0}{\gamma} \tag{3.17}$$

Conclusion Nous avons expliqué le principe de la mesure interférométrique de la déflexion de la lame, qui constitue notre capteur de force. Afin de relier la mesure de la déflexion à la mesure de force, il faut calibrer le système à partir de son spectre de bruit thermique. Pour cela, il nous faut construire un instrument suffisamment sensible, dont le spectre de bruit thermique est suffisamment résolu : en effet, les paramètres

qui caractérisent le système sont déterminés à partir de l'ajustement du spectre par le modèle de l'oscillateur harmonique.

Nous avons réalisé un premier montage où le capteur de force est un pendule de torsion. Le pendule oscille sous l'effet de la force et on mesure l'angle du pendule par interférométrie. Dans la section suivante, nous décrirons le montage en détail. Nous expliquerons les raisons qui nous ont amenés à choisir ce montage bien particulier. Cependant, le pendule de torsion n'a pas permis une mesure de la force, comme nous l'avions escompté et nous en expliquerons les raisons.

3.3 Notre premier montage : le pendule de torsion

3.3.1 Description du montage

Le pendule de torsion a été notre première idée de montage dédié à la mesure de la force par interférométrie. Cet oscillateur, schématisé sur la figure 3.5 est composé d'une partie centrale en laiton en forme de Z d'épaisseur 1 mm. L'axe vertical du Z, de dimension $15 \times 1.5 \times 1$ mm est collé sur une tige en laiton, elle-même encastrée dans la cellule par ses extrémités, ce qui permet au pendule de pivoter autour de son axe central . La cellule, de forme rectangulaire et construite en dural anodisé, de dimension $60 \times 44 \times 20$ mm contient le liquide.

Nous avons voulu construire un montage où la zone de mesure est séparée spatialement de la zone d'action de la force. La force s'exerce sur un bras du pendule immergé dans le mélange binaire eau-$C_{12}E_5$ alors que les faisceaux qui permettent la mesure sont réfléchis sur un miroir immergé dans l'huile.

On peut donner une description plus précise du montage en distinguant 3 parties représentées sur la figure 3.5 :

- Sur l'extrémité du bras inférieur du Z (immergé dans le mélange binaire), est collée à la colle UV une bille en silice de rayon $R = 1$ mm. La force de Casimir que l'on veut mesurer s'applique entre cette bille et la surface de verre qui constitue les parois de la cellule.

- Au milieu de l'axe vertical du Z, on a collé un miroir de silice, de dimension $10 \times 2 \times 1$ mm recouvert d'une fine couche d'or. On détermine la déflexion du pendule en mesurant les interférences entre deux faisceaux séparés de 7 mm, tous deux réfléchis par le miroir. La rotation du pendule induit une différence de chemin optique entre les deux faisceaux. Les deux faisceaux ne traversent pas le mélange binaire. Ainsi, nous ne sommes pas gênés par la turbidité du mélange à l'approche du point critique.

- Sur l'extrémité du bras supérieur du pendule, est fixé un aimant cylindrique de rayon $R = 1$ mm. Un fil de cuivre qui traverse la cellule de haut en bas passe à proximité de l'aimant. Lorsqu'il est parcouru par un courant, ce fil crée une force magnétique qui agit sur l'aimant et fait tourner le pendule. Ce système permet, d'une part de calibrer le pendule en le faisant osciller à l'aide d'un champ magnétique, d'autre part d'amener la sphère au voisinage de la surface en verre lors de la mesure de force.

Les principaux avantages de ce montage sont, d'une part, la possibilité de s'ap-

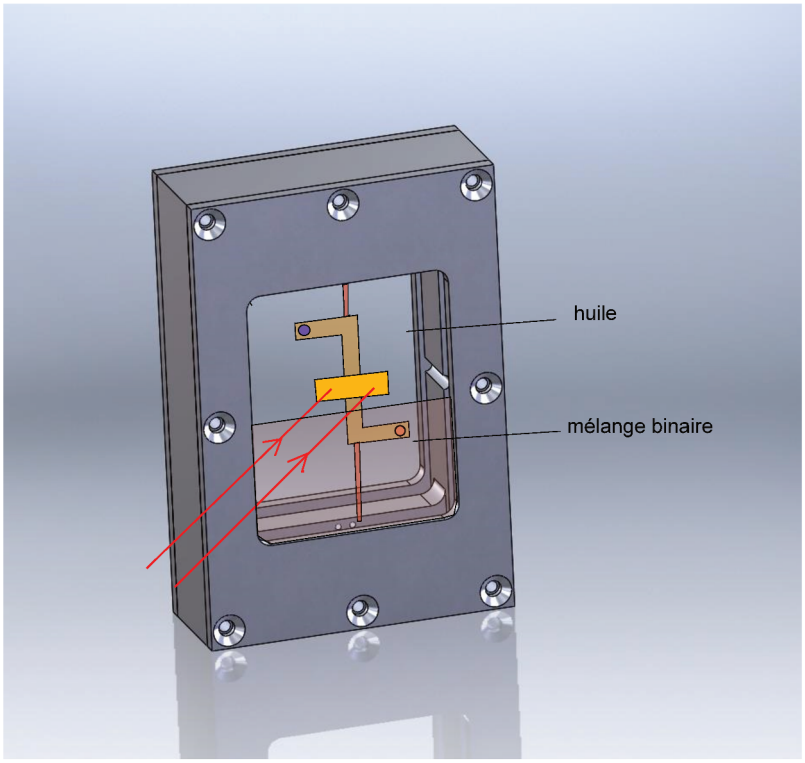


FIGURE 3.5 – Schéma du pendule de torsion.

procher au plus près de la température critique, puisque la zone de mesure n'est pas immergée dans le mélange binaire, d'autre part, l'utilisation d'une bille 1000 fois plus grosse que celle utilisée dans les mesures précédentes de Casimir critique [3]. Or, la force de Casimir est proportionnelle au rayon de la bille. Enfin, la raideur du système est très faible, ce qui rend le montage très sensible à la force de Casimir.

3.3.2 Mesures de spectres de bruit thermique du pendule de torsion

Nous avons commencé par mesurer des spectres du pendule lorsque celui-ci n'est soumis qu'au bruit thermique. Aucune force n'est appliquée sur le pendule, seules les collisions incessantes des particules du fluide environnant et les vibrations internes du pendule le font osciller. On représente un spectre de bruit thermique sur la figure 3.6.

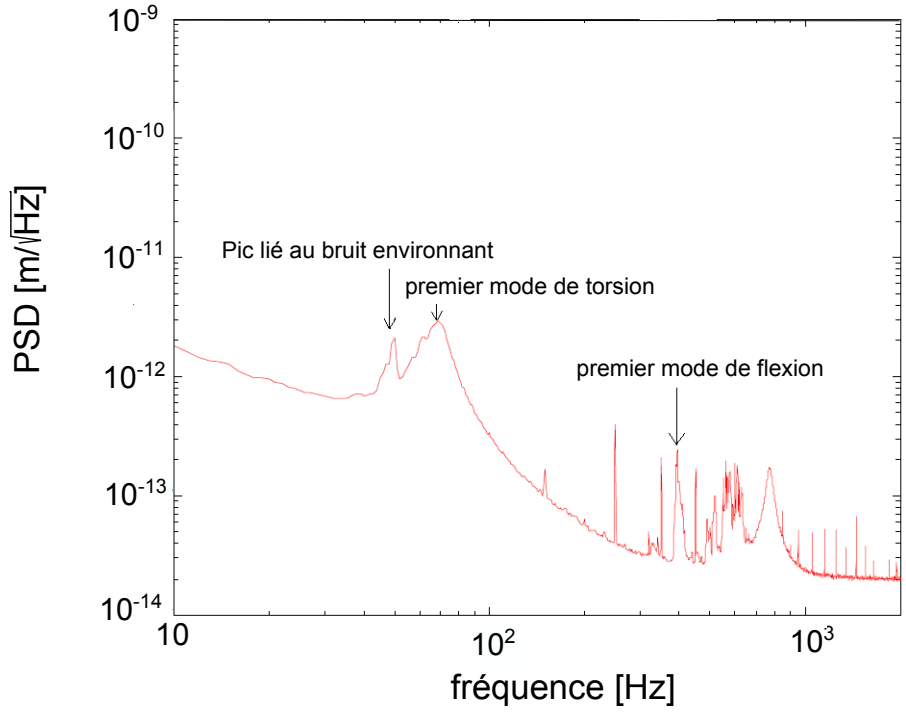


FIGURE 3.6 – **Spectre de bruit thermique du pendule de torsion.** La fréquence du premier mode (60 Hz) est trop proche de la fréquence des courants industriels (50 Hz) pour faire une mesure suffisamment précise de la déflexion angulaire du pendule, sous l'action de la force.

Le pendule peut osciller suivant plusieurs modes de résonance. Le mode de plus basse fréquence correspond à une rotation en bloc du pendule autour de son axe. Le problème principal avec ce montage est que la fréquence de ce mode est de l'ordre de 60 Hz, soit beaucoup trop proche de la fréquence de 50 Hz (fréquence des courants industriels) pour être exploitable. Le second problème est que ce montage étant particulièrement flexible, le levier peut osciller suivant une grande variété de modes (flexion, torsion..). En conséquence, le spectre contient un grand nombre de modes de fréquences rapprochées. Avec un tel système, la mesure de force serait compliquée car il faudrait distinguer dans les mouvements du pendule ce qui correspond à chaque mode. De plus, le fait que le support du miroir lui-même puisse aussi se déformer tend à gondoler la surface du miroir, ce qui perturbe les interférences car les faisceaux réfléchis ne se recouvrent pas parfaitement.

Le pendule de torsion, tel que nous l'avons construit, n'est pas adapté pour mesurer des forces faibles car le spectre n'est pas assez résolu pour permettre une calibration du système. Nous avons donc développé un second montage que nous présenterons dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Développement d'un montage pour la mesure indépendante de la force et de la distance

Suite aux tests préliminaires avec le pendule de torsion, nous avons opté pour un oscillateur dont la géométrie est beaucoup plus simple : un levier de microscope à force atomique (AFM).

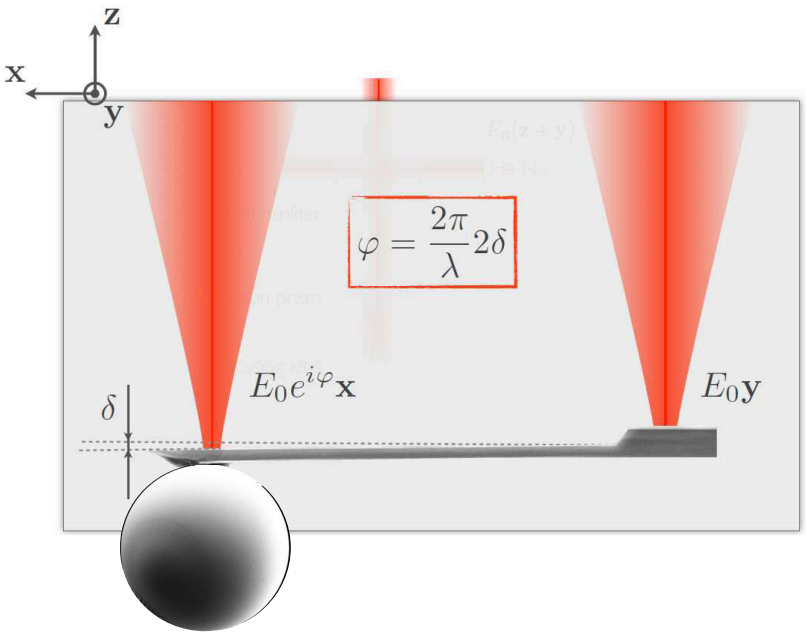


FIGURE 4.1 – Schéma du levier AFM avec une bille de rayon $R = 75\,\mu\text{m}$ collée à son extrémité.

Les leviers que nous utilisons sont des leviers All-in-One de chez NanoAndMore. Ils se présentent sous la forme d'une base rectangulaire de surface $1 \times 2\,\text{mm}^2$ et d'épaisseur $300\,\mu\text{m}$. Cette base, qu'on appelle "chip" présente à son extrémité un microlevier de longueur $500\,\mu\text{m}$, de largeur $30\,\mu\text{m}$ et d'épaisseur $2.7\,\mu\text{m}$. Le levier dépasse du dessous

du chip, alors que la surface supérieure du chip est fixée sur la fenêtre de la cellule. Nous avons collé une bille de rayon 75 µm sous l'extrémité du levier. Lorsqu'on approche une surface plane de la sphère, la force de Casimir induit une déflexion du levier. C'est cette déflexion que nous mesurerons grâce à la méthode décrite dans la section 3.1. Nous appelerons "échantillon" la surface plane qui fait face à la bille.

Dans ce second montage, la zone de mesure n'est pas séparée spatialement de la zone d'action de la force. Les faisceaux doivent parcourir une distance de 300 µm dans le mélange binaire avant d'être réfléchis par le levier. Tout d'abord, il convient de vérifier si le mélange est suffisamment peu turbide à l'approche du point critique pour permettre le passage des faisceaux. Nous avons mesuré la turbidité du mélange critique eau-$C_{12}E_5$ en fonction de la température dans une cellule d'épaisseur 300 µm. Jusqu'à 0.2 K du point critique, le mélange est suffisamment transparent pour permettre le passage des faisceaux. Or, à 0.2 K du point critique, avec une bille de 75 µm de rayon, la force atteint 60 pN à 70 nm du contact, ce qui est détectable avec l'interféromètre.

4.1 Organisation du montage

Le montage se décompose en 3 étages. Le premier étage est formé par la partie d'émission du faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm (représenté dans le rectangle rouge 1 sur la figure 4.2). L'élément biréfringent permettant de séparer le faisceau, la cellule contenant le levier AFM, ainsi que les éléments de positionnement de l'échantillon forment le second étage (rectangle 2 sur la figure 4.2). Les faisceaux sont réfléchis par le levier et renvoyés vers la tête de l'interféromètre qui constitue la troisième partie du montage (rectangle 3 sur la figure 4.2). Cette partie d'analyse est décrite dans la section 3.1. La partie du montage avec le laser de longueur d'onde $\lambda = 476$ nm sera décrite dans la section 4.16.

La partie d'émission et la tête d'analyse ont été développées par Ludovic Bellon et Justine Laurent avant mon arrivée au laboratoire. Avec l'aide d'Artyom Petrosyan, Ingénieur de Recherche au laboratoire, nous avons réalisé les réglages optiques de la partie d'émission et de la tête d'analyse et nous avons développé la seconde partie du montage.

4.1.1 La partie émission

On utilise un laser He-Ne (Melles Griot $05STP903$) de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm (puissance de sortie 3 mW). Un isolateur de Faraday (ConOptics $711/720s$), placé juste après la source laser, permet d'éviter toute réflexion parasite dans la cavité optique du laser. Le faisceau laser polarisé linéairement est injecté dans une fibre optique monomode (Thorlabs $P1630AFC2$) à maintien de polarisation. L'entrée de la fibre est biseautée afin d'éviter le retour inverse de la lumière. À la sortie de la fibre, une lentille convergente permet de collimater le faisceau (produisant un faisceau d'environ 2 mm de diamètre), et un prisme de Glan Taylor permet de polariser linéairement le faisceau suivant une direction choisie $\vec{y} + \vec{z}$. Les éléments de la partie émission sont représentés dans le rectangle 1 de la figure 4.2. En sortie, le champ électrique s'écrit donc

$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E_0}(\vec{y}+\vec{z})$. La puissance obtenue en sortie est de l'ordre de 0.9 mW. La perte vient principalement du passage dans la fibre mono-mode.

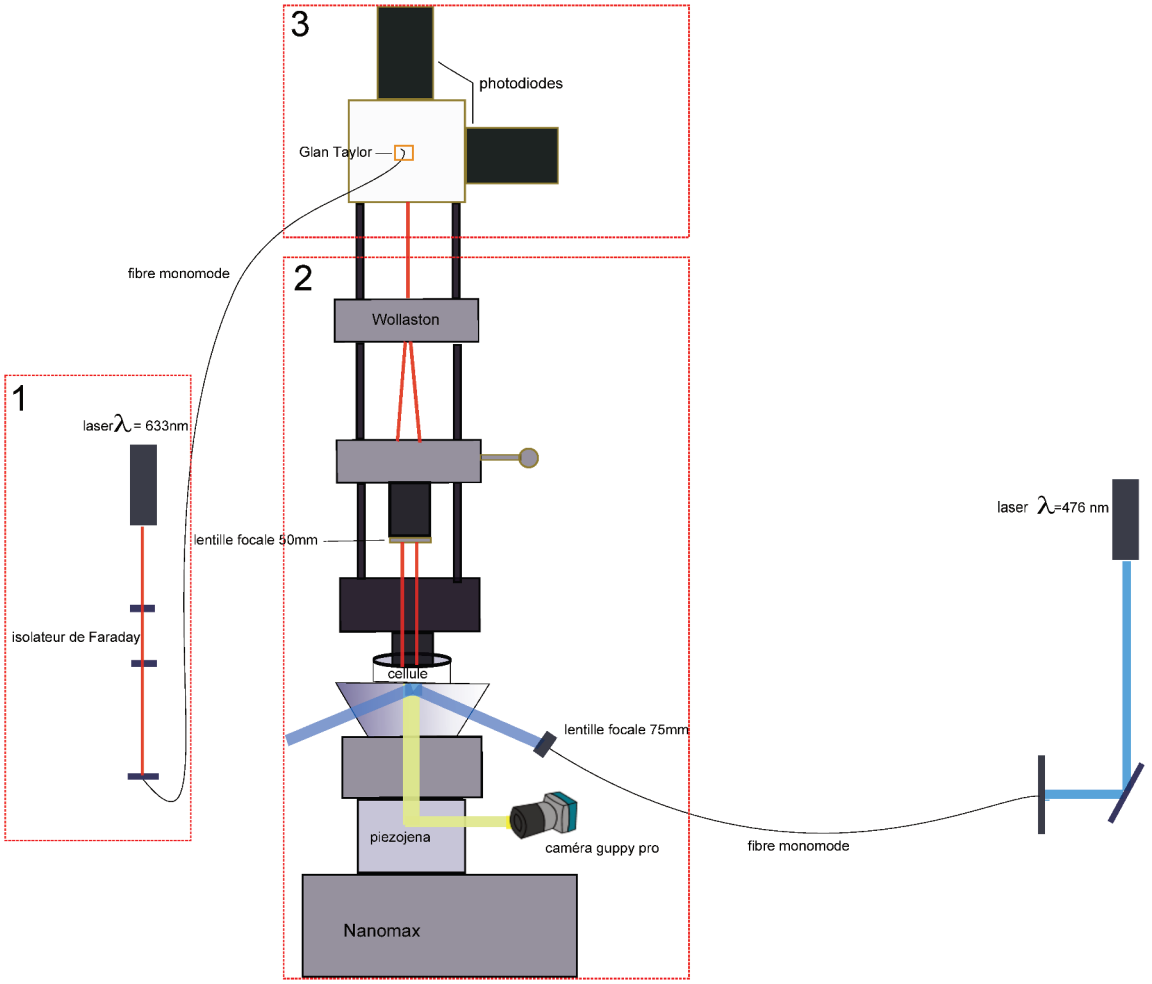


FIGURE 4.2 – **Schéma global du montage.** Les 3 rectangles rouges représentent les 3 étages du montage. Le rectangle 1 correspond à la partie d'émission du faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 632.8\,\text{nm}$. Le rectangle 2 comprend la partie séparation des faisceaux, ainsi que la cellule avec le microlevier AFM et les éléments de positionnement de l'échantillon. Le rectangle 3 est constitué de la partie détection, avec l'interféromètre à quadrature de phase. Nous expliquerons dans la section 4.16 le rôle du laser $\lambda = 473\,\text{nm}$ pour la mesure indépendante de la distance de séparation entre les deux surfaces.

4.1.2 Séparation du faisceau

Lame de calcite Nous avons mis au point deux techniques différentes pour séparer le faisceau en polarisation. Nous avons d'abord réalisé un montage avec une lame de calcite qui génère deux faisceaux parallèles et une lentille permettant de focaliser les faisceaux sur le levier. Lorsque l'axe optique de la calcite forme un angle de 45° avec la direction de polarisation du champ incident, le faisceau est divisé spatialement en deux faisceaux de polarisations orthogonales.

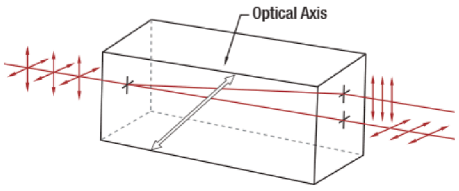


FIGURE 4.3 – Séparation des faisceaux avec la lame de calcite.

Cependant, avec ce montage, nous étions gênés par la courbure du levier. En effet, lorsqu'on colle une bille volumineuse de rayon $R = 75\,\mu m$ à l'extrémité du levier, celui-ci se courbe et les faisceaux réfléchis respectivement par la base et l'extrémité ne se superposent pas. Or, notre technique exige que les deux faisceaux réfléchis soient recombinés spatialement pour mesurer le déphasage optique φ. Une courbure de l'ordre de 2° (tolérance des leviers AFM utilisés) crée un écartement des faisceaux de 3.5 mm après le passage dans la lentille de focale 50 mm. Étant donné que le collage de la bille courbe le levier davantage, l'écartement entre les faisceaux ne nous permet pas de mesurer des interférences, lorsqu'on utilise la lame de calcite.

Prisme de Wollaston Nous avons finalement remplacé la calcite par un prisme de Wollaston de divergence 1°. Le Wollaston permet de séparer spatialement le faisceau en deux composantes de polarisations orthogonales, mais à la sortie du Wollaston (W), les faisceaux ont des directions divergentes et non plus parallèles. À la sortie du prisme W (cf figure 4.4), une lentille L_0 sert à focaliser les faisceaux sur le levier. Lorsque le point de séparation des deux faisceaux, à l'intérieur du prisme de Wollaston, est situé à la distance focale de la lentille L_0, on obtient à nouveau deux faisceaux parallèles distants de 800 nm. La translation du prisme de Wollaston le long de l'axe optique ne change pas les points de focalisation, mais l'angle d'incidence des rayons sur le levier. Ainsi, l'utilisation du Wollaston permet de corriger la courbure des leviers que l'on utilise. On peut aussi translater le Wollaston en X pour régler finement le Wollaston à la distance focale.

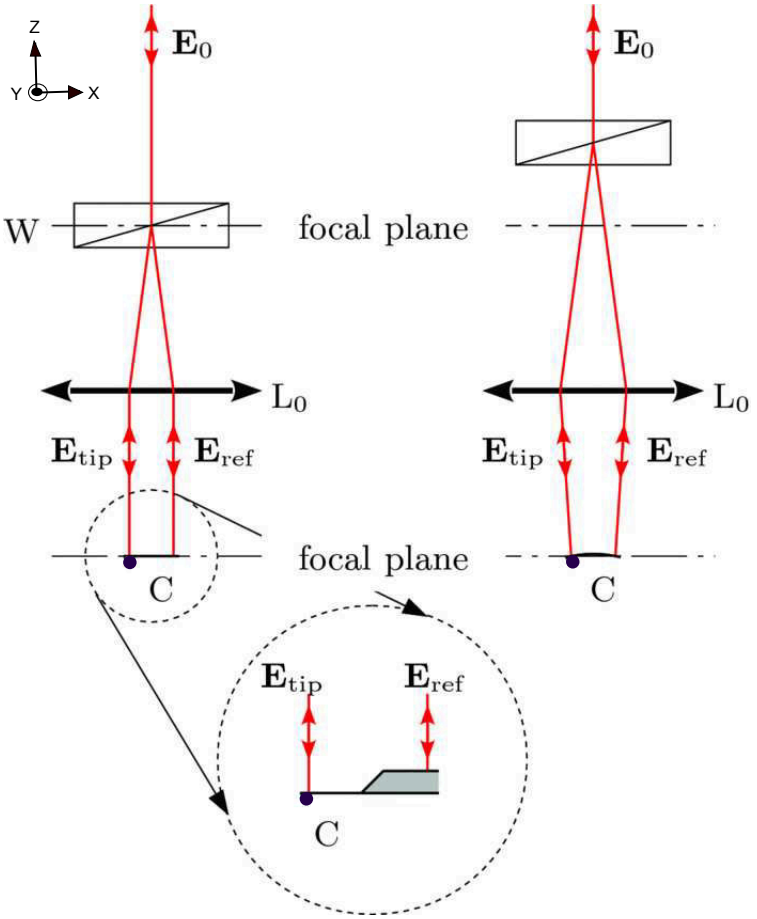


FIGURE 4.4 – Le faisceau incident E_0 est séparé en deux faisceaux de polarisations orthogonales E_{ref} et E_{tip} par le prisme de Wollaston. En changeant la position du prisme W le long de son axe optique, on peut compenser les courbures faibles du levier. Après réflexion, les rayons sont recombinés et peuvent être analysés : la différence de chemin optique est égale à deux fois la déflexion. La distance entre les deux faisceaux étant 800 µm, le faisceau de référence E_{ref} est situé sur le chip.

Par ailleurs, nous avons fait le choix d'une lentille de focale $f = 50\,\text{mm}$ de façon à avoir un faisceau de largeur $\omega_0 = f\lambda/(\pi\omega)$ suffisamment fine pour éviter la diffraction sur les bords du levier. Dans cette expresion, λ correspond à la longueur d'onde du laser et ω la largeur du faisceau avant son passage par la lentille L_0. Nous ne pouvons utiliser une lentille de focale plus courte du fait de la taille de la platine placée entre la lentille et la cellule.

Je décrirai la cellule dans la section suivante, mais tout d'abord, il convient d'expliquer où se situe la cellule par rapport à la lentille L_0. Comme représenté sur la figure 4.5, la cellule est solidaire d'une platine fixée sur une cage Thorlabs placée quelques centimètres sous la lentille L_0. Cette platine sert de support à la cellule. Elle comporte une ouverture circulaire qui permet le passage des faisceaux, ainsi que des vis pour régler l'orientation de la cellule. Des actuateurs piézoélectriques permettent de faire osciller chacune des vis pour exciter le levier lors de la calibration de l'interféromètre (cf 3.1).

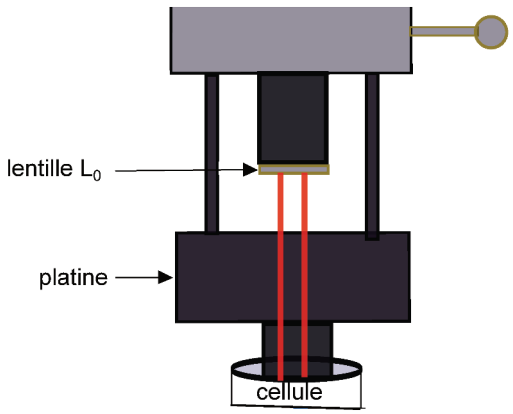


FIGURE 4.5 – Zoom sur la partie du montage comportant la cellule, la platine sur laquelle la cellule est fixée et la lentille L_0.

4.1.3 Réalisation de la cellule

Nous avons réalisé nous-mêmes notre cellule, afin d'intégrer au mieux toutes les contraintes liées à la spécificité de notre montage à la force que l'on veut mesurer. Tout d'abord, nous travaillons avec un levier beaucoup moins incliné que celui des AFM classiques. Notre levier fait un angle de 0.5° avec l'horizontale alors qu'il est de l'ordre de 7° dans les AFM commerciaux. Dans les AFM classiques, l'inclinaison du levier est nécessaire pour éviter le contact entre le système qui maintient le levier et la surface à imager. Dans notre cas, une bille de 150 µm est collée à l'extrémité du levier donc il n'est pas nécessaire d'incliner davantage le levier.

Ensuite, la cellule doit être parfaitement étanche et peu épaisse pour deux raisons. D'abord, il faut réduire les gradients de température dans la cellule, ensuite, pour éviter d'être gêné par la turbidité à l'approche de la transition critique, il faut minimiser la distance entre le haut de la cellule et le levier. Enfin, des charges électriques peuvent s'accumuler sur les surfaces, ce qui crée des forces électrostatiques bien supérieures à l'effet que l'on veut mesurer. Nous travaillons donc avec un système métallique pour maintenir le levier. Celui-ci est ainsi connecté à la masse. D'autre part, comme on peut le voir sur la photo 4.6, les parois de la cellule sont en inox pour ne pas contaminer la cellule. Elles sont aussi connectées à la masse.

FIGURE 4.6 – Photo de la cellule.

La cellule se compose de 3 pièces démontables, représentées sur la figure 4.7 :

- La partie supérieure sur laquelle est fixé le levier : elle se compose d'une pièce en inox (1) (les numérotations sont celles utilisées sur la figure 4.7), d'une fenêtre circulaire (2) en verre ($\varnothing 12\,\mathrm{nm}$), et d'un système de clips (3) en inox qui permet de fixer le levier (cf figure 4.7). Initialement, la pièce avait été construite de façon à ce que le levier soit horizontal, mais une partie du faisceau passe à travers le levier. Cette lumière était réfléchie par le bas de la cellule et nous observions des interférences entre ce rayon et le rayon réfléchi par la base du levier. Lors du déplacement de la surface inférieure, nous mesurions un contraste qui présentait une modulation périodique, de période $\lambda/2$ avec $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$, la longueur d'onde du laser. Nous avons finalement fixé le levier sur une fenêtre inclinée de 0.5°. Le passage des faisceaux lumineux à travers la fenêtre inclinée sont représentés sur la figure 4.7b.

Afin d'évacuer les charges piégées sur le levier et sur la surface de la sphère, il faut fixer le levier avec un système métallique connecté à la masse. Artyom Petrosyan a construit un système de clips constitué d'une tige filetée de diamètre $\varnothing 1.2\,\mathrm{mm}$ avec à son extrémité, deux lamelles en inox soudées l'une sur l'autre au laser. Ce système de clips est représenté sur la figure 4.8. Le haut de la cellule est percé pour introduire la tige. Le levier s'encastre entre les lamelles (3) et le haut de la cellule (cf schéma 4.7). Un fil connecté à la masse est soudé à l'extrémité de la tige (4).

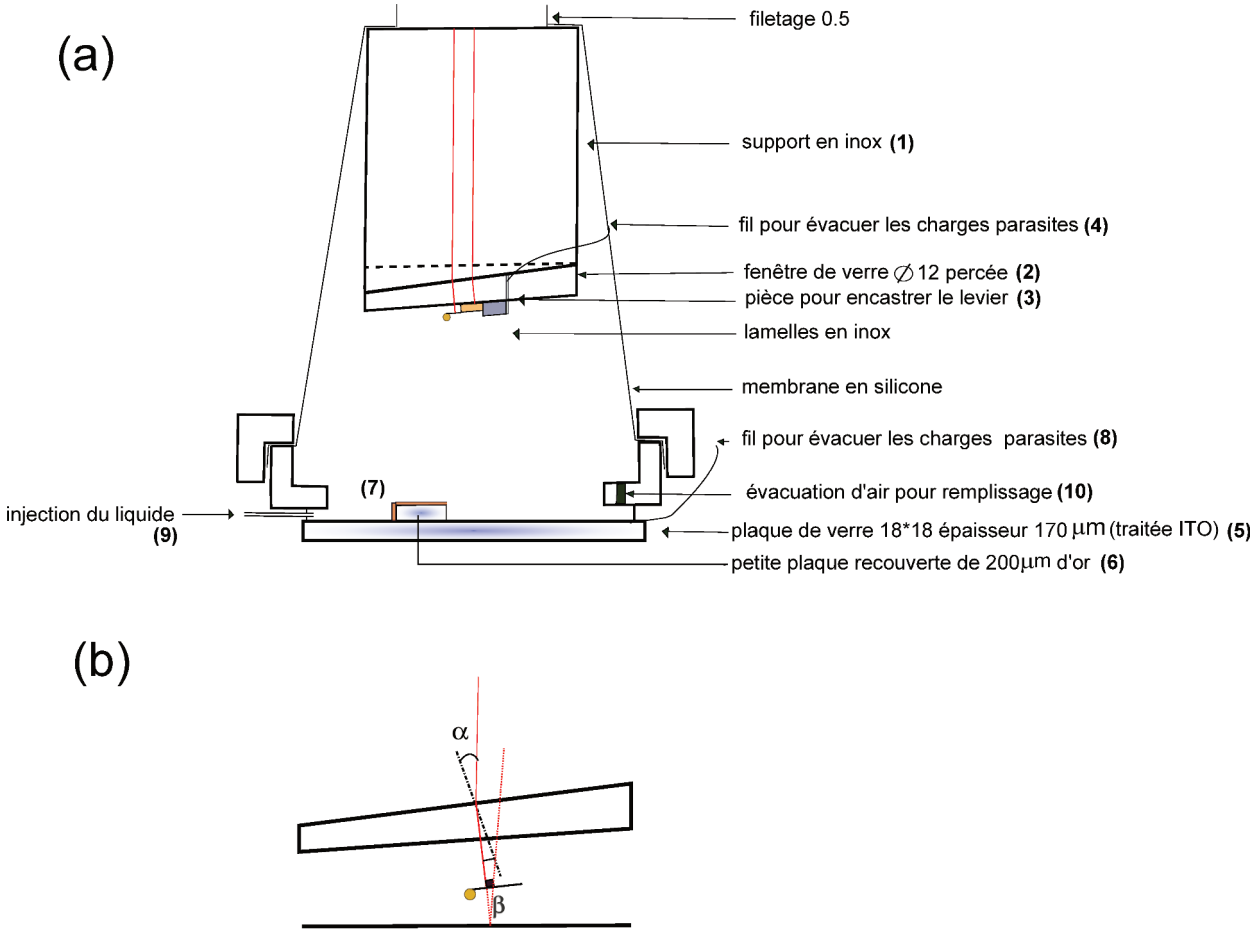


FIGURE 4.7 – (a)-Schéma complet de la cellule. (b)-Schéma de la fenêtre supérieure que nous avons inclinée de 0.5° pour éviter les interférences avec les faisceaux réfléchis par la plaque du-dessous. Sur ce schéma, sont représentés les trajets des faisceaux lumineux.

