HAL
open science

Etude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale

Caroline Mortagne

To cite this version:

Caroline Mortagne. Etude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30370 . tel-02009741

HAL Id: tel-02009741

https://theses.hal.science/tel-02009741v1

Submitted on 6 Feb 2019

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *27/10/2017* **par :**

Caroline Mortagne

Étude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale .

JURY

Christian Frétigny	Directeur de recherche	Rapporteur
Alessandro Siria	Chargé de recherche	Rapporteur
Thomas Bickel	Maître de conférences	Examinateur
Sylvie Cohen-Addad	Professeur des universités	Examinatrice
Olivier Masbernat	Directeur de recherche	Examinateur
Michael Benzaquen	Chargé de recherche	Membre invité
Thierry Ondarcuhu	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Philippe Tordjeman	Professeur des universités	Directeur de thèse

---

École doctorale et spécialité :
SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de Recherche :
Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS UPR 8011)
Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT-CNRS-INPT-UPS, UMR 5502)

Directeur(s) de Thèse :
Thierry Ondarçuhu et *Philippe Tordjeman*

Rapporteurs :
Christian Frétigny et *Alessandro Siria*

Résumé

L'étude de la dynamique interfaciale des liquides à l'échelle du nanomètre est cruciale pour la compréhension de nombreux phénomènes biologiques et industriels. Pour aborder cette question, nous étudions l'interaction en champ proche d'une sonde et de liquides peu visqueux. La thèse s'articule autour de deux grands axes : le premier s'intéresse à la déformation de l'interface liquide lorsqu'une pointe est approchée et à l'instabilité hydrodynamique du "jump-to-contact" qui en résulte. Le second, plus intrusif, décrit la réponse hydrodynamique d'un liquide soumis à l'oscillation d'un nanocylindre ($R \sim 20 - 100$ nm) partiellement immergé. Les mesures sont réalisées par microscope à force atomique (AFM), en mode modulation de fréquence (FM), qui permet de mesurer la force exercée sur la sonde ainsi que les composantes conservatives et dissipatives de l'interaction pointe-liquide.

Une première série de mesure est réalisée sur différents liquides modèles avec un AFM couplé à une caméra rapide via un microscope optique inversé. Avant le mouillage de la sonde, les courbes de spectroscopie de force et FM mettent en évidence la déformation de l'interface liquide sur des échelles nanométriques, pour une grande gamme de tailles de sonde (de 10 nm à 30 µm). L'analyse des mesures expérimentales avec le modèle théorique récemment développé par René Ledesma-Alonso permet de déterminer la distance critique $d_{\min}$ en dessous de laquelle l'interface se déstabilise et mouille irréversiblement la pointe ("jump-to-contact"). Un excellent accord est trouvé entre le modèle théorique et les mesures FM. La deuxième série de mesure s'intéresse à l'immersion partielle de pointes AFM cylindriques. Les courbes de spectroscopie FM montrent qu'une certaine quantité de liquide, située dans la couche visqueuse, est entraînée par l'oscillation de la pointe. On mesure simultanément la friction exercée sur la pointe et la masse de liquide ajoutée au système, qui est directement reliée à l'extension du champ de vitesse. Un modèle analytique basé sur la résolution de l'équation de Stokes rend compte quantitativement de l'ensemble des résultats expérimentaux.

La dernière série de mesure est réalisée avec des sondes cylindriques spécialement conçues pour l'étude de la dynamique de nanoménisques. Ces sondes comportent des défauts topographiques annulaires dont l'épaisseur varie entre 10 et 50 nm. Les mesures montrent une divergence du coefficient de friction aux petits angles de contact qui est bien reproduite par un modèle théorique basé sur l'approximation de lubrification. La localisation de la dissipation d'énergie au voisinage de la ligne de contact et les propriétés d'ancrage du ménisque sont également discutées.

Les expériences originales développées dans cette thèse démontrent ainsi la capacité de l'AFM à étudier quantitativement les liquides à l'échelle nanométrique et ouvrent la voie à une étude systématique des processus de dissipation au sein de liquides confinés, et notamment au voisinage d'une ligne de contact en mouvement.

Abstract

The study of the interfacial dynamics of liquids, down to the nanometer-scale, is of primary importance in many domains including biological and industrial phenomena. To address those questions, we study the near-field interaction between a probe and low viscous liquids. The present thesis focuses on two aspects. In the first one, we investigate the liquid interface deformation that occurs when a tip is approached and the resulting "jump-to-contact" hydrodynamic instability. The second part is more intrusive as it describes the hydrodynamic response of a liquid under the oscillation of a partly-immerse nanocylinder ($R \simeq 20-100$ nm). Our measurements are performed with an Atomic Force Microscope (AFM) in the frequency modulation (FM) mode, which allows to measure the force exerted on the probe along with the conservative and dissipative components of the tip-liquid interaction.

A first set of measurements is performed on several model liquids with an AFM coupled with a high-speed camera via an inverse optical microscope. Before the probe wetting, the force and FM spectroscopy curves highlight the liquid interface deformation on nanometer scales for a large range of probe size (from 10 nm to 30 µm). The fitting of our experimental measurements with the theoretical model recently developed by René Ledesma-Alonso, enables to determinate the critical distance $d_{\min}$ below which the interface is destabilized and irreversibly wets the tip (jump-to-contact). The theoretical model and the FM measurements were found to be in good agreement. The second set of measurements focuses on the partial immersion of cylindrical AFM tips. The FM spectroscopy curves show that a certain quantity of liquid, located in the viscous layer, is carried off with the tip oscillation. The friction exerted on the tip and the liquid mass added to the system, which is directly linked to the velocity-field extension, were measured simultaneously. An analytical model based on the Stokes equation quantitatively reproduces our experimental results. The last set of measurements is performed with cylindrical probes specially designed for the study of nanomeniscus dynamics. Those probes possess annular topographic defects, whose thickness varies between 10 nm and 50 nm. The measurements show that he measured friction coefficient surges as the contact angle is decreased. This behavior is well described by a developed theoretical model based on the lubrication approximation. Furthermore, the dissipation pattern in the vicinity of the contact line and the anchoring properties are also discussed.

The original experiments developed in this thesis demonstrate thus that AFM is a relevant tool for the quantitative study of liquids at the nanoscale. This work paves the way for systematic studies of dissipation processes in confined liquids, and in particular in the vicinity of moving contact lines.

Danke Thanks Gracias σαζ ευχαριστω Remerciements شكرا Grazie ありがとうございました Obrigado

Préambule
Je n'oserai dire, ni penser, que « les meilleures choses se font attendre » en présentant enfin ma thèse à vos regards. Celà d'autant plus que cette attente est en grande partie due au travail acharné des correcteurs d'orthographe. Certains en sont venus à douter de l'authenticité du manuscrit, tant le décalage entre le contenu, qui leur paraissait inaccessible, et le non respect des règles élémentaires de l'école primaire, leur semblait énigmatique. Ils auront bien évidemment une place de choix dans ces remerciements.

▶▷ Contrairement aux idées reçues, un doctorat en sciences expérimentales est en grande partie une aventure humaine et collective. Cette thèse, par exemple, s'est déroulée dans deux laboratoires de recherche toulousain : **le Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES)**, actuellement sous la direction d'Etienne Snoeck, et **l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)**, aujourd'hui dirigé par d'Eric Climent. Ces deux laboratoires, et les centaines de personnes qu'ils hébergent, m'ont accueillie et stimulée pendant trois ans. Autant vous dire que ces remerciements ne tiendront pas sur un post-it.

▶▷ Le doctorat est un projet passionnant, quoiqu'un peu fou, qui focalise dans le meilleur des cas toute votre attention pendant 3 ans ! Le rôle du, ou des, directeurs de thèse y est essentiel et je voudrais leur rendre hommage pour m'avoir supportée pendant toute cette période et aidée à aller au delà des équations ; à me détacher des maths pour me concentrer sur la physique. Philippe Tordjeman, le chef de la première heure, l'infatigable optimiste, source intarissable d'idées, et Thierry Ondarçuhu, à l'humour pince sans rire, d'un abord un peu intimidant (surtout au baby foot), mais toujours prêt à répondre à mes questions, à m'aider en salle de manip et même à tester une nouvelle recette de gâteau !
Je veux évoquer aussi chaleureusement Michael Benzaquen. Bien que très occupé (doctorant lors de notre première rencontre, il est maintenant chargé de recherches au labobaroire LadHyX de polytechnique !), il nous a toujours secourus lorsque nous nous enlisions dans les modèles théoriques, le tout avec le sourire ! Je voudrais aussi souligner l'excellente contribution de Kevin Lippera lors de son stage de M1 ! Nul doute que sa thèse sera excellente !
Je ne voudrais pas omettre de nommer Véronique Chireux, marathonienne, qui réussi le tour de force de mener de front doctorat et enseignement en classe prépa (si si ! c'est possible !). Source de réconfort dans les moments de doute et véritable bouffée d'oxygène dans les longs après-midi de manips ; ses élèves Montpelliérains ont bien de la chance !

▶▷ Les travaux présentés dans ce manuscrit prolongent essentiellement ceux de deux docteurs : Julien Duprè de Baubigny, pour les nanoménisques, et René Ledesma-Alonso, en ce qui concerne la déformation des surfaces liquides générée par le champ de pression d'une sonde AFM placée au voisinage de l'interface [1]. Facétieux et généreux, Julien m'a fait découvrir le laboratoire malgré le stress des dernières semaines de rédaction et je le remercie d'avoir sacrifié une bonne partie de sa soirée pour que l'exposé que je devais présenter le lendemain tienne *enfin* dans le temps imparti (A ce stade de mon manuscrit, vous aurez sans doute déjà compris que la concision n'est pas ma plus grande qualité). Je me souviendrai également de la gentillesse et de la prévenance de René ; reprendre ses travaux fût un réel plaisir !

1. Si vous n'êtes pas familier avec le monde de la recherche, sachez que la question " à quoi ça sert ?" est relativement tabou, mais il est évident que tout ce qui est fait ici est à la fois très sérieux, utile et important.

►▷ J'ai une pensée particulière aussi pour les partenaires du projet **ANR Nanofluidyn** dans lequel s'inscrit ma thèse (ainsi que l'ANR) et plus particulièrement :
Audrey Steinberger (une rencontre mémorable à Bordeaux, où j'ai découvert mon maître en matière de reconnaissance faciale !), Clémence Devailly (bon courage pour le post-doc, j'aurais aimé travailler davantage avec toi !) et Sébastien Kosgodagan Acharige du laboratoire de physique de l'ENS de Lyon, Jean-Paul Salvetat et Jean-Pierre Aimé, le duo du CBMN de Bordeaux, ainsi que Dominique Legendre de l'IMFT.

►▷ Je suis redevable également à Christian Frétigny et Alessandro Siria d'avoir rapporté mes travaux de thèse. Ils ont accepté un travail de relecture fastidieux malgré les prérogatives de la rentrée scolaire et un délai...un peu court ! Merci également à Sylvie Cohen-Addad d'avoir présidé mon jury de thèse, et à Thomas Bickel et Olivier Masbernat d'en avoir fait partie.

►▷ Ma gratitude va également aux services techniques, informatiques et administratifs sans lesquels tout ceci n'aurait pas pu voir le jour :
Le service **Signaux et Images** de l'IMFT, avec notamment Maëlle Ogier (la femme qui prend en note plus vite que son ombre), Moïse Marchal (un sourire à toute épreuve) et Sébastien Cazin (l'homme qui parlait à l'oreille des caméras rapides).
Ma reconnaissance aussi à Dominique Anne-Archard, Grégory Ehses et Marie-Hélène Manzato pour leur disponibilité et leur gentillesse.
Quant au CEMES, je remercie Philippe Salles pour sa formation sur le FIB et pour m'avoir appris à orner des pointes nanométriques de petits colliers en platine. Sont nominés aussi dans la catégorie des aides précieuses : Aurore Pruvost, Clemence Vidal et Jean Noël Fillon pour m'avoir consacré du temps et de l'attention.

►▷ Mention spéciale également à Frédéric Risso, Julien Sebilleau et Wladimir Bergez pour leurs conseils et leurs discussions enrichissantes. Je garde également un excellent souvenir des soirées sévillanes en compagnie de Patricia Ern et de Véronique Roïg. J'espère que cet épisode aura fait oublier à la dernière le maquereau que je lui ai renversé dessus lors d'une pause déjeuner ! Ambiance garantie tout l'après midi !
Comment ne pas citer les doctorants de l'IMFT pour les pauses café et l'excellente ambiance de travail :
Romain Alis (le co-bureau, bientôt vegan ?), Paul Bonnefis (le rappeur kungfu-man aux supers lunettes), Alexi Dalmon (un méga-cuistot !), Grégory Huber (avec sa petite famille), Michel Lebon (le respo animation : saprès ton départ, ton nom a été déposé pour évaluer les blagues les plus ~~nulles~~ drôles), Florian Le Roy de Bonneville (basketteur émérite), Esli Trejo Peimbert (sa peur des locals à poubelles et ses salades de folie !), Elena Popescu (élégante en toutes circonstances ! Chapeau !), Sébastien Renaudière de Vaux (et nos débats sur la vaisselle !), Valentin Scheiff (master de la pétanque) et enfin Clément Toupoint (le voisin de la salle de manip = soutien moral dans les longs aprés-midi d'expériences ; très fan de tes schémas en TikZ !).

►▷ Je congratule également les chercheurs et doctorants du CEMES pour leur bonne humeur avec notamment :
Rémi Arras (merci de m'avoir montré la voie pour passer du statut de larve rampante (= doctorante) à celui de papillon (= docteur) et de ne m'avoir presque pas fait trop sentir que nous

n'étions pas dans la même catégorie. Merci aussi pour la relecture ! !) Armel Bezault (super star de Spielberg !), Magali Benoit (la partenaire de belote !), Jacques Bonvoisin, Audrey Cochard (l'aviano-historio-paléontologue), Robin Cours, Olivier Couturaud (merciii ! pour le café !), Erik Dujardin, Benoît Eydoux (le théoricien des abeilles et l'artiste des desserts), Victor Freire (Hombré ! Buena continuaciòn en la enseñanza), Olivier Galangau (montre leur à Rennes ce que c'est que le Sud-Est !), Marie Hervé (championne de gym et touche à tout, respect !), Louis-Marie Léchenet (expert en mots fléchés), Marc Legros, David Martrou, Marc Nuñez (skieur invétéré à l'humour affûté), David Reyes (El colombien !), Agnès Sirven (sourire et gentillesse en toute occasion), Delphine Sordes (la femme aux 100 000 V qui roule sur l'or en voiture nanométrique), Maxime Vallet (adversaire de belote !) et Christine Viala (toujours souriante et à l'écoute ! On lui pardonne d'être chimiste !).

►▷ Je voudrais également remercier toute l'équipe de physique du lycée Georges Clémenceau pour son accueil et son soutien dans ma première année d'enseignement. Je remercie également Noé Rabaud-Casoli et David Beroldi, les camarades de promo de l'ENS, pour m'avoir aidée dans la préparation de mes cours.

►▷ *Last but not least*, chapeau-bas à tous ceux qui ont fait le déplacement pour ma soutenance de thèse. Les circonstances n'étaient pas faciles mais votre présence m'a donné l'envie de me dépasser et vous avez contribué à ce que ce jour soit une fête. Merci à la famille Saint-Jacques (300 km de voyage !), Kelly, Mireille et Pierre-Elie Akarasis (la famille de cœur !), Nathalie Lacaze (qui a aussi relu trois chapitres, merci, merci, merci) Adeline, Gaël, Mickaël (merci pour la relecture), Solange (et son joli bébé), Jérémie, Nathanaël, Ketsia, Olivier, Béatrice, les amis de l'église Toulouse Saint-Agne, toujours fidèles au poste, dans les bons moments tout comme dans les périodes de doute. Merci enfin à Lucile (su amistad es muy querida para mí y anhelo el día en que pueda decir con orgullo que he estado en la misma clase que un investigador tan famoso como usted [2]).
Et bien évidemment, je ne saurais oublier ma famille !
(Sinon adieu les petits plats du week-end.) Ma mamie, Claudette, elle aussi du voyage malgré ses presque 80 ans, chargée d'oreillettes,
Ma grande sœur Alice, toujours complice, toujours patiente avec moi, un peu taquine... merci d'être venue de Lyon alors que tu passais toi-même des concours (et merci aussi pour ma tenue de soutenance ! Ça c'est du back-up !).
Merci enfin à mes parents Denis, respo marquisette, et Christine, respo... tout le reste ! Merci de m'avoir stimulée, entrainée, poussée, consolée, encouragée, déménagée, fait *carciné*, écoutée...
Et puis, vous voyez que depuis mon plus jeune âge, vous avez eu raison d'écouter et de répondre à mes " Et pourquoi nianiania nianiania ?"...