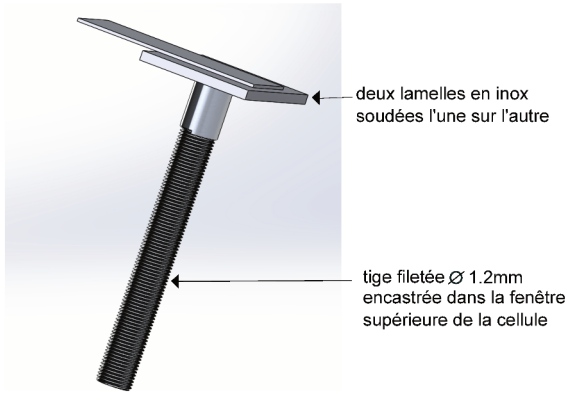


FIGURE 4.8 – Schéma du système de clips pour fixer le levier.

- Le fond de la cellule est constitué d'un cylindre en inox collé à une fenêtre de verre $18 \times 18 \times 0.17\,\mathrm{mm}^3$, elle-même recouverte d'une couche conductrice d'oxyde d'indium-étain (ITO)(5). Sur cette plaque, est collé un rectangle en verre (6) recouvert de 100 nm d'or, de dimension $5 \times 7 \times 0.17\,\mathrm{mm}^3$ qui fait face à la sphère. Ce système de marche permet d'éviter les contacts entre la plaque d'ITO et le clip en inox, lorsqu'on approche la plaque de la bille en or. Pour assurer une continuité électrique entre la marche

recouverte d'ITO et la plaque sur laquelle elle est collée, une fine bande d'or d'épaisseur 100 nm est évaporée en travers de la cellule à l'extrémité de la marche et de la plaque (7). Nous ajoutons une goutte de colle conductrice en chaque coin de la marche. Un fil est soudé dans le coin de la fenêtre. Ce fil permet d'appliquer une différence de potentiel entre la sphère et la plaque inférieure pour compenser le potentiel de contact (8). L'injection du liquide (ou du gaz lorsqu'on travaille avec de l'azote) se fait par un petit tuyau collé sur le côté de la cellule (9). Une ouverture permet l'évacuation de l'air lors du remplissage (10).

- La partie supérieure de la cellule sur laquelle est fixée le levier, et le fond de la cellule sont reliés par une membrane en silicone (11) qui permet d'assurer l'étanchéité. L'utilisation d'une surface souple permet de déplacer librement le bas de la cellule. Le haut de la membrane est serré entre l'anneau en inox (1) et un anneau externe, lequel est encastré dans un support KC1 "Kinematic Mount" de chez Thorlabs, afin de régler l'orientation de la cellule.

Choix de la bille

Pour mesurer la force de Casimir, il faut utiliser les surfaces les plus lisses possibles. Lorsque les surfaces sont rugueuses, la dépendance de l'interaction avec la distance se complique car la distance de séparation n'est pas la même en tout point de l'espace. En effet, la force de Casimir varie fortement avec la distance, donc si les surfaces sont rugueuses, on devra prendre en compte les interactions entre chaque rugosité.

La rugosité des premières sphères utilisées était de l'ordre de la centaine de nanomètres. Nous avons donc testé d'autres types de sphères pour sélectionner les moins rugueuses possibles (mesure au microscope à balayage électronique MEB). Nous les avons métallisées afin d'évacuer les charges piégées en surface. Nous avons essayé différentes techniques de dépôt d'or afin d'obtenir la couche la plus lisse possible. Nous avons également pris d'importantes précautions lors du collage des sphères. Les sphères finalement utilisées ont une rugosité quadratique moyenne $w_{sp} = 11$ nm (mesure réalisée avec un AFM commercial Bruker).

Nous utilisions au début des billes super paramagnétiques PLA-M green F de chez Micromod recouvertes d'une couche de polymères (polyacide lactique) et sur lesquelles sont greffées des colorants fluorescents. Ces billes devaient nous permettre de faire des mesures dynamiques de la force, grâce à une excitation magnétique, et une mesure indépendante de la distance, à partir du signal de fluorescence. Cependant, d'après les images MEB, ces billes présentent un très mauvais état de surface (cf figure 4.9). De plus, la fluorescence des billes était trop faible pour être détectée. Enfin, nous étions gênés par les charges électrostatiques présentes à la surface des sphères. Nous avons donc travaillé avec des billes en silice de chez Sigma-Aldrich, mais, comme avec les billes précédentes, nous avons constaté la présence de charges importantes. Nous avons donc choisi de travailler avec des surfaces métalliques afin de réduire les effets de charges piégées en surface, et de façon à appliquer une tension entre les deux surfaces pour faire des mesures dynamiques.

La métallisation consiste à évaporer une couche d'or de 200 nm de chaque côté du levier et sur la bille. Le dépôt doit recouvrir toute la surface de la sphère et du levier

sans discontinuité électrique. On assure le contact électrique entre la sphère en or et le levier en attachant la bille avec une colle conductrice (colle POLYTEC). L'ensemble est rigidement attaché au montage avec un système de clips en inox, décrit dans la section 4.1.3. Le montage est lui-même connecté à la masse. Pour éviter les boucles de masse, tous les fils sont connectés à une masse commune.

À ce stade, nous avons décidé de faire une mesure préliminaire à la mesure de Casimir critique : mesurer la force de Casimir électrodynamique. Comme le mode d'action de la force de Casimir électromagnétique est identique à la force critique, cette première mesure nous permettra de tester notre système. La force de Casimir électromagnétique dépendant du coefficient de réflectivité des matériaux, nous avons choisi de recouvrir les surfaces d'or. Cette mesure préalable nous permet donc de nous affranchir des effets électrostatiques compliqués entre des surfaces diélectriques. De plus, nous n'avons pas besoin de travailler dans les liquides dans un premier temps, ce qui nous permet de traiter un par un les effets physiques.

Métallisation des surfaces

La métallisation des surfaces demande beaucoup de précautions quant au choix de la technique de dépôt et au choix de la bille utilisée. Le dépôt doit être le moins rugueux possible. La première technique que nous avons utilisée est le dépôt par évaporation thermique sur les billes en silice de chez Sigma-Aldrich. Elle consiste à évaporer sous vide une couche d'accroche en chrome de 10 nm et une couche d'or de 200 nm, en chauffant le chrome et l'or à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. La condensation des molécules de vapeur conduit ensuite à la formation d'une couche sur le substrat. Cependant, nous avons remarqué la présence de poussières et d'aspérités recouvertes d'or lorsque nous avons observé nos dépôts au MEB. Nous avons donc remplacé les billes en silice par des billes en polystyrène (Sigma Aldrich), qui ont une surface beaucoup plus lisse, et nous avons pris soin de coller les billes sous flux d'azote.

Les couches d'or obtenues par évaporation thermique sur les billes en polystyrène sont très poreuses et présentent de gros grains. Nous avons joué sur la vitesse de dépôt pour améliorer l'état de surface. Il faut trouver un compromis entre une vitesse trop faible qui provoque l'inclusion d'impuretés dans la couche d'or et une vitesse trop élevée qui induit des défauts structuraux. La vitesse nous permettant d'obtenir les meilleurs dépôts est $0.35\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. Cependant, la rugosité des surfaces obtenues est encore trop grande pour espérer mesurer la force de Casimir. Dans le cas d'une évaporation thermique, les atomes atteignent la surface avec une faible énergie cinétique (0.1 eV), ce qui ne leur permet pas de se réarranger une fois qu'ils se sont déposés.

Nous avons finalement réalisé les revêtements par pulvérisation cathodique magnétron. Ces dépôts ont été réalisés par Richard Perdurand au LMA. Ce procédé nous permet d'obtenir des surfaces beaucoup plus lisses. Le plasma est créé sous argon à la pression $1 - 10$ mbar, en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes en cuivre. Un feuillet d'or est attaché sur la cathode, tandis que les leviers sont disposés sur un support posé sur l'anode. L'application d'une différence de potentiel ($V \approx 100 - 1000\,\mathrm{V}$) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons et d'ions. Les espèces chargées sont accélérées sous l'effet du champ électrique et entrent en col-

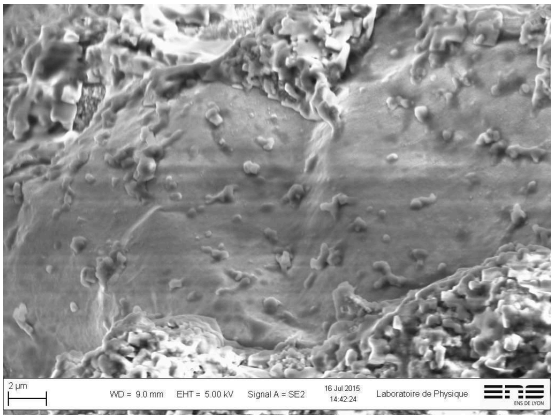


Image MEB de la surface d'une sphère PLM-A green F

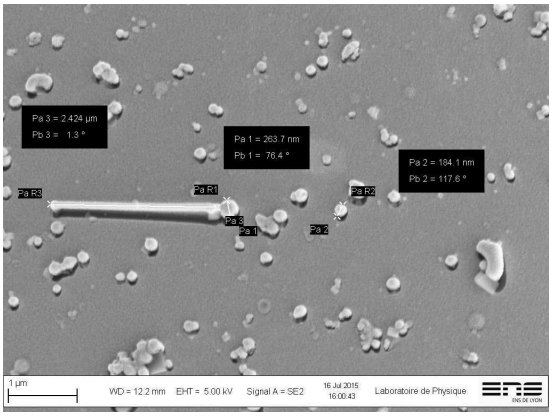


Image MEB de la surface d'une bille en silice (Sigma-Aldrich) recouverte d'une couche d'or

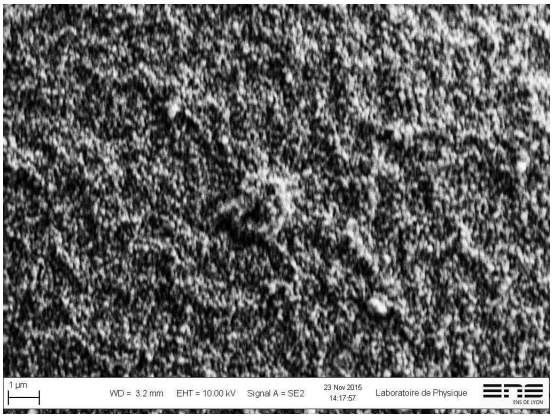


Image MEB de la surface d'une sphère en polystyrène (Sigma Aldrich) recouverte d'une couche d'or déposée par évaporation thermique

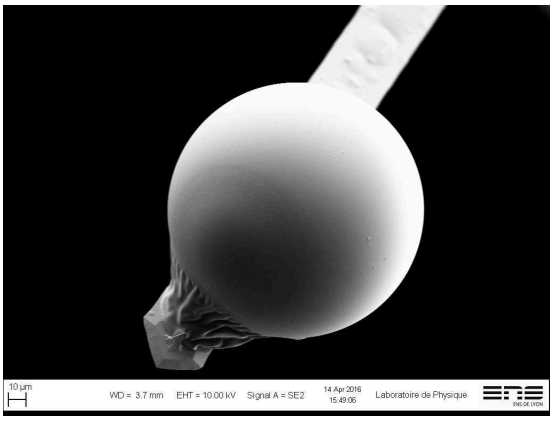


Image MEB de la surface d'une sphère en polystyrène (Sigma Aldrich) recouverte d'une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique

FIGURE 4.9 – Images MEB des différentes sphères que nous avons testées (sphère fluorescente magnétique, sphère en silice de chez Sigma-Aldrich, sphère en polystyrène de chez Sigma-Aldrich), et des différents états de surface suivant la technique de dépôt utilisée (dépôt par évaporation thermique, dépôt par pulvérisation cathodique).

lision avec la cible d'or. Le bombardement ionique ainsi créé conduit à l'éjection des atomes de la surface de la cible, qui migrent vers le substrat (les leviers sur lesquels sont attachées les billes) pour aboutir à la formation d'un film d'or.

Par rapport à l'évaporation thermique, l'énergie des atomes déposés par pulvérisation cathodique est de l'ordre de quelques eV, c'est-à-dire 10 fois plus grande, ce qui permet d'obtenir des couches métalliques plus lisses, car les atomes ont suffisamment d'énergie pour migrer lorsqu'ils atteignent le substrat. De plus, la température dans la cuve magnétron étant plus faible, les atomes ne forment pas de gouttes, comme c'est le cas proche d'une source thermique, et ils s'étalent plus facilement sur le substrat.

Collage des billes

Nous avons collé les sphères manuellement à l'extrémité du levier à l'aide d'une lunette binoculaire et de deux bras micro-manipulateurs. Nous avons suivi la méthode qu'utilisait Justine Laurent au cours de sa thèse [28]. Sur l'un des bras micro-

manipulateur, est fixée une pince auto-serrante permettant de maintenir le micro-levier et sur le deuxième bras, on dispose une goutte de colle UV conductrice. On utilise des micro-leviers avec une pointe à l'extrémité car, lorsqu'on approche le levier de la colle, une goutte remonte sur la pointe par effet capillaire. Ceci permet de placer la sphère au niveau de la pointe, à l'extrémité du micro-levier.

On place ensuite le levier au-dessus d'une lame de verre sur laquelle on a disposé les sphères que l'on veut coller. On descend doucement le levier jusqu'à attraper une bille. On retourne ensuite le levier, et on vérifie à la lunette binoculaire que la sphère est bien centrée.

Pour éviter l'accumulation de poussières, les sphères sont collées sur les leviers sous une hotte à flux laminaire et sous un flux continu d'azote. Une fois l'or déposé, les échantillons sont conservés dans une atmosphère propre et sont séchés à l'azote.

4.1.4 Contrôle du positionnement

On fait varier la distance entre la sphère collée à l'extrémité du levier et l'échantillon à l'aide de deux dispositifs. Le premier dispositif est une platine Nanomax MAX 313D de chez Thorlabs qui permet de réaliser l'approche grossière des deux surfaces sur plusieurs millimètres. La platine permet à la fois de déplacer verticalement le bas de la cellule mais aussi d'ajuster en XY la position de l'échantillon avec une résolution de 1 µm. On peut, de cette façon, mesurer la force en différentes positions de la surface si celle-ci présente une rugosité ou une poussière.

Le deuxième dispositif, vissé sur la platine Nanomax, est un scanner piézoélectrique Piezojena $PZ38$ qui permet une translation fine de l'échantillon en direction de la sphère avec une résolution de 0.2 nm. Le scanner est un élément rectangulaire en céramique qui se déforme lorsqu'on applique un champ électrique. La déformation du matériau piézoélectrique est parallèle au champ $\vec{E}$. La loi qui relie le déplacement et la tension appliquée est non linéaire et présente une hystérésis entre l'approche et le retrait. Cependant, lorsque le scanner est utilisé avec un asservissement en boucle fermée, la céramique piézoélectrique se déforme proportionnellement au champ appliqué. Nous avons vérifié la linéarité du déplacement en fixant un miroir sur le scanner piézoélectrique et en mesurant, à l'aide de l'interféromètre, le déplacement du miroir en fonction de la tension U appliquée. Nous avons également vérifié que le fonctionnement du scanner n'induit pas un bruit supplémentaire trop important en comparant les spectres de bruit thermique du levier lorsque le scanner est éteint ou allumé (cf figure4.10). Le scanner induit un bruit supplémentaire à basse fréquence mais celui-ci ne devrait pas être très gênant pour la mesure : la ligne de base du spectre bleu (mesuré lorsque le scanner est allumé) n'est située que légèrement au-dessus de la ligne de base du spectre rouge (mesuré lorsque le scanner est éteint).

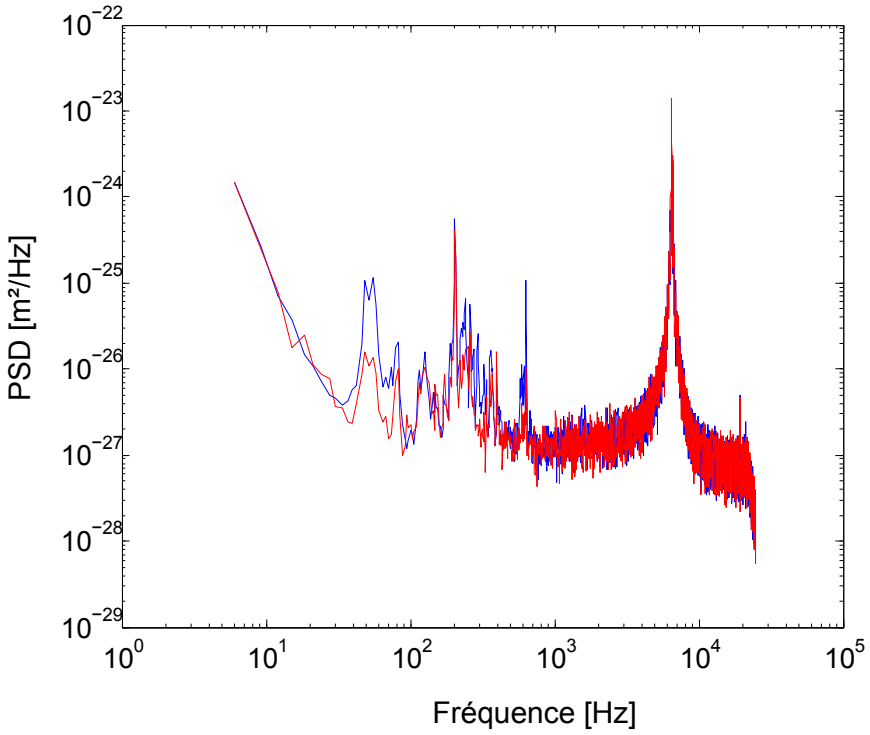


FIGURE 4.10 – Spectres de bruit thermique du levier lorsque le scanner piézoélectrique est allumé (en bleu) et lorsqu'il est éteint (en rouge).

4.2 Une mesure indépendante de la distance avec une onde évanescente

Pour mesurer indépendamment la distance entre la sphère et l'échantillon, on utilise la diffusion d'une onde évanescente par la sphère. Lorsqu'une onde lumineuse de longueur d'onde λ est totalement réfléchie à l'interface entre deux milieux, une partie de l'onde pénètre derrière l'interface : c'est l'onde évanescente. La réflexion totale n'est possible que si l'indice n_1 du milieu incident est supérieur à l'indice n_2 du milieu derrière l'interface, et pour un certain angle $\theta > \theta_C = \arcsin(\frac{n_1}{n_2})$. L'amplitude de l'onde décroît de façon exponentielle avec la distance à l'interface avec une longueur caractéristique de l'ordre de λ : c'est pourquoi cette onde est dite "évanescente".

Pour réaliser ces conditions expérimentalement, on utilise un prisme "à réflexion totale" en verre d'indice $n_1 = 1.52$ et un laser Cobolt qui émet à une longueur d'onde $\lambda = 473\,\text{nm}$. Le faisceau se propage dans le prisme avec un angle supérieur à l'angle θ_C et se réfléchit sur la surface supérieure du prisme en contact avec le fond de la cellule. Dès que la distance qui sépare le fond de la cellule et la sphère est inférieure à la demi-longueur d'onde, la sphère rediffuse l'onde évanescente. La dépendance avec la distance, de l'intensité de l'onde diffusée par la bille s'écrit :

$$I_E = I_0 \exp(-z/\delta) \tag{4.1}$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_2 \sqrt{(\frac{n_1}{n_2}\sin\theta)^2 - 1}} \tag{4.2}$$

où z est la distance à l'interface, I_0 est l'intensité au niveau de l'interface, δ est la longueur caractéristique sur laquelle l'onde se propage et λ est la longueur d'onde du laser. Dans notre cas, où les milieux d'indice n_1 et n_2 sont le verre d'indice 1.52 et le mélange eau-micelles d'indice 1.34, l'angle critique est $\theta_C = 61°$.

Pour développer cette expérience, nous nous sommes inspirés des travaux de Dennis C.Prieve qui a mesuré la distance entre un plan transparent et des billes colloïdales dont la taille varie entre 3 et 30 µm [62], piégées par un laser. Les travaux de W.A.Ducker *et al* ont montré que cette technique de mesure peut aussi être utilisée avec un AFM [63].

Cependant, pour utiliser cette technique de mesure, il faut créer une onde évanescente dans le mélange binaire. Nous avons commencé par tester l'influence de l'onde sur le mélange binaire. Ces tests sont présentés dans la partie suivante.

4.2.1 Test préliminaire de l'influence du laser sur le mélange binaire

Avant de développer le montage, il convient de vérifier comment le mélange binaire eau-$C_{12}E_5$ se comporte en présence du laser. En effet, Clémence Devailly a montré, au cours de sa thèse [16], que le laser peut induire une transition de phase dans certains mélanges binaires du fait du chauffage par le laser. Il n'est pas exclu qu'un phénomène analogue altère les propriétés du mélange critique eau-$C_{12}E_5$. Dans le cas de l'expérience avec les pinces optiques [16], l'intensité du laser est fortement focalisée par un objectif à grande ouverture numérique (grossissement $\times 63$ tandis que dans notre cas, la densité lumineuse est 25 fois plus faible), mais par mesure de précaution, nous avons fait le test avec notre laser $\lambda = 473$ nm.

Pour cela, nous avons utilisé deux cellules Helma de 2 mL remplies du mélange critique eau-$C_{12}E_5$. L'une des cellules est traversée par le faisceau laser bleu. Nous avons imposé la même rampe de température aux deux cellules. On constate que les deux solutions transitent à la même température, et de façon homogène dans toute la cellule.

Nous avons fait un second test qui consiste à mesurer le spectre d'absorption du mélange critique à température ambiante. Ce spectre est présenté sur la figure 4.11.

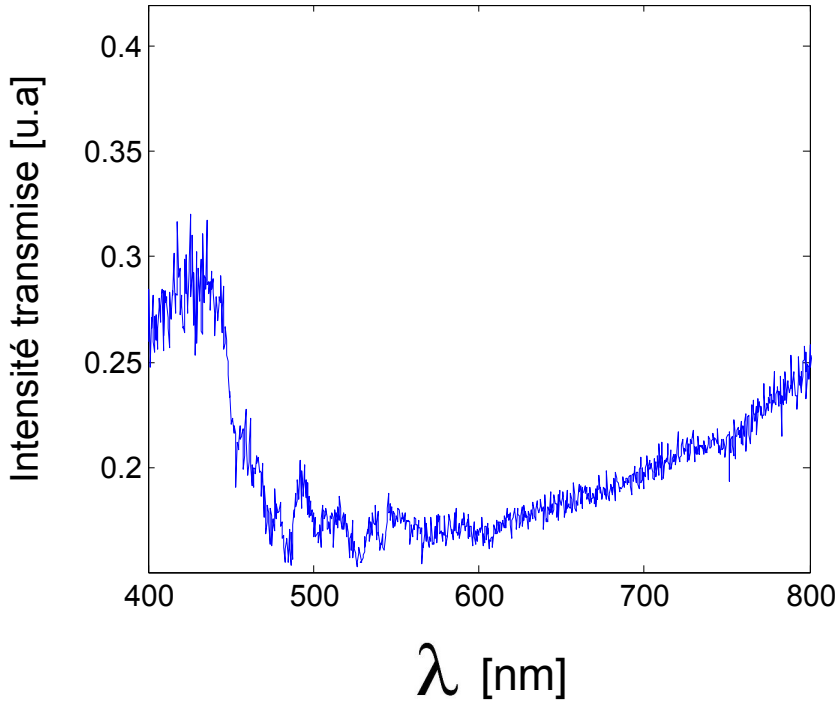


FIGURE 4.11 – Spectre d'absorption du mélange eau-$C_{12}E_5$à la composition critique et à température ambiante. Le spectre d'absorption correspond au rapport du spectre mesuré avec la cellule contenant le mélange eau-$C_{12}E_5$ sur le spectre mesuré avec la cellule vide. Le spectre est mesuré avec une lampe halogène permettant une mesure sur toute la gamme des longueur d'onde visibles.

Afin de différencier l'absorption du mélange eau-$C_{12}E_5$ et l'absorption de la cellule, nous avons mesuré un premier spectre avec une cellule vide, et un second spectre avec la même cellule contenant le mélange. Le spectre d'absorption du mélange eau-$C_{12}E_5$ correspond au rapport des deux spectres. Les spectres sont mesurés avec une lampe halogène, qui émet un rayonnement continu à toutes les longueurs d'onde visibles. D'après la mesure, le mélange critique eau-$C_{12}E_5$ absorbe faiblement dans le visible, à des longueurs d'onde inférieures à 450 nm. La présence du laser de longueur d'onde $\lambda = 473$ nm ne devrait pas perturber la transition de phase.

4.2.2 Description du montage

Nous avons choisi un laser de longueur d'onde très différente de celle du laser utilisé dans l'AFM interférométrique ($\lambda = 632.8$ nm) de façon à différencier la lumière du laser de l'interféromètre de la lumière diffusée du fait de l'interaction avec le champ évanescent. Pour filtrer spatialement le faisceau bleu et pour l'acheminer vers le prisme, on utilise une fibre mono mode avec collimateur, comme représenté sur la figure 4.13 (cf figure 4.13 numéro (8)).

Pour réaliser les conditions de réflexion totale, on utilise un prisme tronqué en verre BK7 (numéro (1) sur la figure 4.13). La face la plus longue du prisme, qui est en contact

avec le fond de la cellule, fait un angle de 45° avec les surfaces adjacentes. Pour adapter l'indice optique du prisme et du fond de la cellule faite aussi en BK7, on utilise l'huile d'immersion d'indice 1.52.

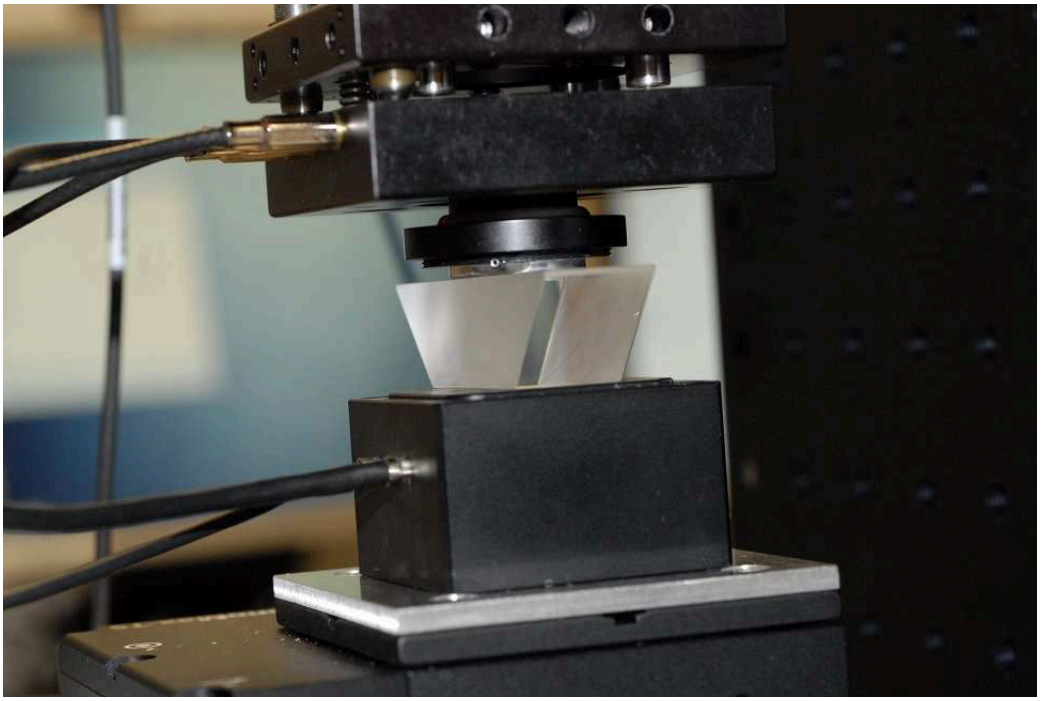


FIGURE 4.12 – Photo du montage avec le prisme.

Pour diminuer la taille transversale du faisceau et augmenter la densité de puissance de l'onde évanescente, on utilise une lentille $f = 75\,\text{mm}$ (2) pour focaliser le laser au niveau de l'interface prisme-mélange. Un prisme miroir (3) est utilisé pour envoyer le signal diffusé vers le système de détection. Il est placé sous le prisme "à réflexion totale" dans une boîte en dural anodisée noire avec une ouverture circulaire pour permettre le passage de la lumière diffusée. Un diaphragme (4) permet de moduler la taille de l'ouverture pour ne pas saturer le système de détection.

Le problème principal auquel nous devons faire face est la diffusion de l'onde évanescente par des défauts autres que la bille. Ces défauts peuvent être des rugosités sur le fond de la cellule, des bulles dans l'huile d'immersion ou des inhomogénéités dans le mélange binaire. Nous avons pris plusieurs précautions pour pallier ce problème. L'huile d'immersion est d'abord filtrée pour éliminer toute particule résiduelle. Ensuite, nous avons calculé l'angle que doit faire le faisceau bleu avec le prisme pour que le faisceau atteigne l'interface verre-mélange critique avec un angle qui soit légèrement supérieur à l'angle critique $\theta = \theta_C + 2° = 63°$. En effet, pour un angle supérieur à θ_C, on est toujours dans les conditions de réflexion totale mais le faisceau est plus rasant et la zone éclairée du prisme est plus étendue. Or, on veut une tache lumineuse qui soit la plus petite possible pour qu'elle contienne le moins de défauts possible. Cependant, l'indice optique du mélange eau-micelle variant avec la température, on choisit un angle $\theta > \theta_C$ pour s'assurer d'être dans les conditions de réflexion totale tout au long de l'expérience, même lorsqu'on augmentera le température.

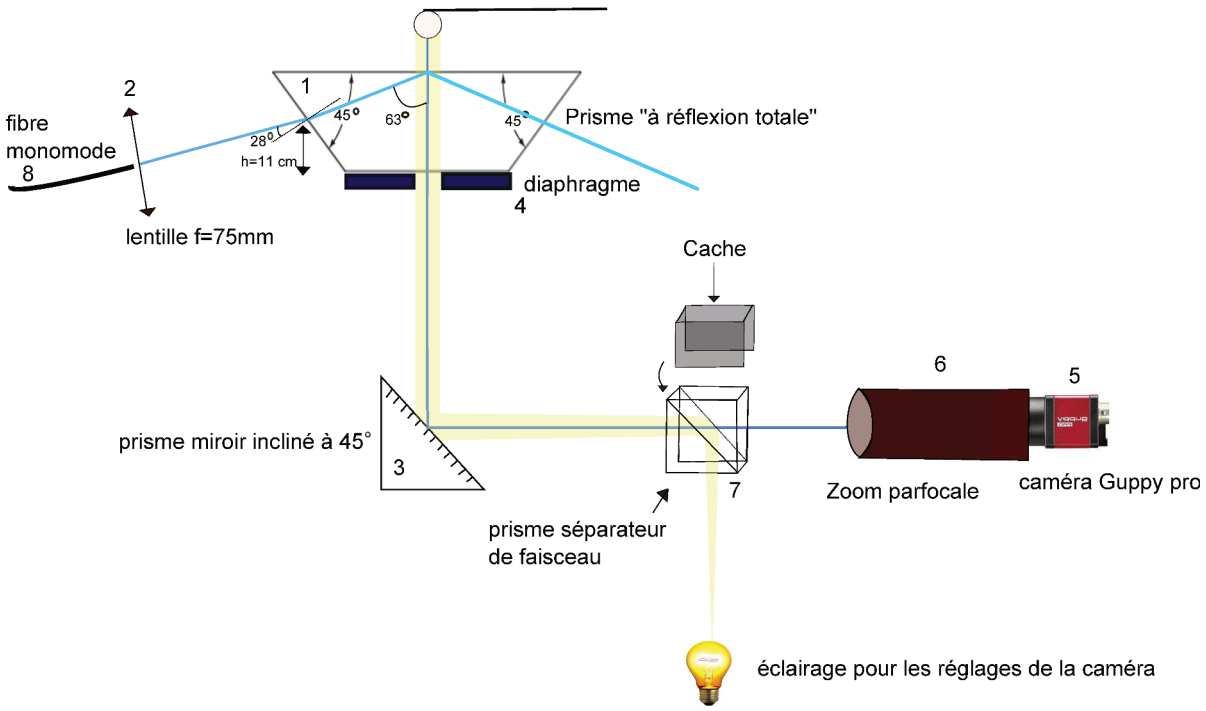


FIGURE 4.13 – **Schéma du montage utilisant la diffusion d'une onde évanescente pour mesurer la distance entre la sphère et l'échantillon.** Le laser bleu est réfléchi totalement à la base du prisme (1) et une onde évanescente est créée au dessus du prisme. La sphère attachée au levier AFM diffuse cette onde. L'intensité diffusée est mesurée à l'aide d'une caméra CCD Guppy Pro (5).

Pour ne pas être gênés par les diffusions parasites, nous avons, dans un premier temps, travaillé avec des billes fluorescentes paramagnétiques (cf section 4.1.3), ainsi l'intensité fluorescée par la bille n'a pas la même longueur d'onde que l'intensité diffusée par les défauts. Comme expliqué dans la section 4.1.3, nous n'avons finalement pas choisi ces billes pour les mesures de force, d'une part, du fait de leur rugosité trop grande, et pour une seconde raison que nous allons expliquer. Avant d'analyser la topographie des billes, nous avons cherché à détecter leur signal de fluorescence. Pour cela, une fibre optique est attachée à l'entrée de la boîte pour transmettre le signal à un photo multiplicateur (Hamamatsu). À l'entrée de la fibre, une lentille permet de collecter la lumière et un filtre interférentiel permet d'isoler le signal de fluorescence par rapport aux diffusions parasites. Les billes que nous utilisons sont des billes PLM-A

green F (Micromod). Ce sont des billes superparamagnétiques recouvertes d'une couche de polystyrène sur laquelle sont greffés des colorants. Sur la figure 4.14, on montre les spectres d'excitation et d'émission de ces billes. Ces spectres ont été mesurés avec un spectromètre d'absorption de marque JASCO, et un spectromètre d'émission de marque HORIBA Jobin Yvon.