2. Pour toute erreur d'espagnol, veuillez déposer vos réclamations auprès de Google Traduction. Merci.

Table des matières

Résumé **iii**

Abstract **v**

Remerciements **vii**

Table des Matières **xi**

Abréviations **xv**

0 Introduction **1**
0.1 Contexte de l'étude 1
0.2 Structure de la thèse 5

I Introduction générale aux méthodes expérimentales **10**

1 Le microscope à force atomique **11**
1.1 Principes généraux 11
1.2 Spectroscopie de force en mode contact 14
1.3 Limites du mode contact 15
1.4 Le mode de modulation d'amplitude - AM-AFM 17
1.5 Le mode de modulation de fréquence - FM-AFM 20

2 Le mode de modulation de fréquence (ou mode FM) **29**
2.1 Modélisation d'une sonde AFM par un oscillateur harmonique amorti 29
2.2 Équation du mouvement 30
2.2.1 Régime transitoire du système libre ($F = 0$) 31
2.2.2 Régime permanent en l'absence d'interaction pointe-surface 31
2.3 Principe de fonctionnement du mode FM 32
2.4 Pertinence et limites de la modélisation 35
2.4.1 Cas du système libre ($F = 0$) 36
2.4.2 Cas général (($F \neq 0$)) 37
2.5 Procédures de calibration 38
2.5.1 Deflection sensitivity 38
2.5.2 Raideur du micro-levier 39
2.6 Mise en place des asservissements 40
2.6.1 Boucle à verrouillage de phase (PLL) 40
2.6.2 Contrôle automatique de gain 44

3 Propriétés des liquides **49**
3.1 Sélection de différentes familles de liquides 49
3.2 Tension de surface 50
3.3 Viscosité 52
3.4 Propriétés des liquides utilisés 54

II Déformation d'une interface liquide en champ proche **58**

4 Le jump-to-contact **59**
4.1 Instabilités de snap-in et de jump-to-contact 59
4.2 Le "jump-to-contact" de surfaces liquides 62
4.3 Cadre théorique 64
4.3.1 Description générale 64
4.3.2 Modélisation de la pointe AFM 65
4.3.3 Interaction pointe-liquide 65
4.3.4 Interaction liquide-substrat 66
4.3.5 Équation de Young-Laplace généralisée pour un film épais 67
4.4 Comportement à l'équilibre 68
4.5 Calcul semi-analytique de $d_{\min}$ 70
4.6 Dynamique de l'interface liquide en interaction avec une pointe oscillante . . . 73

5 Expériences de spectroscopie de force et de fréquence **81**
5.1 Dispositif expérimental 82
5.2 Fabrication de sondes de taille variable et mesure du rayon 84
5.3 Déformation des gouttelettes lors des expériences 86
5.3.1 Champ de pression exercé par le liquide 86
5.3.2 Drainage du film d'air 88
5.4 Expériences en mode contact 90
5.4.1 Mesures brutes 90
5.4.2 Protocole d'analyse 91
5.4.3 Résultats et discussion 95
5.5 Expériences en mode FM 98
5.5.1 Mesures brutes 98
5.5.2 Modélisation théorique 101
5.5.3 Effet de la déformation du liquide 103
5.5.4 Résultats et discussion 105
5.5.5 Le cas particulier $R \lesssim 1$ µm 106
5.6 Conclusion 110

III Étude de nanoménisques en champ proche : hydrodynamique et capillarité **115**

6 Étude de nanoménisques par AFM **116**
6.1 La méthode de la fibre pendante 116
6.1.1 Principe général 116
6.1.2 État de l'art 119

6.2 Méthode expérimentale . . . 124
6.2.1 Principe de la mesure . . . 124
6.2.2 Dispositif expérimental . . . 125
6.3 Données expérimentales . . . 128
6.3.1 Déflexion moyenne . . . 129
6.3.1.1 Analyse des signaux de mesure . . . 129
6.3.1.2 Raideur de l'interface liquide . . . 131
6.3.2 Décalage de la fréquence de résonance . . . 133
6.3.3 Signal d'excitation . . . 136
6.4 Conclusion . . . 138

7 Hydrodynamique de la couche visqueuse 144
7.1 Introduction . . . 144
7.2 Méthode expérimentale . . . 146
7.3 Courbes de déflexion δ . . . 147
7.4 Courbes de décalage en fréquence Δf . . . 148
7.5 Courbes d'amplitude d'excitation A_{ex} . . . 152
7.6 Modèle théorique . . . 155
7.6.1 Profil de vitesse dans le liquide . . . 155
7.6.2 Contrainte pariétale . . . 158
7.6.3 Coefficients de friction et de masse ajoutée . . . 160
7.7 Discussion . . . 161
7.7.1 Construction de courbes maitresses . . . 161
7.7.2 Analyse des résultats expérimentaux . . . 162
7.8 Mesures à haute fréquence MEMS-AFM . . . 165
7.9 Mesures de bruit thermique à l'ENS de Lyon - HR-AFM . . . 168
7.10 Bilan des mesures . . . 170
7.11 Extension de la couche visqueuse . . . 172
7.12 Conclusion . . . 174

8 Dynamique du ménisque oscillant 180
8.1 Introduction . . . 180
8.2 Méthode expérimentale . . . 182
8.2.1 Fabrication de sondes dédiées . . . 182
8.2.2 Traitement UV/ozone . . . 186
8.2.3 Mesures expérimentales . . . 186
8.2.4 Le modèle de Joanny et de Gennes . . . 191
8.3 Modèle théorique . . . 193
8.3.1 Détermination du champ de vitesse . . . 194
8.3.2 Champ de contrainte à l'intérieur du ménisque . . . 199
8.3.3 Coefficient de friction . . . 200
8.4 Résultats et discussion . . . 204
8.5 Conclusion . . . 209

Conclusion 213

Publications 217

Abréviations

AFM **A**tomic **F**orce **M**icroscope (Microscope à force atomique)

AGC **A**utomatic **G**ain **C**ontrol (Contrôle automatique de gain)

AM **A**mplitude **M**odulation (Modulation d'amplitude)

FM **F**requency **M**odulation (Modulation de fréquence)

PI **P**roportionnel **I**ntégral

PID **P**roportionnel **I**ntégral **D**érivé

PLL **P**hase **L**ocked **L**oop (Boucle à verrouillage de phase)

PSD **P**ower **D**ensity **S**pectral (Densité spectrale de puissance)

SFA **S**urface **F**orce **A**pparatus (Appareil à surface de force)

STM **S**canning **T**unneling **M**icroscope (Microscope à effet tunnel)

vdW **v**an **d**er **W**aals

VCO **V**oltage **C**ontrolled **O**scillator (Oscillateur commandé en tension)

Chapitre 0

Introduction

0.1 Contexte de l'étude

Si vous aviez demandé à Archimède si un petit trombone pouvait flotter à la surface de l'eau, il vous aurait certainement répondu que la densité de l'acier dudit trombone est huit fois supérieure à celle de l'eau : le trombone *devrait* donc couler [Legrand, Adrien, 1891]... et pourtant, il flotte ! [Fig. 0.1(a)]. Au IIIème siècle avant notre ère, Archimède ne considérait pas les interactions moléculaires se produisant aux interfaces d'un système donné. A l'échelle macroscopique en effet, les forces surfaciques exercées sur ces interfaces (telles que les forces de van der Waals ou les forces capillaires) sont généralement négligeables devant les forces volumiques (telles que la gravité ou la poussée d'Archimède). Cependant, lorsque la taille du système diminue, l'importance relative des forces surfaciques augmente et peut même excéder celle des forces volumiques. Les forces capillaires compensent ainsi le poids d'un petit trombone [Fig. 0.1(a)] ou permettent encore de maintenir le gerris à la surface de l'eau [Fig. 0.1(b)]. De même, les forces de van der Waals permettent au gecko de grimper sur les surfaces les plus lisses [Fig. 0.1(c)], grâce à la structure particulière de leur pattes, composées de millions de poils de taille micronique. Les forces attractives de van der Waals développées entre les poils de l'animal et la surface solide permettent alors de compenser le poids de l'animal.

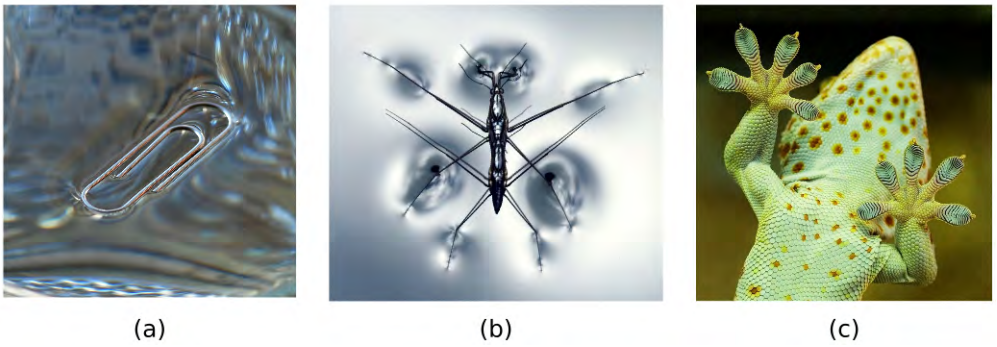


Figure 0.1 – (a) Trombone en acier flottant à la surface d'un verre d'eau [Alvesgaspar, 2009]. (b) Gerris à la surface de l'eau [Pixabay, 2015]. (c) Gecko escaladant une surface de verre [Pinterest, 2010].

A l'échelle du micro- ou du nanomètre, les forces surfaciques peuvent donc entièrement conditionner le comportement macroscopique d'un système. Les processus impliqués sont

généralement complexes, car multi-échelles, et leur compréhension est fondamentale pour l'interprétation de nombreux processus naturels ou industriels. Dans la nature, la plupart des réactions chimiques permettant d'assurer les activités de notre métabolisme s'effectuent ainsi soit à l'interface de deux milieux, telle que la paroi cellulaire, soit dans un environnement très confiné (vaisseaux sanguins, pores d'une membrane sélective...)[Bocquet and Charlaix, 2010, Ondarçuhu and Aimé, 2013]. Au niveau industriel, les applications couvrent des domaines extrêmement variés tels que la micro- ou la nanofluidique [Squires and Mason, 2010], la physique des aérosols et des lubrifiants [Forcada et al., 1991] ou encore les "laboratoires sur puce" [Dittrich and Manz, 2006] qui cherchent à réaliser en parallèle une multitude d'analyses chimiques (telle que la détection d'agents pathogènes) avec une très faible quantité de liquide (une goutte de sang par exemple). Le domaine des micro- et des nanotechnologies s'est donc considérablement développé depuis une vingtaine d'années, notamment en raison des progrès des techniques de microfabrication et de manipulation. Ce domaine d'études se trouve ainsi au cœur des activités de recherche du CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etude Structurale) à Toulouse, qui s'intéresse à la synthèse des (nano)matériaux, à l'étude de leur structure et de leurs propriétés physiques, ainsi qu'à leur manipulation.

Si les nanotechnologies se sont considérablement développées, un grand nombre de questions de la dynamique des liquides et de la physique du mouillage restent encore ouvertes. L'une des problématiques majeures consiste ainsi à apporter une description complète du comportement des liquides grâce à un modèle physique reliant les propriétés hydrodynamiques macroscopiques aux effets moléculaires. Cet objectif est complexe car intrinsèquement multi-échelles. Un exemple emblématique de ce type de question ouverte concerne la **ligne de contact** qui désigne le lieu de rencontre entre deux fluides non miscibles et un solide (le bord d'une goutte par exemple). La structure et la dynamique de la ligne de contact sont encore très mal connues alors même qu'elles conditionnent toute la physique du mouillage [Bonn et al., 2009, de Gennes, 1985]. Au voisinage de la ligne de contact en effet, le liquide est soumis à un confinement très important qui provoque une importante dissipation d'énergie. La localisation exacte et la modélisation de cette dissipation restent encore mal comprises, notamment en raison d'un manque de techniques expérimentales permettant d'observer les liquides à petite échelle. Les conditions d'ancrage de la ligne de contact jouent également un rôle essentiel dans les caractéristiques de l'écoulement et de la dissipation d'énergie. Les surfaces réelles, en effet, comportent toujours des défauts de surface, chimiques ou topographiques, qui modifient l'écoulement du liquide et impactent son étalement. L'influence de ces défauts sur l'intensité et la localisation de la dissipation constitue également une question ouverte de la physique du mouillage.
L'exemple de la ligne de contact est emblématique car il illustre pour une situation simple et omniprésente (celle d'un bord de goutte) de quelle manière des processus moléculaires peuvent influencer le comportement macroscopique d'un liquide. Dans le cas de la micro et de la nanofluidique, ces effets moléculaires sont exacerbés et il est crucial de les décrire en détails. Or, les développements récents des nanotechnologies permettent à présent d'aller sonder les liquides aux petites échelles et ainsi d'apporter un éclairage nouveau sur certaines questions ouvertes de la physique des liquides. Ces questions concernent plusieurs aspects que nous décrivons brièvement dans ce qui suit :
Un premier aspect concerne la mesure des propriétés viscoélastiques des liquides aux petites échelles. Il s'agit du domaine de la **micro-rhéologie** [MacKintosh and Schmidt, 1999, Squires and Mason, 2010]. Certains matériaux, notamment biologiques, sont en effet de très petite taille et ne peuvent être obtenus en grande quantité. Leurs propriétés rhéologiques ne peuvent

donc être déterminées qu'à très petite échelle. Ces mesures locales sont généralement effectuées par des méthodes de diffusion inélastique (de la lumière, de rayons X, de neutrons etc...) ou par le suivi de petites sondes placées au sein du liquide. Ces mesures sont soit "passives", ce qui signifie que seule l'énergie thermique est utilisée pour mettre en mouvement les sondes placées dans le milieu, soit "actives" : une force extérieure est appliquée sur le système pour exciter la ou les particules. Dans tous les cas, ces techniques nécessitent de plus faibles quantités de liquide qu'un rhéomètre classique et permettent d'accéder à une gamme fréquentielle plus élevée [1]. L'application de ces méthodes de micro-rhéologie est toutefois restreinte aux liquides transparents. Des méthodes de microscopie à force atomique (AFM) qui ne présentent pas cette contrainte se sont donc développées ces dernières années [Aimé et al., 1994, Devailly et al., 2014, Ma et al., 2000, Mahaffy et al., 2000].
Une deuxième branche de la micro-rhéologie concerne l'étude de l'écoulement d'un liquide autour de petites particules. Cet aspect est essentiel dans la compréhension du comportement et de la stabilité des suspensions colloïdales ou des émulsions [Stickel and Powell, 2005, Theurkauff et al., 2012] ainsi que dans celle du mouvement collectif des particules mobiles. Ce mouvement en effet est gouverné par les interactions hydrodynamiques inter-particules et il est donc crucial de connaître la portée de l'écoulement généré autour de chacune d'elle.
Enfin, un dernier pendant de micro-rhéologie s'intéresse à la modification du comportement dynamique des liquides lorsque l'on réduit la taille du système. Ce domaine d'étude est particulièrement important pour les fluides complexes (les solutions de polymères, les émulsions par exemple) car ces fluides possèdent une micro-structure : leur comportement dynamique dépend ainsi fortement de la taille de l'écoulement relativement à la taille des micro-structures.

Quel que soit le liquide considéré, les propriétés du liquide aux **interfaces du système**, qu'il s'agisse de l'interface solide/liquide ou liquide/air, jouent un rôle crucial lorsque la taille du système diminue. Le développement de l'appareil à force de surface (SFA) [Israelachvili, 2011], puis de l'AFM [Binnig et al., 1986] ont ainsi mis en évidence une structuration des liquides en couches moléculaires (semblable à celle des solides) pour les films liquides minces de moins de dix nanomètres d'épaisseur. Différents travaux de nanofluidique ont cependant montré que, mis à part pour les quelques couches moléculaires situées au voisinage de la surface solide, le liquide conserve ses propriétés de volume même si le confinement est de l'ordre du nanomètre [Bocquet and Charlaix, 2010].
Une autre question fondamentale de la dynamique des liquides à petite échelle concerne la présence éventuelle d'un glissement du liquide sur les parois solides. La "<longueur de glissement"> peut ainsi être très importante pour les liquides complexes composés de macromolécules mais elle reste généralement inférieure à une vingtaine de nanomètres pour la majorité des liquides newtoniens [Huang et al., 2008]. Pour ces liquides, le glissement à la paroi est ainsi négligeable à grande échelle mais peut jouer un rôle important pour les écoulements fortement confinés [Sega et al., 2013]. Enfin, si le comportement des liquides simples aux interfaces solides est assez bien connu, les propriétés des interfaces liquide-liquide ou liquide-air demeurent difficiles à sonder expérimentalement. En effet, la finesse moléculaire de ces types d'interfaces rend leurs effets difficiles à distinguer de ceux provenant des fluides qui les côtoient. Ces propriétés sont de plus extrêmement sensibles aux contaminants chimiques et à la présence de tensioactifs, même en infime quantité [Garti and Aserin, 1996].