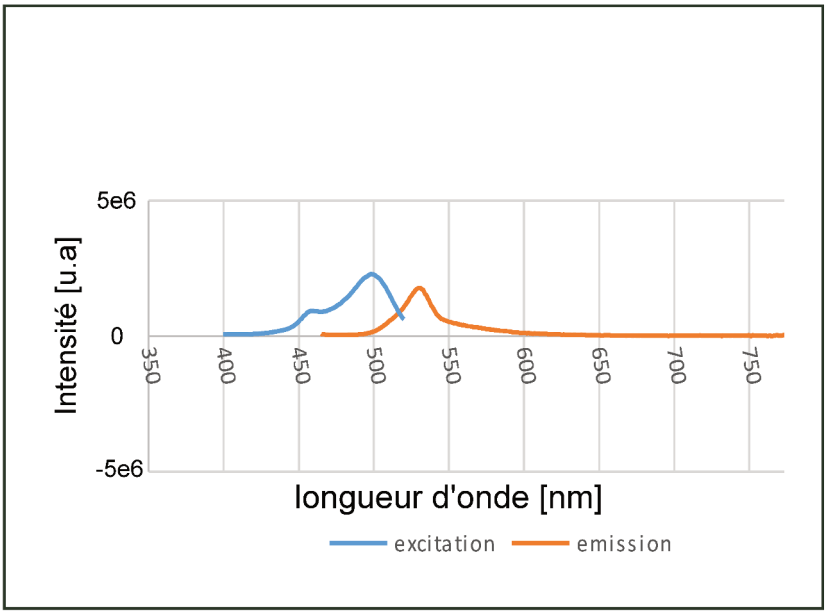


FIGURE 4.14 – Spectre d'émission et d'absorption des billes PLMMA-green F.

Les billes absorbent la lumière à 502 nm et émettent à 527 nm. Cependant, la fluorescence de ces billes est trop faible pour être détectée au photo-multiplicateur. En effet, sur ces billes, les fluorophores ne sont présents qu'en surface et non dans le volume. Nous aurions pu utiliser des billes ayant un meilleur signal de fluorescence mais nous voulions une bille qui soit aussi magnétique pour faire des mesure dynamiques qui seront décrites au chapitre suivant.

Plutôt que d'utiliser les propriétés de fluorescence des billes, nous avons décidé de mesurer l'intensité diffusée par la bille en analysant des images de la bille prises à la caméra. Nous avons donc remplacé le photo multiplicateur par une caméra CCD Guppy Pro (5) et isolé le signal venant de la bille grâce à une analyse d'images. Nous avons placé un filtre FES0600 devant la caméra, celui-ci ne laisse passer que les longueurs d'onde inférieures à 600 nm, ce qui permet de couper la longueur d'onde du laser HeNe que l'on utilise pour la détection de la force. Un zoom VZM600 (6), dont on peut changer facilement le grossissement sans refocalisation, est placé devant la caméra. Pour éclairer le système, on utilise une petite source lumineuse et un prisme diviseur de faisceau BS (7), on envoie la lumière vers le prisme miroir afin d'éclairer le système par le dessous, comme représenté sur la figure 4.13.

L'acquisition des images et le déplacement du piézoélectrique sont synchronisés et pilotés par un programme Labview. Avant de démarrer une rampe de déplacement, on sélectionne sur l'image la zone autour du point de contact entre la sphère et l'échantillon. Au commencement de la rampe, on sauve l'intensité de la première image I_∞. À chaque position discrète i du piezo, on fait la soustraction pixel par pixel de l'image I_i et de la première image I_∞. On somme ensuite les pixels de l'image $I_i - I_\infty$ pour

obtenir l'intensité diffusée par la bille. On enregistre ensuite $\ln(I_i - I_\infty)$ en fonction du déplacement.

Nous avons réalisé des premières mesures de distance dans l'éthanol d'indice $n_2 = 1.36$. Les résultats expérimentaux sont tracés sur la figure 4.15. Sur cette figure, on représente le logarithme de l'intensité diffusée par la bille en fonction du déplacement du scanner piezoélectrique. L'intensité a été enregistrée au cours d'un aller-retour du piézoélectrique. L'origine du déplacement se situe à 540 nm sur la figure 4.15.

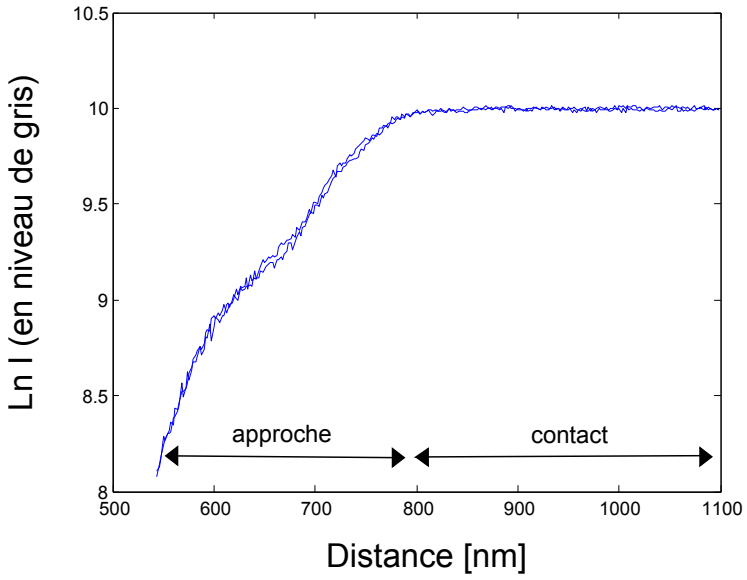


FIGURE 4.15 – $\ln(\frac{I}{I_h})$ en fonction du déplacement du piezo (nm).

Le contact est défini comme le point où l'intensité atteint sa valeur asymptotique. Après le contact, l'intensité diffusée par la bille est constante et définit l'intensité I_0. Loin du contact, l'intensité n'est pas nulle du fait des diffusions parasites, toujours présentes malgré la soustraction du bruit de fond.

La figure 4.16 montre la variation linéaire du logarithme de l'intensité en fonction de la distance de séparation entre la sphère et l'interface verre-éthanol. L'intensité a ici été renormalisée par l'intensité au contact I_0. On montre qu'on peut ajuster la courbe mesurée par une droite de pente $-\delta$ avec $\delta = 160.36 \pm 2.00$ nm. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique de δ, $\delta_t h = 161.52$ nm calculée à partir de l'équation (4.2) pour un angle $\theta = 65.2°$.

La variation exponentielle de l'intensité diffusée avec une longueur caractéristique en accord avec la longueur théorique montre que la mesure avec les ondes évanescentes permet de déterminer indépendamment la distance de séparation entre la sphère et l'échantillon. Cette technique permet donc de corriger les dérives thermiques éventuelles.

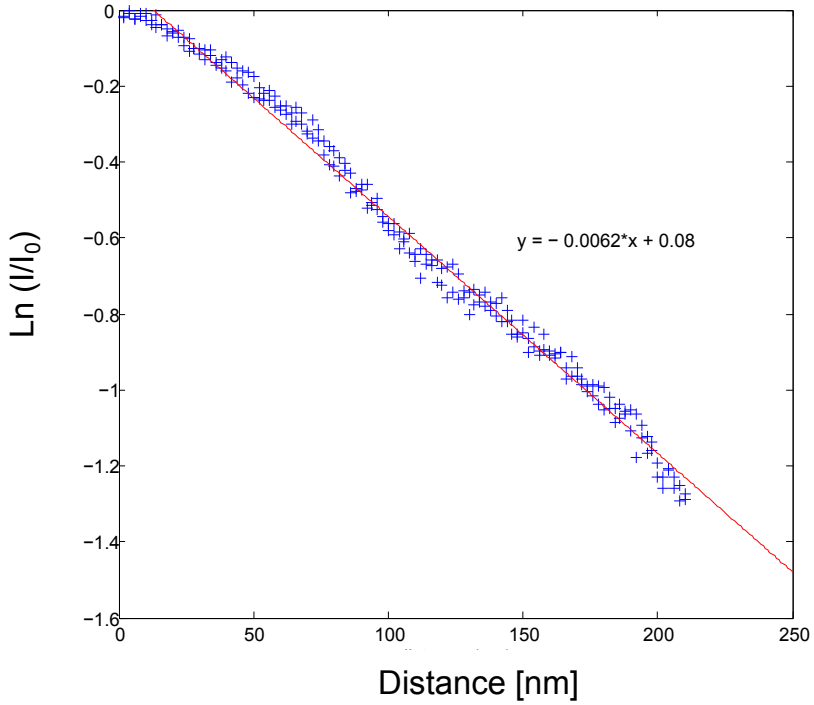


FIGURE 4.16 – $\ln(\frac{I}{I_o})$ en fonction de la distance sphère-plan(nm).

Chapitre 5

Caractérisation du système, calibrations de la dérive thermique et des effets électrostatiques

5.1 Mesure du rayon de la sphère et caractérisation de la rugosité des surfaces

Comme expliqué au chapitre 3, nous avons pris soin de tester plusieurs billes et plusieurs techniques de dépôt avant de choisir la configuration optimale : une bille en polystyrène (Sigma Aldrich) recouverte d'une couche d'or de 200 nm déposée par pulvérisation cathodique.

5.1.1 Mesure du rayon de la sphère

Nous avons mesuré précisément le diamètre de la bille au microscope à balayage électronique (MEB).

À partir des images MEB obtenues, on mesure un diamètre $d = 150\,\mu\text{m} \pm 0.5\,\mu\text{m}$. L'erreur sur la mesure vient principalement de notre manque de précision lorsque l'on trace le cercle mesureur représenté en rouge sur la figure 5.1.

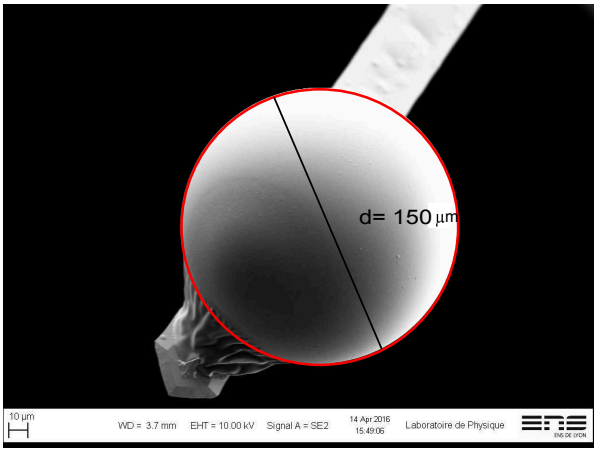


FIGURE 5.1 – **Mesure du diamètre de la bille** au microscope à balayage électronique (MEB). On mesure $d = 150\,\mu\text{m} \pm 0.5\,\mu\text{m}$.

5.1.2 Caractérisation de la rugosité des surfaces

Nous avons analysé la topographie de la sphère et du plan. Nous avons caractérisé les surfaces avec un AFM commercial (Bruker's Dimension Icon).

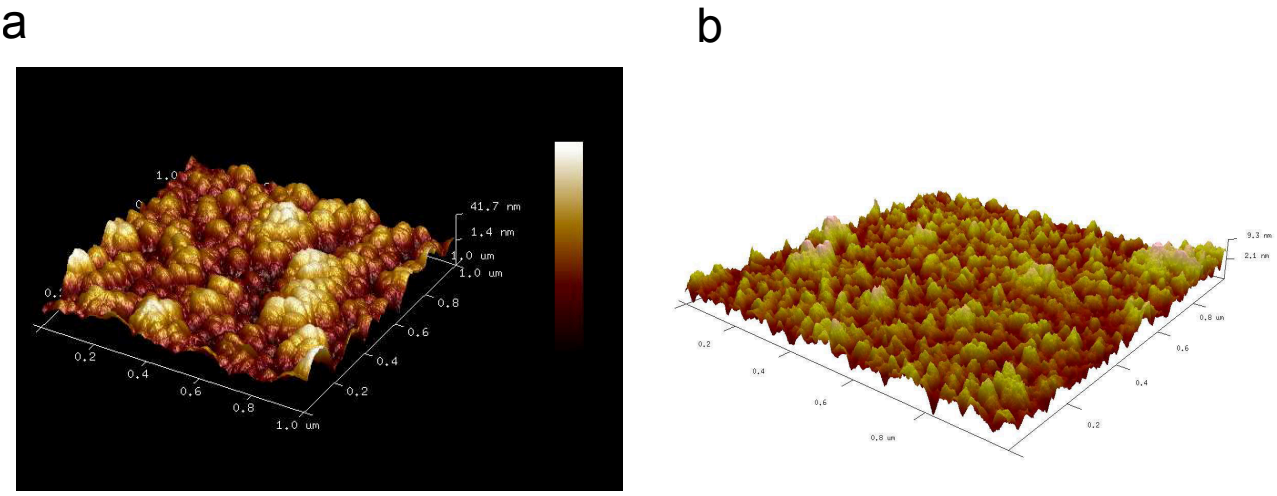


FIGURE 5.2 – **Analyse de la rugosité des surfaces -a** Image AFM $1 \times 1\,\mu\text{m}$ de la surface de la sphère en polystyrène sur laquelle on a déposé 200 nm d'or par pulvérisation cathodique magnétron - **b** Image AFM $1 \times 1\,\mu\text{m}$ de la surface du plan en silice recouvert d'un dépôt de 200 nm d'or (la plaque a été achetée avec le dépôt)

Pour réaliser une mesure rigoureuse de la force de Casimir, il faut tenir compte de la rugosité des surfaces ([45] [64] [65]). Une surface rugueuse est composée d'un grand nombre d'aspérités de déviation standard w et de taille latérale λ_C, avec occasionnellement des pics plus hauts et des creux plus profonds. Lorsque les deux surfaces rugueuses entrent en contact mécanique, ce sont les sommets des aspérités de chacune des surfaces qui se touchent. Les surfaces sont donc toujours séparées par une distance de contact $d > d_0 > 3w$ [46], où d_0 est la distance de séparation au contact. Or, les

forces entre les deux surfaces s'exercent à une hauteur moyenne comprise entre les creux et les sommets des aspérités. Il est donc indispensable de déterminer cette distance de séparation pour connaître la distance de séparation effective pendant la mesure.

L'analyse des surfaces rugueuses nécessite une approche statistique. La distance de séparation au contact d_0 est déterminée à partir de la distribution en hauteur de la surface [45].

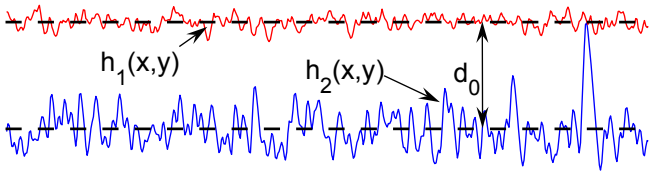


FIGURE 5.3 – Lorsque les deux surfaces rugueuses entrent en contact mécanique, ce sont les sommets des aspérités de chacune des surfaces qui se touchent. Les surfaces sont donc toujours séparées par une distance de contact $d > d_0 > 3w$

Dans la situation la plus critique, le pic le plus élevé sur la surface de la sphère (de hauteur $d_{0,sp}$) rencontre le pic le plus élevé ($d_{0,ech}$) de la surface de l'échantillon. La distance maximale de séparation est donc donnée par : $d_{0,max} = d_{0,ech} + d_{0,sp}$. Le scénario a peu de chance de se produire, sauf si les surfaces ont des rugosités comparables. Or, dans notre cas, la sphère est bien plus rugueuse que l'échantillon. On considère donc que la distance de séparation au contact est donnée par :

$$d_0 = d_{0,sp} + w_{ech} \tag{5.1}$$

où w_{ech} est la rugosité RMS de l'échantillon.

La hauteur du pic le plus élevé $d_{0,sp}$ de la sphère est donnée par l'écart entre la hauteur moyenne située en $z = 0$ sur la figure 5.4 et l'extrémité de la distribution. $d_{0,sp}$ est définie plus précisément par la flèche sur la figure 5.4 [45]. À partir de l'analyse réalisée avec le logiciel Nanoscope, on détermine $d_{0,sp} = 29.5 \pm 0.9\,\text{nm}$. La rugosité RMS du plan, déterminée avec le même logiciel, est estimée égale à $w_{ech} = 1.3 \pm 0.3\,\text{nm}$. La distance de séparation au contact mesure donc $d_0 = 30.8 \pm 1.0\,\text{nm}$, d'après l'analyse de la topographie des surfaces obtenue à partir des images AFM.

Nous verrons dans le chapitre 7 comment tenir compte de cette distance de séparation au contact d_0 dans l'analyse des mesures de force.

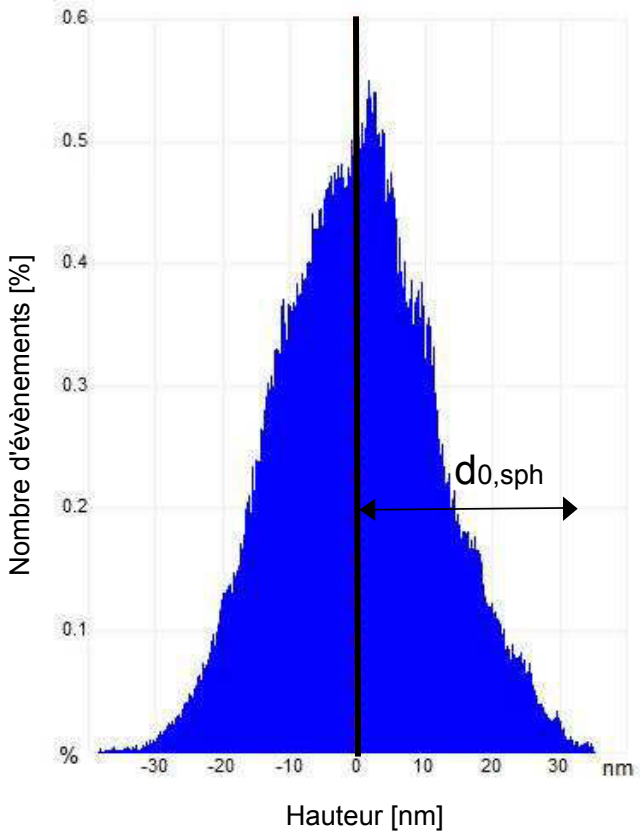


FIGURE 5.4 – **Distribution des hauteurs des rugosités à la surface de la sphère, situées au dessus du plan moyen.** Analyse réalisée avec le logiciel Nanoscope

5.2 La dérive thermique

La dérive thermique est la variation de la position de la sphère par rapport à l'échantillon causée par la dilatation thermique des éléments du cadre du microscope. Cette dérive thermique est un problème important, qu'il faut prendre en considération, car elle nuit à la précision de la mesure de la distance entre la sphère et l'échantillon. Il convient donc de l'évaluer.

Nous avons réalisé une mesure de la dérive de la position de l'extrémité du levier, due à la dilatation des éléments du cadre de l'interféromètre. Nous avons mesuré une dérive de la position du système de l'ordre de $10.0 \pm 0.5\,\mathrm{nm/\,min}$ à température ambiante. Cette première mesure nous permet d'estimer l'importance de la dérive thermique de l'interféromètre. Il faudra donc en tenir compte dans l'analyse des mesures de force. Pour déterminer la dérive de la distance entre la sphère et le plan, il faut aussi tenir compte de la dérive du scanner piezoélectrique et de la dilatation des éléments du montage placés sous la cellule. Nous expliquerons comment nous avons tenu compte de cette dérive dans la section 7.3.

La force que l'on veut mesurer varie très fortement avec la distance. Nous avons

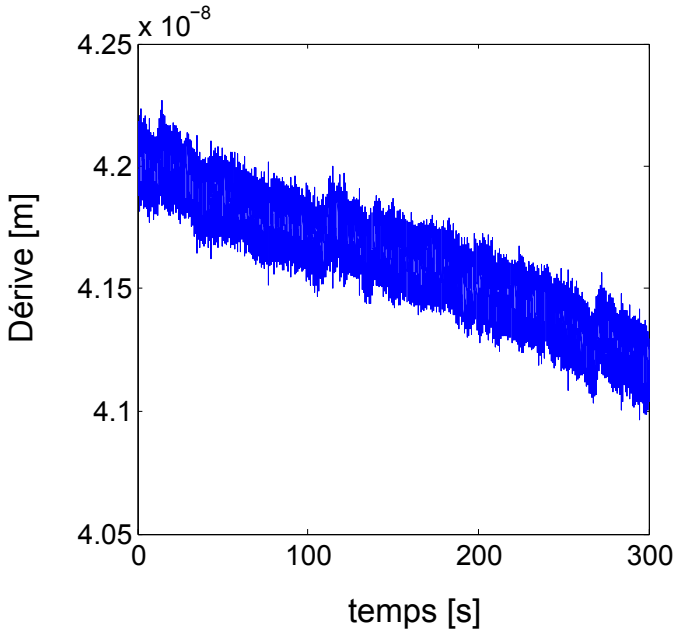


FIGURE 5.5 – **Mesure de la dérive thermique de la position de l'extrémité du levier**- Mesure temporelle de la déflexion du système réalisée avec l'interféromètre.

considéré cette dérive lors de l'analyse des mesures. Au cours de l'expérience, nous avons cherché à minimiser la dérive en attendant quelques heures entre la mise en route des appareils et la mesure proprement dite. La mesure est réalisée dans une salle isolée et fermée.

5.3 Calibration des effets électrostatiques entre deux surfaces conductrices

Nous avons constaté que la présence de charges sur les surfaces en interaction génère une force électrostatique qui domine largement la force de Casimir. Cet effet est détaillé dans la section 7.1.

Comme expliqué précédemment dans la section 4.1.3, nous avons déposé de l'or sur la surface afin d'évacuer les charges, en connectant la sphère à la masse.

Des charges résiduelles peuvent rester piégées à la surface de l'or, même si la surface est connectée à la masse. Pour avoir une mesure de précision, il est important de minimiser les effets électrostatiques en soignant la préparation des échantillons.

Même si l'on prend toutes les précautions pour évacuer les charges, et même si les surfaces sont conductrices et de même nature, il subsiste toujours une différence de potentiel entre elles. Cette différence de potentiel naturelle, encore appelée potentiel Volta, est due à la différence des travaux de sortie des métaux mis en vis-à-vis [66].

Le travail de sortie W correspond à l'énergie minimum, mesurée en électron-volts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide).

Dans le cas de deux surfaces métalliques [28], le potentiel de contact s'écrit comme la différence des travaux de sortie :

$$qV_c = W_2 - W_1 \tag{5.2}$$

où q est la charge élémentaire de l'électron.

Deux surfaces de même nature peuvent avoir des travaux de sortie différents. En effet, le travail de sortie d'une surface dépend de l'orientation du cristal : le travail de sortie n'est pas le même si la surface est découpée suivant un plan réticulaire du réseau cristallin ou non [67].

Ce potentiel de contact V_c génère une force électrostatique attractive entre les surfaces, qui s'ajoute à la force de Casimir que l'on veut mesurer. Il est donc nécessaire de calibrer au préalable le potentiel de contact, et de le compenser.

Pour mesurer le potentiel de contact entre la sphère et la surface, nous avons appliqué un potentiel oscillant $\widetilde{V_1} = \overline{V_1}\cos\omega_1 t$ à la surface en or, tandis que la sphère est connectée à la masse.

Lorsque la distance de séparation est petite devant le rayon de la sphère, l'application du potentiel $\widetilde{V_1}$ génère une force (cf 6.13) :

$$F_e = -\pi\epsilon_0 R\frac{(\overline{V_1}\cos(\omega_1 t) - V_c)^2}{z} \tag{5.3}$$

Du fait de l'existence d'un potentiel de contact entre la sphère et l'échantillon, le levier oscille non seulement à la fréquence $2\omega_1$ mais aussi à la fréquence ω_1 [68]. On détermine le potentiel de contact en ajoutant un potentiel constant $\overline{V_2}$ et en observant le spectre des oscillations du système. On fait varier le potentiel $\overline{V_2}$ jusqu'à ce que le pic à la fréquence ω_1 disparaisse sur le spectre. En effet, pour $\overline{V_2} = V_c$, le système ne répond plus à la fréquence ω_1.

Nous avons mesuré le potentiel de contact en fonction de la distance de séparation. En pratique, on fait varier la distance de séparation entre 1 µm et 110 nm en utilisant le scanner piezoélectrique. On approche l'échantillon de la sphère par des déplacements discrets. Pour chaque position z_n, on fait varier le potentiel $\overline{V_2}$ jusqu'à minimiser l'excitation à la fréquence ω_1. Nous avons mesuré un potentiel de contact constant égal à 87 mV entre 1.1 µm et 110 nm.

De nombreux groupes ont mesuré un potentiel de contact qui varie avec la distance de séparation [28]. Seule l'expérience de Ricardo Decca, la plus sensible en terme de mesure de force à ce jour, montre un potentiel V_c constant. D'après Ricardo Decca [69], V_c n'a aucune raison de dépendre de la distance si la surface est propre et homogène. La variation du potentiel de contact plusieurs fois observée, peut être due à l'adsorption d'une couche d'oxyde, à la présence de contaminants ou d'impuretés chimiques. Nous avons suivi le même protocole que Ricardo Decca, en séchant directement les surfaces à l'azote après le dépôt d'or, sans les rincer à l'isopropanol et à l'acétone. Le potentiel de

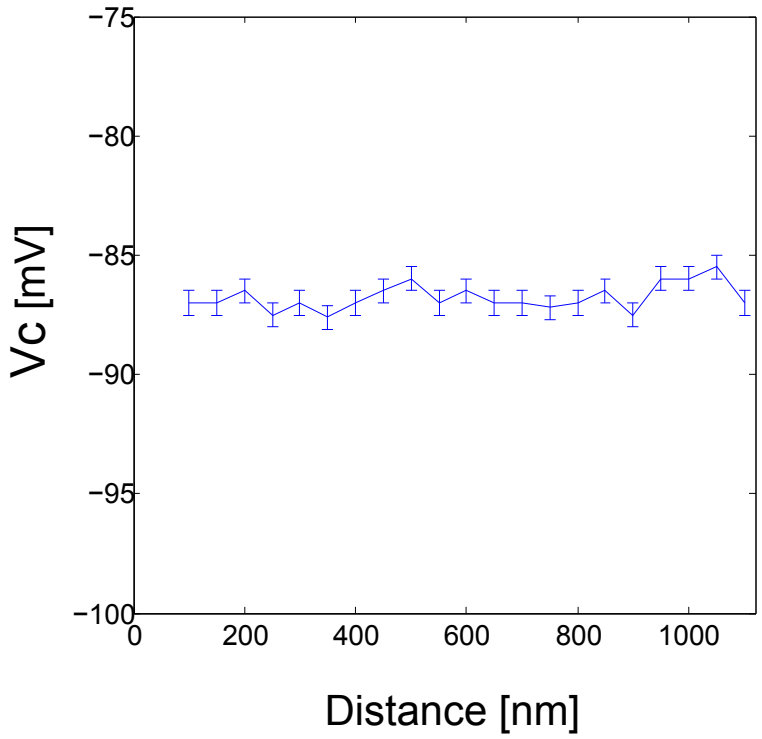


FIGURE 5.6 – Valeur du potentiel qui minimise l'excitation à la fréquence ω_1. On mesure un potentiel constant entre 110 nm et 1.1 µm.

contact que nous mesurons ne varie pas en fonction de la distance de séparation.

Chapitre 6

Caractérisation de la Fonction Réponse du système

Une force peut être mesurée à partir des déplacements qu'elle induit sur un système : dans notre expérience, le système se compose d'un microlevier à l'extrémité duquel est attachée une microsphère. Pour obtenir une interprétation correcte de la mesure, il faut établir la réponse mécanique $G(\omega)$ du système. En général, on regarde la réponse du système à une force, une contrainte, une pression ou un champ électrique.

Il existe différentes techniques pour mesurer la force qui s'exerce sur un système microlevier+sphère [70]. La première consiste à mesurer la déflexion moyenne du levier lorsqu'on approche continûment l'échantillon : c'est une mesure en mode statique. La seconde technique est une mesure en mode dynamique : on applique un forçage au levier à une ou plusieurs fréquences choisies, et on mesure le gradient de la force qui s'exerce sur le levier lorsque l'échantillon s'avance vers la sphère. La mesure en mode dynamique permet de gagner en sensibilité car dans ce cas, on observe les mouvements du levier aux fréquences d'excitation uniquement. La mesure n'est donc pas perturbée par les vibrations extérieures qui agissent à basse fréquence notamment.

6.1 Mesure en mode dynamique : théorie

En première approximation, le système levier+sphère peut être assimilé à un oscillateur harmonique [9]. Lorsqu'on applique une force sinusoïdale de fréquence ω au levier situé loin de l'interface, l'équation du mouvement s'écrit :

$$m_{\text{eff}}\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \kappa z = F_0 \cos\omega t \tag{6.1}$$

où m_{eff} est la masse effective du système, et $F_D = -\gamma\dot{z}$ représente les échanges dissipatifs avec le milieu environnant. Ces échanges sont caractérisés par un coefficient de frottement γ.

Si l'on approche la sphère de la surface, le système est par ailleurs soumis à une force d'interaction $F(z)$. Dans l'hypothèse de petits déplacements, on peut faire un développement limité de $F(z)$ autour de la position d'équilibre z_0.

$$F(z) \approx F(z_0) + (z - z_0)\frac{\partial F}{\partial z} \tag{6.2}$$

Pour simplifier, on choisit l'origine telle que $z_0 = 0$. Dans l'espace des fréquences, cette équation s'écrit :

$$-\omega^2 m_{\text{eff}}\tilde{z} + i\omega\gamma\tilde{z} + (\kappa - \frac{\partial F}{\partial z})\tilde{z} = F_0 + F(z_0) \tag{6.3}$$

Le terme $F(z_0)$ créé une déflexion statique indépendante de la fréquence. Il n'intervient donc que dans la fonction réponse à fréquence nulle.

On définit la fonction de réponse dynamique du système $\tilde{G}(\omega)$ comme :

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{F_0}{\tilde{z}} = \tilde{G'}(\omega) + i\tilde{G''}(\omega) \tag{6.4}$$

avec :

$$\tilde{G'}(\omega) = -\omega^2 m_{\text{eff}} + (\kappa - \frac{\partial F}{\partial z}) \tag{6.5}$$

où m_{eff} correspond à la somme de la masse du système et de la masse du fluide déplacé (cf 3.2.2).

Et :

$$\tilde{G''}(\omega) = \omega\gamma \tag{6.6}$$

où γ, le coefficient d'amortissement visqueux, peut aussi dépendre du confinement.

En mode dynamique, il existe deux techniques pour extraire le gradient de force :

— Soit on excite le levier à une fréquence fixée ω. On extrait alors le gradient de la force $\frac{\partial F}{\partial z}$ en étudiant les variations de $\tilde{G'}(\omega)$ en fonction de la distance z entre la sphère et l'échantillon.
— Soit on excite le levier à plusieurs fréquences. À distance fixée z, on ajuste $\tilde{G'}(\omega)$ par une parabole pour en extraire $\frac{\partial F}{\partial z}$. Par ailleurs, on peut ajuster $\tilde{G''}(\omega)$ par une droite pour en extraire γ.

En pratique, on mesure le signal d'excitation U (la tension aux bornes d'un actuateur piézo-électrique, la tension aux bornes d'une bobine ou le potentiel appliqué pour créer une force capacitive) et on détermine le spectre de puissance de l'excitation et le spectre de puissance du déplacement du système microlevier+ sphère. La partie réelle (resp. partie imaginaire) de la fonction réponse correspond à la partie réelle (resp. partie imaginaire) du rapport des deux spectres.

6.2 Réalisation d'un montage pour des mesures dynamiques

Nous avons réalisé plusieurs montages dans le but de faire des mesures en mode dynamique. Pour effectuer cette mesure, il faut que le déplacement du levier soit une fonction linéaire de l'amplitude du forçage appliqué. Ensuite, il faut éviter les déphasages temporels entre le déplacement du levier et le signal d'excitation : il est préférable que le levier se déplace instantanément lorsque le signal d'excitation est appliqué.

Excitation avec un actuateur piézo-électrique

La première mesure a été réalisée avec un actuateur piézo-électrique de $3.5 \times 4.5 \times 5\,\mathrm{mm}^3$ situé sur la fenêtre supérieure de la cellule. L'actuateur piezoélectrique, d'une course de 4.6 µm, collé à la Cyanolite sur la fenêtre supérieure de la cellule devait permettre de créer un forçage de faible amplitude. Cependant, nous avons constaté, en observant les spectres de déplacement du levier, que le levier oscillait non seulement à la fréquence d'excitation mais aussi à des fréquences multiples. La réponse du levier à l'excitation n'était pas linéaire. Or, lorsque nous avons diminué l'amplitude d'excitation, la réponse était noyée dans le bruit à basse fréquence qui augmente lorsque la sphère se rapproche de l'échantillon. Nous n'avons donc pas utilisé cette technique pour moduler la position du levier.