1. Les effets inertiels, que l'on cherche à éviter dans la grande majorité des techniques de rhéologie, apparaissent en effet à des fréquences d'excitation d'autant plus élevées que la taille du système est petite.

La résolution de l'ensemble des problématiques évoquées précédemment nécessite de développer de nouvelles techniques expérimentales ainsi que de nouvelles méthodologies et modélisations théoriques. Dans cette thèse, nous abordons certaines des problématiques évoquées ci-dessus en étudiant localement les propriétés statiques et dynamiques des liquides newtoniens, à l'aide d'une sonde locale de taille micro-ou submicronique. L'ensemble des travaux présentés repose sur l'utilisation du Microscope à Force Atomique (AFM) dont la capacité à mesurer localement les propriétés des matériaux, notamment des solides, a largement été démontrée [Garcıa and Perez, 2002, Giessibl, 2003]. Par ailleurs, l'utilisation de techniques sous vide (telle que la microscopie électronique) n'est possible que pour certains liquides très spécifiques, tels que les liquides ioniques, qui ne s'évaporent pas sous un vide secondaire. Par conséquent, le groupe de recherche "Interface" de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) et le groupe NanoSciences du CEMES ont cherché à employer l'AFM sous pression et température ambiantes afin d'étudier localement les propriétés des liquides. Les mesures ont essentiellement été effectuées avec un mode dynamique : le mode de modulation de fréquence. Les modes dynamiques permettent en effet depuis une dizaine d'années d'imager à distance des gouttes de liquides [Checco et al., 2003, 2006, Fery et al., 1999, Hu et al., 1996, Pompe et al., 1998, Pompe and Herminghaus, 2000]. Cependant, même si le contact entre la pointe et le liquide n'est pas censé se produire, différentes études ont montré qu'en fonction des conditions expérimentales (fréquence, amplitude, distance pointe-échantillon) la surface liquide pouvait se déformer et éventuellement mouiller la pointe. Ce phénomène a été analysé théoriquement [Landman et al., 1990, Ledesma-Alonso et al., 2013, 2012b, Quinn et al., 2013] et observé expérimentalement dans différentes conditions [Aimé et al., 1999, Checco et al., 2006, Forcada et al., 1991, Kuipers and Frenken, 1993] .

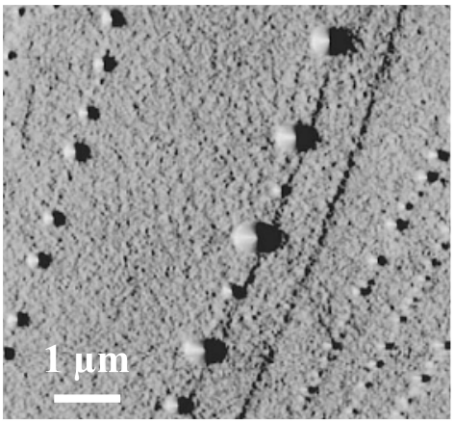


Figure 0.2 – Image AFM de gouttelettes de solution de KOH à 0,1 M sur une surface de carbone pyrolytique possédant une structure graphitique très ordonnée. L'image est acquise dans un mode AFM électrostatique et une différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon et la sonde AFM. Issu de [Hu et al., 1996].

Quelles que soient les propriétés mécaniques de la sonde AFM ou du liquide utilisé, il s'avère impossible d'approcher indéfiniment une sonde d'une interface liquide. Si la distance de séparation entre les deux objets devient inférieure à une valeur critique, les forces attractives de van der Waals entre la pointe et le liquide déclenchent une instabilité hydrodynamique. L'interface liquide se déstabilise et "saute" en direction de la pointe, ce qui conduit à la formation d'un pont capillaire. Ce phénomène est appelé "jump-to-contact". Il est donc essentiel pour l'imagerie des liquides de trouver les paramètres expérimentaux (distance pointe-support, raideur du micro-levier, amplitude d'oscillation) qui permettent d'obtenir

la plus grande sensibilité possible tout en évitant le jump-to-contact. Nous verrons que la taille de la sonde joue un rôle déterminant et que la distance critique à laquelle s'effectue le jump-to-contact est de l'ordre du rayon R de la sonde si celui-ci est nanomètrique, mais que l'instabilité se produit à des distances mille fois plus petites que R si celui-ci est de l'ordre du micron.

Afin d'étudier certaines problématiques évoquées précédemment, deux méthodes expérimentales ont été développées dans cette thèse. La première, qui est non intrusive, a pour objectif d'étudier la déformation d'une interface liquide placée au voisinage d'un solide de taille micro- ou nanométrique. Cette étude vise en particulier à étudier les caractéristiques du jump-to-contact. Dans un second temps, une méthode expérimentale basée sur des mesures intrusives est développée afin d'étudier la dynamique des liquides à petite échelle. L'oscillation d'une sonde cylindrique partiellement immergée permet ainsi de mesurer l'énergie dissipée au sein du nanoménisque oscillant. Elle permet également de mesurer l'extension et la dissipation de la couche de liquide située au voisinage immédiat de la sonde, appelée couche visqueuse.

0.2 Structure de la thèse

La thèse s'articule en trois parties brièvement présentées ici.

La première partie introduit les concepts généraux permettant d'interpréter les mesures expérimentales de l'ensemble de la thèse. Dans le premier chapitre, les principaux modes de fonctionnement du microscope à force atomique sont exposés, accompagnés de quelques exemples d'application pour l'étude des liquides. Le second chapitre est dédié au mode de modulation de fréquence (le mode FM), sur lequel s'appuie toute cette étude. Le choix de ce mode est justifié et nous décrirons en détail sa mise en œuvre expérimentale. Le troisième chapitre présente les caractéristiques des liquides utilisés dans cette thèse.

La deuxième partie concerne l'étude de l'interaction d'une sonde AFM avec une interface liquide. L'objectif de cette partie est d'étudier expérimentalement l'instabilité hydrodynamique du jump-to-contact et de confronter les mesures expérimentales au modèle théorique développé récemment par René Ledesma-Alonso [Ledesma-Alonso et al., 2012a, 2013, 2012b, 2014] . La méthode expérimentale employée ici permet de plus d'effectuer une mesure locale des propriétés du liquide (constante d'Hamaker ou tension de surface) de manière non intrusive. Le quatrième chapitre introduit l'instabilité du jump-to-contact ainsi que le modèle théorique employé pour analyser les mesures. Le cinquième chapitre détaille les résultats expérimentaux obtenus en mode contact et en mode FM avec un dispositif original qui couple une caméra rapide et un AFM classique. Les résultats de ce chapitre, qui ont donné lieu à une publication dans Phys.Rev.E ([Mortagne et al., 2017]), mettent en évidence la déformation de l'interface liquide sur des échelles nanométriques, pour une grande gamme de taille de sonde (de 10 nm à 30 µm). Les mesures FM permettent en particulier de déduire un certain nombre de paramètres physiques du système.

La troisième partie de cette thèse se consacre à la méthode AFM dite de la "fibre pendante" dans laquelle une nanofibre cylindrique est partiellement immergée dans un liquide. Nous verrons que la nanofibre interagit simultanément avec : (1) la couche de liquide, dite

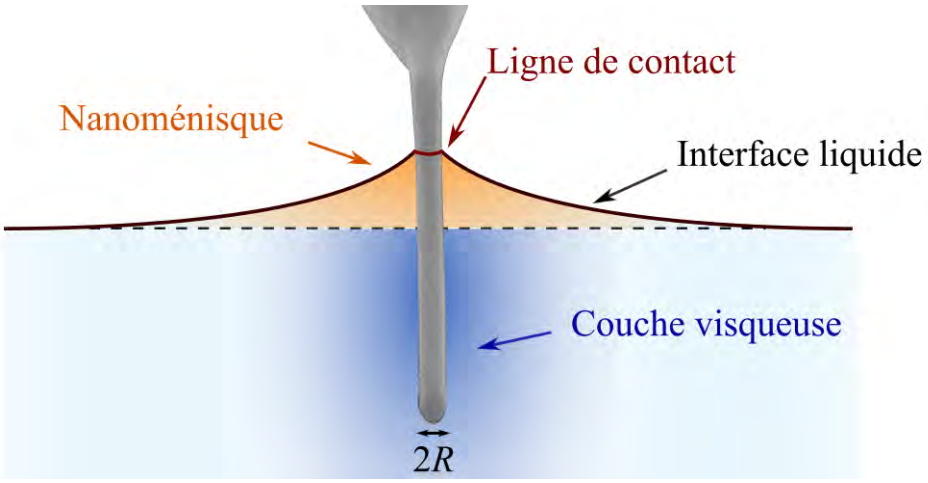


Figure 0.3 – Représentation schématique des diverses contributions lors de l'immersion partielle d'une sonde AFM cylindrique dans un liquide.

visqueuse, située au voisinage immédiat du cylindre, (2) le ménisque de liquide situé au dessus de la base de l'interface liquide, (3) l'interface de ce ménisque, (4) la ligne de contact. Tout l'enjeu étant de distinguer ces contributions les unes des autres.

Le sixième chapitre présente un bref état de l'art de la méthode de la fibre pendante et décrit les signaux de mesures typiques obtenus lors d'expériences de spectroscopie FM classiques. Nous montrons qu'il est possible de distinguer les différentes contributions listées précédemment.
Le septième chapitre détaille en particulier l'hydrodynamique de la couche visqueuse de liquide qui est mise en mouvement par l'oscillation de la fibre. La construction d'un modèle théorique permet de connaître localement la viscosité du liquide et l'extension du champ de vitesse. Les travaux de ce chapitre, initiés lors de la thèse de Julien Dupré de Baubigny, ont donné lieu à une publication dans Phys.Rev.F ([de Baubigny et al., 2016])
Le dernier chapitre présente les mesures réalisées sur des sondes cylindriques spécialement construites au laboratoire afin d'étudier la dynamique des nanoménisques. Ces sondes comportent des défauts topographiques artificiels de taille contrôlée qui permettent l'ancrage de la ligne de contact. Les mesures expérimentales, couplées au développement d'un modèle théorique basé sur l'approximation de lubrification permettent alors d'étudier la localisation de la dissipation d'énergie au voisinage de la ligne de contact et constituent un premier pas vers l'étude des propriétés de mouillage des liquides sur des surfaces réelles.

Enfin, une conclusion générale synthétise les travaux de cette thèse et présente les perspectives de recherches futures.

Bibliographie

Aimé, J., Elkaakour, Z., Odin, C., Bouhacina, T., Michel, D., Curély, J., and Dautant, A. (1994). Comments on the use of the force mode in atomic force microscopy for polymer films. *Journal of applied physics*, 76(2) :754–762.

Aimé, J.-P., Michel, D., Boisgard, R., and Nony, L. (1999). Growth kinetics of a nanoprotuberance under the action of an oscillating nanotip. *Physical Review B*, 59(3) :2407.

Alvesgaspar (2009). adapted from surface_tension_march_2009-3. [CC BY-SA 3.0 (http ://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0)], via Wikimedia Commons.

Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9) :930.

Bocquet, L. and Charlaix, E. (2010). Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095.

Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., and Rolley, E. (2009). Wetting and spreading. *Reviews of modern physics*, 81(2) :739.

Checco, A., Guenoun, P., and Daillant, J. (2003). Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature. *Physical review letters*, 91(18) :186101.

Checco, A., Schollmeyer, H., Daillant, J., Guenoun, P., and Boukherroub, R. (2006). Nanoscale wettability of self-assembled monolayers investigated by noncontact atomic force microscopy. *Langmuir*, 22(1) :116–126.

de Baubigny, J. D., Benzaquen, M., Mortagne, C., Devailly, C., Acharige, S. K., Laurent, J., Steinberger, A., Salvetat, J.-P., Aimé, J.-P., and Ondarçuhu, T. (2016). Afm study of hydrodynamics in boundary layers around micro-and nanofibers. *Physical Review Fluids*, 1(4) :044104.

de Gennes, P. G. (1985). Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863.

Devailly, C., Laurent, J., Steinberger, A., Bellon, L., and Ciliberto, S. (2014). Mode coupling in a hanging-fiber afm used as a rheological probe. *EPL (Europhysics Letters)*, 106(5) :54005.

Dittrich, P. S. and Manz, A. (2006). Lab-on-a-chip : microfluidics in drug discovery. *Nature reviews. Drug discovery*, 5(3) :210.

Fery, A., Pompe, T., and Herminghaus, S. (1999). Nanometer resolution of liquid surface topography by scanning force microscopy. *Journal of adhesion science and technology*, 13(10) :1071–1083.

Forcada, M. L., Jakas, M. M., and Gras-Martí, A. (1991). On liquid-film thickness measurements with the atomic-force microscope. *The Journal of chemical physics*, 95(1) :706–708.

Garcıa, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6) :197–301.

Garti, N. and Aserin, A. (1996). Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 65 :37–69.

Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :949–983.

Hu, J., Carpick, R. W., Salmeron, M., and Xiao, X.-d. (1996). Imaging and manipulation of nanometer-size liquid droplets by scanning polarization force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(2) :1341–1343.

Huang, D. M., Sendner, C., Horinek, D., Netz, R. R., and Bocquet, L. (2008). Water slippage versus contact angle : A quasiuniversal relationship. *Physical review letters*, 101(22) :226101.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.

Kuipers, L. and Frenken, J. (1993). Jump to contact, neck formation, and surface melting in the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 70(25) :3907.

Landman, U., Luedtke, W., Burnham, N. A., and Colton, R. J. (1990). Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, 248(4954) :454.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2012a). Nanoscale deformation of a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :106104.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2013). Afm tip effect on a thin liquid film. *Langmuir*, 29(25) :7749–7757. PMID : 23721486.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2012b). Multiscale deformation of a liquid surface in interaction with a nanoprobe. *Phys. Rev. E*, 85 :061602.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2014). Dynamics of a thin liquid film interacting with an oscillating nano-probe. *Soft Matter*, 10 :7736–7752.

Legrand, Adrien (1891). Le traité des corps flottants d'archimède. traduction nouvelle. *J. Phys. Theor. Appl.*, 10(1) :437–457.

Ma, H., Jimenez, J., and Rajagopalan, R. (2000). Brownian fluctuation spectroscopy using atomic force microscopes. *Langmuir*, 16(5) :2254–2261.

MacKintosh, F. and Schmidt, C. (1999). Microrheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(4) :300–307.

Mahaffy, R., Shih, C., MacKintosh, F., and Käs, J. (2000). Scanning probe-based frequency-dependent microrheology of polymer gels and biological cells. *Physical Review Letters*, 85(4) :880.

Mortagne, C., Chireux, V., Ledesma-Alonso, R., Ogier, M., Risso, F., Ondarçuhu, T., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2017). Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy. *Physical Review E*, 96(1) :012802.

Ondarçuhu, T. and Aimé, J.-P. (2013). *Nanoscale liquid interfaces : wetting, patterning and force microscopy at the molecular scale.* Pan Stanford Publishing.

Pinterest (2010). toto. [CC BY-SA 3.0 (http ://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0)], via Wikimedia Commons.

Pixabay (2015). toto. [CC BY-SA 3.0 (http ://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0)], via Wikimedia Commons.

Pompe, T., Fery, A., and Herminghaus, S. (1998). Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy. *Langmuir*, 14(10) :2585–2588.

Pompe, T. and Herminghaus, S. (2000). Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies. *Physical review letters*, 85(9) :1930.

Quinn, D. B., Feng, J., and Stone, H. A. (2013). Analytical model for the deformation of a fluid–fluid interface beneath an afm probe. *Langmuir*, 29(5) :1427–1434.

Sega, M., Sbragaglia, M., Biferale, L., and Succi, S. (2013). Regularization of the slip length divergence in water nanoflows by inhomogeneities at the angstrom scale. *Soft Matter*, 9(35) :8526–8531.

Squires, T. M. and Mason, T. G. (2010). Fluid mechanics of microrheology. *Annual review of fluid mechanics*, 42.

Stickel, J. J. and Powell, R. L. (2005). Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 37 :129–149.

Theurkauff, I., Cottin-Bizonne, C., Palacci, J., Ybert, C., and Bocquet, L. (2012). Dynamic clustering in active colloidal suspensions with chemical signaling. *Physical review letters*, 108(26) :268303.

Première partie

Introduction générale aux méthodes expérimentales

Chapitre 1

Le microscope à force atomique

Dans ce première chapitre introductif, les principes généraux de l'AFM sont présentés ainsi que ces principaux modes de fonctionnement. Quelques exemples d'applications viendront illustrer chacun des modes et souligneront les potentialités de l'appareil pour l'étude des liquides. Ce chapitre introduit ainsi les bases nécessaires à la compréhension des travaux de cette thèse et justifie l'utilisation du mode de modulation de fréquence choisi pour mener la majorité des mesures expérimentales.

1.1 Principes généraux

Les années 1980 ont assisté à l'incroyable essor des méthodes de visualisation de matériaux à l'échelle du nanomètre. En 1983, des surfaces conductrices (et semi-conductrices) sont observées pour la première fois avec une résolution atomique [Binnig et al., 1983] par microscopie à effet tunnel, une méthode développée deux ans auparavant. En 1986, le Microscope à Force Atomique (AFM) voit le jour [Binnig et al., 1986] et obtient rapidement un grand succès. Potentiellement capable de sonder toute surface rigide (conductrice ou isolante), des milliers d'AFM s'installent ainsi dans les laboratoires de recherche du monde entier.

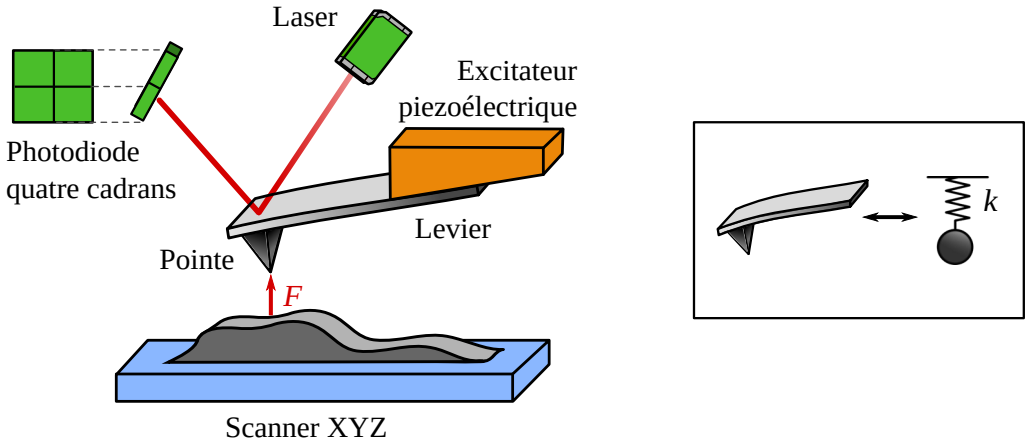


Figure 1.1 – Principe de fonctionnement de l'AFM. Une pointe est fixée à l'extrémité d'un micro-levier, assimilé à un ressort. La déflexion du levier, proportionnelle à l'interaction pointe-échantillon, est mesurée grâce à la réflexion d'un faisceau laser dans une photodiode quatre cadrans

L'AFM est un outil extrêmement polyvalent qui permet d'imager des matériaux de nature variée (molécules, cellules biologiques, polymères...) et d'accéder localement aux propriétés chimiques, mécaniques, magnétiques ou électrostatiques de leur surface. L'AFM est un microscope à sonde locale qui exploite les interactions entre une pointe nanométrique, fixée à l'extrémité d'un micro-levier, et la surface d'un échantillon. Un système de détection permet de mesurer les mouvements verticaux (déflexion) et latéraux (torsion) du levier, qui se comporte comme un ressort (Fig. 1.1). A l'équilibre du système, la déflexion du levier, δ, est directement proportionnelle à la force d'interaction pointe-support, F, selon l'équation $F = k\delta$, où k est la raideur effective du levier. L'interaction F est la somme de plusieurs contributions dont la portée peut aller de l'Angström au micromètre et dont l'intensité varie entre le pico- et le micronewton.

Dans la majorité des cas, la détection du mouvement du micro-levier est effectuée à l'aide d'une photodiode séparée en quatre cadrans indépendants (voir Fig. 1.1). Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité du micro-levier et vient frapper la photodiode : les différents quadrants qui la composent émettent alors un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse reçue. Lorsqu'aucune force ne s'applique sur le levier, (mis à part la gravité qui est négligeable), le faisceau laser est réglé de manière à ce qu'il frappe la photodiode en son centre (faisceau (1) de la Fig. 1.2). Les signaux émis par les quatre quadrants ont alors la même intensité. Si une force s'exerce sur la pointe AFM en revanche, le micro-levier qui la soutient se défléchit et/ou se tord. Le point lumineux formé par le laser sur la photodiode se déplace donc, et les différents quadrants génèrent des signaux électriques de tensions différentes (faisceau (2) de la Fig. 1.2). Si les variations angulaires du levier restent faibles, le déplacement vertical du faisceau laser est proportionnel à la déflexion du micro-levier. Tant que l'on reste dans le domaine linéaire de la photodiode, la différence de tension entre les quadrants du haut et les quadrants du bas est alors proportionnelle à la déflexion. De même, si la torsion du levier est suffisamment faible, celle-ci est proportionnelle à la différence de tension qu'il existe entre les quadrants de droite et de gauche . Dans le cadre de cette thèse cependant, la déflexion verticale sera toujours prépondérante devant les mouvements latéraux du micro-levier, que nous ne considérerons donc plus par la suite.

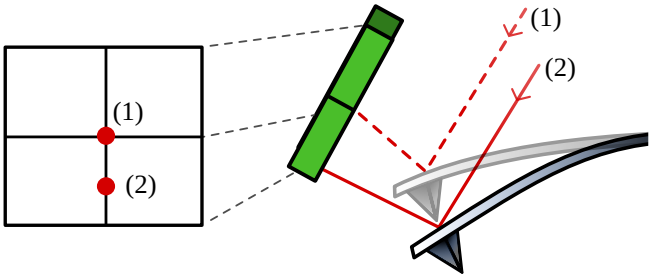


Figure 1.2 – Représentation schématique du principe de mesure de la déflexion verticale du micro-levier. Lorsque la sonde est loin de l'échantillon, le faisceau laser vient frapper le centre de la photodiode [faisceau (1)]. Si une force est exercée sur la pointe AFM, le faisceau laser se déplace verticalement sur la photodiode d'une distance proportionnelle à la déflexion du micro-levier [faisceau (2)].

Si cette méthode de détection est la plus répandue, il existe d'autres systèmes, basés sur l'interférométrie laser [Paolino et al., 2013], la piézoélectricité [Giessibl, 1998], la piézorésistivité [Giessibl and Trafas, 1994], la mesure capacitive [Göddenhenrich et al., 1990]. Le premier AFM utilisait un microscope à effet tunnel (STM) pour détecter la déflexion du levier [Binnig

et al., 1986]. Ce montage complexe a cependant rapidement été abandonné.

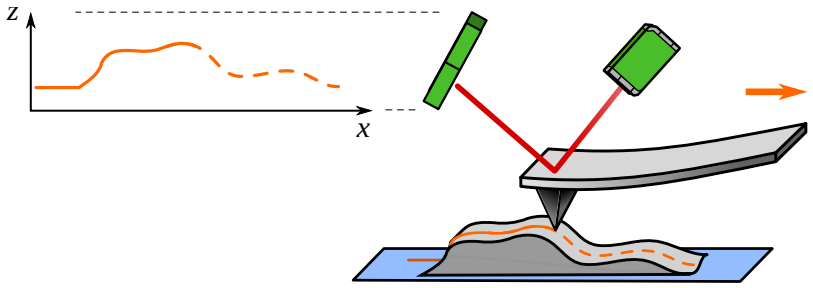


Figure 1.3 – Principe de l'imagerie AFM en mode contact. La sonde balaye la surface tandis qu'un asservissement maintient la distance pointe-support constante.

L'AFM est essentiellement utilisé pour l'imagerie de surfaces, notamment dans le mode contact, qui est le mode historique. Dans ce mode, la sonde balaye la surface de l'échantillon et l'on enregistre les variations de hauteur nécessaires pour maintenir la force d'interaction constante. On construit ainsi le profil topographique, ligne par ligne, dans une démarche semblable à celle de la lecture du braille (Fig. 1.3). Les dimensions de la sonde, notamment en son apex, conditionnent fortement la résolution spatiale de l'image, c'est à dire la dimension du plus petit objet observable. En effet, l'interaction pointe-surface est localisée dans une zone d'autant plus petite que la sonde est fine. La pointe AFM, qui est généralement pyramidale, ne mesure ainsi que quelques micromètres de long et son rayon de courbure est inférieur à 10 nm à l'apex [Giessibl, 2003].
Le micro-levier est un élément clef des mesures AFM et ses caractéristiques dépendent du type d'expériences réalisées ; elles s'adaptent ainsi aux propriétés de l'échantillon et au mode AFM employé. Le mode contact privilégie les leviers souples, $k \in [0.01; 1]\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$, car la sensibilité de la mesure est d'autant plus grande que la déflexion est élevée. Pour les modes dynamiques (que nous introduirons ultérieurement et dans lesquels la sonde AFM est soumise à une oscillation sinusoïdale forcée) on utilise des leviers plus raides avec $k \in [1\ ;\ 50]\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$.

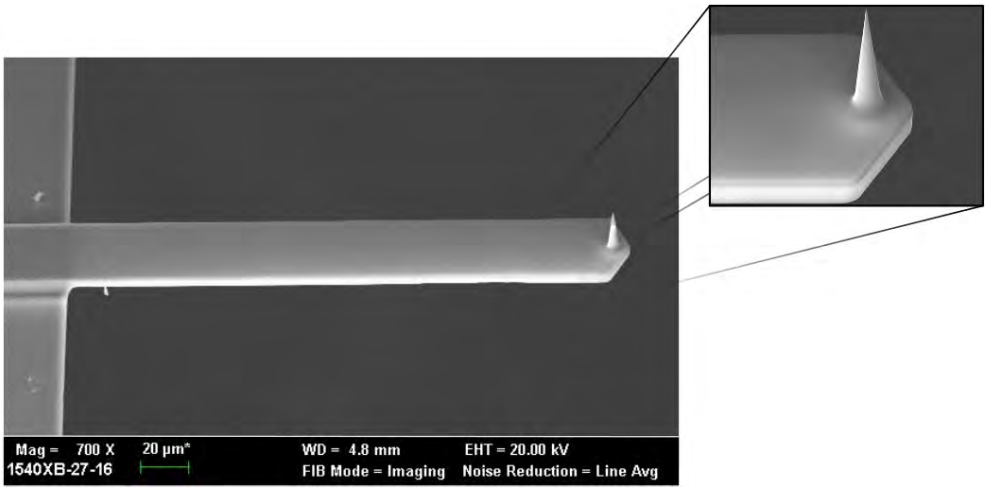


Figure 1.4 – Image de microscopie électronique d'une sonde AFM (CDP15-Team Nanotec). Le micro-levier mesure 223 µm de long, 30,5 µm de large et 3,2 µm d'épaisseur.

L'ensemble pointe-levier est généralement fabriqué à partir de wafer de silicium monolithique ou de nitrure de silicium [Bhushan, 2004, Giessibl et al., 2001]. Différentes géométries existent mais deux retiendront notre attention dans cette thèse : les leviers rectangulaires, assimilables à des poutres encastrées (Fig. 1.4), et les leviers en forme de V, dont des exemples sont visibles au chapitre 5. Pour ces types de leviers, l'épaisseur est environ 10 à 100 fois plus petite que les deux autres dimensions du levier. Ce haut rapport de forme permet ainsi au levier d'être souple verticalement et de limiter sa torsion dans les autres directions de l'espace.

1.2 Spectroscopie de force en mode contact

Afin de mieux comprendre les principes physiques intervenant dans le fonctionnement d'un AFM, nous nous intéressons à présent aux courbes de spectroscopie de force. Pour ces expériences, la sonde AFM est approchée, puis éloignée, d'un point de la surface tandis que l'on enregistre la déflexion du levier δ. Lors de l'acquisition des données, la pointe AFM parcourt une rampe verticale avec une vitesse pouvant aller de 10 nm.s^{-1} à 1 µm.s^{-1}. On obtient alors un mouvement *quasistatique* et la loi de Hooke donne alors : $F(d) = k\ \delta(d)$, où d est la distance de séparation de la pointe et du support. La déflexion est donc une mesure directe de la force, à partir du moment où la raideur du micro-levier est connue.

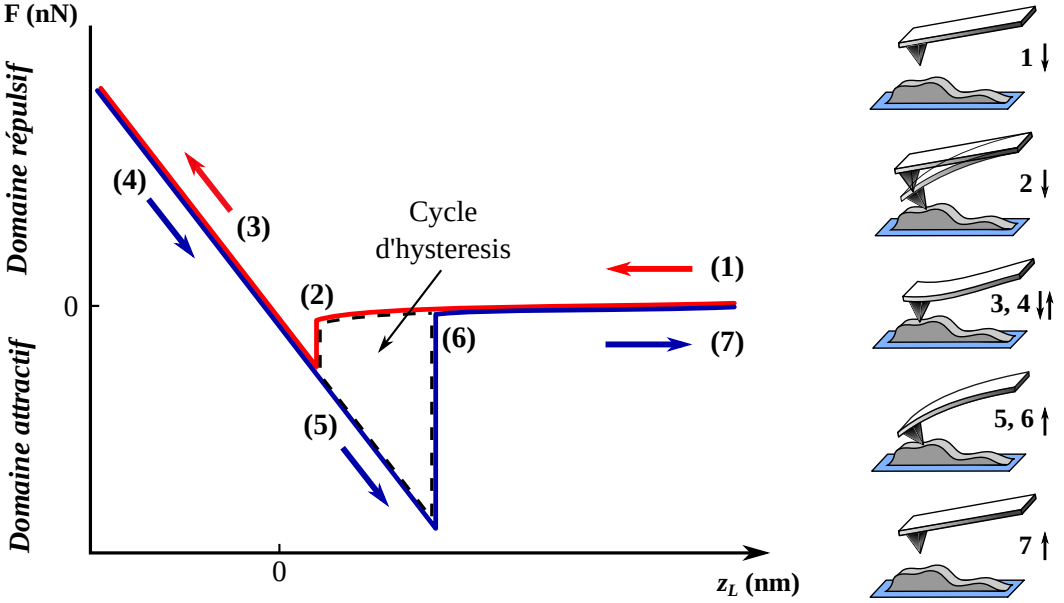


Figure 1.5 – Représentation schématique d'une courbe de spectroscopie de force sur surface rigide. La pointe AFM est approchée de l'échantillon (1), jusqu'à ce que les forces *attractives* de van der Waals entrainent une instabilité mécanique (2), conduisant au contact pointe-surface. Le levier continu de descendre et la surface exerce une contre-réaction *répulsive* (3). Lors de la phase de retrait (4), diverses forces capillaires prolongent l'adhésion pointe-support et créent un cycle d'hystéresis (5), avant le retour à l'état initial (6,7).

Comme le montre la courbe de spectroscopie schématique représentée Fig. 1.5, l'interaction pointe-échantillon est la somme de plusieurs contributions dont les intensités et importances relatives varient en fonction de la distance. Pour cet exemple, la surface est supposée

infiniment rigide et la hauteur relative de la base du levier est notée z_{L}.

Lors de la phase d'approche, en (1), la pointe AFM est d'abord soumise aux forces de longue portée ($d \lesssim 10$ µm). Selon les matériaux utilisés, il peut s'agir de forces de van der Waals (vdW), de forces électrostatiques ou encore de forces magnétiques [Cappella and Dietler, 1999]. Les forces de London (qui sont des forces de vdW particulières) sont toujours présentes, car elles proviennent des fluctuations des nuages électroniques des atomes. Ces fluctuations induisent une interaction électrodynamique attractive [Israelachvili, 2011] dont l'intensité augmente quand z_{L} diminue. Lorsque la pointe arrive en (2), une instabilité mécanique se produit et conduit au brusque contact de la pointe avec la surface solide. En effet, si le gradient de l'interaction devient égal à la raideur du levier, ($k = \partial F/\partial d$), l'équilibre de la pointe AFM devient métastable et les fluctuations thermiques, ou le bruit ambiant, déclenchent une instabilité nommée "*snap-in*" : la pointe plonge alors en direction de la surface [Burnham and Colton, 1989, McClelland et al., 1987, Tabor and Winterton, 1969]. A partir de ce moment, des forces à courte portée ($d \sim 0,1$ nm) entrent en jeu et des liaisons hydrogènes, ou chimiques, peuvent se produire. Tandis que la pointe continue de descendre, la déflexion du levier augmente progressivement et s'annule en $z_{\mathrm{L}} = 0$. Puisque les atomes de la pointe et ceux de la surface ne peuvent s'interpénétrer (du fait de la répulsion de *Pauli*), l'interaction passe du domaine attractif ($F < 0$) au domaine répulsif ($F > 0$), en (3).