Excitation avec le champ électromagnétique

Notre deuxième idée était de moduler les mouvements du levier avec un champ magnétique. Pour que le système soit sensible au champ, nous avons collé une bille super-paramagnétique PLM-A-green F à l'extrémité du levier. Nous avons utilisé une bille super-paramagnétique car une bille magnétique aurait été sensible à tous les éléments métalliques qui composent la cellule. De plus, en collant une bille magnétique sur le levier, nous n'aurions pas pu choisir la direction d'aimantation. La sphère que l'on utilise est recouverte d'une couche de polymères imprégnée de nanoparticules d'oxyde de fer. Sous l'effet d'un champ permanent, l'aimantation des nanoparticules s'oriente dans la direction du champ, ce qui permet à la bille de se magnétiser selon une direction d'aimantation choisie. Pour cela, on place un aimant au-dessus de la bille. L'aimant est fixé à l'extrémité d'une baguette que l'on encastre dans le haut de la cellule, comme représenté sur la figure 6.1. La bille super-paramagnétique a l'avantage d'être sensible à des champs très faibles, c'est-à-dire qu'on n'a pas besoin d'un champ magnétique très intense pour avoir un matériau fortement aimanté. Ceci permet d'utiliser un petit aimant qui n'aura pas d'influence sur les autres éléments du montage. L'aimant est entouré d'un fil relié à une source de courant. On peut ainsi moduler la force qui s'exerce sur la bille en envoyant un courant alternatif dans le fil.

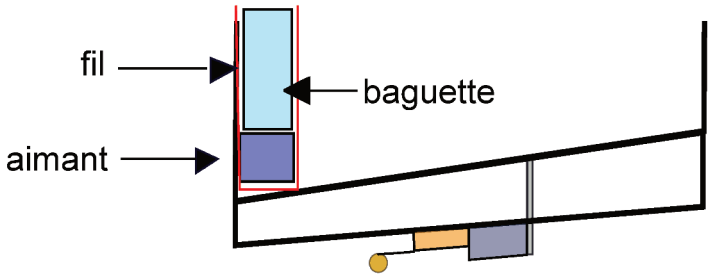


FIGURE 6.1 – **Schéma du montage permettant une excitation magnétique.** La sphère collée à l'extrémité du levier est une bille super-paramagnétique. Pour magnétiser la sphère, on fixe un aimant à l'extrémité d'une baguette que l'on encastre dans le haut de la cellule

En présence d'un champ magnétique faible, la magnétisation de la bille dépend linéairement du champ magnétique appliqué :

$$\overrightarrow{M} = \overrightarrow{M_0} + \frac{\chi_{\text{bead}}}{\rho}\overrightarrow{H} \tag{6.7}$$

où $\overrightarrow{M_0}$ est la magnétisation initiale et χ_{bead} la susceptibilité magnétique de la bille, ρ la densité volumique de la bille et $\overrightarrow{H}$ le champ magnétique appliqué.

La magnétisation initiale $|\overrightarrow{M_0}|$ est élevée comparée au deuxième terme $|\frac{\chi_{\text{bead}}}{\rho}\overrightarrow{H}|$, du fait de la présence de l'aimant qui crée un champ magnétique permanent.

La force magnétique qui agit sur la bille s'écrit [71] :

$$\overrightarrow{F_m} = (\overrightarrow{m}_{\text{bead}}.\nabla)\overrightarrow{B} = \rho V(\overrightarrow{M_0}.\nabla)B + V\frac{\chi_{\text{bead}}}{\mu_0}(\overrightarrow{B}.\nabla)\overrightarrow{B} \tag{6.8}$$

Le champ magnétique $\overrightarrow{B} = \mu_0\overrightarrow{H}$ est généré par l'aimant et par le courant I qui traverse le fil.

Étant donnée la géométrie, l'expression de la force est compliquée mais on sait que le premier terme donne une dépendance en I, que nous appellerons F_1 et le deuxième, une dépendance en I^2, que nous appellerons F_2. On peut estimer l'ordre de grandeur de chacun de ces termes :

$$B \simeq \frac{\mu_0 I}{a} \Rightarrow \begin{cases} \nabla B \simeq \dfrac{\mu_0 I}{a^2} \\ (\overrightarrow{B}.\nabla)\overrightarrow{B} \simeq \dfrac{\mu_0^2 I^2}{a^3} \end{cases} \tag{6.9}$$

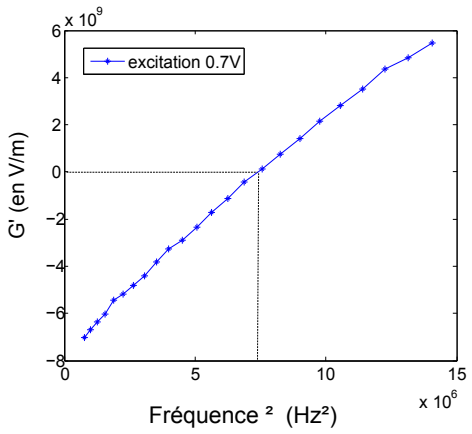
avec a la distance entre l'aimant et la bille.

Le rapport de F_1 sur F_2 donne :

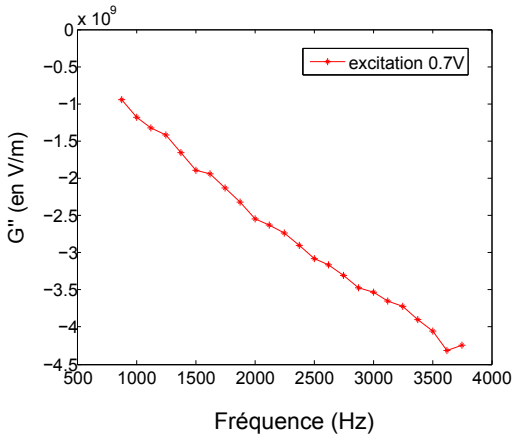
$$\frac{F_1}{F_2} \propto \frac{a\rho M_0}{\chi_{\text{bead}} I} \tag{6.10}$$

La force F_2 proportionnelle à I^2 est bien plus faible que la force F_1 proportionnelle à I, la magnétisation initiale $|\overrightarrow{M_0}|$ étant élevée. Dans la suite nous négligerons F_2. Nous nous sommes donc intéressés à la réponse à la fréquence ω.

Nous avons mesuré $G'(f)$ et $G''(f)$ en excitant le système à plusieurs fréquences simultanément. Les fréquences d'excitation sont centrées autour de la fréquence de résonance à vide du système $f_0 = 2750\,\text{Hz}$.



Partie réelle de la fonction réponse



Partie imaginaire de la fonction réponse

FIGURE 6.2 – Partie réelle $G'(f^2)$ et partie imaginaire $G''(f)$ de la fonction réponse avec une excitation magnétique.

Sur la figure 6.2, on trace G' en fonction du carré de la fréquence. On obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses à fréquence de résonance au carré du système.

On représente également G'' en fonction de f. On obtient une droite mais contrairement à ce que prédit l'équation (6.6), $G''(f)$ ne s'annule pas à fréquence nulle. Ceci est dû à un déphasage entre le signal de forçage et le mouvement du levier, solidaire de la bille super-paramagnétique. Ce déphasage peut avoir plusieurs sources :

— D'abord, il peut être dû au retard temporel entre le signal qui commande la source de courant et l'intensité qui traverse le fil. En mesurant la tension aux bornes du fil, on a vérifié que ce retard était inexistant.
— Deuxièmement, il peut y avoir un déphasage entre l'intensité I traversant le fil, et le champ magnétique créé par le système aimant+fil. En mesurant le champ avec une sonde à effet Hall, nous avons remarqué que ce déphasage existe, qu'il dépend de la distance entre le système aimant+fil et la sonde, et qu'il varie en fonction de la fréquence du courant I.
— Enfin, il peut y avoir un déphasage entre le champ magnétique et l'aimantation de la bille dû à un phénomène d'inertie magnétique, lorsque la fréquence du champ magnétique devient supérieure aux fréquences caractéristiques de relaxation de l'aimantation. Cependant, cette troisième hypothèse n'expliquerait pas le déphasage à fréquence nulle observé.

Pour conclure, pour réaliser des mesures dynamiques en excitant avec un champ magnétique, il faudrait calibrer au préalable le déphasage entre le mouvement du levier et le courant I traversant le fil. Ce déphasage varie de façon complexe avec la fréquence du courant I, et avec la distance au fil. Nous avons abandonné cette technique parce qu'elle demande une calibration complexe.

Excitation avec la force électrostatique

La troisième source d'excitation que nous avons utilisée est la force électrostatique. Pour cela, nous avons utilisé des surfaces conductrices en évaporant une couche d'or de 200 nm sur la sphère et nous avons acheté des petites plaques en verre recouvertes également d'une couche d'or de 200 nm. Nous avons appliqué un potentiel oscillant V à la surface en or, tandis que la sphère est connectée à la masse.

L'expression exacte de la force électrostatique générée entre la sphère et le plan s'écrit [72] :

$$F_e(z) = -2\pi\epsilon_0 V^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\coth(\alpha) - n\coth(n\alpha)}{\sinh(n\alpha)} = -X(\alpha)V^2 \tag{6.11}$$

où $\coth(\alpha) = 1 + \frac{z}{R}$, avec z la distance de séparation et R le rayon de la bille.

Lorsque la distance de séparation est petite devant le rayon de la sphère, $X(\alpha)$ peut s'écrire :

$$X(\alpha) = \pi R \frac{\epsilon}{z} \tag{6.12}$$

La force électrostatique entre la sphère et l'échantillon s'écrit donc :

$$F_e(z) = -\pi\epsilon_0 R \frac{V^2}{z} \tag{6.13}$$

Même lorsqu'on n'impose aucune différence de potentiel entre la sphère et le plan, il subsiste toujours une différence de potentiel électrique naturelle V_c : c'est le potentiel de contact [66], qui est défini comme la différence des travaux de sortie (l'énergie nécessaire pour extraire un électron du métal) des matériaux en vis-à-vis et qui est de l'ordre de quelques dizaines de mV.

À la différence de potentiel appliquée par l'expérimentateur, il faut ajouter cette contribution supplémentaire due au potentiel de contact. Ainsi, si l'on applique un potentiel $V = V_0\cos(\omega_t)$, on génère une force :

$$F_e = -\pi\epsilon_0 R \frac{(V_0\cos(\omega t) - V_c)^2}{z} \tag{6.14}$$

Du fait de l'existence du potentiel de contact entre la sphère et l'échantillon, le levier oscille non seulement à la fréquence $2f = \frac{\omega}{\pi}$ mais aussi à la fréquence f. Contrairement au cas de la force magnétique, où la force proportionnelle à I^2 était négligeable devant celle en I, dans le cas de l'excitation électrostatique, l'amplitude de la réponse en f

est comparable à celle en f^2 puisque le potentiel de contact mesuré $V_c = -87\,\mathrm{mV}$ (cf section 5.3) est comparable au potentiel $V_0 = 500\,\mathrm{mV}$ appliqué. Ceci complique la réponse à un peigne de fréquences, car il faut choisir soigneusement les fréquences f_i pour éviter les recouvrements entre les réponses à f_i et les réponses à $2f_i$.

Nous avons excité le levier simultanément à 4 fréquences $f_1 = 512\,\mathrm{Hz}$, $f_2 = 928\,\mathrm{Hz}$, et $f_3 = 1248\,\mathrm{Hz}$ et $f_4 = 1376\,\mathrm{Hz}$ pour étudier la réponse aux fréquences doubles et aux combinaisons de fréquences. Nous avons choisi ces fréquences de façon à exciter de part et d'autre de la fréquence de résonance qui est $f_0 = 2750\,\mathrm{Hz}$.

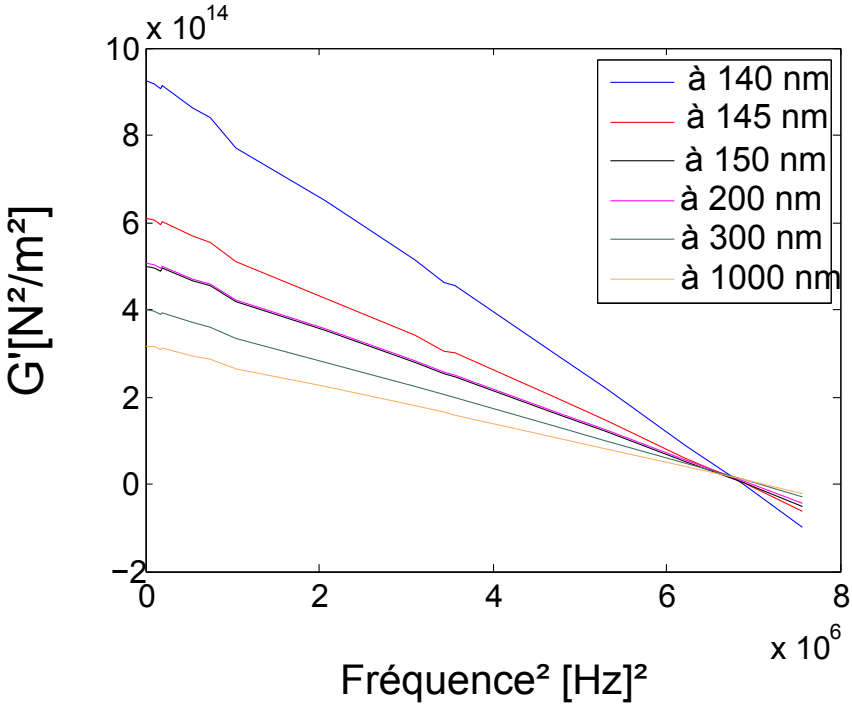


FIGURE 6.3 – Partie réelle de la fonction réponse à une excitation électrostatique à différentes distances de séparation.

Nous avons étudié la réponse à différentes distances de séparation. Le changement de pente de $G'(f^2)$ avec la distance correspond à un changement de la masse effective m_{eff} du système. Plus l'échantillon s'approche de la sphère, plus il est difficile d'expulser le fluide de la cavité formée par les deux surfaces. On observe également que le croisement entre la courbe $G'(f^2)$ et l'axe $x = 0$ a lieu à plus basses fréquences lorsque l'échantillon se rapproche de la sphère. En effet, lorsque la distance de séparation diminue, le gradient de la force électrostatique et de la force de Casimir augmente donc $\kappa - \frac{\partial F}{\partial z}$ diminue d'après l'équation (6.5). Tout se passe comme si la raideur effective du système $\kappa_{\mathrm{eff}} = \kappa - \frac{\partial F}{\partial z}$ du système diminuait.

Finalement, nous n'avons pas fait de mesures dynamiques de la force avec l'excitation électrostatique, car la résolution de l'interféromètre est suffisante pour réaliser une mesure statique de la force de Casimir mais nous avons utilisé cette force électrostatique comme une force d'étalonnage pour la mesure de distance entre la sphère et l'échantillon, comme nous l'expliquerons dans la section 7.2.

Chapitre 7

Mesures de forces sous atmosphère d'azote

À terme, l'enjeu est de mesurer indépendamment la force de Casimir critique et la distance de séparation entre deux surfaces immergées dans le mélange critique. Or, aux distances de séparation auxquelles la force de Casimir est détectable, plusieurs types d'interaction entrent en jeu : des charges piégées sur les surfaces engendrent des forces électrostatiques, une force hydrodynamique due au fluide environnant agit sur la surface mise en mouvement. De plus, le mélange binaire peut avoir un comportement complexe proche de la transition de phase. Nous avons montré que nous n'étions pas gênés par l'opalescence critique pour mesurer la déflexion du levier avec l'interféromètre mais il faudra vérifier l'effet de la diffusion sur la mesure avec l'onde évanescente.

7.1 Mise en évidence des phénomènes électrostatiques

7.1.1 Les effets électrostatiques entre des diélectriques dans l'eau

Pour commencer, nous avons fait des mesures de forces entre une bille super paramagnétique PLA-M green F de chez Micromod et une surface en silice. Les mesures ont été faites dans l'eau, à température ambiante.

Nous avons détecté une force attractive à longue portée : la sphère vient se coller à la surface en silice à environ 500 nm du contact. Nous avons ajouté du sel NaCl à la solution. En présence de sel, on n'observe plus ce saut au contact. Cette force est donc d'origine électrostatique.

Dans les liquides, et particulièrement dans l'eau, dont la constante diélectrique est élevée, les charges ont tendance à se dissocier au niveau des surfaces, et les surfaces ont tendance à adsorber des espèces chargées [73]. Cette charge de surface est écrantée par des contre-ions dissous qui sont attirés vers la surface à cause du champ électrique. Les contre-ions restent dispersés sur une couche étendue car ils sont repoussés par la surface. Les charges de surface et les contre-ions forment la double couche de Debye. La distance caractéristique λ_D sur laquelle les charges sont écrantées est la longueur

de Debye.

La bille que nous utilisons est constituée de cristaux de magnétite Fe_2O_3 inclus dans une matrice d'acide polylactique RCOOH. Sur la surface de la bille, sont greffés des colorants green F de composition inconnue (protégée par un brevet). La surface de silice SiOH a tendance à se charger négativement en perdant un proton. Puisque la force observée entre la sphère et la surface est attractive, on peut faire l'hypothèse que les colorants greffés acquièrent une charge positive dans l'eau. Lorsque les surfaces sont éloignées l'une de l'autre, l'interaction est écrantée par les couches de Debye de chacune des surfaces. Lorsque le plan en silice arrive suffisamment près de la bille, à une distance inférieure au micron et lorsque les couches de Debye s'interpénètrent, l'interaction électrostatique est tellement forte que la bille vient se coller au plan. La longueur de Debye dans l'eau pure peut atteindre 700 nm. L'ajout de sel a pour effet de diminuer l'épaisseur de la couche de Debye, ainsi, les charges ne "se voient" qu'à très courte distance.

Dans une solution aqueuse de sel monovalent, la longueur de Debye ne dépend plus que de la concentration en sel [74, 73] :

$$\lambda_D = \frac{0.3\,\mathrm{nm}}{\sqrt{c_s}(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})} \tag{7.1}$$

Cependant, l'ajout de sel dans la solution binaire peut modifier les propriétés de la transition critique. Le sel peut changer les propriétés de dissolution du tensioactif dans la solution, et par conséquent, déplacer le point critique. Plutôt que d'ajouter du sel, nous avons donc choisi de métalliser les surfaces en y déposant de l'or.

Avec cette nouvelle configuration, nous ne pouvions pas utiliser le montage avec le prisme à réflexion totale pour la mesure de distance, puisque l'or déposé sur l'échantillon ne permet pas le passage de la lumière, mais nous avons prévu, dans le futur, de déposer de l'oxyde d'indium-étain (ITO) sur l'échantillon plutôt que de l'or, car l'ITO est transparent et conducteur. S. De Man *et al* ont montré expérimentalement [75] que la force de Casimir qui s'exerce entre une microsphère en or et une surface recouverte d'ITO n'est que ≈ 1.5 fois plus faible que dans un système or-or à des distances de séparation comprises entre 60 nm et 100 nm. Cependant, d'après un article de Klimchitshaya [76], la force de Casimir entre l'or et l'ITO dépend fortement du traitement du film d'ITO. Il faudra donc y faire attention lors de nos futures mesures.

Nous étions donc dans la situation où nous devions mesurer une force entre deux surfaces conductrices. Or, entre nos deux surfaces en or, la force de Casimir électromagnétique est plus intense qu'entre deux diélectriques et peut atteindre plus de 100 pN à une distance de séparation de 100 nm. Nous avons donc choisi de mesurer, au préalable, la force de Casimir électromagnétique. Cette force est bien caractérisée dans la littérature ([23, 24, 77, 28, 78]), et elle peut être mesurée dans une atmosphère d'azote, ce qui permet de s'affranchir, dans un premier temps, des effets liés au comportement du mélange critique, et des effets d'écrantage des charges dans les liquides en général.

Nous avons fait la mesure dans l'azote, car dans l'air, nous avons remarqué la formation de ponts liquides. Cet effet capillaire a été observé à plusieurs reprises, lors de la mesure de forces de Casimir dans l'air [79] [80]. Pour éviter la formation d'une

couche liquide, les surfaces sont séchées sous flux d'azote et une fois la cellule fermée, on injecte à maintes reprises de l'azote dans la cellule à l'aide d'une seringue.

7.2 Calibration de la distance grâce à la force électrostatique

Même avec un instrument capable de mesurer des forces avec une résolution de l'ordre du pN, on ne peut pas faire une mesure de précision de la force de Casimir sans une mesure indépendante de la distance de séparation. Comme nous ne pouvons pas nous servir du montage avec le prisme à réflexion totale, nous avons utilisé la force électrostatique comme force de référence pour mesurer la distance. La calibration électrostatique nous permet de mesurer directement la distance effective, qui apparaît dans l'expression de la force de Casimir :

La distance de séparation effective est donnée par :

$$d = d_{\text{piezo}} + d_0 - d_{\text{defl}} \tag{7.2}$$

où d_{piezo} est la position du scanner piezoélectrique (ici, l'origine des positions correspond au contact entre le sommet des aspérités des surfaces), d_{defl} est la déflexion statique du levier sous l'influence de la force étudiée, et d_0 est la distance de séparation au contact due à la rugosité de la surface et de la sphère.

L'étude de la rugosité des surfaces nous a permis d'évaluer d_0 sur une zone quelconque de la surface, mais si, lors de la mesure de force, la surface de la sphère qui rencontre l'échantillon présente une aspérité particulièrement élevée, la distance de séparation au contact devra être ré-évaluée. Une erreur de l'ordre de quelques nanomètres sur la mesure de la distance de séparation peut fausser les mesures de force. La distance de séparation au contact peut être déterminée grâce à la force électrostatique.

De plus, sans la calibration électrostatique, il faudrait venir une première fois au contact avec la sphère pour connaître l'origine des distances. Or, il faut éviter le contact entre la sphère et l'échantillon avant toute mesure de force, ce contact pourrait dégrader l'état des surfaces.

Comme nous l'avons vu dans la section 6.1, lorsque le système interagit avec la surface avec une force F, cette force génère un décalage de la fréquence de résonance du système.

En effet, supposons que l'on applique une force F_e en imposant une différence de potentiel V entre les deux surfaces. La sphère interagit avec l'échantillon avec une force $F = F_e + F_{\text{cas}}$, avec F_{cas} la force de Casimir. Dans l'hypothèse de petits déplacements par rapport à la position d'équilibre z_0, on peut écrire $F(z) \approx F(z_0) + (z - z_0)\frac{\partial F}{\partial z}$, et l'équation du mouvement devient alors :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m}\frac{\partial F}{\partial z}(z_0)\right) z = \frac{F(z_0)}{m} \tag{7.3}$$

Du fait de l'interaction avec la surface, le système oscille à la nouvelle fréquence de

résonance :

$$f_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m}\frac{\partial F}{\partial z}(z_0)} \approx f_0(1 - \frac{1}{2\kappa}\frac{\partial F}{\partial z}(z_0)) \tag{7.4}$$

Le décalage de la fréquence de résonance est directement proportionnel au gradient de la force :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2\kappa}\frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \tag{7.5}$$

où $f_0 = 2750\,\mathrm{Hz}$ est la fréquence de résonance du système lorsqu'il n'est soumis qu'au bruit thermique et $\kappa = 0.57\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}$ la raideur.

Lorsqu'on applique le potentiel V, l'expression approchée du gradient de la force s'écrit :

$$\frac{\partial F(z)}{\partial_z} = -\frac{\pi\epsilon_0 R}{z^2}(V - V_c)^2 - \frac{\partial F_{cas}}{\partial_z} \tag{7.6}$$

Nous avons appliqué un potentiel $V = 1.6\,\mathrm{V}$. Nous avons tenu compte du potentiel de contact $V_c = -87\,\mathrm{mV}$. À une distance de 90 nm, le gradient de la force électrostatique est 2000 fois plus grand que le gradient de la force de Casimir, étant donné le potentiel appliqué. Puisqu'on ne s'approche pas au-delà de 90 nm, on peut donc négliger la contribution de l'effet Casimir.

Le décalage de la fréquence de résonance Δf varie donc algébriquement avec la distance :

$$\Delta f = -\frac{\beta}{z^2} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{f_0}{2\kappa}\pi\epsilon_0 R(V - V_c)^2 \tag{7.7}$$

En pratique, nous avons mesuré le décalage en fréquence en ajustant les spectres avec le modèle de l'oscillateur harmonique. Comme on peut le constater sur la figure 7.1, le spectre de bruit thermique est suffisamment résolu pour nous permettre une telle mesure. Cette figure met clairement en évidence le décalage de la fréquence de résonance du système du fait de l'interaction avec la surface.

Nous avons mesuré le décalage en fréquence à 15 positions différentes échelonnées entre 3.07 µm et 140 nm. Partant de la position la plus éloignée, on approche l'échantillon de la sphère par des déplacements discrets. À chaque position, on mesure la déflexion du système pendant 300 s lorsqu'on applique un potentiel $V = 1.6\,\mathrm{mV}$ et lorsqu'on n'applique pas de potentiel. On trace ensuite le spectre de la déflexion pour mesurer le décalage de la fréquence de résonance lors de l'application d'un champ électrique et en l'absence de champ appliqué, pour chaque position du scanner piezoélectrique. Le décalage en fréquence ainsi mesuré correspond uniquement au décalage dû à l'interaction entre le plan et la sphère, et ne comprend pas le décalage dû à l'augmentation de la viscosité, qui, comme nous l'expliquerons à la section 8.1.1 existe, mais reste très faible dans l'azote. Pour déterminer la raideur effective κ_{eff}, on ajuste le spectre mesuré par le modèle de l'oscillateur harmonique :

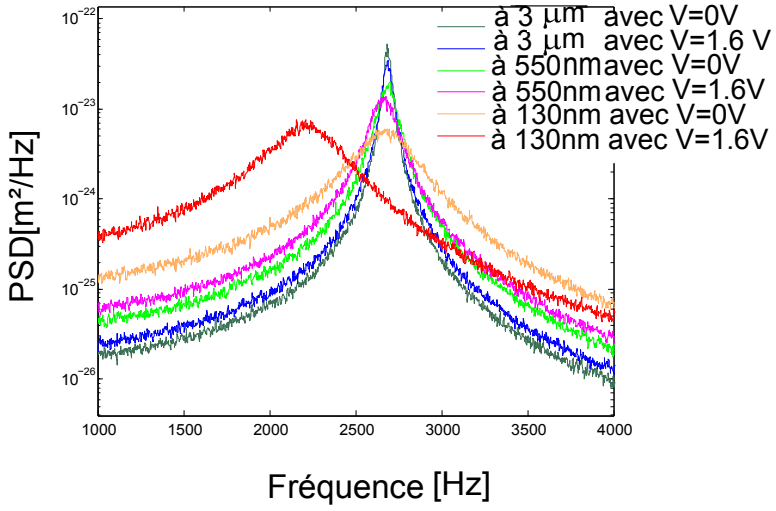


FIGURE 7.1 – **Différents spectres de puissance en fonction du potentiel V appliqué entre la sphère et l'échantillon et en fonction de la distance entre les surfaces.** Lorsqu'on applique un potentiel V, la fréquence de résonance du système est décalée vers les plus basses fréquences. Ce décalage en fréquence augmente lorsqu'on approche l'échantillon de la sphère.

$$S_{fit}(\omega) = \frac{4k_{\mathrm{B}}T\gamma}{(\kappa_{\mathrm{eff}} - m_{\mathrm{eff}}\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} + \mathrm{BGN} \tag{7.8}$$

où k_{B} est la constante de Boltzmann, T la température, γ la viscosité et m_{eff} la masse effective du système. Nous avons ajouté un bruit de base constant en fonction de la fréquence appelé BGN. Ce bruit correspond au bruit de grenaille des photodiodes [9].

On représente sur la figure 7.2 le changement de raideur effective correspondant en fonction de la distance de séparation entre la sphère et le plan. En ajustant la variation de la raideur effective Δk_{eff} en fonction de la distance par la variation de la raideur théorique, on détermine la distance de séparation effective entre les deux surfaces d donnée par l'équation (7.2).

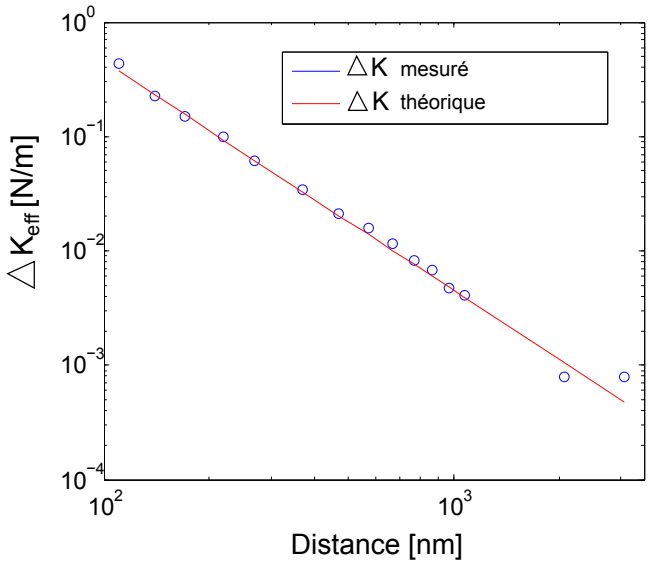


FIGURE 7.2 – **Variation de la raideur effective en fonction de la distance de séparation.** La variation de la raideur effective est mesurée en ajustant le spectre de la déflexion du système par le spectre de l'oscillateur harmonique lorsqu'une différence de potentiel $V - V_c$ est générée entre la sphère et l'échantillon.

7.3 Mesure de la force de Casimir entre deux surfaces en or dans une atmosphère d'azote

La mesure de la force de Casimir est réalisée immédiatement après la calibration électrostatique, afin de minimiser la dérive thermique, due aux dilatations thermiques des éléments du montage, qui pourrait modifier la distance de séparation mesurée entre la sphère et l'échantillon.

Nous avons placé l'échantillon à 1 µm de la sphère. Nous avons alors mesuré la dérive temporelle de la position du levier Δz pendant quelques minutes, à une position fixe. Cette dérive est de l'ordre de quelques nanomètres par minute.

On approche ensuite continûment l'échantillon vers de la sphère. Au cours de la mesure de force, le potentiel de contact est compensé en appliquant un potentiel constant égal à $-87\,\mathrm{mV}$ à l'échantillon et en connectant la bille à la masse. L'approche est automatisée. On commande le déplacement du scanner piézoélectrique avec un générateur Agilent. Le déplacement du piézoélectrique est calculé de façon à ce que la surface inférieure effleure la sphère et revienne à sa position initiale. On mesure simultanément la déflexion du levier et le déplacement du piezo avec une fréquence d'acquisition de 50 kHz.

Nous avons tenu compte plus précisément de la dérive en ajustant chaque courbe mesurée entre 500 nm et 1 µm par une droite et nous avons soustrait cette dérive linéaire aux courbes de force. Nous avons décalé les courbes de force de la distance de séparation au contact $d_0 = 31\,\mathrm{nm}$.

On représente sur la figure 7.3 la force mesurée entre 90 nm et 150 nm, moyennée sur

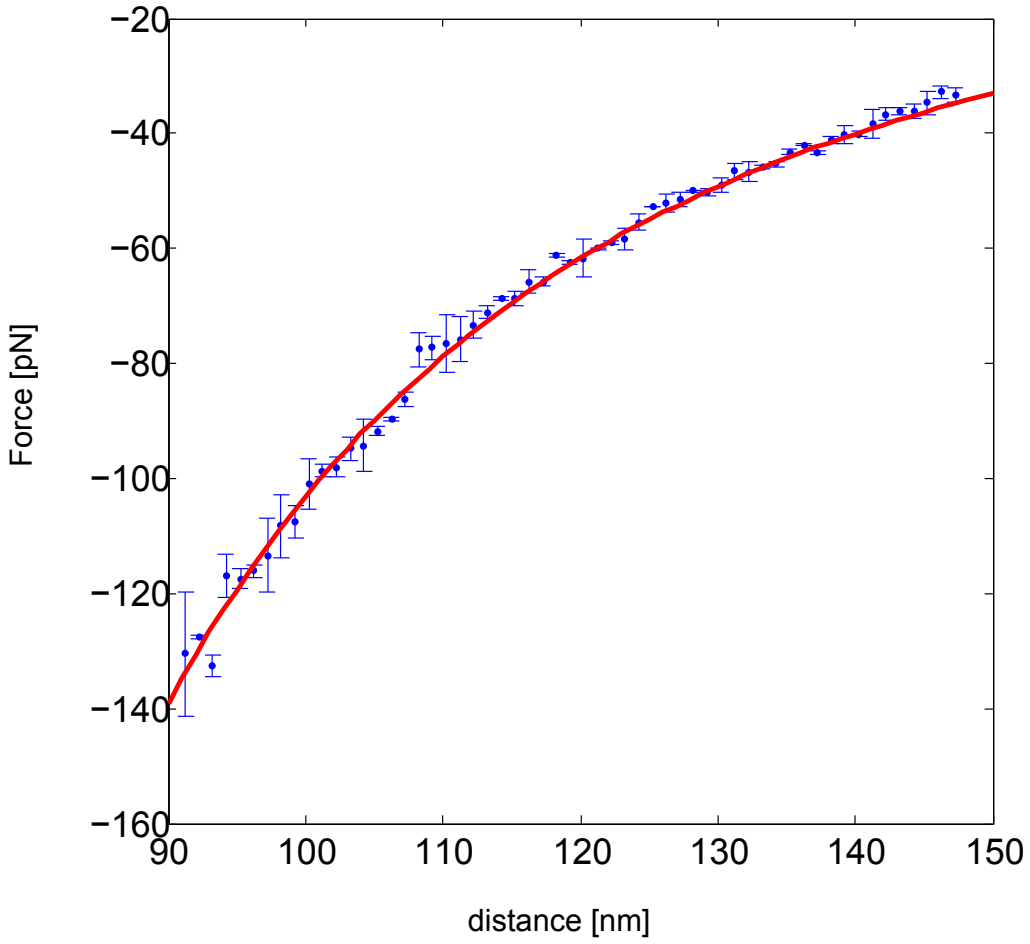


FIGURE 7.3 – **Mesure de la force de Casimir électrodynamique entre les deux surfaces en or en fonction de la distance de séparation.** Les marqueurs bleus représentent les valeurs de la force mesurée. La courbe rouge représente la force de Casimir déterminée à partir de la théorie de Lifshitz, qui tient compte des corrections dues à la conductivité finie de l'or.