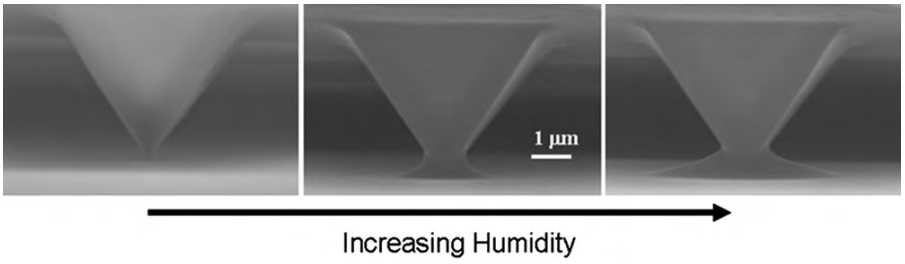


Figure 1.6 – Un nanoménisque se forme spontanément lorsqu'une pointe AFM approche une surface solide. Le ménisque est d'autant plus grand que le taux d'humidité est élevé. Images réalisées en microscopie électronique environnementale [Weeks et al., 2005].

Lors de la phase de retrait, en (4), l'évolution de la déflexion est d'abord parfaitement opposée à celle de la phase d'approche. Des forces capillaires prolongent ensuite l'adhésion pointe-support, en (5), et forment un cycle *d'hystéresis*. En effet, en l'absence d'un environnement sous vide, un ménisque d'eau se forme spontanément entre la pointe et l'échantillon (Fig. 1.6). Celui ci résulte, d'une part, de l'adsorption de molécules d'eau sur les surfaces de la pointe et de l'échantillon et, d'autre part, de la condensation capillaire qui se produit lorsque la distance z_{L} est de l'ordre du nanomètre [Bocquet et al., 1998, Choe et al., 2005, Gil et al., 2000, Jang et al., 2004, Weeks et al., 2005]. En (6), la sonde se détache du support lors d'un phénomène de "*pull-off*" et le système retrouve son état initial, en (7).

1.3 Limites du mode contact

Le mode contact, que nous avons décrit jusqu'à présent, est très simple à mettre en œuvre et à interpréter, mais il comporte néanmoins quelques limitations. Le défaut majeur du mode

contact, notamment pour l'imagerie, est qu'il utilise les forces répulsives qui se développent lorsque la pointe est *au contact* du support (ce qui a donné le nom de ce mode AFM). Or, si le matériau est mou, ou fragile, le balayage de la pointe déforme la surface et fausse l'image topographique [Holmberg et al., 2003]. Dans le cas d'un matériau rigide, c'est la pointe AFM qui risque de s'émousser, ce qui affecte la résolution spatiale de l'image (cf. section 1.1). L'idéal serait donc d'imager les surfaces *sans* contact.
De prime abord, on pourrait envisager d'utiliser les forces attractives de vdW pour obtenir le profil topographique. Pour cela, il faudrait être capable de balayer la surface à distance ($d > 0$) en maintenant la force d'interaction F constante, avec ici $F < 0$. Dans la pratique cependant, plusieurs raisons rendent cette méthode irréalisable :

— dans une telle procédure, la pointe devrait être placée tout près de la surface ($d \sim 1$ nm) afin d'obtenir une interaction (et donc un signal de mesure) suffisamment importante. Or, la pointe est fixée sur un ressort (le levier) et l'approche de la sonde en deçà d'une certaine distance induit une instabilité mécanique : le *snap-in* (Fig. 1.5). Comme cette instabilité se produit lorsque le gradient de l'interaction est égal à la raideur du levier, k, augmenter k stabilise le système. Cependant, la déflexion du levier, et donc la sensibilité de la mesure, diminue ;

— dans le cas des liquides, ou des matériaux très déformables, l'approche de la pointe peut de plus générer une instabilité hydrodynamique : *le jump-to-contact*. En effet, lorsqu'une sonde AFM s'approche d'un liquide, les interactions attractives de vdW déforment l'interface de ce dernier. De plus, si la distance entre la pointe AFM et l'échantillon devient inférieure à une valeur seuil nommée $d_{\min}$, l'interface liquide se déstabilise, "saute" en direction de la pointe et la mouille irréversiblement. Imager une surface liquide, ou très déformable, n'est donc possible que si la distance entre la pointe et l'échantillon est supérieure à $d_{\min}$. Or la sensibilité de la mesure diminue quand la distance à l'échantillon augmente.

En réponse à ces différentes problématiques, des modes dynamiques ont vu le jour. Dans ces modes, la pointe est soumise à une oscillation sinusoïdale forcée et l'on mesure la manière dont l'interaction pointe-surface perturbe l'oscillation. L'analyse des données expérimentales est plus complexe que pour le mode contact, mais les modes dynamiques présentent deux avantages majeurs :

— la pointe n'est plus en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Les contraintes exercées sont donc considérablement réduites (notamment en ce qui concerne le cisaillement), ce qui préserve pointes et échantillons [Zhong et al., 1993] ;

— l'oscillation de la pointe limite, voire empêche, le phénomène de *snap-in*, quelle que soit la raideur du levier [Giessibl, 2003]. En effet, le snap-in n'a pas lieu si l'amplitude d'oscillation A est telle que

$$kA \;>\; F(d)\;, \quad \forall d\,. \tag{1.1}$$

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les modes dynamiques permettent d'imager et de mesurer les propriétés physiques de matériaux variés. Ils se sont ainsi fortement développés au cours des vingt dernières années et se déclinent à présent en de nombreux modes. Deux modes principaux retiennent ici notre attention : le mode de modulation d'amplitude (AM) et le mode de modulation de fréquence (FM).

1.4 Le mode de modulation d'amplitude - AM-AFM

Le premier mode dynamique développé, en 1991, fut le mode de modulation d'amplitude (AM) [Martin et al., 1987, Zhong et al., 1993]. Il rencontre un succès quasi-immédiat car il s'avère capable d'imager simplement des surfaces altérables telles que des membranes de protéines [Gonçalves and Scheuring, 2006, Möller et al., 1999, Ondarçuhu and Aimé, 2013], des polymères et copolymères [Anczykowski et al., 1995, Dubourg et al., 2001], des nanogouttes [Checco et al., 2006], des nanoménisques [Choe et al., 2005], ou encore des nanobulles [Bhushan et al., 2008].

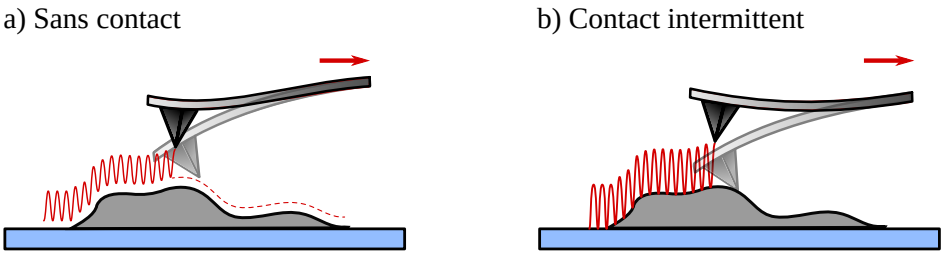


Figure 1.7 – Représentation schématique de l'imagerie en mode AM. Deux modes de fonctionnement existent : le mode sans-contact, en a), et le contact intermittent, en b).

Dans le mode AM, la sonde AFM est soumise à une oscillation sinusoïdale forcée. La fréquence d'oscillation est imposée mais l'amplitude A et le déphasage par rapport au signal d'excitation ϕ dépendent de la force d'interaction.
Pour réaliser une image topographique, la pointe balaye la surface de l'échantillon et l'on enregistre la hauteur du levier qui permet de garder l'amplitude A constante. En fonction des conditions expérimentales, deux modes de fonctionnement sont possibles : le mode sans contact [Fig. 1.7(a)], dans lequel la pointe ne touche jamais la surface, et le mode *tapping*, ou de contact intermittent, dans lequel la pointe effleure périodiquement la surface [Fig. 1.7(b)]. Le mode sans contact permet d'imager une surface de manière non intrusive, mais le mode tapping est plus facile à mettre en œuvre et reste très utilisé.

Si l'amplitude d'oscillation est la grandeur physique asservie pour l'imagerie en mode AM, le déphasage ϕ n'est pas dépourvu d'intérêt pour autant. Différents travaux ont ainsi fait le lien entre le signal de phase et les propriétés physiques de volume (élasticité, viscoélasticité [Dubourg et al., 2001, Tamayo and Garcia, 1997]) ou de surface (adhésion, mouillage [Checco et al., 2006, Gil et al., 2000, Noy et al., 1998, Van Noort et al., 1997]) de l'échantillon. Dans certains cas, "l'image de phase" permet d'accéder à la microstructure de la surface avec une bien meilleure résolution que l'image topographique. C'est le cas par exemple des copolymères blocs qui sont constitués de phases mésoscopiques ayant des propriétés visco-élastiques différentes. La figure 1.8 compare, à titre d'exemple, l'image topographique et l'image de phase d'un copolymère dibloc partiellement cristallisé, le poly(butadiene-b-ethyleneoxide) hydrogéné (PB_h-b-PEO). Si l'image topographique est peu résolue, on discerne clairement sur l'image de phase les blocs de PEO (sphères d'environ 12 nm de diamètre) encapsulés dans la matrice de PB_h [Reiter et al., 2001]. Les cellules de PEO amorphes correspondent aux disques sombres tandis que les sphères cristallisées, plus raides, sont claires. L'image de phase permet

ainsi d'étudier les processus et la cinétique de la cristallisation du copolymère à l'échelle du nanomètre.

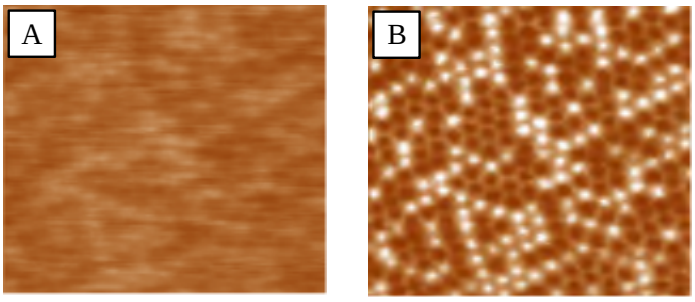


Figure 1.8 – Image de topographie (A) et de phase (B) d'un copolymère dibloc partiellement cristallisé, le poly(butadiene-b-ethyleneoxide) hydrogéné (PB_h-b-PEO). Les zones claires sur l'image de phase correspondent aux cellules de PEO cristallisées. Leur diamètre est d'environ 12 nm [Reiter et al., 2001].

De manière générale, les modes dynamiques permettent d'effectuer des analyses uniques. Ils sont ainsi capables de réaliser simultanément le profil topographique et la cartographie des variations de composition, de friction ou d'adhésion de surfaces hétérogènes [Garcia et al., 1998, Stark et al., 2001].

Afin d'obtenir des mesures quantitatives sur les propriétés mécaniques des surfaces, il est commun de réaliser des courbes de spectroscopie AM. La pointe oscillante est approchée, puis éloignée de la surface et l'on enregistre l'évolution de l'amplitude A et du déphasage ϕ (on rappelle que la fréquence d'oscillation est imposée). L'interprétation des signaux de mesure nécessite alors de recourir à des modèles physiques [Cleveland et al., 1998]. Les interactions conservatives et dissipatives contribuent toutes deux en effet aux signaux de phase et d'amplitude, et il n'est pas toujours aisé de départager les effets topographiques de ceux relevant des propriétés mécaniques de la surface.

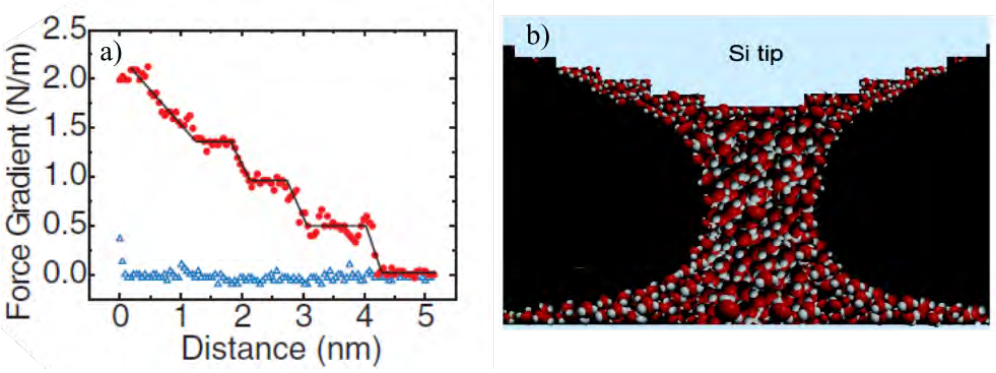


Figure 1.9 – a) Raideur d'un ménisque d'eau tracée en fonction de son élongation pour une humidité relative de 15 %. L'approche de la pointe est symbolisée par les triangles bleus et le retrait par les cercles pleins rouges. b) Représentation de la colonne de liquide formée par condensation capillaire entre la pointe AFM et le substrat. Adapté de [Choe et al., 2005].

Des courbes de spectroscopie AM ont permis d'étudier les forces capillaires qui se développent à l'échelle du nanomètre [Barcons et al., 2012, Choe et al., 2005, Gómez-Monivas et al.,

2003, Sahagún et al., 2007, Zitzler et al., 2002]. Comme la pointe et le substrat sont recouverts d'un film d'eau, à température ambiante, un pont capillaire peut se former spontanément et impacter la dynamique du levier. Si l'amplitude d'oscillation est assez grande, un ménisque se forme et se rompt à chaque cycle d'oscillation. L'énergie dissipée par la sonde est alors caractéristique des propriétés de mouillage de la surface et l'on peut cartographier ces propriétés en réalisant des courbes de spectroscopie en différents points du substrat [Sahagún et al., 2007, Zitzler et al., 2002]. Choe *et al.* [Choe et al., 2005] ont pour leur part utilisé la spectroscopie AM pour former par condensation capillaire une colonne de quelques milliers de molécules d'eau entre la pointe et le substrat. L'étude des propriétés élastiques de ce nanoménisque montre qu'il se comporte comme un ressort. Lors du retrait de la pointe cependant, la raideur effective décroit par paliers si le volume de liquide (i.e le taux d'humidité) est suffisamment faible ($\sim 10^{-20}$ cm^3). Cette étude met alors en évidence un phénomène de stick-slip à l'échelle atomique qui se produit au sein des interfaces liquide-air (voir Fig. 1.9).

Il peut être préférable, dans certains cas, d'opérer en milieu liquide, ce qui signifie que la pointe et le levier sont complètement immergés. On s'affranchit ainsi des forces capillaires tout en limitant la contamination de l'échantillon ou de la pointe. Ce mode opératoire est très utilisé pour l'étude d'objets biologiques car il permet d'opérer dans des conditions proches des conditions physiologiques. L'objectif à long terme étant de mener des études *in situ* sur des cellules vivantes [Garcıa and Perez, 2002, Ondarçuhu and Aimé, 2013].

A titre d'exemple, les courbes de spectroscopie réalisées en milieu liquide ont permis d'observer la structuration des liquides au voisinage de surfaces solides [De Beer et al., 2010, Maali et al., 2006]. Lors des mesures, le liquide est confiné entre la pointe AFM et une surface solide. Lorsque l'épaisseur du film devient inférieure à une dizaine de nanomètres, on observe alors une structuration du liquide en couches moléculaires, semblable à l'organisation des solides. Cette structuration module la viscosité apparente du liquide ainsi que la raideur effective de l'interaction pointe-liquide (voir Fig. 1.10).

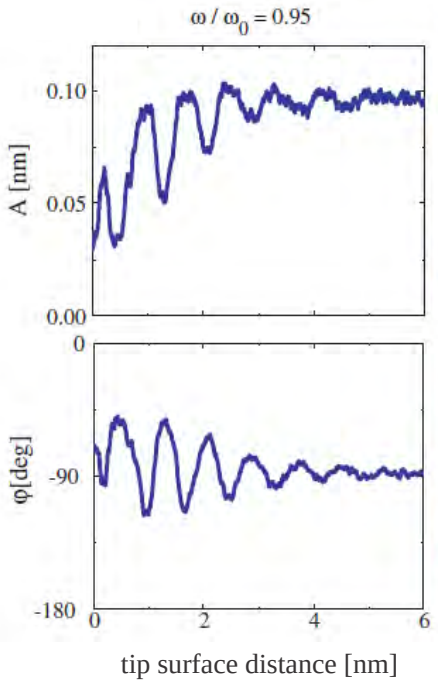


Figure 1.10 – Courbes de spectroscopie AM réalisées en milieu liquide (octamethylcyclotetrasiloxane). L'amplitude d'oscillation, A, et le signal de phase, ϕ, sont tracés en fonction de la distance pointe-surface. Les deux signaux présentent des oscillations ayant une période spatiale comprise entre 0.7 et 0.9 nm, ce qui correspond au diamètre des molécules du liquide. L'approche de la pointe confine en effet le liquide et entraine sa structuration en couches moléculaires [De Beer et al., 2010].

En conclusion, le mode AM est un mode dynamique polyvalent, simple d'utilisation et particulièrement adapté pour l'étude des liquides. Dans le cadre de cette thèse cependant, nous lui avons préféré un autre mode dynamique : le mode de modulation de fréquence (FM). La mise en œuvre de ce mode AFM est certes plus complexe que le mode AM, mais nous verrons qu'il possède de nombreux avantages. Il permet notamment d'établir un lien plus clair qu'en mode AM entre les signaux de mesures et l'interaction de la pointe et de l'échantillon.

1.5 Le mode de modulation de fréquence - FM-AFM

Le mode de modulation de fréquence (mode FM) a initialement été développé dans l'optique d'obtenir la résolution atomique sous ultra-vide [Albrecht et al., 1991, Dürig et al., 1992], sans avoir recours au STM. Cet objectif sera atteint en 1995 sur des surfaces semi-conductrices [Giessibl, 1995, Kitamura and Iwatsuki, 1995, Sugawara et al., 1995]. A partir de ce moment, le mode FM s'est intéressé à des systèmes organiques très variés, tels que l'ADN [Maeda et al., 1999], les molécules auto-assemblées [Fukuma et al., 2001, Sweetman et al., 2014], les films minces ferroélectriques [Fukuma et al., 2002], ou les polymères conducteurs [Ichii et al., 2005]. Le mode FM est ainsi sorti progressivement du cadre de l'ultra-vide pour être utilisé en conditions ambiantes [Martin et al., 2005] et en environnement liquide [Fukuma, 2010, Fukuma et al., 2008, 2010, Higgins et al., 2005, Jarvis et al., 2001], où la résolution atomique a été atteinte en 2005 [Fukuma et al., 2005].
Dans le mode FM, la sonde est soumise à une excitation sinusoïdale forcée, mais contrairement au mode AM, la fréquence de l'oscillation n'est pas imposée par l'expérimentateur. L'amplitude et la phase de l'oscillation, en revanche, sont maintenues constantes par deux asservissements.

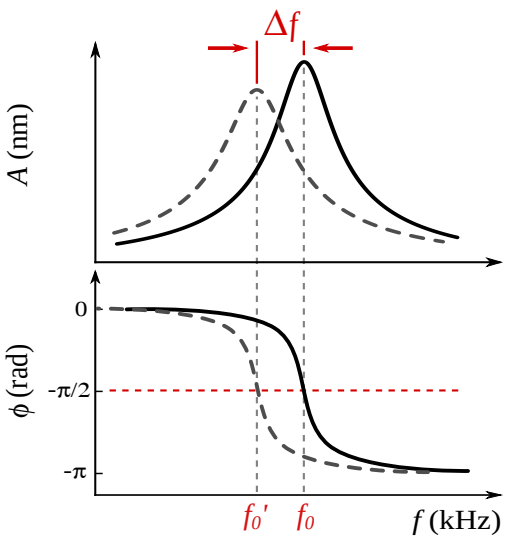


Figure 1.11 – Principe de fonctionnement du mode FM. En noir : courbes de résonance (amplitude et phase) d'une sonde AFM oscillant dans l'air. En gris : même chose près de la surface. L'interaction avec le support diminue l'amplitude d'oscillation et induit un décalage de la fréquence de résonance Δf qui est mesuré grâce à une boucle à verrouillage de phase. Un contrôleur de gain ajuste de plus l'amplitude d'excitation A_{ex} afin de maintenir l'amplitude d'oscillation A constante.

Considérons une sonde AFM qui oscille librement. Lorsque la sonde est amenée près d'un échantillon (et sous certaines conditions que nous détaillerons au chapitre 2), les composantes *conservatives* de l'interaction pointe-support (telles que les forces électrostatiques, magnétiques ou de vdW) modifient la fréquence de résonance du système [Garcıa and Perez, 2002, Giessibl, 1997]. Par conséquent, deux courbes de résonance réalisées à des distances différentes de l'échantillon seront décalées latéralement (voir Fig. 1.11). En revanche, le déphasage à la résonance ne dépend pas de l'interaction pointe-support. Une boucle à verrouillage de phase

(PLL pour Phase-Locked Loop) est donc utilisée afin d'asservir la phase de l'oscillation à une valeur constante pour que le système oscille toujours à sa fréquence de résonance. Les composantes *non-conservatives* de l'interaction (telles que les forces de frottement visqueux) provoquent quant à elles une dissipation d'énergie. En l'absence d'un asservissement de l'amplitude, celle-ci diminue lorsque la pointe AFM est approchée de la surface. Un contrôleur automatique de gain (AGC pour Automatic Gain Control) est donc présent pour ajuster l'amplitude du signal d'excitation du micro-levier et assurer que l'amplitude d'oscillation reste constante.

L'intérêt majeur du mode FM est qu'il sépare naturellement l'information provenant des forces conservatives de celles liées aux forces dissipatives (voir chapitre 2 pour plus de détails). Comme pour le mode AM, la réalisation de courbes de spectroscopie FM permet d'accéder quantitativement aux propriétés mécaniques de la surface. Le décalage de la fréquence de résonance Δf et le signal d'excitation A_{ex} sont alors enregistrés tandis que la pointe s'approche puis s'éloigne de la surface.

La figure 1.12 montre un exemple de courbes de spectroscopie réalisées sur une bicouche lipidique de dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) déposée sur du mica et plongée dans une solution tampon de PBS (Phosphate Buffered Saline) [Fukuma et al., 2007]. Lorsque la distance pointe-substrat devient inférieure à 0,5 nm, la courbe de Δf se met à osciller. La longueur d'onde spatiale de cette oscillation, de l'ordre de 0,25 nm, correspond au diamètre des molécules d'eau et suggère la présence de couches d'hydratation à la surface du DPPC .

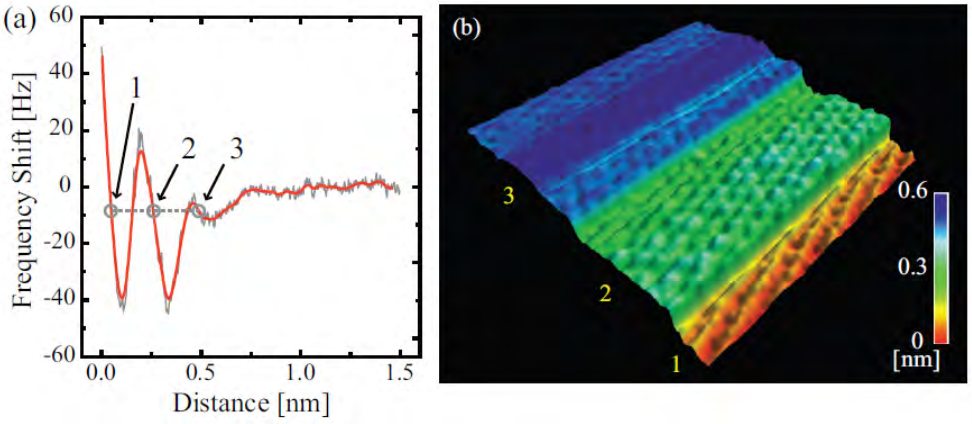


Figure 1.12 – a) Courbe de décalage en fréquence, Δf, tracée en fonction de la distance pour une bicouche lipidique de dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) déposée sur du mica et plongée dans une solution tampon de PBS (Phosphate Buffered Saline). b) Image FM tridimensionnelle d'une bicouche de DPPC dans une solution de PBS (8 nm × 8 nm). Adapté de [Fukuma et al., 2007].

D'autres études [Ebeling et al., 2011] ont utilisé la spectroscopie FM afin d'étudier l'interaction entre une pointe et un wafer de silicium plongés dans différentes solutions électrolytiques. Les auteurs constatent alors que les signaux de décalage en fréquence et de dissipation d'énergie ne présentent pas la même dépendance par rapport à la concentration en sel de l'électrolyte (voir Fig. 1.13). L'analyse des courbes de Δf permet ainsi de déterminer la longueur de Debye et le potentiel de surface en fonction de la concentration tandis que l'étude

des courbes de dissipation d'énergie donne une estimation du rayon effectif de la pointe.

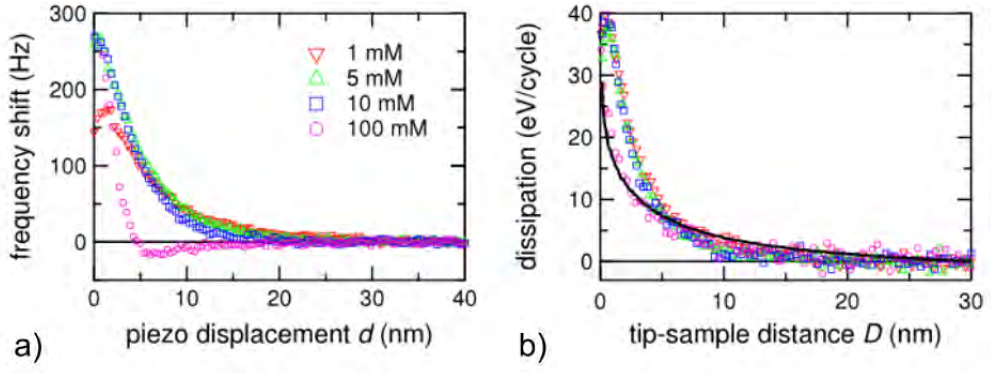


Figure 1.13 – Courbes de spectroscopie FM réalisées en solution aqueuse de NaCl pour quatre concentrations différentes allant de 1 mM (triangles rouges) à 100 mM (cercles roses). a) Signal de décalage en fréquence et b) énergie moyenne dissipée en fonction de la distance pointe échantillon. Adapté de [Ebeling et al., 2011].

En conclusion, le mode FM est un mode dynamique polyvalent, très sensible et adapté à l'étude de matériaux déformables, tels que les liquides. A la différence du mode AM, ses signaux de mesures captent indépendamment (et simultanément) les interactions conservatives et dissipatives du système pointe-échantillon. Il s'agit ainsi d'une technique de choix qui constitue une clef de voute de cette thèse.

Bibliographie

Albrecht, T., Grütter, P., Horne, D., and Rugar, D. (1991). Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :668–673.

Anczykowski, B., Chi, L., and Fuchs, H. (1995). Atomic force microscopy investigations on polymer latex films. *Surface and interface analysis*, 23(6) :416–425.

Barcons, V., Verdaguer, A., Font, J., Chiesa, M., and Santos, S. (2012). Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :7757–7766.

Bhushan, B. (2004). *Handbook of Nanotechnology*. Springer.

Bhushan, B., Wang, Y., and Maali, A. (2008). Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode afm and tip–bubble interaction analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(48) :485004.

Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. (1983). 7× 7 reconstruction on si (111) resolved in real space. *Physical review letters*, 50(2) :120.

Bocquet, L., Charlaix, E., Ciliberto, S., and Crassous, J. (1998). Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396(6713) :735–737.

Burnham, N. A. and Colton, R. J. (1989). Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(4) :2906–2913.

Cappella, B. and Dietler, G. (1999). Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports*, 34(1-3) :15–3104.

Checco, A., Cai, Y., Gang, O., and Ocko, B. M. (2006). High resolution non-contact afm imaging of liquids condensed onto chemically nanopatterned surfaces. *Ultramicroscopy*, 106(8) :703–708.

Choe, H., Hong, M.-H., Seo, Y., Lee, K., Kim, G., Cho, Y., Ihm, J., and Jhe, W. (2005). Formation, manipulation, and elasticity measurement of a nanometric column of water molecules. *Physical review letters*, 95(18) :187801.

Cleveland, J., Anczykowski, B., Schmid, A., and Elings, V. (1998). Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2613–2615.

De Beer, S., Van den Ende, D., and Mugele, F. (2010). Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy. *Nanotechnology*, 21(32) :325703.

Dubourg, F., Kopp-Marsaudon, S., Leclère, P., Lazzaroni, R., and Aimé, J. (2001). Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip. *The European Physical Journal E*, 6(1) :387–397.

Dürig, U., Züger, O., and Stalder, A. (1992). Interaction force detection in scanning probe microscopy : Methods and applications. *Journal of Applied Physics*, 72(5) :1778–1798.

Ebeling, D., Van den Ende, D., and Mugele, F. (2011). Electrostatic interaction forces in aqueous salt solutions of variable concentration and valency. *Nanotechnology*, 22(30) :305706.

Fukuma, T. (2010). Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(3) :033003.

Fukuma, T., Higgins, M. J., and Jarvis, S. P. (2007). Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at ångstrom resolution. *Biophysical journal*, 92(10) :3603–3609.

Fukuma, T., Kobayashi, K., Horiuchi, T., Yamada, H., and Matsushige, K. (2001). Alkanethiol self-assembled monolayers on au (111) surfaces investigated by non-contact afm. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 72(7) :S109–S112.

Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K., and Yamada, H. (2005). True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 87(3) :034101.

Fukuma, T., Kobayashi, K., Noda, K., Ishida, K., Horiuchi, T., Yamada, H., and Matsushige, K. (2002). Molecular-scale non-contact afm studies of ferroelectric organic thin films epitaxially grown on alkali halides. *Surface science*, 516(1) :103–108.

Fukuma, T., Mostaert, A. S., Serpell, L. C., and Jarvis, S. P. (2008). Revealing molecular-level surface structure of amyloid fibrils in liquid by means of frequency modulation atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 19(38) :384010.

Fukuma, T., Ueda, Y., Yoshioka, S., and Asakawa, H. (2010). Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Physical review letters*, 104(1) :016101.

Garcıa, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6) :197–301.

Garcia, R., Tamayo, J., Calleja, M., and Garcia, F. (1998). Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy. *Applied Physics A*, 66(1) :S309–S312.

Giessibl, F. J. (1995). Atomic force microscopy-(7x7) surface by atomic force microscopy. *Science*, 267(5194) :68–71.

Giessibl, F. J. (1997). Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010.

Giessibl, F. J. (1998). High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork. *Applied Physics Letters*, 73(26) :3956–3958.

Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Reviews of modern physics*, 75(3) :949.

Giessibl, F. J., Hembacher, S., Bielefeldt, H., and Mannhart, J. (2001). Imaging silicon by atomic force microscopy with crystallographically oriented tips. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 72(7) :S15–S17.

Giessibl, F. J. and Trafas, B. M. (1994). Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum. *Review of scientific instruments*, 65(6) :1923–1929.

Gil, A., Colchero, J., Luna, M., Gómez-Herrero, J., and Baro, A. (2000). Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy. *Langmuir*, 16(11) :5086–5092.

Göddenhenrich, T., Lemke, H., Hartmann, U., and Heiden, C. (1990). Force microscope with capacitive displacement detection. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(1) :383–387.

Gómez-Monivas, S., Sáenz, J. J., Calleja, M., and García, R. (2003). Field-induced formation of nanometer-sized water bridges. *Physical review letters*, 91(5) :056101.

Gonçalves, R. P. and Scheuring, S. (2006). Manipulating and imaging individual membrane proteins by afm. *Surface and interface analysis*, 38(11) :1413–1418.

Higgins, M. J., Riener, C. K., Uchihashi, T., Sader, J. E., McKendry, R., and Jarvis, S. P. (2005). Frequency modulation atomic force microscopy : a dynamic measurement technique for biological systems. *Nanotechnology*, 16(3) :S85.