10 courbes. Ici, nous avons tenu compte de l'effet de la réponse optique des matériaux dans l'évaluation théorique de la force, comme expliqué dans la section 2.2.1.

Les données expérimentales sont comparées à la force théorique de Lifshitz, où les effets de conductivité finie de l'or sont pris en considération. Dans la formule théorique, nous tenons compte également des effets de géométrie liés au fait qu'il s'agit d'un confinement sphère-plan, en utilisant la formule de Derjaguin. Par ailleurs, la rugosité des surfaces est considérée en décalant les courbes de forces de la distance de séparation au contact d_0.

Le calcul de la force théorique de Lifshitz a été réalisé par l'équipe de Groningue aux Pays-Bas (P.J van Zwol, G. Palasantzas et V.Stetovoy) [37]. La permittivité diélectrique de l'or a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique sur une large gamme [41]. D'après les calculs théoriques, la force varie comme $1/z^{2.87}$, aux distances de séparation z sondées dans nos mesures. La figure 7.4 met en évidence l'accord entre la

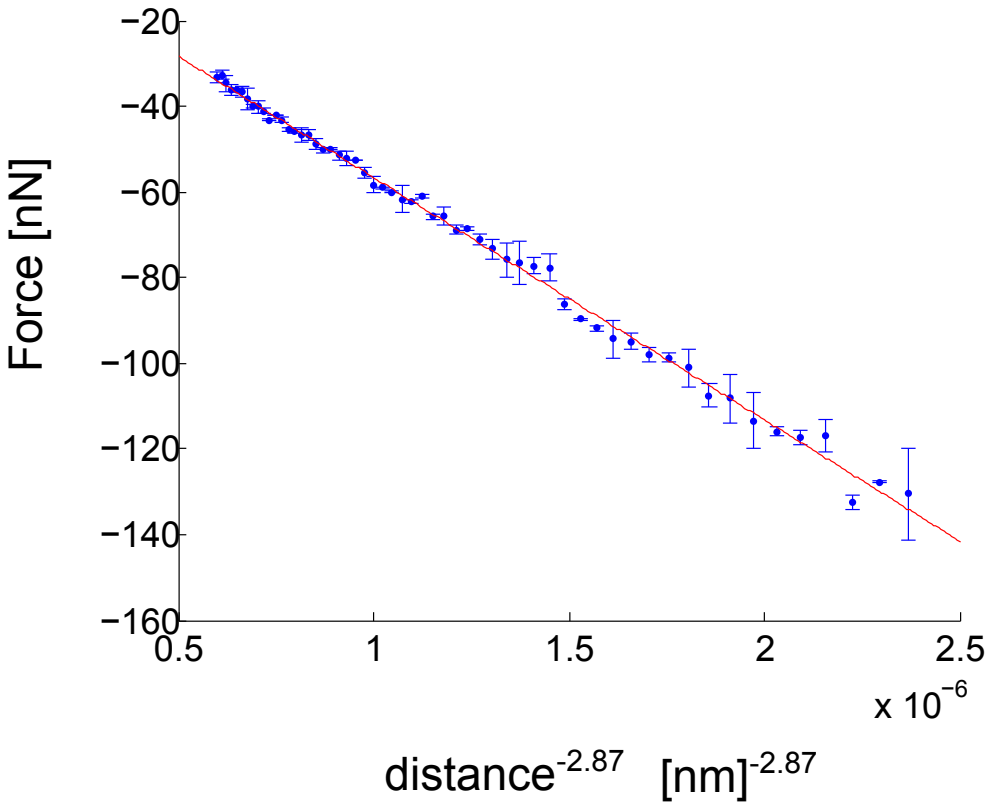


FIGURE 7.4 – **Force de Casimir mesurée en fonction de $1/z^{2.87}$, z étant la distance de séparation**. Les marqueurs bleus représentent les valeurs de la force mesurée. La courbe rouge correspond à un ajustement linéaire, démontrant que la force de Casimir mesurée varie avec la même loi d'échelle que la force de Casimir calculée à partir de la théorie de Lifshitz.

force mesurée et la force de Casimir théorique.

L'erreur sur nos mesures est due à une incertitude sur la distance de séparation au contact $d_0 = 30.8\,\text{nm} \pm 1\,\text{nm}$, la raideur du levier $\kappa = 0.57\,\text{N}\cdot\text{m}^{-1} \pm 0.03\,\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, et sur le diamètre de la sphère $d = 150\,\mu\text{m} \pm 0.5\,\mu\text{m}$. Une variation de quelques mV entre le potentiel appliqué $-87\,\text{mV}$ et le potentiel de contact peut également générer une force électrostatique qui s'ajoute à la force de Casimir.

7.4 Conclusion

Pour conclure, nous avons réalisé une mesure de la force de Casimir électrodynamique entre deux surfaces en or dans une atmosphère d'azote. La force mesurée montre un bon accord avec la force de Casimir théorique de Lifshitz. La force de Casimir mesurée est également en accord avec les corrections liées à la rugosité et à la géométrie des surfaces. Les incertitudes sur la mesure sont discutées. Le calcul théorique de la force a été réalisé par le groupe de l'Université de Groningue avec qui nous sommes en

collaboration [37]. Ce groupe s'est basé sur des valeurs mesurées de la permittivité de l'or pour calculer la force.

Cette première mesure est prometteuse. Elle confirme que l'instrument développé est apte à mesurer des forces faibles, de l'ordre de la dizaine de pN. L'appareil de mesure est suffisamment résolu pour mesurer des forces du même ordre de grandeur voire plus faibles que la force de Casimir critique. À présent, il s'agit d'étudier le comportement du système dans un liquide, et de comprendre les nouveaux effets physiques qui entrent en jeu.

Chapitre 8

Mesures de forces dans les liquides

Notre objectif final étant la mesure de force dans un mélange binaire, nous avons immergé notre système dans un liquide. Nous avons choisi l'éthanol pour plusieurs raisons. D'abord l'éthanol a une permittivité relative plus faible que l'eau $\epsilon_{\text{ethanol}} = 24.3 < \epsilon_{\text{eau}} = 80$. Or, en théorie, la valeur de la force de Casimir dépend de la différence entre la permittivité des surfaces et la permittivité du milieu intermédiaire [81]. Ainsi, plus la différence entre les permittivités des surfaces et du milieu est faible, plus la force est faible. Utiliser un liquide avec une permittivité relative faible permet de maximiser la différence entre la permittivité des surfaces en or et la permittivité du milieu. D'autre part, plusieurs mesures de la force de Casimir ont été réalisées dans l'éthanol, ce qui nous permet d'avoir un support de comparaison. Munday et Capasso ont mesuré pour la première fois la force entre deux surfaces en or immergées dans l'éthanol [29]. Cette mesure réalisée avec un AFM a permis d'atteindre une distance d'approche de 35 nm. L'équipe de Groningen aux Pays-Bas (P.van Zwol, G.Palasantzas et V.Svetovoy) mesure la force dans un système or-alcool-silice avec un AFM commercial et valide la théorie de Lifshitz. Ils soulignent aussi les effets dûs à la présence d'une double couche électronique, qui complique l'interprétation des mesures [30].

Dans un liquide, le scénario est plus compliqué que dans un gaz. Nous devons prendre en compte deux effets additionnels majeurs. D'abord, une force hydrodynamique s'exerce sur le système du fait du drainage du liquide lorsque l'échantillon s'approche. Cet effet est négligeable dans l'azote de viscosité $\nu = 1.76 \times 10^{-6}\,\text{Pa} \cdot \text{s}$, mais il est à prendre en compte dans l'éthanol qui a une viscosité 1000 fois plus élevée $\nu = 1.2 \times 10^{-3}\,\text{Pa} \cdot \text{s}$.

8.1 La force hydrodynamique

8.1.1 Mise en évidence des effets visqueux

Quand un levier vibre dans un fluide, le fluide offre une résistance au déplacement du levier. Plus le fluide est visqueux, plus il empêche le levier de se déplacer. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer sur la figure 8.1 la modification de la forme du spectre lorsque le levier est plongé successivement dans l'air et dans l'éthanol.

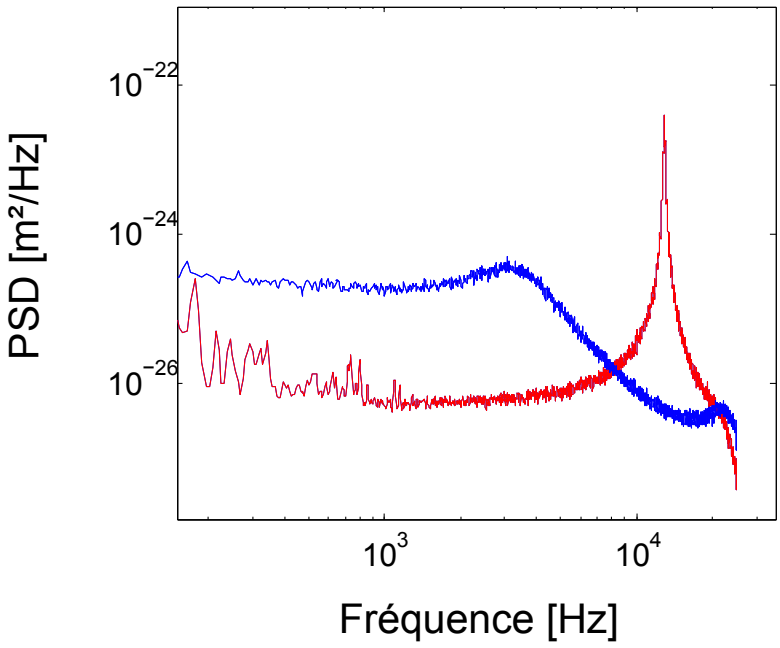


FIGURE 8.1 – Spectres de bruit thermique du levier dans l'air (en rouge) et dans l'éthanol (en bleu).

Avec l'augmentation de la viscosité du fluide, on observe :

— une diminution de l'amplitude du pic de bruit thermique : les oscillations du levier sont moins amples car elles sont freinées par le fluide environnant.
— un élargissement du pic de bruit thermique qui correspond à une diminution du facteur de qualité.
— une diminution de la pulsation de résonance $w_{res} = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}$.

La diminution de la pulsation de résonance est également due à une augmentation de la masse effective m_{eff}, qui correspond à la somme de la masse du système et de la masse du fluide déplacé.

D'après les prédictions théoriques détaillées dans [82], la fréquence de résonance du système varie avec la masse effective m_{eff}, et la viscosité γ suivant l'équation :

$$\omega_1^2 = \frac{\kappa}{m_{\text{eff}}} - \left(\frac{\gamma}{2\, m_{\text{eff}}}\right)^2 \tag{8.1}$$

L'amortissement caractérisé par γ réduit aussi la fréquence d'oscillation.

D'autre part, si un levier vibre près d'un surface solide, le comportement du fluide, et par conséquent, du levier, est modifié du fait du confinement. En effet, lorsque la surface solide s'approche de la sphère, les oscillations du levier sont de plus en plus amorties, comme on peut le remarquer sur le spectre 8.2. Nous avons constaté que dans

l'air et à température ambiante, approcher une surface plane près d'un microlevier fait chuter considérablement le facteur de qualité et diminue la fréquence de résonance. Cet effet a également été observé et démontré théoriquement par A.Siri *et al* [82].

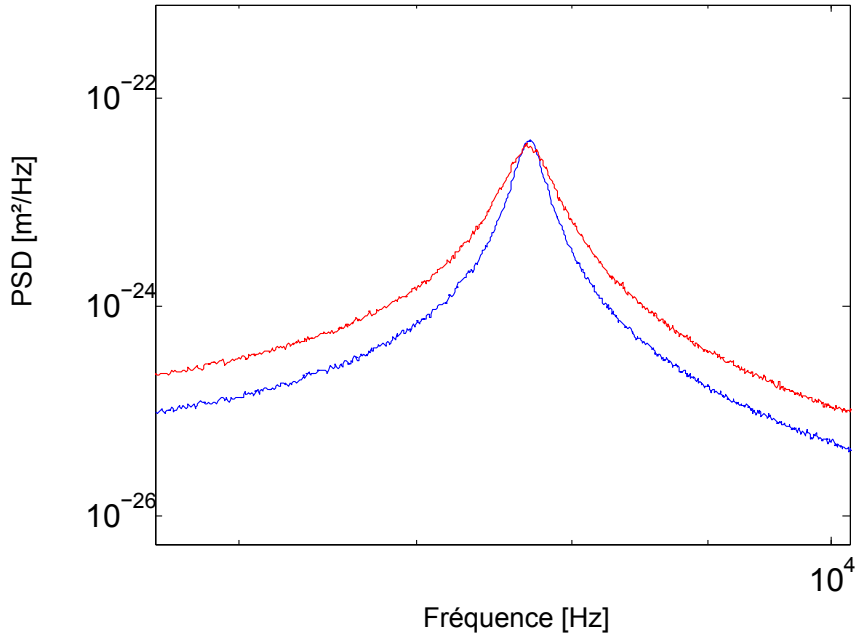


FIGURE 8.2 – spectres de bruit thermique du levier dans l'air lorsque la distance de séparation entre la sphère et l'échantillon est de 1 µm (en bleu) et lorsque la distance de séparation est 10 nm (en rouge).

8.1.2 Mesure de la force hydrodynamique

Lorsqu'une surface plane s'approche d'une sphère dans un fluide, le fluide confiné entre les deux surfaces doit être expulsé pour que les surfaces puissent s'approcher. Ce drainage du fluide génère une force hydrodynamique sur la sphère et sur le levier [83]. Comme la friction de Stokes, cette force augmente proportionnellement avec la vitesse. Cette force est d'autant plus grande que le fluide est visqueux. La force a un effet négligeable dans l'azote mais elle est à prendre en compte dans l'éthanol.

En effet, dans l'azote, quelle que soit la vitesse d'approche du scanner piezoélectrique, nous avons toujours observé un saut au contact de la sphère vers l'échantillon à petite distance de séparation. Ce saut au contact est dû à une instabilité : lorsque le gradient de la force d'interaction avec l'échantillon devient supérieur à la raideur κ du levier, la sphère vient se coller à l'échantillon [84]. Dans l'éthanol, la force hydrodynamique peut compenser cette attraction, même à très courte distance, et nous n'avons observé le saut au contact que pour une vitesse de déplacement du scanner piezoélectrique inférieure à $100\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

Expression théorique de la force hydrodynamique

La force hydrodynamique dépend aussi de la distance. En effet, plus les surfaces se rapprochent, plus il est difficile d'expulser le fluide confiné.

L'expression exacte de la force hydrodynamique entre une sphère et un plan, dans un liquide Newtonien, sous la condition de "non-glissement" a été donnée par Brenner [85]. Le "non-glissement" signifie que les molécules du liquide directement en contact avec le solide sont stationnaires par rapport à la paroi, et ne "glissent" pas latéralement. Taylor [86] a donné une expression simplifiée de cette force entre une sphère et un plan en mouvement, dans le cas où l'épaisseur z du film (dans la direction $\vec{z}$ perpendiculaire au plan) est faible devant les autres dimensions, c'est-à-dire $d \ll R$:

$$F_H = -\frac{6\pi\eta R^2}{z}\frac{\partial z}{\partial t} \tag{8.2}$$

où η est la viscosité du fluide, R est le rayon de la sphère, et z est la distance entre la sphère et la surface.

La force hydrodynamique s'exerce non seulement sur la sphère, mais aussi sur toute la surface du levier. Il est important de discuter cet effet additionnel, et de le comparer à l'effet sur la sphère. Vinogradova [87] a donné une expression théorique de la déflexion de l'extrémité du levier du fait de la pression du fluide qui s'exerce sur toute la surface du levier. Elle a étudié le cas d'un levier rectangulaire de largeur W et de longueur L, avec $\epsilon = W/L \leq 1$, non incliné (dans notre expérience, le levier est horizontal lorsqu'il n'est soumis à aucune force alors que dans la plupart des AFM commerciaux, le levier est légèrement incliné). Dans ce cas particulier, lorsque le levier et la plaque sont séparés d'une distance H, la déflexion due à la pression hydrodynamique s'écrit :

$$\Delta_z(L) = -\frac{3v\gamma L}{8}\left[\left(\left(\frac{W}{H}\right)^3 \xi^*\right) + B\right] \tag{8.3}$$

avec

$$\xi^* = 1 - \frac{2^7\epsilon}{\pi^7}\sum_{m=1,\Delta m=2}^{\infty} \times \frac{-3\epsilon m\pi + 2(3\epsilon^2 + m^2\pi^2)\tanh(\pi m/2\epsilon)}{m^7} \tag{8.4}$$

Le terme ξ^* tend vers 1 lorsque $\epsilon \to 0$. On peut considérer qu'il est proche de 1 dans notre cas. B est une constante, qui représente la contribution de l'écoulement de Stokes [87].

La distance entre le levier et la plaque est de l'ordre du diamètre de la bille $H \approx 2R = 150\,\mu\text{m}$, puisque la bille est très large. Dans notre expérience où on fait varier la distance z entre la bille et la surface de $1\,\mu\text{m}$ et $100\,\text{nm}$, on peut donc considérer la force exercée sur le levier comme constante.

Mesure de la force hydrodynamique

Pour cette mesure de la force hydrodynamique, nous avons utilisé le même système que lors des mesures sous atmosphère d'azote, c'est-à-dire une bille en polystyrène

de 75 µm de rayon recouverte de 200 nm d'or et une surface plane en or. Cette fois, les surfaces sont immergées dans l'éthanol pur à 99 %, dont la viscosité donnée par la littérature est $\nu = 1.17\,\mathrm{mPa}\cdot\mathrm{s}$ [29]. Avant la mesure, la surface plane et la cellule fluide sont séchées aux ultrasons pendant 30 min et à l'azote. Le levier et la bille sont rincés à l'éthanol, sans ultrasons pour ne pas les endommager. On mesure la déflexion du levier avec une fréquence d'acquisition de 50 kHz.

Parmi les différentes forces qui s'exercent sur le système, la force hydrodynamique est la seule qui soit proportionnelle à la vitesse. Nous avons fait l'hypothèse que toutes les forces de surface présentes ne sont pas affectées par la vitesse de déplacement de la surface plane.

Nous avons fait les mesures à différentes vitesses de déplacement du scanner piézoélectrique, l'une à une vitesse $v_1 = 348\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, et l'autre à une vitesse $v_2 = 5.109\,\mu\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. Pour déterminer la force à une vitesse v, de telle sorte que $v = v_2 - v_1 = 4.742\,\mu\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, nous avons soustrait les forces totales mesurées. On a :

$$F_{\mathrm{total}}(d, v_2') - F_{\mathrm{total}}(d, v_1') = F_H(d, v) \tag{8.5}$$

v_2' et v_1' correspondent aux vitesses relatives entre la sphère et l'échantillon. En effet, le levier se défléchit à une vitesse $\frac{dh}{dt}$ lorsque l'échantillon s'approche (h étant la déflexion du levier par rapport à l'horizontale). Nous avons tenu compte de la vitesse du levier en considérant les vitesses $v_2' = v_2 - \frac{dh_2}{dt}$ et $v_1' = v_1 - \frac{dh_1}{dt}$.

On représente sur la figure 8.3 la force hydrodynamique mesurée en fonction d_{piezo}, où d_{piezo} est la position du scanner piezoélectrique (ici, l'origine des positions correspond au contact entre le sommet des aspérités des surfaces). On remarque un décalage entre la courbe théorique correspondant à la formule de Taylor (8.2) et la courbe mesurée. Ce décalage indique que la force ne s'exerce pas entre les sommets des rugosités de chacune des surfaces. La force s'exerce à une hauteur moyenne de la surface, située entre les pics saillants et les creux. La distance effective qui intervient dans la mesure de force correspond à la somme de la distance d_{piezo} et de la distance de séparation au contact d_0 définie dans la section 5.1.2 et de la déflexion du levier d_{def} sous l'action de la force. Le décalage entre les courbes expérimentale et théorique représenté sur la figure 8.3 nous permet d'estimer d_0.

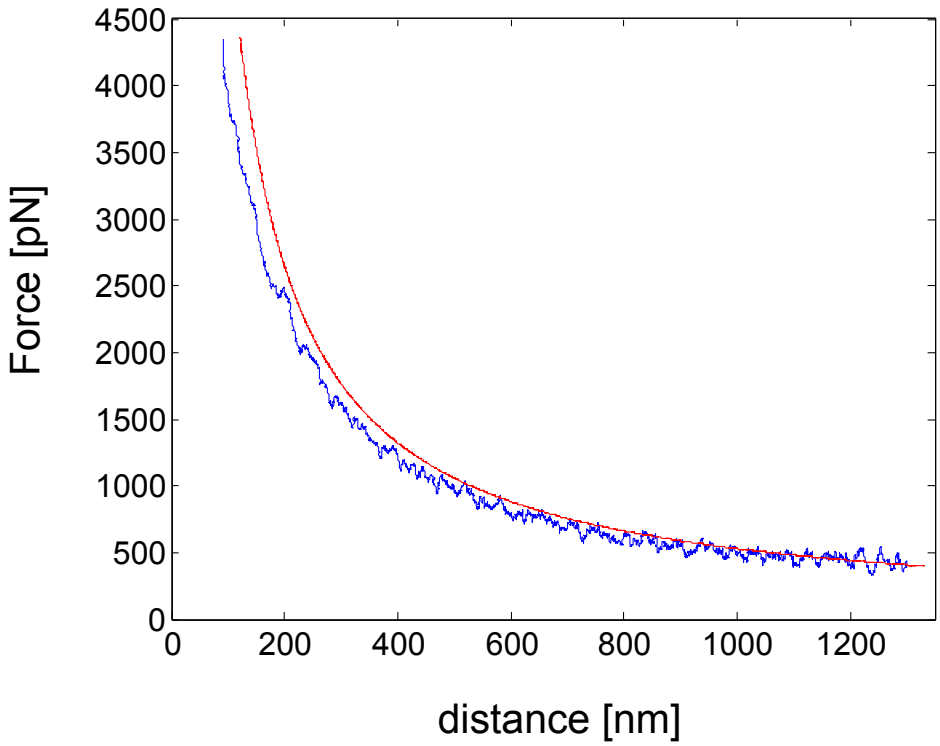


FIGURE 8.3 – Mesure de la force hydrodynamique en fonction de la distance d_{piezo}, qui correspond à distance entre le scanner piezoélectrique et le sommet des aspérités de la sphère.

La mesure de la force hydrodynamique et la comparaison à la formule théorique de Taylor (8.2) sont représentées sur la figure 8.4. La courbe bleue correspond à la force mesurée, et la courbe rouge représente la force théorique, sans paramètres ajustés. Nous avons décalé horizontalement la courbe de façon à ce que la courbe hydrodynamique mesurée s'accorde avec la courbe théorique. Cette calibration de la distance de séparation au contact d_0 nous donne le même résultat que celui obtenu grâce à l'analyse de la rugosité des surfaces : $d_0 = 31\,\text{nm}$ (cf 5.1).

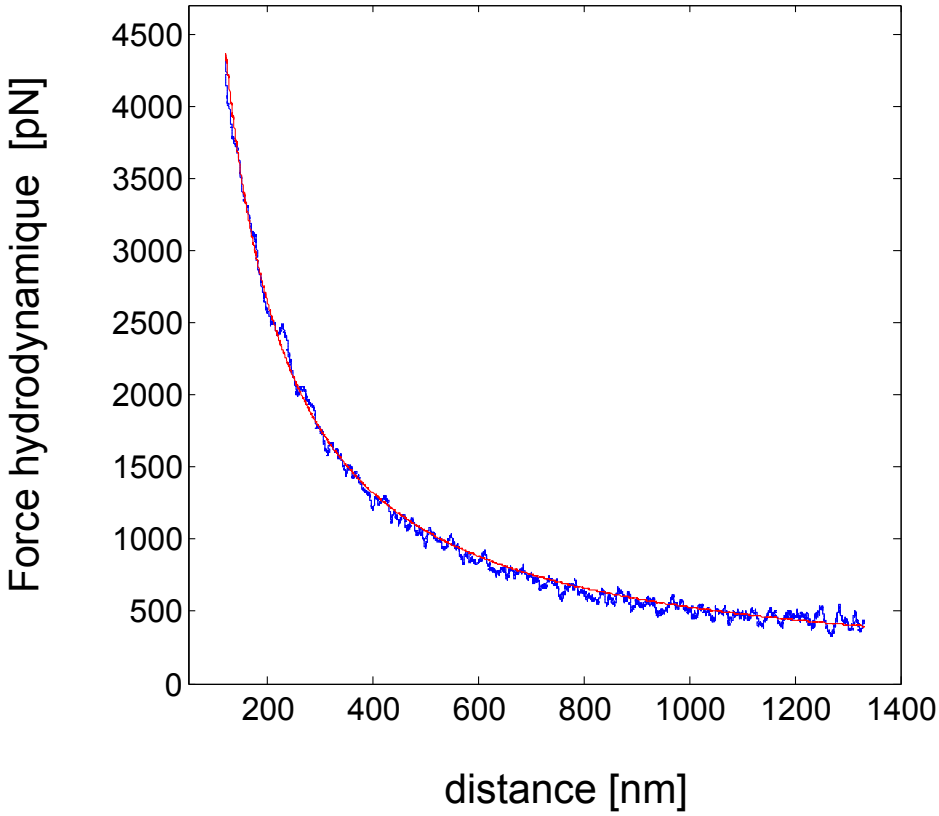


FIGURE 8.4 – Mesure de la force hydrodynamique dans l'éthanol.

Lorsqu'on trace la force en fonction de l'inverse de la distance, on obtient une droite dont la pente nous donne le coefficient de viscosité de l'éthanol. L'ajustement de la droite nous donne un coefficient directeur de $a = 1.98 \times 10^{-15}\,\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{m}^3$, ce qui est en accord avec le coefficient théorique $a_{th} = 6\pi\eta R^2 v = 1.84 \times 10^{-15}\,\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{m}^3$.

Plusieurs études ont montré un écart par rapport à la théorie de Taylor. De nombreux groupes l'ont attribué à un glissement partiel entre les deux surfaces, bien que cette hypothèse soit justifiée théoriquement et confirmée expérimentalement dans le cas de surfaces lisses et hydrophobes, dans le cas de surfaces rugueuses et mouillantes, la présence d'un glissement est fortement contestable.

Puisqu'on retrouve un bon accord avec la théorie de non-glissement en décalant la distance de séparation de la taille des rugosités, il ne semble pas pertinent d'introduire une longueur de glissement dans notre cas. Par ailleurs, d'après les travaux de Richardson [88], la présence de rugosités microscopiques suffit en général à rendre pertinente la condition limite de non-glissement pour un écoulement macroscopique, même si localement la surface solide est parfaitement glissante. Dans les situations mouillantes, une rugosité de l'ordre de quelques pour-cents de la taille moléculaire suffit à empêcher le glissement du liquide [89].

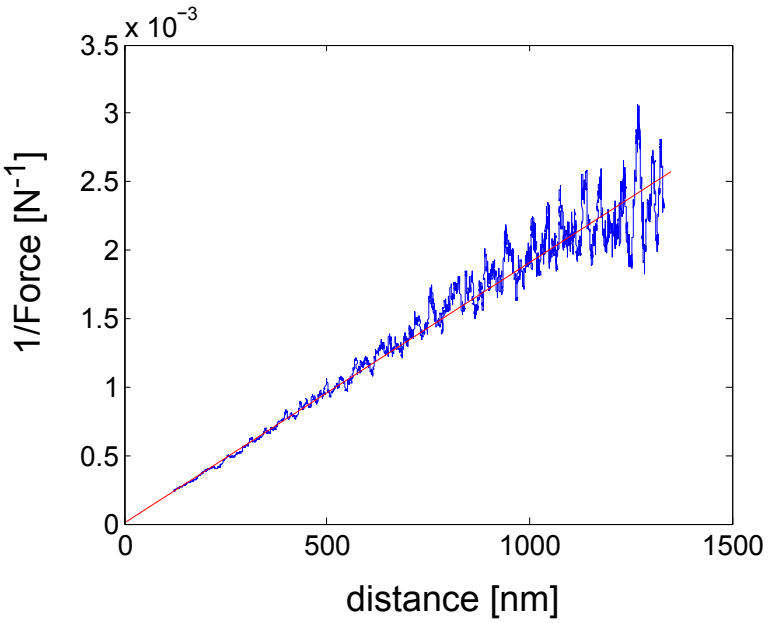


FIGURE 8.5 – **Inverse de la force hydrodynamique en fonction de la distance.** En bleu : Inverse de la force hydrodynamique mesurée. En rouge : Ajustement linéaire. Le coefficient directeur de la droite représentée en rouge, correspondant à la viscosité du liquide, est en accord avec la valeur théorique attendue. La droite passe par l'origine, ce qui signifie la distance représentée en abscisse correspond à la distance de séparation effective qui intervient dans la mesure de force.

En conclusion, cette mesure précise de la force hydrodynamique est nécessaire pour deux raisons : d'abord, il faut soustraire la force hydrodynamique à la force totale mesurée pour en extraire la force de Casimir. Il est donc indispensable de connaitre précisément son évolution en fonction de la distance. Ensuite, cette mesure nous permet de calibrer la distance réelle de séparation au contact d_0. La distance d_0 mesurée est en accord avec l'étude de la rugosité des surfaces réalisée avec l'AFM Bruker (cf section 5.1).

8.2 Mesure de la force de Casimir dans l'éthanol

La mesure de la force de Casimir dans l'éthanol est délicate car la force est beaucoup plus faible que dans l'azote. En effet, l'écart entre la permittivité de l'éthanol et celle de l'or étant plus faible que la différence entre la permittivité de l'azote et celle de l'or, la valeur de la force est réduite.

D'autre part, nous n'avons pas compensé le potentiel de contact comme nous l'avions fait dans l'azote, d'abord parce que le potentiel de contact est fortement écranté par les ions qui forment la double couche de Debye. En effet, nous avons mesuré un potentiel de contact de l'ordre $V_c = -10\,\mathrm{mV}$ dans l'éthanol, et donc un potentiel de contact plus faible que dans l'azote (cf 5.3). D'autre part, d'après une étude réalisée

par un groupe de l'Université de Cleveland, la mesure du potentiel de contact peut se révéler complexe dans les liquides polaires, comme l'éthanol [90]. Ils ont remarqué que le potentiel met un certain temps à atteindre une valeur stable lors de la mesure. En effet, l'application d'une différence de potentiel dans un liquide polaire génère un faible courant transitoire dans le liquide. En conséquence, des charges viennent s'accumuler sur les surfaces des électrodes.

De plus, la solution d'éthanol que nous avons utilisée n'est pas pure à 100 %. Elle contient 0.1 % d'eau, or l'eau est polaire et de constante diélectrique élevée.

Puisqu'on ne compense pas le potentiel de contact lors de la mesure proprement dite, on doit s'attendre à mesurer des forces électrostatiques qu'il faudra déterminer avec précision pour les soustraire à la force totale.

8.2.1 La force de double couche électrique

Le potentiel électrique dans la double couche : expression théorique

Les surfaces en or peuvent comporter des charges résiduelles. De plus, comme nous l'avons expliqué dans la section 7.1, lorsqu'un liquide est en contact avec une surface, celle-ci a tendance à se charger à cause de la dissociation des molécules à la surface [91]. Ainsi, le potentiel électrique à la surface n'est pas nul. En conséquence, les ions ayant une charge opposée (contre-ions) à celle de la plaque vont subir une attraction et vont venir se positionner près de la surface de la plaque, formant ainsi une couche compacte dite couche de Helmoltz ou couche de Stern. Les contre-ions qui forment la couche de Stern attirent des co-ions (des ions de même charge que la plaque chargée). Les co-ions subissent en même temps une répulsion de la part de la plaque. Les contre-ions sont également soumis à une attraction et à une répulsion en provenance de la plaque et de la couche de Stern respectivement. Par ailleurs, les ions sont soumis à l'agitation thermique, ainsi les ions s'étendent sur une couche diffuse. L'équation de Poisson-Boltzmann décrit l'évolution du potentiel électrostatique dans la couche diffuse [73].

L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique et la densité volumique de charge.

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0\epsilon_r} \tag{8.6}$$

où ρ_e est la densité locale de charge électrique, ϵ_r, la permittivité relative et ϵ_0 la permittivité du vide.

D'après cette équation, le potentiel peut être déterminé dès lors qu'on connait exactement la distribution de charges. Or, dans la couche diffuse, les ions se déplacent librement sous l'effet de l'agitation thermique. La densité locale en ions suit une distribution de Boltzmann [73] :

$$c_i = c_i^0 e^{-\frac{W_i}{k_B T}} \tag{8.7}$$

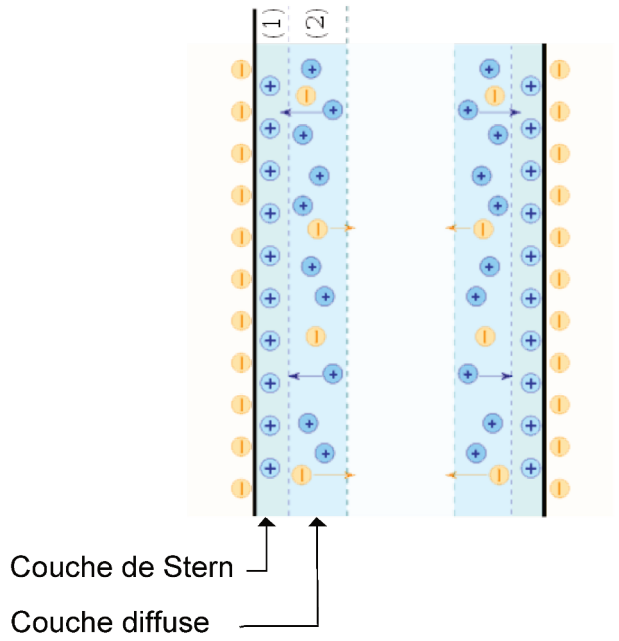


FIGURE 8.6 – Distribution des ions dans la double couche électronique

où W_i est le travail à fournir pour déplacer un ion infiniment éloigné de la surface vers une position proche de la surface.