Holmberg, M., Kühle, A., Garnæs, J., Mørch, K. A., and Boisen, A. (2003). Nanobubble trouble on gold surfaces. *Langmuir*, 19(25) :10510–10513.

Ichii, T., Kawabata, H., Fukuma, T., Kobayashi, K., Yamada, H., and Matsushige, K. (2005). Molecular-scale investigations of semi-insulating polymer single crystals by noncontact atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 16(3) :S22.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.

Jang, J., Schatz, G. C., and Ratner, M. A. (2004). How narrow can a meniscus be ? *Physical review letters*, 92(8) :085504.

Jarvis, S., Ishida, T., Uchihashi, T., Nakayama, Y., and Tokumoto, H. (2001). Frequency modulation detection atomic force microscopy in the liquid environment. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 72(7) :S129–S132.

Kitamura, S.-i. and Iwatsuki, M. (1995). Observation of 7× 7 reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscopy. *Japanese journal of applied physics*, 34(1B) :L145.

Maali, A., Cohen-Bouhacina, T., Couturier, G., and Aimé, J.-P. (2006). Oscillatory dissipation of a simple confined liquid. *Physical review letters*, 96(8) :086105.

Maeda, Y., Matsumoto, T., and Kawai, T. (1999). Observation of single-and double-stranded dna using non-contact atomic force microscopy. *Applied surface science*, 140(3) :400–405.

Martin, P., Marsaudon, S., Thomas, L., Desbat, B., Aimé, J.-P., and Bennetau, B. (2005). Liquid mechanical behavior of mixed monolayers of amino and alkyl silanes by atomic force microscopy. *Langmuir*, 21(15) :6934–6943.

Martin, Y., Williams, C. C., and Wickramasinghe, H. K. (1987). Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723–4729.

McClelland, G. M., Erlandsson, R., and Chiang, S. (1987). Atomic force microscopy : General principles and a new implementation. In Thompson, D. O. and Chimenti, D. E., editors, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, pages 1307–1314, Boston, MA. Springer US.

Möller, C., Allen, M., Elings, V., Engel, A., and Müller, D. J. (1999). Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces. *Biophysical journal*, 77(2) :1150–1158.

Noy, A., Sanders, C. H., Vezenov, D. V., Wong, S. S., and Lieber, C. M. (1998). Chemically-sensitive imaging in tapping mode by chemical force microscopy : Relationship between phase lag and adhesion. *Langmuir*, 14(7) :1508–1511.

Ondarçuhu, T. and Aimé, J.-P. (2013). *Nanoscale liquid interfaces : wetting, patterning and force microscopy at the molecular scale.* Pan Stanford Publishing.

Paolino, P., Aguilar Sandoval, F. A., and Bellon, L. (2013). Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 84(9) :095001.

Reiter, G., Castelein, G., Sommer, J.-U., Röttele, A., and Thurn-Albrecht, T. (2001). Direct visualization of random crystallization and melting in arrays of nanometer-size polymer crystals. *Physical review letters*, 87(22) :226101.

Sahagún, E., García-Mochales, P., Sacha, G., and Sáenz, J. J. (2007). Energy dissipation due to capillary interactions : hydrophobicity maps in force microscopy. *Physical review letters*, 98(17) :176106.

Stark, M., Möller, C., Müller, D. J., and Guckenberger, R. (2001). From images to interactions : high-resolution phase imaging in tapping-mode atomic force microscopy. *Biophysical journal*, 80(6) :3009–3018.

Sugawara, Y., Ohta, M., Ueyama, H., and Morita, S. (1995). Defect motion on an inp (110) surface observed with noncontact atomic force microscopy. *Science*, 270(5242) :1646.

Sweetman, A., Jarvis, S. P., Sang, H., Lekkas, I., Rahe, P., Wang, Y., Wang, J., Champness, N. R., Kantorovich, L., and Moriarty, P. (2014). Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly. *Nature communications*, 5.

Tabor, D. and Winterton, R. (1969). The direct measurement of normal and retarded van der waals forces. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 312(1511) :435–450.

Tamayo, J. and Garcia, R. (1997). Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, 71(16) :2394–2396.

Van Noort, S. J. T., Van der Werf, K. O., De Grooth, B. G., Van Hulst, N. F., and Greve, J. (1997). Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion. *Ultramicroscopy*, 69(2) :117–127.

Weeks, B. L., Vaughn, M. W., and DeYoreo, J. J. (2005). Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy. *Langmuir*, 21(18) :8096–8098.

Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V. (1993). Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface science*, 290(1-2) :L688–L692.

Zitzler, L., Herminghaus, S., and Mugele, F. (2002). Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 66(15) :155436.

Chapitre 2

Le mode de modulation de fréquence (ou mode FM)

Les mesures de cette thèse consistent essentiellement en des courbes de spectroscopie de modulation de fréquence (FM), réalisées au dessus (partie II), ou à l'interface (partie III), d'un liquide. Le principe du mode FM a déjà été abordé dans la section 1.5 mais ce chapitre se propose de décrire son fonctionnement plus en détail. Il posera en particulier les bases théoriques nécessaires à l'interprétation des mesures expérimentales. Les divers réglages et procédures de calibration nécessaires à la mise en place du mode FM seront également décrites ici.

2.1 Modélisation d'une sonde AFM par un oscillateur harmonique amorti

Une compréhension profonde du mode FM nécessite de résoudre l'équation du mouvement de la pointe. La sonde est soumise, d'une part, aux interactions pointe-surface (non linéaires) et d'autre part à une excitation sinusoïdale forcée. Résoudre un tel problème est une tâche extrêmement ardue pour un objet tridimensionnel [Garcıa and Perez, 2002]. Une méthode classique consiste donc à assimiler la sonde à un système masse-ressort ponctuel (Fig. 2.1) afin d'obtenir une équation du mouvement simplifiée.

La pointe AFM est assimilée à une masse ponctuelle m_{eff} et l'on appelle δ la déflexion de l'extrémité du levier.Dans le cadre des petites déflexions, le levier exerce sur la pointe une force de rappel élastique $-k\delta\ \vec{e_z}$, où k et $\vec{e_z}$ sont respectivement la raideur effective et l'axe transverse du micro-levier (voir Fig. 2.1). La force de rappel est proportionnelle à δ et tend à ramener la pointe vers sa position d'équilibre ($\delta = 0$) lorsque celle-ci s'en éloigne. On nomme z la hauteur relative de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon et z_L la position d'équilibre définie par $z - z_L = \delta$.

L'oscillation de la sonde s'accompagne d'une dissipation d'énergie. Cette dissipation est due à des processus de frictions internes auxquels s'ajoute l'interaction avec l'air ambiant. Pour rendre compte de ces différentes sources de dissipation, on introduit la force de frottement visqueux - $\beta_0\ \dot{z}$, qui est proportionnelle à la vitesse du levier $\dot{z}$ et au coefficient de

friction du système libre β_0.

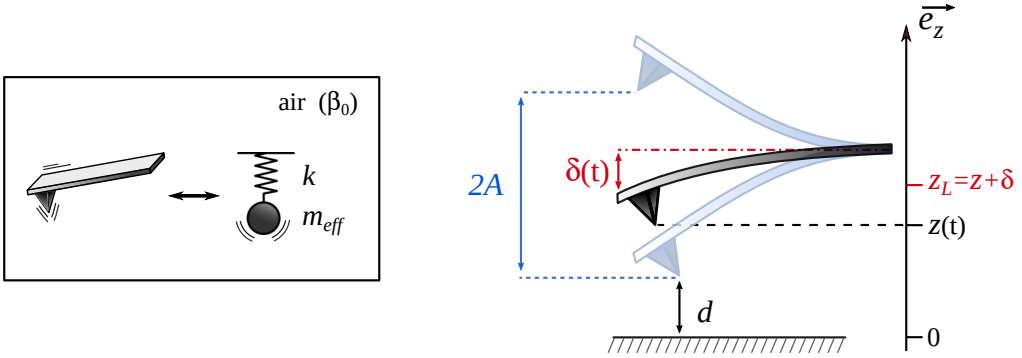


Figure 2.1 – Modélisation de la sonde AFM et notations employées pour décrire le mouvement de la pointe.

2.2 Équation du mouvement

Dans le mode FM, la sonde est soumise à une oscillation sinusoïdale forcée de pulsation ω et d'amplitude A_{ex}. Lorsque la pointe interagit avec l'échantillon au travers d'une force $F(z)$, le principe fondamental de la dynamique s'écrit, dans le référentiel de la base du levier

$$m_{\text{eff}}\ddot{z} \;=\; -\beta_0\dot{z} \;-\; k\,(z - z_L) \;+\; F(z) \;+\; m_{\text{eff}}A_{\text{ex}}\,\omega^2\cos(\omega t), \tag{2.1}$$

où le terme d'inertie d'entrainement $m_{\text{eff}}A_{\text{ex}}\,\omega^2\cos(\omega t)$ est lié au caractère non galiléen du référentiel choisi. L'équation précédente s'écrit de manière canonique

$$\ddot{z} \;+\; \dot{z}\,\omega_{\text{p}}/Q + \;\omega_{\text{p}}^2\,(z - z_L) \;=\; A_{\text{ex},0}\,\omega^2\cos(\omega t) + F(z)/m_{\text{eff}}, \tag{2.2}$$

où l'on introduit la pulsation propre de la sonde $\omega_{\text{p}} = \sqrt{k/m_{\text{eff}}}$ ainsi que le facteur de qualité du système,

$$\boxed{Q = \frac{k}{\omega_p\,\beta_0}.} \tag{2.3}$$

La pulsation propre désigne la pulsation de résonance du système en l'absence de sources de dissipation ($\beta_0 = 0$). Il s'agit d'une propriété intrinsèque de la sonde qui ne dépend pas du milieu ambiant. En revanche, le facteur de qualité décrit le couplage entre l'oscillateur et son environnement : il est d'autant plus grand que le couplage est faible et il correspond au quotient de l'énergie fournie au système par l'énergie qu'il dissipe durant une oscillation. En AFM sous ultra haut vide, Q peut atteindre des valeurs de l'ordre 10^5. En conditions ambiantes, le facteur de qualité est généralement compris entre 50 et 1000. En milieu liquide, où la dissipation est beaucoup plus forte, il est de l'ordre de l'unité [Garcıa and Perez, 2002].

▶▷ En l'absence d'interaction avec l'échantillon ($F = 0$) le mouvement de la pointe est celui d'un oscillateur harmonique forcé et amorti par frottement visqueux. Le mouvement se décompose ainsi en deux contributions : une contribution *transitoire* qui s'amortit sur un temps caractéristique Q/ω_{p}, d'autant plus petit que la masse de la sonde m_{eff} est faible et que la dissipation β_0 est grande, et une contribution harmonique *permanente*, de fréquence identique au signal d'excitation.

2.2.1 Régime transitoire du système libre ($F = 0$)

Le régime transitoire est la solution de l'équation homogène : $\ddot{z} + \dot{z}\ \omega_\mathrm{p}/Q + \omega_\mathrm{p}^2(z - z_L) = 0$. Sa durée conditionne la fréquence d'acquisition maximale de l'AFM [Butt et al., 1993].

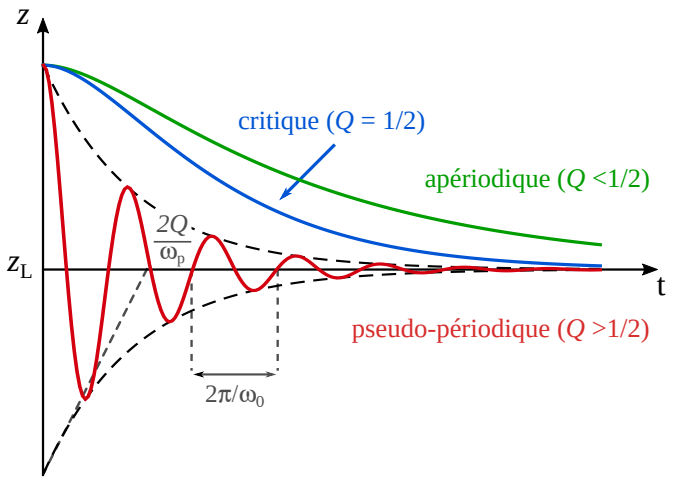


Figure 2.2 – Représentation schématique des différents régimes transitoires possibles pour un oscillateur harmonique amorti par frottement visqueux.

Lorsque l'oscillateur est faiblement amorti ($Q > 1/2$), ce qui sera toujours le cas dans notre étude, le régime transitoire est "pseudo-périodique". Si la pointe est écartée de sa position d'équilibre, elle y revient au travers d'oscillations amorties (en rouge Fig. 2.2). Les pseudo-oscillations s'inscrivent dans une enveloppe exponentielle (en pointillés noirs) dont la constante de temps est égale à $2Q/\omega_\mathrm{p}$. Le régime transitoire est donc d'autant plus court que la fréquence propre du système est grande et que le facteur de qualité est faible. Dans le cadre de nos expériences, où $\omega_\mathrm{p} \sim 500 - 3000\ \mathrm{k \cdot s^{-1}}$ et $Q \sim 100 - 350$, la durée du régime transitoire est de l'ordre de 0,1 à 1 ms.
La pulsation des oscillations amorties ω_0 dépend des propriétés intrinsèques de l'oscillateur (k, m_eff) et du couplage avec le milieu ambiant (Q), elle s'écrit

$$\boxed{\omega_0 = \omega_p\ \sqrt{1 - 1/\left(2Q^2\right)}\ .} \tag{2.4}$$

Pour nos expériences, où $Q > 100$, l'écart relatif entre la pulsation de résonance et la pulsation propre est donc inférieur à 0,0025 %.

2.2.2 Régime permanent en l'absence d'interaction pointe-surface

En l'absence d'interaction avec la surface, le mouvement de la sonde est harmonique en régime permanent. Le signal de déflexion $\delta = z - z_L$ vérifie ainsi l'équation suivante [Garcıa and Perez, 2002]

$$\delta(\omega, t) = A(\omega) \cos\left[\omega t + \phi(\omega)\right], \tag{2.5}$$

où l'amplitude d'oscillation A et le déphase par rapport au signal d'excitation ϕ sont tels que

$$A(\omega) = \frac{A_{\text{ex},0}}{\sqrt{[1-(\omega/\omega_p)^2]^2 + [(\omega/\omega_p)/Q]^2}}, \tag{2.6}$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega/\omega_p}{Q\,[1-(\omega/\omega_p)^2]}\right). \tag{2.7}$$

Si le facteur de qualité est supérieur à une valeur seuil ($Q > 1/\sqrt{2}$), le système présente un pic de résonance, d'autant plus aigü que la valeur de Q est élevée. La pulsation de résonance ω_0 est identique à la pulsation des oscillations amorties du régime transitoire [Eq. (2.4)] mais diffère, en toute rigueur, de la pulsation propre. Toutefois, dans le cadre de notre étude où les valeurs du facteur de qualité sont élevées, nous pouvons confondre fréquence de résonance et fréquence propre. Dans ces conditions, l'amplitude et la phase à la résonance sont données par les relations

$$\boxed{A(\omega_0) \simeq A_{\text{ex},0}\, Q \quad \text{et} \quad \phi(\omega_0) \simeq -\pi/2}\,. \tag{2.8}$$

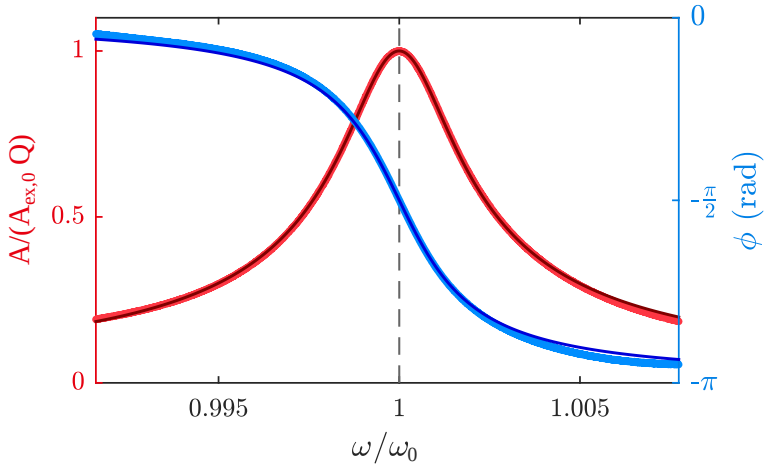


Figure 2.3 – Courbes de résonance d'une sonde AFM (PTSiO2.Si, Novascan). L'amplitude normalisée (en rouge) et la phase ϕ (en bleu) sont tracées en fonction de la pulsation réduite ω/ω_0, où ω_0 désigne la pulsation de résonance. L'ajustement des courbes par les Eqs. (2.6) et (2.7) confirme la validité de la modélisation et permet de calibrer la sonde. On mesure ici $f_0 = 2\pi/\omega_0 = 345$ kHz et Q= 320.