Or, l'énergie électrique nécessaire pour amener un cation de charge e à une certaine position est :

$$W^+ = e\psi \tag{8.8}$$

La densité de charge locale est donc reliée au potentiel électrique local ψ par l'équation :

$$\rho_e = ec_0(e^{-e\psi/k_BT} - e^{e\psi/k_BT}) \tag{8.9}$$

où c_0 est la concentration en ions dans le volume.

Dans notre configuration, on peut considérer chacune des parois (le plan et la sphère) comme des surfaces planes et infinies, puisque leurs dimensions sont grandes devant la distance de séparation. On peut donc faire l'hypothèse que le potentiel ne varie que suivant la direction z perpendiculaire à la paroi [73]. Le potentiel ψ vérifie donc l'équation de Poisson-Boltzmann à une dimension :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{c_0 e}{\epsilon\epsilon_0}(e^{-e\psi/k_BT} - e^{e\psi/k_BT}) \tag{8.10}$$

Si on considère que le potentiel électrostatique est faible dans la double couche ; en d'autres termes, si l'énergie électrique est très inférieure à l'énergie thermique

$e|\psi| \ll k_{\mathrm{B}}T$, on peut développer le terme exponentiel sous forme de séries entières et ne considérer que les deux premiers termes du développement.

La solution de cette équation de Poisson-Boltzmann linéarisée est un potentiel ψ qui varie exponentiellement avec la distance à la surface :

$$\psi = \psi_0 \exp^{-z/\lambda_D} \tag{8.11}$$

avec

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_{\mathrm{B}} T}{2 c_0 e^2}} \tag{8.12}$$

ψ_0 est le potentiel au niveau de la surface d'or.

Le paramètre λ_D représente l'épaisseur de la double couche. Il est connu sous le nom de longueur de Debye. En ce qui concerne l'éthanol, on trouve différentes valeurs de la longueur de Debye rapportées dans la littérature. Le groupe de Groningue (P.J Van Zwol *et al*) mesurent $\lambda_{D_{\text{éthanol}}} = 38\,\text{nm} \pm 5\,\text{nm}$ [30]. Munday et Capasso trouvent $\lambda_{D_{\text{éthanol}}} = 100\,\text{nm}$ à partir de mesures de conductivité [29].

Toutefois, dans la plupart des systèmes, l'approximation $|e\psi| < k_{\mathrm{B}}T$ n'est pas valable. Il faut donc résoudre l'équation dans un cas plus général. Cependant, on peut simplifier l'équation générale dans le cas d'un électrolyte unique, symétrique (c'est-à-dire que les cations et les anions sont de même valence en valeur absolue) et monovalent ($Z = 1:1$). En tenant compte de cette hypothèse, on obtient comme solution pour l'équation de Poisson-Boltzmann [91] :

$$\tanh(\tilde{\psi}/4) = \tanh(\tilde{\psi}_0/4) e^{-z/\lambda_D} \tag{8.13}$$

où $\tilde{\psi} = e\psi/4k_{\mathrm{B}}T$ est un potentiel adimensionnel appelé aussi potentiel réduit. De même, on a $\tilde{\psi}_0 = e\psi_0/4k_{\mathrm{B}}T$. Dans le cas où les valeurs du potentiel électrostatique sont faibles (ψ et ψ_0), l'équation (8.13) se réduit à l'équation (8.11) puisqu'on peut faire l'approximation $\tanh(x) \approx x$ lorsque x est petit.

Si on se situe dans la double couche, loin de la surface chargée, où seul ψ est faible, l'équation 8.13 se simplifie et le potentiel électrique ψ dans la couche diffuse s'écrit :

$$\psi = \frac{4k_{\mathrm{B}}T}{e} \tanh(e\psi_0/4k_{\mathrm{B}}T) e^{-z/\lambda_D} \tag{8.14}$$

À partir de cette expression du potentiel, on peut calculer l'énergie potentielle d'interaction entre les deux plaques séparées par une distance d [91]. Considérons pour simplifier le cas de deux surfaces identiques, de même potentiel de surface ψ_0.

À mesure que les plaques se rapprochent, leurs doubles couches s'entremêlent, ce qui se traduit par l'apparition d'une force s'opposant à ce rapprochement. Cette force est associée à une pression osmotique.

La force par unité de surface entre les deux plans, souvent appelée pression de disjonction Π, est la différence entre la pression extérieure P_0 et la pression totale à

l'intérieur des plaques [91]. La pression totale à l'intérieur des plaques est la somme de la pression osmotique et de la force associée au champ électrique :

$$\Pi = P_0 - \left[P(z) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 \right] \tag{8.15}$$

À l'équilibre, la pression osmotique et la force électrostatique par unité de surface se compensent et la pression totale entre les plaques est constante :

$$P(z) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 = C \tag{8.16}$$

Pour des raisons de symétrie, le potentiel atteint un minimum au niveau du plan médian, en $z = d/2$ donc $\frac{d\psi}{dz}(d/2) = 0$

Ainsi, la constante C est simplement donnée par la pression au niveau du plan médian qui correspond uniquement à la pression osmotique $P(d/2)$.

On peut déterminer P à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann (8.10). Pour cela, il suffit de différencier l'équation (8.16) :

$$\begin{aligned} dP &= \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dz^2} d\psi \\ &= -2c_0 e \sinh\left(\frac{e\psi}{k_B T} \right) d\psi \end{aligned} \tag{8.17}$$

où on a utilisé l'équation de Poisson-Boltzmann (8.10) pour exprimer $d^2\psi/dz^2$ en fonction de ψ. Cette équation s'intègre en :

$$P = -2c_0 k_B T[\cosh(e\psi/k_B T) - 1] + P_0 \tag{8.18}$$

où P_0 est la pression à l'extérieur, lorsque $\psi = 0$. La pression entre les plaques, constante et égale à $P(d/2)$, vaut donc :

$$P(d/2) = -2c_0 k_B T[\cosh(e\psi_m/k_B T) - 1] + P_0 \tag{8.19}$$

où ψ_m est le potentiel au plan médian $z = d/2$.

Pour obtenir la force par unité de surface s'exerçant entre les plaques, il faut soustraire la pression extérieure, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Pi &= P_0 - P(d/2) \\ &= 2c_0 k_B T[\cosh(e\psi_m/k_B T) - 1] \\ &\approx \frac{c_0 e^2}{k_B T} \psi_m^2 \\ &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\lambda_D^2} \psi_m^2 \end{aligned} \tag{8.20}$$

où on a supposé que le potentiel à mi-distance des plaques ψ_m était petit, et λ_D est donnée par l'équation (8.12).

Si le recouvrement entre les doubles couches des surfaces en regard est faible, on peut écrire le potentiel ψ_m comme la somme des potentiels de chaque surface [73] :

$$\psi_m \approx 2\psi(d/2) \tag{8.21}$$

où, pour des potentiels faibles, on peut utiliser la solution $\psi = \psi_0 \exp^{-z/\lambda_D}$ (8.11).

On obtient finalement une force (par unité de surface) répulsive :

$$\Pi = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\psi_0^2}{\lambda_D^2} e^{-d/\lambda_D} \tag{8.22}$$

À partir de cette expression de la pression (8.22), on peut déterminer l'expression de la force en géométrie sphère-plan :

$$F = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\psi_0^2}{\lambda_D^2} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} e^{-\frac{z+R-R\cos(\theta)}{\lambda_D}} 2\pi R \sin\theta R d\theta \tag{8.23}$$

$$F = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2}{\lambda_D} e^{-z/\lambda_D} \tag{8.24}$$

avec R le rayon de la sphère et z la distance de séparation entre le plan et la sphère.

On s'attend donc à une force de double couche qui décroît exponentiellement avec la distance à la surface. Dans notre expérience, les deux surfaces en interaction étant de même nature, la force de double couche électrique est répulsive.

Dans notre expérience, aux distances auxquelles les forces électrostatiques sont observées, on admet que chaque double couche n'est pas modifiée par la présence de la surface opposée. On peut donc considérer que les forces électrostatiques varient exponentiellement avec la distance.

Mise en évidence expérimentale de la force de double couche

Avant toute mesure de la force de Casimir, nous avons dû trouver une vitesse d'approche optimale qui permette à la fois de minimiser la force hydrodynamique et de s'affranchir de la dérive thermique. En effet, par rapport aux courbes de force dans l'azote où l'effet attractif était observable quelle que soit la vitesse d'approche, dans l'éthanol, nous n'avons observé un effet attractif que pour des vitesses de déplacement très lentes, inférieures à $150\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. D'un autre côté, pour des vitesses de déplacement inférieures à $50\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, les mesures sont dominées par la dérive thermique. Après avoir testé plusieurs vitesses d'approche, nous avons finalement réalisé nos mesures à une vitesse de déplacement de l'échantillon de $100\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

On représente sur la figure 8.7 une courbe de force dans l'éthanol lorsque l'échantillon en or s'approche de la sphère en or à une vitesse $100\,\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. Nous avons corrigé la courbe de force en soustrayant la force hydrodynamique $F_H = -\frac{6\pi\eta R^2}{z}\frac{\partial z}{\partial t}$, où v, η et z représentent la vitesse relative entre l'échantillon et la sphère, la viscosité de l'éthanol et la distance de séparation. Ici, nous avons tenu compte de la distance de séparation

réelle au contact $d_0 = 31\,\text{nm}$ dans l'évaluation de la distance de séparation, en décalant horizontalement chaque courbe de force de la distance d_0.

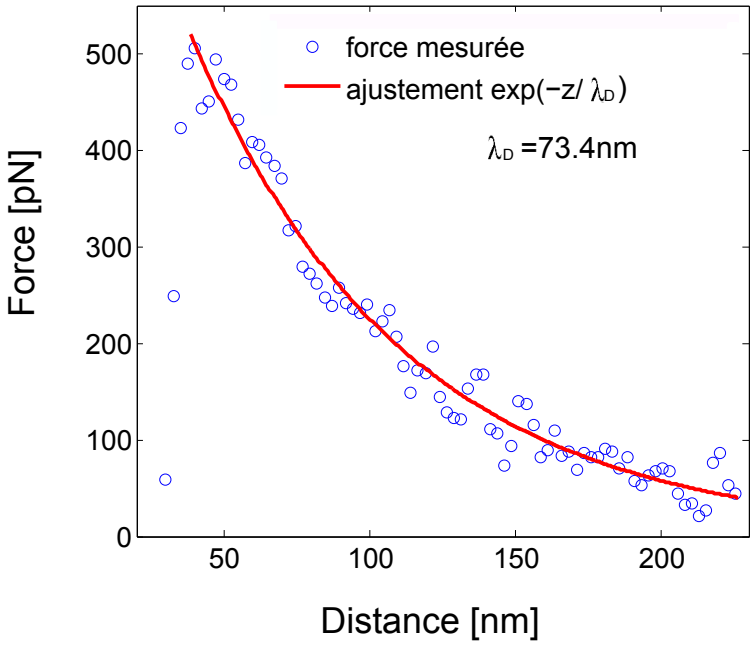


FIGURE 8.7 – Courbe de force lorsqu'on approche l'échantillon en or de la sphère en or dans l'éthanol à une vitesse de $100\,\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

On observe la présence d'une force répulsive à des distances de séparation supérieures à 40 nm. On attribue ces forces répulsives à la présence de charges résiduelles sur les surfaces, qui génèrent des forces de double couche électrique. Nous avons observé cet effet répulsif de façon reproductible sur chacune des mesures. La courbe de force est ajustée entre 40 nm et 230 nm par une fonction exponentielle de la forme $A\exp(-x/\lambda_D)$ où A et λ_D sont les paramètres ajustables. On obtient une longueur de Debye $\lambda_D = 73.8\,\text{nm}$, ce qui est compatible avec les mesures rapportées dans la littérature [30, 29]. L'ajustement exponentiel permet également de déterminer le potentiel de la surface d'or $\psi_{0_{aj}}$ à partir de l'équation (8.22). L'ajustement exponentiel permet également de déterminer le potentiel de la surface d'or $\psi_{0_{aj}}$ à partir de l'équation (8.24). En effet, on peut ajuster la courbe de force au delà de 40 nm par la fonction : $844\exp(-z./73.8)$, ce qui correspond à un potentiel de surface $\psi_{0_{aj}} = 16.2\,\text{mV}$, ce qui est proche de la valeur mesurée $\psi_0 = 10\,\text{mV}$. L'ajustement nous permet une détermination plus fiable du potentiel de surface. En effet, lors de la mesure de ψ_0, on applique un potentiel constant, comme expliqué dans la section 5.3, ce qui est susceptible de créer un réarrangement des charges en solution. D'autre part, le potentiel de contact ψ_0 mesuré à plusieurs dizaines de nanomètres de la surface est fortement écranté par la double couche électronique.

Nous avons soustrait les forces de double couche mesurées sur chacune des courbes de force.

8.2.2 Mesure de la force de Casimir entre deux surfaces en or dans l'éthanol

Après soustraction de la force hydrodynamique et de la force de double couche à la force totale mesurée, on retrouve la force de Casimir qui s'exerce entre la sphère en or de rayon $R = 75\,\mu m$ et la surface plane en or.

On représente sur la figure 8.8, la courbe de force correspondant à une seule mesure.

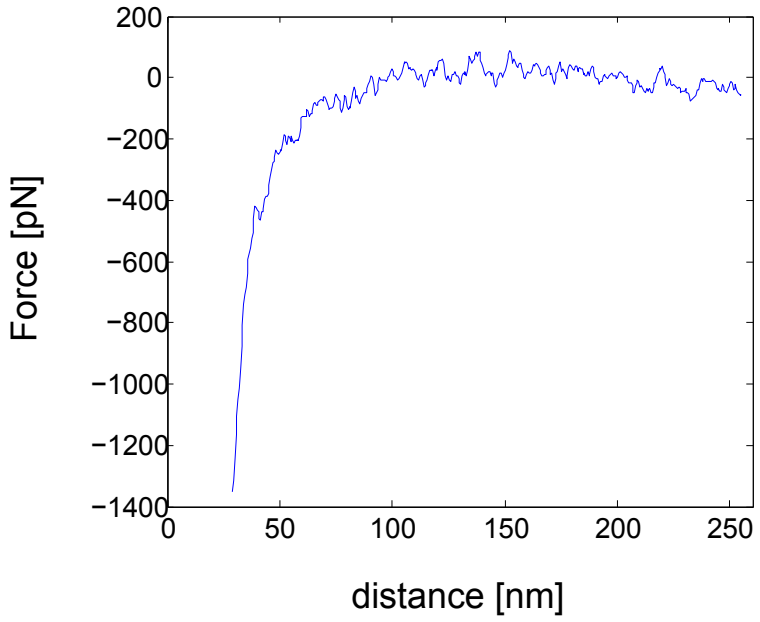


FIGURE 8.8 – **Courbe correspondant à une mesure de force entre une sphère en or de rayon $R = 75\,\mu m$ immergée dans l'éthanol et une surface plane en or**

.

La force moyennée sur 10 courbes de forces est représentée sur la figure 8.9.

L'erreur sur nos mesures est due à une incertitude sur la distance de séparation au contact $d_0 = 30.8\,nm \pm 1\,nm$, la raideur du levier $\kappa = 0.57\,N \cdot m^{-1} \pm 0.03\,N \cdot m^{-1}$, et sur le diamètre de la sphère $d = 150\,\mu m \pm 0.5\,\mu m$.

Cette mesure de force permet de valider la théorie de Lifshitz dans un système or-éthanol-or. La mesure dans un tel système n'a été réalisée qu'une seule fois par ailleurs, par le groupe de Capasso [29]. Dans notre cas, nous avons utilisé deux techniques indépendantes pour mesurer la distance de séparation au contact d_0 : la détermination de d_0 à partir de l'analyse de la topographie de la surface et la calibration à partir de la mesure de la force hydrodynamique.

Pour comparer nos mesures à la théorie de Lifshitz, nous nous sommes appuyés sur les calculs réalisés par l'équipe de Groningue aux Pays-Bas (P.J van Zwol, G.

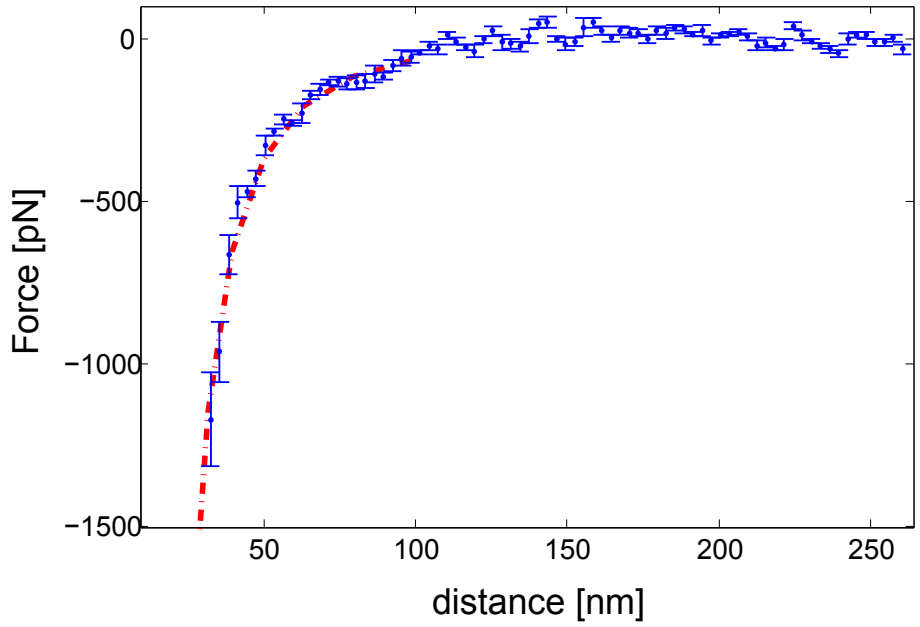


FIGURE 8.9 – **Force de Casimir moyenne mesurée entre une sphère en or de rayon $R = 75\,\mu m$ immergée dans l'éthanol et une surface plane en or**. En bleu : Force mesurée. En rouge : Force calculée à partir de la théorie de Lifshitz dans le cas d'un système or-éthanol-or. Le calcul a été réalisé par le groupe de P.J. van Zwol *et al* de l'Université de Groningue aux Pays-Bas.

Palasantzas et V.Stetovoy) [37]. Cette équipe a mesuré la permittivité diélectrique de l'or sur une large gamme de fréquences par ellipsométrie spectroscopique [41], afin de réaliser le calcul de Lifshitz. Ils ont déterminé la permittivité diélectrique de l'éthanol en utilisant le modèle d'oscillateurs de Milling *et al* [92] :

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{UV}\omega_{UV}^2}{\xi^2 + \omega_{UV}^2} + \frac{C_{IR}\omega_{IR}^2}{\xi^2 + \omega_{IR}^2} \tag{8.25}$$

où C_i correspond à l'amplitude d'absorption, et ω_i est la fréquence à laquelle l'absorption du matériau est maximale.

D'après ce modèle, la polarisabilité étant principalement due à la contribution des mouvements des électrons dans l'UV et des oscillations dipolaires aux fréquences infrarouges, on peut négliger la contribution des autres types de charges.

La figure 8.10 confirme l'accord entre la mesure et la théorie de Lifshitz, qui prédit une dépendance de la force en $z^{-2.4}$ entre 30 nm et 70 nm, z étant la distance de séparation.

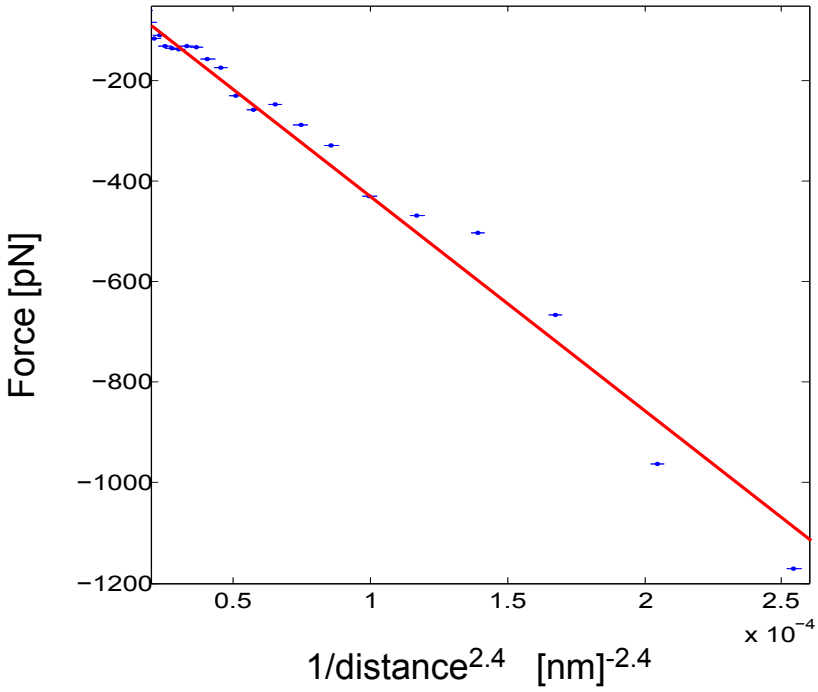


FIGURE 8.10 – **Force de Casimir mesurée dans l'ethanol en fonction de $z^{-2.4}$ pour des distances de séparation comprises entre 32 nm et 68 nm** L'exposant -2.4 correspond à l'exposant donné par la théorie de Lifshitz à ces distances de séparation.

8.3 Conclusion

Pour conclure, nous avons réalisé une mesure de la force de Casimir électrodynamique entre deux surfaces en or dans un liquide : l'éthanol. La force mesurée montre un bon accord avec la force de Casimir théorique de Lifshitz, qui a été calculée par le groupe de l'Université de Groningue. Les mesures de la force de Casimir dans les liquides sont rares, cette mesure apporte donc une confirmation précieuse de la validité de la théorie de Lifshitz.

Cette seconde mesure de la force de Casimir fournit la preuve que l'instrument développé est apte à mesurer des forces faibles dans les liquides. Elle constitue un second pas vers la mesure de la force de Casimir critique dans les mélanges binaires.

Chapitre 9

Contrôle du temps de relaxation d'un système sous-amorti : le levier de microscope à force atomique

Si on perturbe un système, en changeant un de ses paramètres de contrôle, celui-ci met un certain temps à trouver son nouvel état d'équilibre, un temps qui lui est propre et qui correspond à son temps de relaxation τ_{relax} [93]. La réduction du temps de relaxation est souvent souhaitée, notamment dans le domaine des nanosystèmes. L'accélération du temps de relaxation des leviers AFM est à la base des techniques d'imagerie à haute vitesse par exemple [94, 95, 96]. Des processus de rétroaction sont habituellement utilisés dans ce but. Cependant, ces procédés sont complexes, et de nouvelles méthodes plus efficaces se développent. Ces méthodes sont basées sur l'application d'un forçage spécifique, qui permet au système de s'équilibrer très rapidement. Ces procédés ont déjà été appliqués à des systèmes quantiques et classiques isolés [97, 98, 99, 100, 101, 102]. Au laboratoire, nous nous sommes intéressés au cas des systèmes classiques en contact avec un bain thermique. Dans ce chapitre, nous présenterons un protocole, que nous avons appelé ESE (Engineered Swift Equilibration) qui permet non seulement d'accélérer mais aussi de choisir le temps de relaxation. L'expérience a déjà été réalisée par Ignacio Martinez, post-doctorant au laboratoire, sur un oscillateur harmonique sur-amorti : une bille dans un piège optique [103]. Nous avons généralisé ce type de protocole à un oscillateur sous-amorti : le levier AFM.

9.1 Principe de la méthode ESE

9.1.1 Introduction

Pour expliquer le principe de la méthode, prenons l'exemple d'un pendule en contact avec un bain thermique. À l'équilibre, le pendule oscille à sa fréquence de résonance, du fait des interactions avec les molécules du bain. Maintenant, si on déplace soudainement le point d'accroche du pendule, celui-ci oscille fortement avant d'atteindre son nouvel état d'équilibre, en un temps de relaxation τ_{relax} qui lui est propre. Le temps de relaxation est spécifique à chaque système pendule+bain : il dépend de la viscosité du

bain, de la raideur, de la taille du pendule et de sa masse. Si l'on veut amener le système d'un état à l'autre tout en le gardant à l'équilibre tout au long de la transformation, on peut imaginer déplacer le point d'accroche infiniment lentement. La transformation se ferait alors sans dissipation. Nous nous sommes posé la question suivante : existe-il une façon bien particulière de changer la position du point d'accroche qui permette au système de transiter d'un état d'équilibre à l'autre en un temps très court ? Dans ce chapitre, nous présenterons une méthode permettant d'accélérer cette transition de deux ordres de grandeur. Ce protocole nous permet par ailleurs de choisir exactement le temps d'équilibration du système.

9.1.2 Le protocole appliqué à un levier AFM

Principe de l'expérience

Dans notre cas, l'oscillateur est un levier AFM de longueur 450 µm, à l'extrémité duquel on a collé une bille en polystyrène de 150 µm de diamètre. Nous désignerons l'ensemble levier+sphère comme le système d'étude, de masse $m = 8.37 \pm 0.16 \times 10^{-9}$ kg.

L'expérience consiste à perturber le système en déplaçant sa position d'équilibre d'une position initiale x_i à une position finale x_f. Pour déplacer la position d'équilibre du système, on applique une différence de potentiel entre la sphère et la surface. Ce potentiel génère une force électrostatique :

$$F = \frac{-\pi\epsilon_0 V^2}{d} \tag{9.1}$$

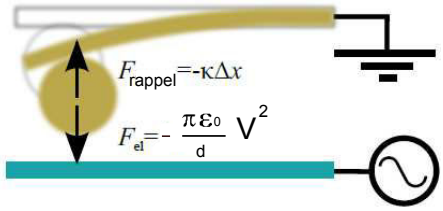


FIGURE 9.1 – Schéma du montage. Le sytème levier+sphère est connecté à la masse, tandis que la surface du dessous est connectée à un générateur. On exerce une force en appliquant une différence de potentiel entre les deux surfaces.

L'idée est de trouver un protocole qui permette d'amener directement le système vers un nouvel état d'équilibre en un temps choisi. En d'autres termes, on cherche le forçage à appliquer tel qu'à l'instant choisi t_f, la densité de probabilité du système soit la densité de probabilité d'équilibre centrée sur la position x_f [104].

Lorsque l'extrémité du levier se déplace d'une distance $x(t)$ par rapport à sa position d'équilibre $x_0(t)$, elle est soumise à une force de rappel $-\kappa x$, avec $\kappa = 2.50 \pm 0.50\,\mathrm{N \cdot m}$. Par ailleurs, le levier est également soumis aux interactions avec le fluide dans lequel il baigne, qui exerce une force $-\gamma\dot{x}$ et une force fluctuante $\zeta(t)$ due aux collisions aléatoires des particules du bain. $\zeta(t)$ est une force stochastique delta-corrélée en temps : $< \zeta(t)\zeta(t+\tau) >= 2\gamma k_\mathrm{B}T\delta(t-t')$. $F(t)$ est la force exercée par l'expérimentateur, lorsqu'il applique le potentiel.

La dynamique du système est décrite par une équation de Langevin :

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - \kappa x + F(t) + \zeta(t) \tag{9.2}$$

L'expérience est réalisée sous atmosphère d'azote. La viscosité du système γ étant faible ($\gamma = 1.00 \pm 0.30 \times 10^{-6}\,\mathrm{N \cdot s \cdot m^{-1}}$), on ne peut pas négliger le terme inertiel devant le terme visqueux. C'est pourquoi on parle de système sous-amorti.

L'équation de Langevin permet de mettre en évidence deux temps caractéristiques du système :

— D'une part, le système oscille à sa fréquence de résonance. La période d'oscillation est donnée par : $T_0 = 2\pi\sqrt{m/\kappa} = 0.36\,\mathrm{ms}$. La viscosité du système étant faible, elle n'induit pas un décalage de la fréquence de résonance. Par ailleurs, la masse m correspond à la masse du système : on peut négliger l'effet de masse ajoutée due au fluide à déplacer [61], puisque la densité de l'azote est très inférieure à celle du silice qui constitue le levier ($\rho_\mathrm{azote} = 1.25 \times 10^{-3}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}} < \rho_\mathrm{silice} = 2.65\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$).

— D'autre part, le système est caractérisé par un temps de relaxation $\tau_\mathrm{relax} = \frac{m}{\gamma} = 8.4\,\mathrm{ms}$, qui correspond au temps de relaxation naturel du système, lorsqu'on change soudainement sa position d'équilibre.

Description de la dynamique du système en termes probabilistes

Du fait du mouvement brownien, la trajectoire du système n'est pas déterministe. C'est pourquoi on décrit la dynamique du système en termes de densité de probabilité $\rho(x, v, t)$. $\rho(x, v, t)$ correspond à la probabilité de trouver le système à une certaine position x, et à une certaine vitesse v à un instant t. À l'équilibre, la densité de probabilité suit une statistique de Boltzmann : $\rho_{eq}(x, v, t)$ est donc une gaussienne :

$$\rho_{eq}(x, v, t) = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{\kappa x^2}{2k_\mathrm{B}T} + \frac{F(t)x}{k_\mathrm{B}T}\right]\exp\left[-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right] \tag{9.3}$$

où κ, m et T sont constants tout au long du protocole et Z est la fonction de partition.

En d'autres termes, le système est piégé dans un puits de potentiel harmonique $U(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2 - Fx$. Du fait du bruit thermique, le système fluctue dans ce puits harmonique, autour sa position d'équilibre. La densité de probabilité correspond à la probabilité de trouver la particule à une certaine position $[x, v]$ à l'instant t.

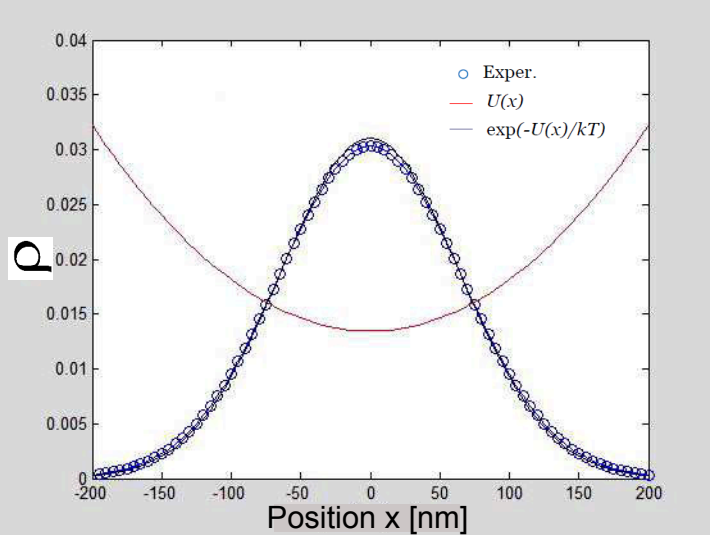


FIGURE 9.2 – En bleu : Densité de probabilité de position du système à l'équilibre. Elle correspond à la probabilité de trouver le système à une certaine position x par rapport à la position d'équilibre $x_0 = 0$. En rouge : Potentiel harmonique dans lequel le système est piégé.

Si la transformation était quasi-statique, la densité de probabilité correspondrait à la densité de probabilité d'équilibre tout au long de la transformation (9.3), mais comme le système est soumis à une force $F(t)$ qui change rapidement par rapport aux temps caractéristiques du système, la densité de probabilité évolue suivant l'équation de Kramers [105] :

$$m[\partial_t + v\partial_x - \omega_0^2(x - x_0)\partial_v]\rho = \gamma\partial_v[v\rho + k_\mathrm{B}T\partial_v\rho] \tag{9.4}$$

où $\omega_0^2 = \kappa/m$ et $x_0(t) = F(t)/\kappa$.

En jouant sur l'évolution temporelle de la force F, on peut forcer le système à relaxer en un temps choisi t_f. Le calcul du forçage F à appliquer est détaillé en annexe (cf A). On donne ici quelques détails théoriques.

Dans l'équation (9.4), le paramètre que l'on contrôle est la position moyenne x_0 du système, x_0 étant directement proportionnel à la force F.

On fait l'hypothèse que la densité de probabilité a une forme gaussienne tout au long du protocole, puisque le système est dans un puits de potentiel harmonique :

$$\rho(x, v, t) \propto \exp[-\alpha(x, t) - \beta(t)v^2 - \delta(t)v] \tag{9.5}$$

où $\alpha(x, t)$ est un polynôme d'ordre 2 en x.

À l'instant initial et à l'instant final, $\rho(x, v, t)$ a une forme bien connue, donnée par les conditions de Boltzmann. Les fonctions α, β et δ doivent donc remplir les conditions initiales et finales :

$$\alpha(x,t_i) = \frac{m\omega^2}{2k_{\mathrm{B}}T_i}(x-x_i)^2 \qquad \alpha(x,t_f) = \frac{m\omega^2}{2k_{\mathrm{B}}T_f}(x-x_f)^2 \tag{9.6}$$

$$\frac{2\beta(t_i)k_{\mathrm{B}}T_i}{m} = 1 \qquad \frac{2\beta(t_f)k_{\mathrm{B}}T_f}{m} = 1 \tag{9.7}$$

$$\delta(t_i) = 0 \qquad \delta(t_f) = 0 \tag{9.8}$$

Pour simplifier, on travaille à température T constante et on impose $\beta = \frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}$ $\forall t$.

En combinant les équations (9.4) et (9.5) (cf A), on montre que la fonction $\alpha(x,t)$ doit avoir la forme polynomiale suivante :

$$\alpha(t) = \beta\omega_0^2 x^2 + \Delta(t)x \tag{9.9}$$

avec :

$$\Delta(t) = -\dot{\delta}_0 - \gamma\delta_0 - 2\beta\omega_0^2 x_0(t) \tag{9.10}$$

où $\delta_0(t) = \delta(t)$ lorsque la température T est fixée.

D'après les calculs détaillés en annexe A, on obtient : $\dot{\Delta} = \omega_0^2\delta_0$. On trouve, à partir de là, une relation directe entre x_0 et Δ :

$$x_0(t) = -\frac{1}{2\beta\omega^2}\left(\Delta + \frac{\gamma}{\omega^2}\dot{\Delta} + \frac{1}{\omega^2}\ddot{\Delta}\right). \tag{9.11}$$

On doit donc trouver une solution Δ qui varie de 0 à $-2\beta\omega_0^2 x_f$. Pour simplifier, on cherche Δ tel que $\dot{\Delta}(0) = \dot{\Delta}(t_f) = 0$ et $\ddot{\Delta}(0) = \ddot{\Delta}(t_f) = 0$

On cherche une solution particulière de l'équation différentielle (9.11) sous la forme d'un polynôme.

On trouve qu'un polynôme de degré 5 est compatible avec les conditions aux limites :

$$\Delta(s) = 2\beta\omega^2 x_f s^3\left(-10 + 15s - 6s^2\right), \tag{9.12}$$

où le temps adimensionné $s = t/t_f$ varie de 0 à 1.

On déduit de l'équation (9.11), l'expression de $F(s)$.

$$\frac{F(s)}{\kappa x_f} = s^3(10 - 15s + 6s^2) \tag{9.13}$$

$$+\tfrac{\gamma}{\kappa t_f}(30s^2 - 60s^3 + 30s^4) \tag{9.14}$$

$$+\tfrac{m}{\kappa t_f^2}(60s - 180s^2 + 120s^3) \tag{9.15}$$

avec $F(t) = 0$ pour $t < 0$ et $F(t)/\kappa = F_f/\kappa = x_f$ pour $t > t_f$.

Théoriquement, si on fait évoluer la force suivant l'équation (9.15), le système doit atteindre l'état d'équilibre final en un temps choisi t_f.

On peut faire plusieurs remarques sur l'expression de la force $F(s)$. D'abord, l'évolution de la force F garde la même forme quelle que soit la distance à parcourir pour atteindre la position d'équilibre x_f.

Nous avons exprimé la force sous cette forme afin de mettre en évidence les 3 différents régimes qui dépendent de t_f choisi, comparé aux temps caractéristiques du système : T_0, la période d'oscillation et $\tau_{relax} = m/\gamma$ le temps de relaxation.

— si on choisit un temps t_f long devant le temps de relaxation m/γ, le premier terme de l'équation est prépondérant et la transformation est quasi-statique. Dans ce cas, l'équilibration du système n'est pas accélérée.
— si $\sqrt{m/\kappa} < t_f < m/\gamma$, le second terme de l'équation est prépondérant. C'est le régime intéressant où on accélère l'équilibration par rapport au temps de relaxation naturel. C'est le régime intermédiaire où le protocole fonctionne.
— si $t_f < \sqrt{m/\kappa}$, c'est le troisième terme de l'équation qui domine, la force n'augmente plus de façon monotone. Dans ce cas, notre oscillateur ne se comporte plus comme un oscillateur harmonique à un seul mode. L'application de la force $F(s)$ excite des modes supérieurs du système levier+sphère et elle ne permet plus d'équilibrer le système en un temps choisi. Il faudrait, dans ce cas, considérer un modèle d'oscillateur à plusieurs modes pour calculer l'évolution de la force. Avec le forçage $F(s)$ appliqué, on ne peut pas accélérer infiniment l'équilibration du système

On représente sur la figure 9.3, l'évolution de la force F pour différents temps t_f choisis, illustrant ainsi les différents régimes du protocole.

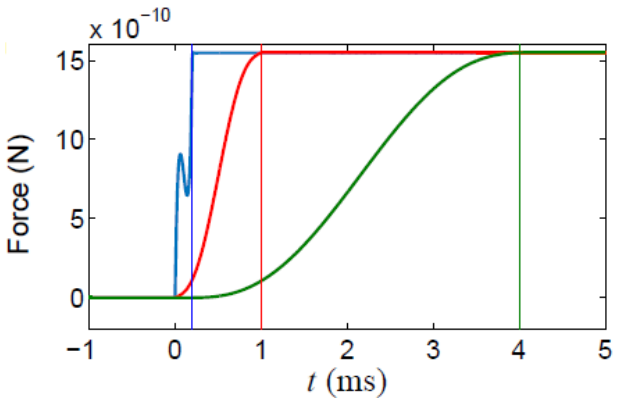


FIGURE 9.3 – Évolution de la force $F(t)$ à appliquer pour atteindre la position d'équilibre en un temps t_f choisi. La figure montre l'évolution temporelle de la force pour différents temps $t_f = 0.2\,\text{ms}$ (en bleu), $t_f = 1\,\text{ms}$ (en rouge) et $t_f = 4\,\text{ms}$. Lorsque $t_f < T_0$, avec T_0 la période propre d'oscillation du système, l'évolution de la force est non monotone (courbe bleue)

9.2 Comparaison des deux protocoles : le STEP et le protocole ESE

Afin de s'assurer de l'efficacité du protocole ESE, nous avons comparé l'évolution temporelle de la position et de la vitesse du levier lorsqu'on applique un échelon de potentiel (STEP) et lorsqu'on applique la force $F(s)$ donnée par l'équation (9.15).

9.2.1 Évolution théorique du système soumis à un STEP ou au protocole ESE

STEP Le protocole standard, qu'on appelle STEP, consiste à déplacer soudainement l'extrémité du levier à l'instant $t = 0$ en changeant instantanément la valeur de la force d'une valeur $F_i = 0$ à une valeur finale $F_f = \kappa x_f$. L'évolution de la position moyenne du système s'écrit :

$$< x(t) > /x_f = 1 - \exp(-\xi\omega_0 t)\sin(\sqrt{1-\xi^2}\omega_0 t + \phi)/\sqrt{1-\xi^2} \tag{9.16}$$

avec :

$$\xi = \gamma/(2\omega_0) \tag{9.17}$$

$$\phi = \cos^{-1}\xi \tag{9.18}$$

$< x(t) >$ est la position moyenne de l'extrémité du levier. Le système étant sous l'influence du bruit thermique, la position instantanée ne peut être déterminée exactement.

En théorie, lorsqu'on perturbe instantanément le système, celui-ci relaxe exponentiellement vers son nouvel état d'équilibre. On considère que la relaxation complète est atteinte au bout d'un temps qui correspond à 3 fois le temps de relaxation naturel $\tau_{relax} = \frac{m}{\gamma}$.

Protocole ESE En revanche, si on fait évoluer la force suivant l'équation (9.15), le système doit, en théorie, atteindre son état d'équilibre final en un temps choisi t_f. Les résultats expérimentaux sont exposés dans la section suivante 9.2.2.

9.2.2 Résultats expérimentaux

Sur la figure 9.4, on montre l'évolution temporelle de la position $x(t)$ et de la vitesse $\dot{x}(t)$ mesurées lorsqu'on applique un créneau (figures de droite) et lorsqu'on applique la force $F(t)$ (figures des gauche). Dans ce cas précis, nous avons fait varier la position d'équilibre de $x_i = 0$ à $x_f = 1\,\text{nm}$. En ce qui concerne le protocole ESE, nous avons choisi $t_f = 2\,\text{ms}$ spécifiquement sur cette figure.

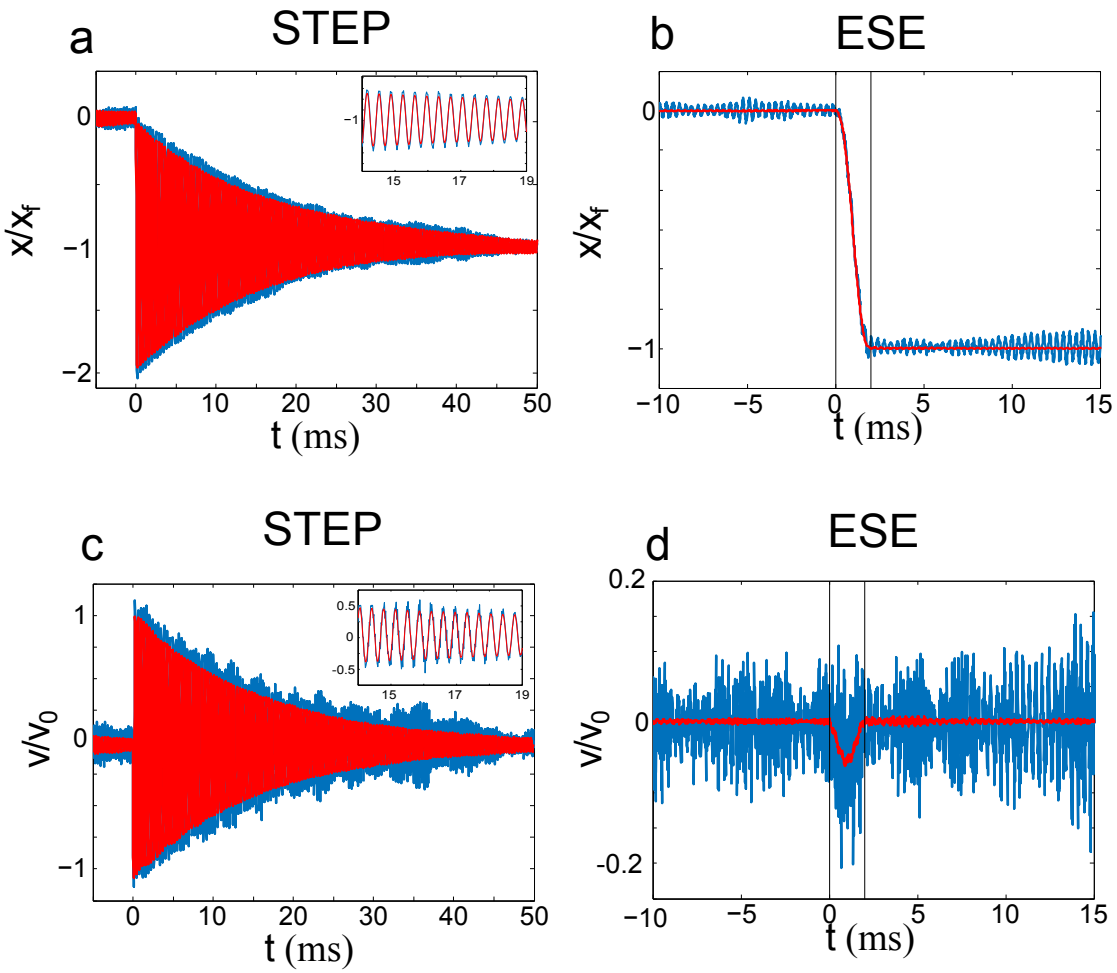


FIGURE 9.4 – **Dynamique du système lorsqu'on applique un STEP ou le protocole ESE**. Chacun des processus commence à $t = 0\,\text{ms}$. **a**- Évolution de la position normalisée du système lorsqu'on applique un STEP. L'encadré correspond à un zoom sur un petit intervalle de temps, pour mettre en évidence les oscillations du levier à sa fréquence propre. **b**- Évolution de la position normalisée du système lorsqu'on applique le protocole ESE pour un temps choisi $t_f = 2\,\text{ms}$. **c**- Évolution de la vitesse normalisée du système lorsqu'on applique un STEP. d- Évolution de la vitesse normalisée du système lorsqu'on applique le protocole ESE ($t_f = 2\,\text{ms}$). Sur chacune des figures, on représente la dynamique du système lors d'une seule réalisation (bleu) et lorsqu'on moyenne sur 5000 réalisations (rouge). Les lignes verticales correspondent à la durée du protocole ESE ($t_f = 2\,\text{ms}$).

La courbe bleue correspond à une seule réalisation : il s'agit de l'évolution temporelle du système lorsqu'on perturbe une fois sa position moyenne. La courbe rouge correspond à l'évolution moyennée sur 5000 réalisations.

Lorsqu'on applique un créneau, le système oscille fortement à $t = 0$ et le système relaxe exponentiellement vers sa position d'équilibre en 50 ms, ce qui correspond à 5 fois le temps d'équilibration naturel τ_{relax}. En revanche, lorsqu'on applique le protocole ESE, le système atteint la position d'équilibre ciblée à $t_f = 2$ ms exactement. Le système ne subit pas d'oscillation au cours de la transition. Les seules oscillations visibles (en bleu) correspondent aux oscillations du système à sa fréquence propre, dues à l'interaction avec l'environnement. Dans ce cas précis, nous avons gagné un ordre de grandeur sur le temps d'équilibration du système.

Cependant, avec le forçage $F(s)$ appliqué, on ne peut pas accélérer infiniment l'équilibration du système. La limite est donnée par la période propre d'oscillation du système. La limite du protocole est illustrée sur la figure 9.5. Sur cette figure, on représente l'évolution temporelle de $x(t)$ moyennée sur 5000 trajectoires pour trois temps $t_f = (0.2, 0.5, 2)$ms.

Le protocole ESE fonctionne parfaitement tant que $t_f > T_0 = 0.36$ ms. Lorsque $t_f < T_0$, le protocole dysfonctionne : en effet, en observant l'évolution temporelle de la vitesse sur la figure 9.5, on remarque que le système oscille avant d'atteindre son état d'équilibre. Les oscillations sont rapidement amorties mais l'état d'équilibre n'est pas atteint en un temps $t_f = 0.2$ ms.

En effet, l'équation (9.2) décrit la dynamique d'un oscillateur harmonique à un seul mode. En fait, le système peut osciller suivant des modes de fréquences supérieures [9]. Lorsqu'on veut forcer le système à s'équilibrer en un temps inférieur à sa période propre, on excite des modes supérieurs du système. Dans ce cas, l'équation (9.2) ne décrit pas de façon appropriée la dynamique du système.

Pour équilibrer le système en un temps inférieur à sa période d'oscillation T_0, il faudrait prendre en compte les modes supérieurs du système dans l'équation de la dynamique et calculer le forçage approprié.

9.2.3 Conclusion

En conclusion, nous avons montré qu'en appliquant la force F appropriée, on peut transférer le système d'une position d'équilibre à une autre en un temps très court et contrôlé, tout en prévenant les oscillations qui naturellement se produisent lorsqu'on perturbe le système de façon instantanée. Notre méthode permet, en outre, de choisir exactement le temps d'équilibration du système. Toutefois, on ne peut pas accélérer infiniment la relaxation. La limite de temps est donnée par la période propre d'oscillation du système T_0. Pour des temps inférieurs à T_0, le modèle de l'oscillateur harmonique à un seul mode ne convient plus car on excite des modes d'oscillation supérieurs. Dans la section suivante 9.3, nous nous intéressons au prix énergétique à payer pour une telle accélération de la relaxation. Par rapport au protocole standard où on change soudainement la position d'équilibre, il faut, en effet, fournir davantage d'énergie au système pour accélérer l'équilibration [106].

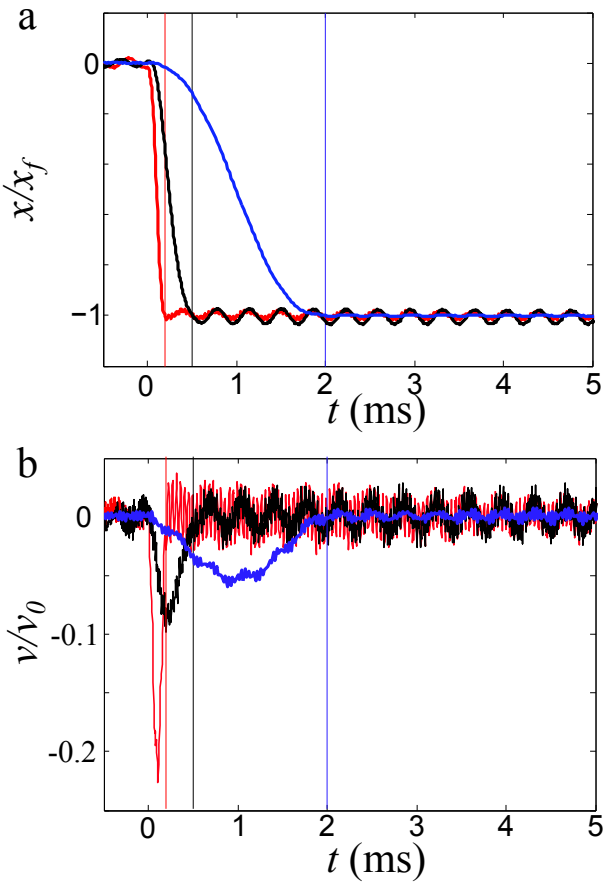


FIGURE 9.5 – **Comparaison de la dynamique du système pour différents temps choisis t_f. a** Trajectoire moyennée sur 5000 réalisations pour $t_f = 0.2\,\text{ms}$ (rouge), $t_f = 0.5\,\text{ms}$ (noir), $t_f = 2\,\text{ms}$ (bleu). Lorsque $t_f < T_0 = 0.36\,\text{ms}$, on commence à exciter des modes supérieurs du système. **b** Vitesse moyennée pour différents temps t_f (les couleurs correspondent aux mêmes t_f que sur la figure a). Sur la figure b, l'excitation des modes supérieurs du levier est davantage visible que sur la figure a. Sur les deux figures, les lignes verticales correspondent au début et à la fin du protocole.)

9.3 Étude énergétique

Dans cette section, nous étudions les transferts énergétiques du système avec l'expérimentateur et avec l'environnement tout au long du protocole ESE. Nous commencerons par définir les notions de travail et de chaleur.

9.3.1 Travail et chaleur

Notre système n'est pas un système isolé : il échange de l'énergie avec l'expérimentateur et avec l'environnement dans lequel il baigne, sous forme de dissipation.

En exerçant une force F sur le système, l'expérimentateur fournit un travail W [107]. S'il était uniquement sous l'influence de l'expérimentateur, le système se déplacerait d'une position à l'autre suivant la même trajectoire à chaque réalisation. Or, la trajectoire du système n'est pas déterministe, et ne peut être décrite qu'en termes probabilistes, du fait des échanges du système avec l'environnement dans lequel il baigne. Ce bain thermique est composé de phonons du levier et de molécules de l'atmosphère ambiante, qui entrent constamment en collision avec le système. Le bain réinjecte de l'énergie dans le système, du fait de l'agitation incessante des particules qui le constituent tandis que le système dissipe de l'énergie dans le bain. À notre échelle macroscopique, on ne peut observer le mouvement et les chocs de chaque particule du bain. On ne peut détecter cette agitation thermique que par les flux macroscopiques. Les échanges d'énergie du système avec l'environnement se font sous forme de chaleur Q.

Le système est caractérisé par le couple $[x, v]$, qui évolue dans l'espace des phases, à la fois sous sa dynamique propre, sous l'effet de la force $F(t)$ exercée par l'expérimentateur et du fait des échanges avec le bain. À chaque point dans l'espace des phases, est associée une énergie mécanique :

$$E = \frac{1}{2}kx^2 - Fx + \frac{1}{2}mv^2 \tag{9.19}$$

Lors d'un déplacement $[dx, dv]$ dans l'espace des phases ou lors d'un changement de la force externe de dF, l'énergie varie d'une quantité :

$$dE = mvdv + \kappa xdx - Fdx - xdF \tag{9.20}$$

S'il n'y avait ni bain thermique ni expérimentateur, l'énergie mécanique du système serait constante $dE = 0$.

Le travail élémentaire δW correspond à la variation d'énergie lorsque l'expérimentateur change le paramètre de contrôle F d'une quantité dF. Ici, on définit le travail dans le formalisme de la thermodynamique stochastique [107], il ne s'agit pas de la définition standard utilisée en mécanique.

$$\delta W = -xdF = \frac{\partial E}{\partial F}dF \tag{9.21}$$

Il faut intégrer sur la durée du processus t_f pour obtenir le travail total.

$$W(t) = \int_0^{t_f} \frac{\partial E}{\partial F} \circ \frac{\partial F}{\partial t} dt \tag{9.22}$$

où $\circ$ correspond à l'intégrale de Stratonovich [107] et E est l'énergie totale.

En présence d'un bain thermique mais en l'absence d'action de l'expérimentateur, c'est-à-dire, si F est constante, la seule source de dissipation d'énergie est le bain thermique. Si F est constante, on peut donc identifier $dE = \delta Q$.

On peut donc écrire l'expression de δQ.

$$\delta Q = mvdv + \kappa x dx - F dx = \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial v} dv \tag{9.23}$$

Le terme δQ comprend deux contributions : les échanges dûs à la variation de la vitesse et ceux dûs à la variation de la position. On les appelle chaleur cinétique $\delta Q_v = mvdv$ et chaleur potentielle $\delta Q_x = (\kappa x - F)dx$, bien que le terme chaleur soit impropre car il y a aussi des échanges au sein même du système : les échanges d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, qui sont indépendants du bain thermique.

La chaleur totale dissipée correspond à l'intégrale sur la durée du processus.

$$Q(t) = \int_0^{t_f} \frac{\partial E}{\partial x} \circ \frac{\partial x}{\partial t} dt + \int_0^{t_f} \frac{\partial E}{\partial v} \circ \frac{\partial v}{\partial t} dt \tag{9.24}$$

D'autre part, on peut définir la différence d'énergie libre $\Delta\mathcal{F} = \Delta U - T\Delta S_{eq}$, où $\Delta U = \Delta\langle E\rangle_{eq}$ par définition et ΔS_{eq} est la différence d'entropie d'équilibre entre l'état initial et l'état final. Précisons que S_{eq} et U sont des quantités définies à l'équilibre, qui ne correspondent pas à l'entropie et à l'énergie interne tout au long du protocole. L'entropie d'équilibre $S_{eq} = -\sum \rho_{eq} \log \rho_{eq}$ est une constante car ρ_{eq} est une gaussienne dont la largeur ne dépend que de la température qui est une constante. D'autre part, en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, on trouve que l'énergie interne U à l'équilibre s'écrit :

$$U(t) = k_{\mathrm{B}}T - \frac{F(t)^2}{2\kappa} \tag{9.25}$$

La différence d'énergie libre s'écrit donc :

$$\Delta\mathcal{F} = \frac{F(t_f)^2}{2\kappa} - \frac{F(0)^2}{2\kappa} = \frac{F(t_f)^2}{2\kappa} \tag{9.26}$$

Nous avons vu qu'il est possible de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées aux échanges énergétiques à partir des observables x, v et F. Dans la section suivante, nous étudions comment évoluent les échanges énergétiques au cours du protocole ESE.

9.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 9.6 représente l'évolution temporelle du travail total moyen $\langle W(t)\rangle$, de la chaleur potentielle $\langle Q_x(t)\rangle$ et cinétique $\langle Q_v(t)\rangle$ moyennes totales au cours du protocole ESE pour un temps $t_f = 0.4\,\text{ms}$. La courbe en pointillés rouges correspond à la différence d'énergie libre $\Delta\mathcal{F}$ entre l'état final et l'état initial.

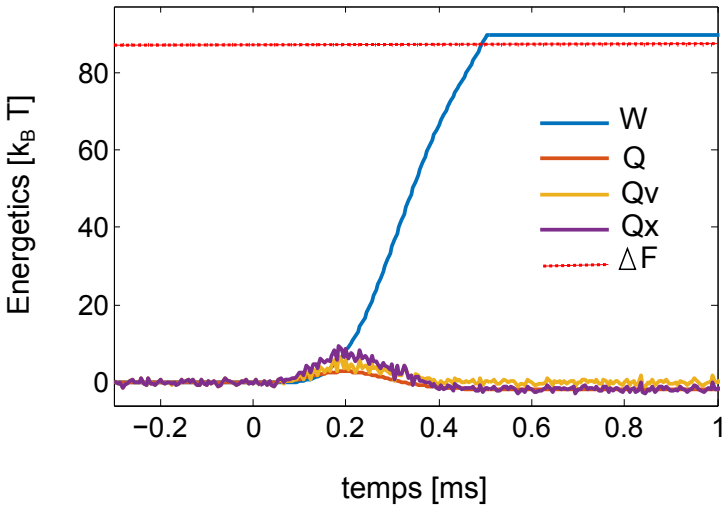


FIGURE 9.6 – **Évolution des quantités énergétiques au cours du protocole ESE pour $t_f = 0.4\,\text{ms}$.**

On peut remarquer avant tout que les valeurs finales du travail $\langle W\rangle$ et de la chaleur $\langle Q\rangle$ sont atteintes exactement en $t_f = 0.4\,\text{ms}$.

D'après la figure 9.6, l'expérimentateur fournit un travail $\langle W\rangle$ au système dont une partie est dissipée sous forme de chaleur $\langle Q\rangle$. La somme du travail fourni et de la chaleur dissipée $\langle W + Q\rangle$ correspond à la différence d'énergie entre l'état d'équilibre final et l'état d'équilibre initial $\Delta\langle E\rangle_{eq}$. C'est le premier principe de la thermodynamique. Ici, la différence d'énergie $\Delta\langle E\rangle_{eq}$ correspond à la différence d'énergie libre $\Delta\mathcal{F}$, comme nous l'avons démontré.

En changeant rapidement la position d'équilibre du système, on effectue une transformation irréversible : en vertu du second principe de la thermodynamique, le travail moyen $\langle W\rangle$ total nécessaire pour amener le système d'une position d'équilibre à l'autre est alors strictement supérieur à $\Delta\mathcal{F}$, comme le montre la figure 9.6.

On s'attend à ce que la chaleur dissipée $-Q = \langle W\rangle - \Delta F$ augmente avec la réduction du temps d'équilibration choisi pour le protocole t_f. Nous avons cherché à mesurer la variation de la chaleur dissipée lorsqu'on diminue t_f. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 9.6, la chaleur dissipée mesurée n'est pas parfaitement résolue, elle fluctue puisque le système est également soumis aux collisions des particules du bain. Or, la

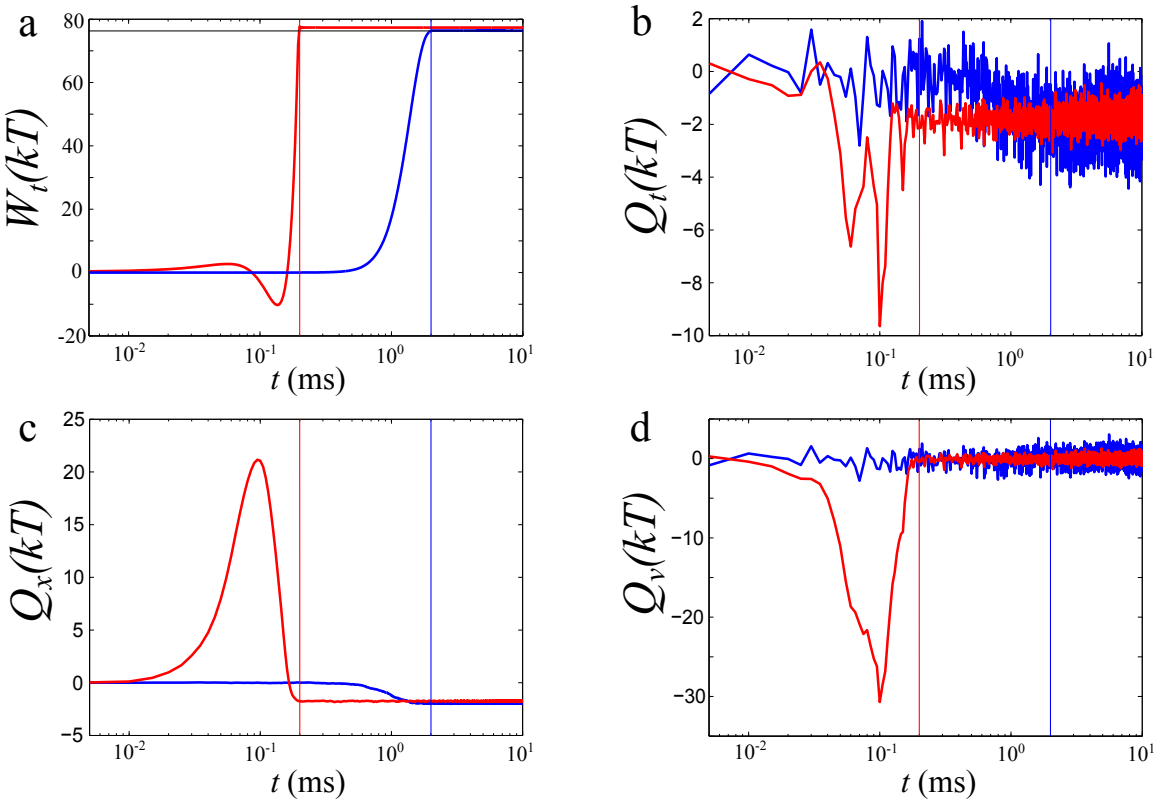


FIGURE 9.7 – Énergétique du système au cours du protocole ESE. a- Valeur moyenne du travail total en fonction du temps pour différents temps choisis t_f. La ligne horizontale représente la différence d'énergie libre entre l'état initial et l'état final $\Delta\mathcal{F}$. **bf** b- Valeur moyenne de la chaleur totale dissipée. **c**- Valeur moyenne de la chaleur potentielle moyenne. **d**- Valeur moyenne de la chaleur cinétique totale. Sur chacun des quatre graphes, les lignes rouges correspondent à $t_f = 0.2\,\text{ms}$ et les lignes bleues à $t_f = 2\,\text{ms}$.

variation de la chaleur dissipée lorsqu'on change t_f est comparable aux fluctuations de le chaleur Q mesurée. En effet, l'amortissement du système étant faible, on ne distingue pas l'augmentation de la chaleur dissipée lorsqu'on réduit le temps d'équilibration t_f.

Sur la figure 9.7, on compare l'évolution de l'énergie du système au cours du protocole ESE pour deux temps choisis t_f, l'un inférieur à la période propre d'oscillation $t_f = 0.2\,\text{ms} < T_0$ (en rouge), et l'autre supérieur $t_f = 2\,\text{ms} > T_0$ (en bleu). On peut voir que lorsque $t_f < T_0$, le travail $\langle W \rangle$ devient négatif au début du protocole. Or, une conséquence de l'inégalité de Jarzinsky est qu'à tout instant du protocole, on doit avoir $\langle W \rangle > \Delta\mathcal{F}$ lorsqu'on démarre d'un état d'équilibre [108]. La violation de ce principe montre que le protocole ne fonctionne plus pour $t_f < T_0$.

Les grandes oscillations de la chaleur cinétique et de la chaleur potentielle pour $t_f = 0.2\,\text{ms}$ (en rouge) correspondent en fait à une conversion d'énergie cinétique en énergie potentielle et ne sont pas dues, pour l'essentiel, à une dissipation dans le bain.

Le protocole fonctionne parfaitement pour $t_f = 2\,\text{ms}$ en revanche.

Conclusion Nous avons montré qu'avec le protocole ESE, il est possible de réduire de deux ordres de grandeur le temps d'équilibration du système par rapport au temps d'équilibration naturel. La limite du protocole est donnée par la période d'oscillation du système. En effet, lorsqu'on essaye d'accélérer l'équilibration en deçà de cette période, on excite des modes supérieurs du système. Cette réduction du temps de relaxation a un coût énergétique : l'expérimentateur doit fournir davantage de travail pour que le système atteigne sa position d'équilibre en un temps inférieur à son temps de relaxation naturel. Nous avons cherché à étudier l'évolution de la chaleur dissipée avec la réduction du temps de relaxation, mais comme le système est très faiblement amorti, la variation de la chaleur dissipée avec le temps d'équilibration est de l'ordre des fluctuations thermiques.

9.3.3 Applications

La possibilité de passer d'une position d'équilibre à l'autre en un temps très court et contrôlé pourrait ouvrir à un nouveau champ d'applications. En effet, l'accélération du temps de relaxation des leviers AFM est à la base des techniques d'imagerie à haute vitesse par exemple [96].

En imagerie, la pointe balaye un échantillon et on fait varier la position de la base du levier de façon à garder une déflexion Δz constante. L'enregistrement de la variation d'amplitude Δz nécessaire pour maintenir une déflexion constante, en fonction de X et Y, permet de reconstruire une image $3D$ de la surface [109]. Cependant, lorsque la pointe balaye l'échantillon, il faut attendre l'équilibration du système entre chaque enregistrement. Si on étendait notre protocole ESE, en contrôlant non seulement la position d'équilibre de notre système, mais aussi sa raideur effective κ_{eff}, on pourrait forcer le levier à relaxer presque instantanément, ce qui pourrait permettre d'imager des surfaces beaucoup plus rapidement.

Une autre technique d'imagerie est la technique dite d'AFM non-contact (ou Frequency Modulation AFM) impliquant des boucles de contre-réaction pour contrôler la dynamique du levier [96]. En plus du balayage X, Y et de l'asservissement suivant Z, le levier est excité à sa fréquence de résonance f_0. Dans la plupart des cas, l'asservissement est fait sur l'amplitude de vibration : l'altitude z de la pointe est ajustée pour maintenir l'amplitude de vibration du levier constante. Le levier est excité par un forçage sinusoidal :

$$F(t) = A_0 \, cos(2\pi f_0 t) \tag{9.27}$$

La position $z(t)$ du levier varie elle aussi de façon sinusoidale :

$$z(t) = A(f_0) \, cos(2\pi f_0 t + \phi(f_0)) \tag{9.28}$$

où $A(f_0)$ est l'amplitude réduite par l'amortissement (l'amplitude de vibration que

l'on maintient constante) et $\phi(f_0)$ est le déphasage introduit par l'interaction avec le milieu.

Les boucles de contre-réaction sont utilisées notamment pour [96] :

— contrôler la phase de l'oscillation par rapport à l'excitation pour la maintenir constante et égale à sa valeur à la résonance. Pour cela, on utilise traditionnellement une boucle à verrouillage de phase (PLL) et un déphaseur.

— contrôler l'amplitude d'oscillation (A_0) pour le maintenir constante et égale à une valeur arbitraire, fixée par l'expérimentateur. Usuellement, on assure ce suivi par un régulateur Proportionnel/Intégral (PI) dont la sortie est l'amplitude d'excitation requise pour maintenir A_0 constante. Ceci permet d'éviter toute variation non voulue de la distance pointe-surface lors du balayage de la surface.

En mode non-contact, on image la surface en mesurant le gradient des forces d'interaction à partir du décalage en fréquence du pic de bruit thermique [95].

Un des facteurs limitants de ces techniques d'imagerie est le temps d'acquisition entre chaque image. Le groupe de Laurent Nony, de la faculté de sciences à Marseille, a déjà réussi à s'affranchir du temps de relaxation caractéristique γ/m en jouant sur la régulation Proportionnel/Integral, et plus précisément, en compensant le terme dissipatif par le terme d'excitation [96]. Le temps d'acquisition est dans ce cas piloté par la constante de temps du régulateur d'amplitude. Il peut être réduit jusqu'à 5 ms. L'acquisition d'une image de 512 pixels sur 512 lignes prend alors une quinzaine de minutes.

Or, le protocole ESE permet de contrôler plus rapidement la dynamique du levier, et de réduire le temps de transition d'un état à l'autre jusqu'à la période propre des oscillations du levier, c'est-à-dire 500 fois plus rapidement qu'avec le régulateur PI. En remplaçant le contrôleur d'amplitude par le protocole ESE adapté, la constante de temps de la régulation d'amplitude pourrait être réduite significativement et le temps d'acquisition des images également.

Conclusion et Perspectives

Le travail expérimental réalisé au cours de cette thèse a permis le développement et la caractérisation d'un instrument dédié à mesurer la force de Casimir critique près du point critique d'une transition de phase de démixion, dans un mélange binaire. L'instrument en question est un Microscope à Force Atomique (AFM) dont le principe de détection repose sur une mesure interférométrique de la déflexion du levier AFM. La force étudiée doit s'exercer entre une microsphère collée à l'extrémité du levier et un échantillon plan. L'intégralité de l'instrument a été conçu au laboratoire. La partie analyse de l'interféromètre a été développée par Ludovic Bellon et Justine Laurent. Avec Artyom Petrosyan, nous avons développé le Microscope à Force Atomique (AFM) conçu pour mesurer des forces en phase liquide. D'autre part, nous avons élaboré un système permettant de mesurer indépendamment la distance de séparation entre la sphère et l'échantillon, en mesurant l'intensité de diffusion d'une onde évanescente.

Au cours de cette thèse, nous avons pris quelques détours dans le but de caractériser notre instrument : nous avons abordé des domaines de la physique variés, allant du paramagnétisme, vers le développement d'un protocole pour accélérer l'équilibration du levier AFM, jusqu'à l'étude des effets de confinement des fluctuations quantiques du champ électromagnétique. Nous nous sommes finalement orientés vers la mesure de la force de Casimir électromagnétique entre la microsphère et l'échantillon, tous deux recouverts d'un dépôt d'or. Nous avons réalisé des mesures permettant de valider la théorie de Lifshitz, d'abord dans une atmosphère d'azote, puis dans un liquide : l'éthanol.

Ces mesures encourageantes ouvrent de belles perspectives. Dans un premier temps, nous envisageons de remplacer le dépôt d'or sur l'échantillon par un dépôt d'oxyde d'étain-indium (ITO). L'ITO, dont la caractéristique principale est la combinaison de la transparence optique et de la conductivité électrique, permettrait d'utiliser la mesure indépendante de la distance de séparation. Pour mesurer la force de Casimir critique, il reste cependant à s'assurer, premièrement, que le mélange eau-$C_{12}E_5$ ne diffuse pas trop lorsqu'on s'approche de la transition critique. En effet, comme nous avons pu le constater, la moindre diffusion parasite perturbe la mesure de distance. Toutefois, le mélange eau-$C_{12}E_5$ a l'avantage de présenter une longueur de corrélation élevée, puisque $\xi_0 \approx 1\,\mathrm{nm}$, ce qui permet de travailler relativement loin du point critique, où l'on peut être gêné par l'opalescence critique, tout en conservant des longueurs de corrélation relativement importantes. Puis, nous avons constaté que le mélange eau-$C_{12}E_5$ ne devient turbide que très proche de la température critique. Dans un second temps, il faudrait développer avec soin un système de calibration en température. Le moindre gradient de température dans la cellule génère des dérives telles que la

convection [16].

Cette thèse expérimentale, fondée sur l'étude du confinement des fluctuations quantiques et critiques, a permis de développer un instrument de mesure très sensible, qui devrait permettre une mesure de la force de Casimir critique. Les premiers résultats ont confirmé la robustesse de l'instrument et sont très encourageants pour la suite des expériences.

Appendix A

Évolution temporelle de la force pour équilibrer le système en un temps choisi

Pour déterminer l'évolution temporelle de la force $F(s)$ à appliquer au système levier+sphère pour atteindre la position d'équilibre en un temps t_f, on considère que la densité de probabilité de position et de vitesse du système $\rho(x, v, t)$ est une gaussienne :

$$\rho(x, v, t) \propto \exp[-\alpha(x, t) - \beta(t)v^2 - \delta(x, t)v] \tag{A.1}$$

où $\alpha(x, t)$ est un polynôme de degré 2 en x et $\delta(x, t)$ un polynôme en x également.

$$m[\partial_t + v\partial_x - \omega_0^2(x - x_0)\partial_v]\rho = \gamma\partial_v[v\rho + k_\mathrm{B}T\partial_v\rho] \tag{A.2}$$

On obtient un système à 4 équations :

$$\partial_x\beta = 0 \tag{A.3}$$

$$-\dot{\beta} - \partial_x\delta = 2\gamma(\frac{2\beta^2 k_\mathrm{B}T}{m} - \beta) \tag{A.4}$$

$$-\dot{\delta} - \partial_x\alpha + \omega_0^2(x - x_0)2\beta = \gamma(4\beta\frac{\delta k_\mathrm{B}T}{m} - \delta) \tag{A.5}$$

$$-\dot{\alpha} + \omega_0^2(x - x_0)\delta = \gamma(1 + \frac{\delta^2 k_\mathrm{B}T}{m} - \frac{2\beta k_\mathrm{B}T}{m}) \tag{A.6}$$

Les fonctions $\alpha(x, t)$, $\beta(t)$ et $\delta(x, t)$ doivent, par ailleurs, respecter des conditions à $t = 0$ et à $t = t_f$ de façon à ce que la distribution $\rho(x, v, t)$ soit la distribution d'équilibre de Boltzmann :

$$\alpha(x,t_i) = \frac{m\omega^2}{2k_\mathrm{B}T_i}(x-x_i)^2 \qquad \alpha(x,t_f) = \frac{m\omega^2}{2k_\mathrm{B}T_f}(x-x_f)^2 \tag{A.7}$$

$$\frac{2\beta(t_i)k_\mathrm{B}T_i}{m} = 1 \qquad \frac{2\beta(t_f)k_\mathrm{B}T_f}{m} = 1 \tag{A.8}$$

$$\delta(t_i) = 0 \qquad \delta(t_f) = 0 \tag{A.9}$$

Pour simplifier le problème, on choisit de fixer la température T tout au long du protocole. Ainsi $\beta = \frac{m}{2k_\mathrm{B}T}$ est fixe $\forall t$.

Étant donné la condition sur β, l'équation (A.4) implique que δ ne dépend pas de x :

$$\delta = \delta_0(t) \tag{A.10}$$

Puisqu'on veut que la distribution $\rho(x,v,t)$ soit fixe et centrée sur la position d'équilibre aux instants initial et final, on fixe $\delta_0 = \dot{\delta_0} = 0$ à $t = 0$ et à $t = t_f$.

On intègre l'équation (A.5) en x pour obtenir l'évolution de $\alpha(x,t)$:

$$\alpha(x,t) = \alpha_0(t) + \omega_0^2(x-x_0)^2\beta - \dot{\delta_0}x - \gamma\delta_0 x \tag{A.11}$$

Les conditions aux bords nous imposent : $\alpha_0(t_i) = \alpha_0(t_f) = 0$.

En combinant les équations (A.4), (A.5), (A.6) et (A.11), on obtient les deux équation suivantes :

$$-\dot{\delta_0} - \delta_x\alpha + 2\beta\omega_0^2(x-x_0) = \gamma\delta_0 \tag{A.12}$$

$$-\dot{\alpha} + \omega_0^2(x-x_0)\delta_0 = \frac{\gamma k_\mathrm{B}T}{m}\delta_0^2 \tag{A.13}$$

En dérivant α par rapport à t (α étant donné par l'équation (A.11)), et en remplaçant l'expression obtenue dans l'équation (**??**), on obtient :

$$-\dot{\alpha_0} + 2\beta\omega_0^2(x-x_0)\dot{x_0} + \ddot{\delta_0}x + \gamma\dot{\delta_0}x + \omega_0^2(x-x_0)\delta_0 = \frac{\gamma k_\mathrm{B}T}{m}\delta_0^2 \tag{A.14}$$

Les conditions aux instants initial et final imposent que $\dot{\delta_0} = \dot{\alpha_0} = 0$ à $t = 0$ et à $t = t_f$.

Dans l'équation (A.14), les termes proportionnels à x se compensent, ce qui nous permet d'écrire :

$$\ddot{\delta_0} + 2\beta\omega_0^2\dot{x_0} + \gamma\dot{\delta_0} + \omega_0^2\delta_0 = 0 \tag{A.15}$$

Par ailleurs, on peut réécrire $\alpha(x,t)$ sous une forme plus pratique :

$$\alpha(x,t) = \tilde{\alpha_0}(t) + \beta\omega_0^2 x^2 + \Delta x \tag{A.16}$$

avec

$$\Delta(t) = -\dot{\delta_0} - \gamma\delta_0 - 2\beta\omega_0^2 x_0(t) \tag{A.17}$$

L'équation (A.14) nous permet d'écrire :

$$\dot{\Delta} = \omega_0^2 \delta_0 \tag{A.18}$$

Les équations (A.17) et (A.18) nous donnent l'équation différentielle vérifiée par $\dot{\Delta}$:

$$2\beta\omega_0^2 x_0 = -\Delta - \frac{\gamma}{\omega_0^2}\dot{\Delta} - \frac{1}{\omega_0^2}\ddot{\Delta} \tag{A.19}$$

On doit donc trouver une solution Δ qui varie de 0 à $-2\beta\omega_0^2 x_f$. Pour simplifier, on cherche Δ tel que $\dot{\Delta}(0) = \dot{\Delta}(t_f) = 0$ et $\ddot{\Delta}(0) = \ddot{\Delta}(t_f) = 0$.

On cherche une solution particulière de l'équation différentielle (9.11) sous la forme d'un polynôme.

On trouve qu'un polynôme de degré 5 est compatible avec les conditions aux limites :

$$\Delta(s) = 2\beta\omega^2 x_f s^3 \left(-10 + 15s - 6s^2\right) \tag{A.20}$$

où le temps adimensionné $s = t/t_f$ varie de 0 à 1.

On déduit de (A.20), l'expression de $x_0(s)$:

$$\begin{aligned} x_0(s) &= x_f s^3(10 - 15s + 6s^2) && \text{(A.21)}\\ &+ \frac{\gamma x_f}{\omega_0^2 t_f}(30s^2 - 60s^3 + 30s^4) && \text{(A.22)}\\ &+ \frac{x_f}{\omega_0^2 t_f^2}(60s - 180s^2 + 120s^3) && \text{(A.23)} \end{aligned}$$

L'évolution temporelle de la force $F(s)$ à appliquer pour que le système atteigne sa nouvelle position d'équilibre x_f exactement en un temps t_f s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{F(s)}{\kappa x_f} &= s^3(10 - 15s + 6s^2) && \text{(A.24)}\\ &+ \frac{\gamma}{\kappa t_f}(30s^2 - 60s^3 + 30s^4) && \text{(A.25)}\\ &+ \frac{m}{\kappa t_f^2}(60s - 180s^2 + 120s^3) && \text{(A.26)} \end{aligned}$$

avec $F(t) = 0$ pour $t < 0$ et $F(t)/\kappa = F_f/\kappa = x_f$ pour $t > t_f$.

Bibliographie

[1] Masafumi Fukuto, Yohko F. Yano, and Peter S. Pershan. Critical casimir effect in three-dimensional ising systems : Measurements on binary wetting films. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :135702, Apr 2005.

[2] A. Ganshin, S. Scheidemantel, R. Garcia, and M. H. W. Chan. Critical casimir force in ^{4}He films : Confirmation of finite-size scaling. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :075301, Aug 2006.

[3] Christopher Hertlein, L Helden, A Gambassi, S Dietrich, and C Bechinger. Direct measurement of critical casimir forces. *Nature*, 451(7175) :172–175, 2008.

[4] Andrea Gambassi. The casimir effect : From quantum to critical fluctuations. *Journal of Physics : Conference Series*, 161(1) :012037, 2009.

[5] Callegari Agnese Tuna Yazgan Barth Lukas Dietrich Siegfriedo Gambassi Andrea Volpe Giovanni Paladugu, Sathyanarayana. Nonadditivity of critical casimir forces. *Nature Communications*, 7, Apr 2016.

[6] David Lopes Cardozo, Hugo Jacquin, and Peter CW Holdsworth. Critical casimir forces in a magnetic system : An experimental protocol. *Physical Review B*, 90(18) :184413, 2014.

[7] H. B. G. Casimir. On the Attraction Between Two Perfectly Conducting Plates. *Indag. Math.*, 10 :261–263, 1948. [Kon. Ned. Akad. Wetensch. Proc.100N3-4,61(1997)].

[8] Michael E Fisher and Pierre-Gilles de Gennes. Phénomènes aux parois dans un mélange binaire critique. *CR Acad. Sci. Ser. B*, 287 :207–209, 1978.

[9] Ludovic Bellon. *Exploring nano-mechanics through thermal fluctuations*. PhD thesis, Ecole normale supérieure de lyon-ENS LYON, 2010.

[10] E. S. Sabisky and C. H. Anderson. Verification of the lifshitz theory of the van der waals potential using liquid-helium films. *Phys. Rev. A*, 7 :790–806, Feb 1973.

[11] F. London. Zur theorie und systematik der molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, 63(3) :245–279, 1930.

[12] E.J.W Verwey and J.Th.G Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science*, 10(2) :224 – 225, 1955.

[13] H. B. G. Casimir and D. Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Phys. Rev.*, 73 :360–372, Feb 1948.

[14] Mehran Kardar and Ramin Golestanian. The "friction" of vacuum, and other fluctuation-induced forces. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1233–1245, Jul 1999.

[15] A Gambassi, C Hertlein, L Helden, S Dietrich, and C Bechinger. The critical casimir effect universal fluctuation-induced forces at work. *Europhysics News*, 40(1) :18–22, 2009.

[16] Clémence Devailly. *Fluctuations thermiques-un outil pour étudier les fluides simples et binaires à l'échelle du micron.* PhD thesis, Université de Lyon, 2014.

[17] H Eugene Stanley. Introduction to phase transitions and critical phenomena. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, by H Eugene Stanley, pp. 336. Foreword by H Eugene Stanley. Oxford University Press, Jul 1987. ISBN-10 : 0195053168. ISBN-13 : 9780195053166*, 1, 1987.

[18] Salima Rafaï, Daniel Bonn, and Jacques Meunier. Repulsive and attractive critical casimir forces. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 386(1) :31–35, 2007.

[19] V D Nguyen, M T Dang, T A Nguyen, and P Schall. Critical casimir forces for colloidal assembly. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(4) :043001, 2016.

[20] David Lopes Cardozo. *Finite size scaling et force de Casimir critique : aimants d'Ising et fluides binaires.* PhD thesis, Ecole normale supérieure de lyon-ENS LYON, 2015.

[21] M.J. Sparnaay. Measurements of attractive forces between flat plates. *Physica*, 24(6) :751 – 764, 1958.

[22] 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 A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 331(1584) :19–38, 1972.

[23] S. K. Lamoreaux. Demonstration of the casimir force in the 0.6 to $6\mu m$ range. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :5–8, Jan 1997.

[24] U. Mohideen and Anushree Roy. Precision measurement of the casimir force from 0.1 to $0.9\mu m$. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :4549–4552, Nov 1998.

[25] Anushree Roy, Chiung-Yuan Lin, and U. Mohideen. Improved precision measurement of the casimir force. *Phys. Rev. D*, 60 :111101, Nov 1999.

[26] R. S. Decca, D. López, E. Fischbach, and D. E. Krause. Measurement of the casimir force between dissimilar metals. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :050402, Jul 2003.

[27] R. S. Decca, D. López, E. Fischbach, G. L. Klimchitskaya, D. E. Krause, and V. M. Mostepanenko. Tests of new physics from precise measurements of the casimir pressure between two gold-coated plates. *Phys. Rev. D*, 75 :077101, Apr 2007.

[28] Justine Laurent. *Casimir force measurements at low temperature.* Theses, Université de Grenoble, December 2010.

[29] J. N. Munday, Federico Capasso, V. Adrian Parsegian, and Sergey M. Bezrukov. Measurements of the casimir-lifshitz force in fluids : The effect of electrostatic forces and debye screening. *Phys. Rev. A*, 78 :032109, Sep 2008.

[30] P. J. van Zwol, G. Palasantzas, and J. Th. M. DeHosson. Weak dispersive forces between glass and gold macroscopic surfaces in alcohols. *Phys. Rev. E*, 79 :041605, Apr 2009.

[31] Diney S Ether Jr, LB Pires, S Umrath, D Martinez, Y Ayala, B Pontes, S Frases, G-L Ingold, FSS Rosa, NB Viana, et al. Probing the casimir force with optical tweezers. *EPL (Europhysics Letters)*, 112(4) :44001, 2015.

[32] Astrid Lambrecht, Paulo A Maia Neto, and Serge Reynaud. The casimir effect within scattering theory. *New Journal of Physics*, 8(10) :243, 2006.

[33] Cyriaque Genet. *La force de Casimir entre deux miroirs métalliques à température non nulle*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, July 2002.

[34] L. D Landau, (author.) Lifshitz, E. M., (contributor.) Pitaevskii, L. P., (translator.) Sykes, J. B., and (translator.) Kearsley, M. J. *Statistical physics. Volume 5 of Course of theoretical physics. Part 1.* Oxford, England Pergamon Press, third edition, revised and enlarged / by e.m. lifshitz and l.p. pitaevskii edition, 1980. Includes index.

[35] A Lambrecht and S. Reynaud. Casimir force between metallic mirrors. *The European Physical Journal D*, 8(3) :309–318, 2000.

[36] Cyriaque Genet, Astrid Lambrecht, and Serge Reynaud. Casimir force and the quantum theory of lossy optical cavities. *Phys. Rev. A*, 67 :043811, Apr 2003.

[37] P. J. van Zwol, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson. Influence of dielectric properties on van der waals/casimir forces in solid-liquid systems. *Phys. Rev. B*, 79 :195428, May 2009.

[38] V. Adrian Parsegian. *Van der Waals Forces : A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press, Cambridge, 11 2005.

[39] Michael Bordag, Galina Leonidovna Klimchitskaya, Umar Mohideen, and Vladimir Mikhaylovich Mostepanenko. *Advances in the Casimir effect*, volume 145. OUP Oxford, 2009.

[40] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1997.

[41] V. B. Svetovoy, P. J. van Zwol, G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson. Optical properties of gold films and the casimir force. *Phys. Rev. B*, 77 :035439, Jan 2008.

[42] V.A. Parsegian and B.W. Ninham. Temperature-dependent van der waals forces. *Biophysical Journal*, 10(7) :664 – 674, 1970.

[43] B. V. Derjaguin, I. I. Abrikosova, and E. M. Lifshitz. Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 10 :295–329, 1956.

[44] J. Blocki, J. Randrup, W.J. Swiatecki, and C.F. Tsang. Proximity forces. *Annals of Physics*, 105(2) :427 – 462, 1977.

[45] M. Sedighi, V. B. Svetovoy, and G. Palasantzas. Casimir force measurements from silicon carbide surfaces. *Phys. Rev. B*, 93 :085434, Feb 2016.

[46] VB Svetovoy and G Palasantzas. Influence of surface roughness on dispersion forces. *Advances in colloid and interface science*, 216 :1–19, 2015.

[47] P. A. Maia Neto, A. Lambrecht, and S. Reynaud. Roughness correction to the casimir force : Beyond the proximity force approximation. *EPL (Europhysics Letters)*, 69(6) :924, 2005.

[48] K. Hamano, K. Fukuhara, N. Kuwahara, E. Ducros, M. Benseddik, J. Rouch, and P. Tartaglia. Static and dynamic light scattering in nonionic critical micellar solutions of water–pentaethylene glycol n -dodecylether. *Phys. Rev. E*, 52 :746–757, Jul 1995.

[49] K. Hamano, N. Kuwahara, T. Koyama, and S. Harada. Critical behaviors in the two-phase region of a micellar solution. *Phys. Rev. A*, 32 :3168–3171, Nov 1985.

[50] Mario Corti, Claudio Minero, and Vittorio Degiorgio. Cloud point transition in nonionic micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(2) :309–317, 1984.

[51] Giovanni Dietler and David S. Cannell. Observation of 3d-ising exponents in micellar solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1852–1855, May 1988.

[52] P. Paolino and L. Bellon. Single beam interferometric angle measurement. *Optics Communications*, 280(1) :1 – 9, 2007.

[53] Pierdomenico Paolino. *Bruit thermique et dissipation d'un microlevier*. PhD thesis, Ecole normale supérieure de lyon-ENS LYON, 2008.

[54] Hendrik Anthony Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7(4) :284–304, 1940.

[55] Robert Brown. Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants ; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine Series 2*, 4(21) :161–173, 1828.

[56] Albert Einstein. The theory of the brownian movement. *Ann. der Physik*, 17 :549, 1905.

[57] Paul Langevin. *On the theory of Brownian motion*. 1908.

[58] Noëlle Pottier. Physique statistique hors d'équilibre : équation de boltzmann, réponse linéaire. 2006.

[59] Rep Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, 29(1) :255, 1966.

[60] H.Lamb. pages 86–88. Dover Publications.

[61] Sylvain Joubaud. *Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre*. PhD thesis, Ecole normale supérieure de lyon-ENS LYON, 2008.

[62] Dennis C. Prieve. Measurement of colloidal forces with {TIRM}. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1–3) :93 – 125, 1999.

[63] Spencer C Clark, John Y Walz, and William A Ducker. Atomic force microscopy colloid-probe measurements with explicit measurement of particle-solid separation. *Langmuir*, 20(18) :7616–7622, 2004.

[64] PA Maia Neto, A Lambrecht, and S Reynaud. Roughness correction to the casimir force : Beyond the proximity force approximation. *EPL*, 100(2) :29902, 2012.

[65] PJ Van Zwol, G Palasantzas, and J Th M De Hosson. Roughness corrections to the casimir force : The importance of local surface slope. *Applied Physics Letters*, 91(14) :144108, 2007.

[66] SYLVAIN HUDLET. *Etude des proprietes electrostatiques de surface par microscope a force atomique : l'exemple de la triboelectricite*. PhD thesis, 1997. Thèse de doctorat dirigée par SAINT JEAN, MICHEL Physique Paris 7 1997.

[67] CC Speake and C Trenkel. Forces between conducting surfaces due to spatial variations of surface potential. *Physical review letters*, 90(16) :160403, 2003.

[68] Leo Polak, Sven de Man, and Rinke J. Wijngaarden. Note : Switching crosstalk on and off in kelvin probe force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 85(4), 2014.

[69] R. S. Decca, E. Fischbach, G. L. Klimchitskaya, D. E. Krause, D. López, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko. Comment on "anomalies in electrostatic calibrations for the measurement of the casimir force in a sphere-plane geometry". *Phys. Rev. A*, 79 :026101, Feb 2009.

[70] Hans-Jürgen Butt, Brunero Cappella, and Michael Kappl. Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications. *Surface science reports*, 59(1) :1–152, 2005.

[71] Sergey S. Shevkoplyas, Adam C. Siegel, Robert M. Westervelt, Mara G. Prentiss, and George M. Whitesides. The force acting on a superparamagnetic bead due to an applied magnetic field. *Lab Chip*, 7 :1294–1302, 2007.

[72] Émile Durand. *Electrostatique*, volume 1. Masson, 1964.

[73] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *The Electric Double Layer*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004.

[74] Alexander M Smith, Alpha A Lee, and Susan Perkin. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*, 2016.

[75] S. de Man, K. Heeck, R. J. Wijngaarden, and D. Iannuzzi. Halving the casimir force with conductive oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :040402, Jul 2009.

[76] G. L. Klimchitskaya and V. M. Mostepanenko. Casimir and van der Waals forces : Advances and problems. 2015.

[77] B. W. Harris, F. Chen, and U. Mohideen. Precision measurement of the casimir force using gold surfaces. *Phys. Rev. A*, 62 :052109, Oct 2000.

[78] C.-C. Chang, A. A. Banishev, R. Castillo-Garza, G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, and U. Mohideen. Gradient of the casimir force between au surfaces of a sphere and a plate measured using an atomic force microscope in a frequency-shift technique. *Phys. Rev. B*, 85 :165443, Apr 2012.

[79] Thomas Ederth. Template-stripped gold surfaces with 0.4-nm rms roughness suitable for force measurements : Application to the casimir force in the 20–100-nm range. *Phys. Rev. A*, 62 :062104, Nov 2000.

[80] P. J. van Zwol, G. Palasantzas, M. van de Schootbrugge, and J. Th. M. De Hosson. Measurement of dispersive forces between evaporated metal surfaces in the range below 100nm. *Applied Physics Letters*, 92(5), 2008.

[81] Capasso Federico Parsegian V. Adrian Munday, J. N. Measured long-range repulsive casimir-lifshitz forces. *Nature*, 457 :170–173, Jan 2009.

[82] A. Siria, A. Drezet, F. Marchi, F. Comin, S. Huant, and J. Chevrier. Viscous cavity damping of a microlever in a simple fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :254503, Jun 2009.

[83] Juan Vicente Mendez-Mendez, MT Alonso-Rasgado, E Correia Faria, EA Flores-Johnson, and RD Snook. Numerical study of the hydrodynamic drag force in atomic force microscopy measurements undertaken in fluids. *Micron*, 66 :37–46, 2014.

[84] Brunero Cappella and Giovanni Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports*, 34(1) :1–104, 1999.

[85] Howard Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16(3–4) :242 – 251, 1961.

[86] Olga I. Vinogradova and Gleb E. Yakubov. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Phys. Rev. E*, 73 :045302, Apr 2006.

[87] Olga I Vinogradova, Hans-Jürgen Butt, Gleb E Yakubov, and François Feuillebois. Dynamic effects on force measurements. i. viscous drag on the atomic force microscope cantilever. *Review of scientific instruments*, 72(5) :2330–2339, 2001.

[88] S. Richardson. On the no-slip boundary condition. *Journal of Fluid Mechanics*, 59 :707–719, 8 1973.

[89] Audrey Steinberger. *Nanorhéologie : écoulement limite et friction à l'interface liquide-solide*. PhD thesis, Lyon 1, 2006.

[90] Tomlinson Fort and Robert L. Wells. Measurement of contact potential difference between metals in liquid environments. *Surface Science*, 12(1) :46 – 52, 1968.

[91] Vladimir Canseco Ruiz. *Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2009.

[92] Andrew Milling, Paul Mulvaney, and Ian Larson. Direct measurement of repulsive van der waals interactions using an atomic force microscope. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180(2) :460 – 465, 1996.

[93] Ludwig Boltzmann. *Lectures on gas theory*. Courier Corporation, 2012.

[94] ADL Humphris, MJ Miles, and JK Hobbs. A mechanical microscope : high-speed atomic force microscopy. *Applied physics letters*, 86(3) :34106–34106, 2005.

[95] F. Castanié, L. Nony, S. Gauthier, and X. Bouju.

[96] Laurent Nony. *Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supramoléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin*. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2013.

[97] A. Couvert, T. Kawalec, G. Reinaudi, and D. Guéry-Odelin. Optimal transport of ultracold atoms in the non-adiabatic regime. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(1) :13001, 2008.

[98] Jean-Fran çois Schaff, Xiao-Li Song, Patrizia Vignolo, and Guillaume Labeyrie. Fast optimal transition between two equilibrium states. *Phys. Rev. A*, 82 :033430, Sep 2010.

[99] J.-F. Schaff, X.-L. Song, P. Capuzzi, P. Vignolo, and G. Labeyrie. Shortcut to adiabaticity for an interacting bose-einstein condensate. *EPL (Europhysics Letters)*, 93(2) :23001, 2011.

[100] Viteau Matthieu Malossi Nicola Huillery Paul Arimondo Ennio Ciampini Donatella Mannella Riccardo Morsch Olive Bason, Mark G.. High-fidelity quantum driving. *Nat Phys*, 8 :147–152, Feb 2012.

[101] R. Bowler, J. Gaebler, Y. Lin, T. R. Tan, D. Hanneke, J. D. Jost, J. P. Home, D. Leibfried, and D. J. Wineland. Coherent diabatic ion transport and separation in a multizone trap array. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :080502, Aug 2012.

[102] A. Walther, F. Ziesel, T. Ruster, S. T. Dawkins, K. Ott, M. Hettrich, K. Singer, F. Schmidt-Kaler, and U. Poschinger. Controlling fast transport of cold trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :080501, Aug 2012.

[103] Petrosyan Artyom Guery-Odelin David Trizac Emmanuel Ciliberto Sergio Martinez, Ignacio A. Engineered swift equilibration of a brownian particle. *Nat Phys*, 12 :843–846, Sep 2016.

[104] Anne Le Cunuder, Ignacio A. Martínez, Artyom Petrosyan, David Guéry-Odelin, Emmanuel Trizac, and Sergio Ciliberto. Fast equilibrium switch of a micro mechanical oscillator. *Applied Physics Letters*, 109(11), 2016.

[105] Hannes Risken. *Fokker-Planck Equation*, pages 63–95. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.

[106] Yang-Yang Cui, Xi Chen, and JG Muga. Transient particle energies in shortcuts to adiabatic expansions of harmonic traps. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015.

[107] Ken Sekimoto. *Stochastic energetics*, volume 799. Springer, 2010.

[108] R. E. Spinney and I. J. Ford. Fluctuation relations : a pedagogical overview. *ArXiv e-prints*, January 2012.

[109] Jean-Claude RIVOAL and Christian Frétigny. Microscopie à force atomique (afm). *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, (R1394), 2005.

Abstract

The study of density fluctuations inside confined liquid systems has received the attention of recent theoretical and experimental papers. In order to analyze the role of confinement on the statistical properties of fluctuations, we developed a highly sensitive system where the intensity of fluctuations, as well as their spatial correlation length can be simply tuned. The idea will be to enhance the role of fluctuations working close to the critical temperature T_c of a second order phase transition in a binary mixture. Indeed, the correlation length dramatically increases when one approaches the critical demixion point, i.e $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$, where $\epsilon = 1 - \frac{T}{T_c}$ is the control parameter, ξ_0 is a characteristic length and ν a critical exponent.

The confinement is obtained by using a sphere-plane geometry with a colloidal particle attached to the cantilever of an Atomic Force Microscope (AFM). When the correlation length is comparable with the distance of confinement, Fisher and De Gennes predicted the existence of an interesting effect : the two surfaces will be submitted to either an attracting or a repelling force, depending on boundary conditions. This effect is called the critical Casimir force in reference to the quantum Casimir force resulting from the confinement of quantum fluctuations of the electromagnetic field.

During this thesis, we measured the quantum Casimir force between the sphere and the plate, first in a nitrogen atmosphere and then in ethanol, showing that the developed instrument is sufficiently sensible to measure very weak force, of the same order of magnitude or even weaker than the critical Casimir force. Measurements are compared to Lifshitz theory, taking into account the finite conductivity of surfaces.

Résumé

L'étude des fluctuations dans les milieux confinés constitue un domaine de recherche très récent, que ce soit du point de vue théorique ou expérimental. Afin d'analyser le rôle du confinement sur les propriétés des fluctuations de densité dans un mélange binaire, nous avons développé un système de mesure d'une grande sensibilité, où l'intensité des fluctuations et leur longueur de corrélation peuvent être amplifiées. L'idée consiste à travailler proche du point critique d'une transition de phase de démixion d'un mélange binaire. En effet, la longueur de corrélation ξ augmente exponentiellement lorsqu'on s'approche de la température T_c du point critique de démixion $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$ où $\epsilon = 1 - \frac{T}{T_c}$ constitue le paramètre de contrôle, ξ_0 est une longueur caractéristique du mélange et ν un exposant critique.

Nous avons développé un montage permettant de confiner le mélange entre un échantillon plan et une sphère colloïdale attachée à l'extrémité d'un levier de Microscope à Force Atomique (AFM). D'après les prédictions de Fisher et De Gennes, un effet intéressant émerge lorsque la longueur de corrélation est comparable avec la taille du confinement : les deux surfaces vont soit s'attirer, soit se repousser suivant les préférences d'adsorption des composants du mélange pour chacune des surfaces. On nomme cet effet l'effet Casimir critique, en référence à la force de Casimir électrodynamique qui résulte du confinement des fluctuations quantiques du champ électromagnétique.

Durant cette thèse, nous avons mesuré la force de Casimir électrodynamique avec le système de mesure que nous avons développé, d'abord dans une atmosphère d'azote puis dans l'éthanol. Ces mesures prouvent que notre appareil de mesure est assez sensible pour mesurer des forces très faibles de l'ordre de la dizaine de pN. Les forces mesurées sont comparées à la théorie de Lifshitz, où les effets de conductivité finie des surfaces sont considérées.