La figure 2.3 représente les courbes de résonance expérimentales (phase et amplitude) d'une sonde AFM (PTSiO2.Si, Novascan). Ces courbes ont été réalisées avec le microscope Nanowizard 3 (JPK) et un porte levier dédié aux modes oscillants : le *direct-drive* (cf section 5.1). L'ajustement des courbes expérimentales par les Eqs. (2.6) et (2.7) montre l'excellent accord entre le signal de déflexion réel et l'expression approchée issue de la modélisation. Elle permet, d'autre part, d'obtenir le facteur de qualité et la fréquence de résonance du système. A titre d'exemple, on mesure pour la sonde de la Fig. 2.3 les valeurs suivantes : Q= 320 et $f_0 = 2\pi/\omega_0 = 345$ kHz.

2.3 Principe de fonctionnement du mode FM

Le principe du mode FM a brièvement été décrit dans la section 1.5. Nous y avons vu que ce mode fonctionne grâce à

— une boucle à verrouillage de phase (PLL pour Phase-Locked Loop), qui fait osciller la sonde à sa fréquence de résonance,

— un contrôle automatique de gain (AGC pour Automatic Gain Control), qui maintient l'amplitude d'oscillation constante .

Le décalage de la fréquence de résonance Δf est mesuré grâce à un démodulateur de fréquence (Fig. 2.4) et le signal d'excitation A_{ex} est donné par le contrôleur de gain (AGC).

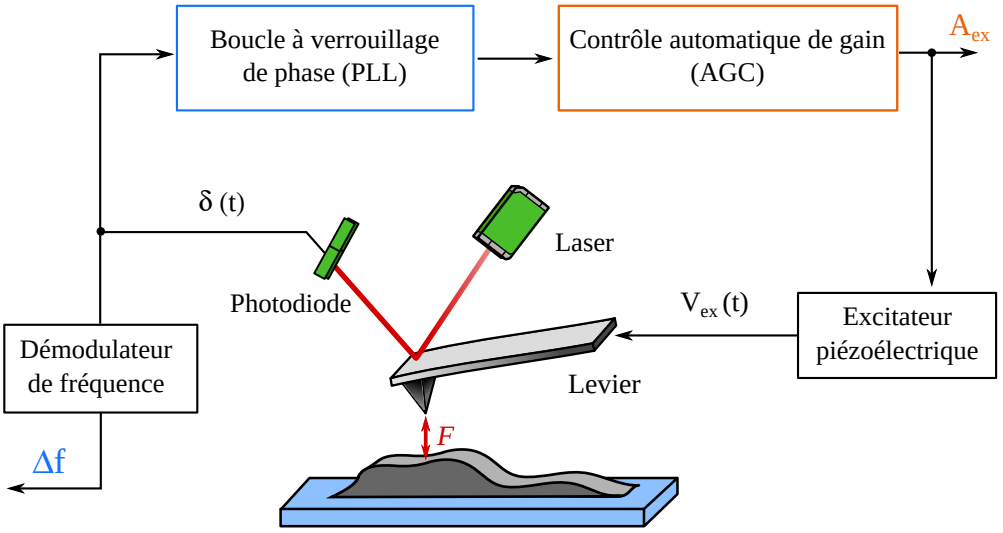


Figure 2.4 – Représentation schématique de l'AFM en mode FM. Le signal fourni par la photodiode δ est d'abord envoyé dans une boucle à verrouillage de phase puis dans un contrôleur automatique de gain afin de définir le nouveau signal d'excitation, V_{ex}. L'amplitude de l'excitation A_{ex} est donnée par l'AGC et le décalage de la fréquence de résonance Δf est mesuré grâce à un démodulateur de fréquence.

Dans la section 1.5, nous avions affirmé que la valeur de Δf était reliée aux interactions pointe-surface dites *conservatives* (c'est à dire qui dérivent d'une énergie potentielle) tandis que l'amplitude A_{ex} était reliée aux interactions *dissipatives*. Revenons sur ces affirmations à la lumière des Eqs. (2.6) et (2.7).
Supposons que l'échantillon exerce sur la sonde AFM une force $F(z)$. On considère le cas simple où $F(z)$ est la somme d'un terme conservatif élastique $-k_{\text{int}}\ z$ et d'un terme dissipatif visqueux $-\ \beta_{\text{int}}\ \dot{z}$. L'ajout de ce type de force ne change pas la forme des solutions décrites par les équations (2.6) et (2.7). En revanche, elle modifie le facteur de qualité du système et fait apparaître une fréquence propre effective notée $\omega_{\text{p,int}}$. Nous avons ainsi :

$$\begin{array}{lcl} k & \rightarrow & k + k_{\text{int}} \\ \beta_0 & \rightarrow & \beta_0 + \beta_{\text{int}} \\ \hline \omega_{\text{p}} = \sqrt{\dfrac{k}{m_{\text{eff}}}} & \rightarrow & \omega_{\text{p,int}} = \sqrt{\dfrac{k + k_{\text{int}}}{m_{\text{eff}}}} \end{array} \tag{2.9}$$

$$Q = \frac{k}{\omega_{\mathrm{p}}\beta_0} \quad \rightarrow \quad Q_{\mathrm{int}} = \frac{k + k_{\mathrm{int}}}{\omega_{\mathrm{p,int}}\left(\beta_0 + \beta_{\mathrm{int}}\right)} \tag{2.10}$$

$$\phi(\omega_{\mathrm{p}}) = -\pi/2 \quad \rightarrow \quad \phi(\omega_{\mathrm{p,int}}) = -\pi/2$$

$$A_{\mathrm{ex},0} \quad \rightarrow \quad A_{\mathrm{ex}}$$

La dernière relation traduit l'action de l'AGC sur le signal d'excitation de la sonde.
Lorsque $\omega = \omega_{\mathrm{p,int}}$, le déphasage de la sonde par rapport au signal d'excitation est égal à $-\pi/2$, quelle que soit la valeur de la force d'interaction. Lors des mesures AFM, la PLL qui maintient le déphasage à la valeur constante $\phi = -\pi/2$ fait donc bien osciller la sonde à sa fréquence propre effective [1].

Dans la mesure où le facteur de qualité Q_{int} reste supérieur à la dizaine, la pulsation de résonance de la sonde peut être assimilée à la pulsation propre effective $\omega_{\mathrm{p,int}}$ [voir Eq. (2.4)]. Le décalage de la fréquence de résonance Δf induit par l'interaction pointe-support s'écrit alors

$$\Delta f = f_0 \left(\sqrt{1 + \frac{k_{\mathrm{int}}}{k}} - 1 \right), \tag{2.11}$$

d'où l'on obtient lorsque $k_{\mathrm{int}} \ll k$,

$$\boxed{\frac{\Delta f}{f_0} \simeq \frac{1}{2}\frac{k_{\mathrm{int}}}{k}}. \tag{2.12}$$

Seule la contribution conservative de l'interaction pointe-support (k_{int}) se retrouve donc dans l'expression du décalage en fréquence Δf. Un terme de masse peut également intervenir si l'interaction pointe-support modifie la masse effective du système (voir chapitre 7)

De plus, dans l'hypothèse où $Q_{\mathrm{int}} \gtrsim 10$, l'amplitude d'oscillation de la pointe A est reliée à l'amplitude d'excitation à la résonance du systèmeA_{ex} par la relation $A = A_{\mathrm{ex}}\, Q_{\mathrm{int}}$ [voir Eq. (2.8)]. Or, dans le cas que nous considérons, le facteur de qualité Q_{int} vérifie l'Eq. (2.10) et la relation précédente s'écrit

$$A = A_{\mathrm{ex}} \frac{k + k_{\mathrm{int}}}{\omega_{\mathrm{p,int}}\left(\beta_0 + \beta_{\mathrm{int}}\right)} = A_{\mathrm{ex}} \frac{\sqrt{(k + k_{\mathrm{int}})\, m_{\mathrm{eff}}}}{\beta_0 + \beta_{\mathrm{int}}}. \tag{2.13}$$

Le signal d'excitation A_{ex} est donc d'autant plus faible que le facteur de qualité est élevé et il dépend en toute rigueur des contributions conservatives et dissipatives de l'interaction pointe-surface. Néanmoins, dans l'hypothèse où $k_{\mathrm{int}} \ll k$, la relation précédente s'écrit

$$\begin{aligned} A_{\mathrm{ex}} &\simeq A \times \frac{\omega_{\mathrm{p}}}{k}\left(\beta_0 + \beta_{\mathrm{int}}\right) \\ &= A_{\mathrm{ex},0}\, Q \times \frac{\omega_{\mathrm{p}}}{k}\left(\beta_0 + \beta_{\mathrm{int}}\right) \\ &= A_{\mathrm{ex},0}\left(1 + \frac{\beta_{\mathrm{int}}}{\beta_0}\right), \end{aligned} \tag{2.14}$$

1. Le réglage et le principe de fonctionnement de la PLL seront décrits dans la section 2.6.1.

Le signal d'excitation fourni par l'AGC constitue donc bien une mesure du terme dissipatif de l'interaction F au moyen de la relation

$$\boxed{\beta_{\text{int}} = \beta_0 \left(\frac{A_{\text{ex}}}{A_{\text{ex},0}} - 1 \right), \qquad \text{avec} \qquad \beta_0 \simeq \frac{k}{\omega_0 Q}.} \tag{2.15}$$

►▷ En conclusion, le mode FM permet de mesurer *indépendamment* et *simultanément* les contributions conservatives et dissipatives de l'interaction pointe-support. Il est nécessaire néanmoins que la raideur du levier soit très grande devant la raideur effective de l'interaction pointe-surface k_{int}. Dans le cadre de notre étude, où les surfaces étudiées sont des interfaces liquides, k_{int} est du même ordre de grandeur que la tension de surface γ [Dupré de Baubigny et al., 2015]. Les sondes que nous avons choisies pour les mesures FM ont ainsi une raideur comprise entre 1 et 50 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui est supérieur à la tension de surface de nos liquides par deux à trois ordres de grandeur.
Par ailleurs, un certain nombre de relations [telles que les Eqs. (2.11), (2.12) (2.13) et (2.15)] requièrent que le facteur de qualité Q_{int} soit supérieur à la dizaine. L'équation (2.10) montre, dans l'hypothèse où $k_{\text{int}} \ll k$, que les coefficients β_0 et β_{int} ainsi que le facteur de qualité du système libre Q doivent vérifier l'inégalité suivante

$$Q \gtrsim 10 \times \left(1 + \frac{\beta_{\text{int}}}{\beta_0} \right). \tag{2.16}$$

Lors de nos expériences, nous aurons toujours $\beta_{\text{int}} \lesssim 5\beta_0$ et $Q > 100$. L'inégalité précédente est donc bien vérifiée.

2.4 Pertinence et limites de la modélisation

La modélisation d'une sonde AFM par un système masse-ressort ponctuel est une méthode classique, utilisée par de nombreux auteurs [Chen et al., 1994b, Nony et al., 1999, Wang, 1998, Winkler et al., 1996] et qui est validée, dans une certaine mesure, par les courbes de résonance de la Fig. 2.3. On observe en effet un très bon accord entre les mesures expérimentales et les modèles donnés par les Eqs. (2.6) et (2.7). Néanmoins, assimiler une sonde AFM à un oscillateur mécanique ponctuel constitue une hypothèse forte qu'il convient de discuter.

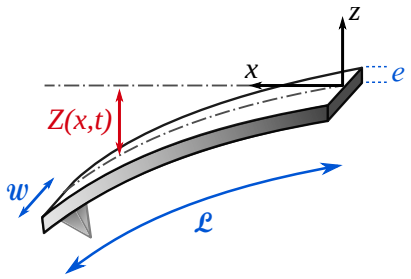


Figure 2.5 – Représentation schématique d'une sonde AFM. Le levier (longueur $\mathcal{L}$, largeur w, épaisseur e) est modélisé par une poutre encastrée dans le cadre de la théorie d'Euler-Bernouilli. La déflexion de l'axe neutre, $Z(x,t)$, est supposée parallèle à l'axe z.

Une modélisation plus réaliste de la sonde AFM passe par l'utilisation de la mécanique des milieux continus [Butt and Jaschke, 1995, Paolino et al., 2009, Sader, 1998, Stark and Heckl, 2000]. Le levier est assimilé à une poutre encastrée (Fig. 2.5) et on néglige l'influence de la pointe sur la dynamique de la sonde. En effet, pour la majorité des sondes commerciales où la pointe est intégrée au micro-levier (Fig. 1.4), la masse de la pointe est 500 fois plus

petite que celle du levier [Butt et al., 1993]. Dans le cas de sondes colloïdales (où une bille de masse non négligeable est collée à l'extrémité du levier) l'influence de la pointe est discutée par Laurent *et al.* [Laurent et al., 2013].
L'utilisation de la mécanique des milieux continus se fait généralement dans le cadre de la théorie d'Euler-Bernouilli. L'épaisseur du levier e est supposée négligeable devant la largeur w elle-même bien plus petite que la longueur du levier $\mathcal{L}$. Les modes de vibration transverses de la sonde sont supposés parallèles à l'axe z et uniformes selon la largeur du levier.

2.4.1 Cas du système libre ($F = 0$)

En l'absence d'interaction avec la surface, la déflexion du levier $Z(x,t)$ est solution de l'équation

$$\frac{\partial Z^2}{\partial t^2} + \frac{E\ e^2}{12\rho_{\mathrm{L}}}\frac{\partial Z^4}{\partial x^4} = 0, \tag{2.17}$$

où ρ_{L} désigne la densité du levier, E son module d'Young.
Dans un souci de simplicité, la dissipation induite par l'interaction avec l'air ambiant n'a pas été prise en compte ici.

La géométrie du levier impose des conditions aux limites particulières qui agissent comme un filtre fréquentiel : la solution générale de l'équation précédente est ainsi la somme discrète de plusieurs modes oscillants.

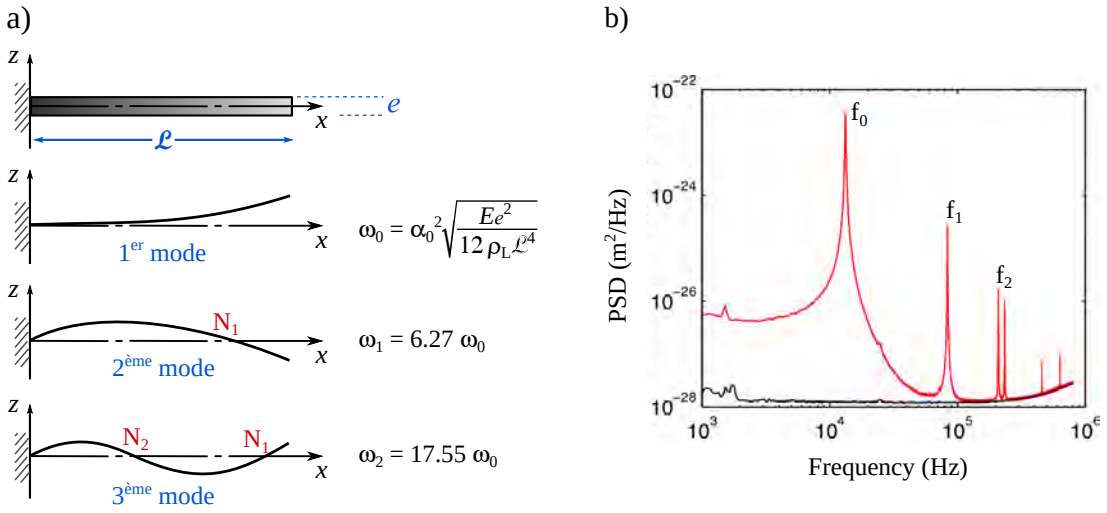


Figure 2.6 – a) Représentation schématique des trois premiers modes de flexion d'une poutre encastrée. b) Densité Spectrale de Puissance (PSD) du signal de déflexion d'une sonde AFM en fonction de la fréquence. La sonde est uniquement soumise au bruit thermique. Les quatre premiers modes de flexion et les deux premiers modes de torsion sont visibles sur le graphe. Le ratio des différentes fréquences de résonance est en très bon accord avec la modélisation : $f_0 = 14,046$ kHz, $f_1 = 6,26 f_0$ et $f_2 = 17,48 f_0$. Adapté de [Paolino et al., 2009].

Chaque mode de vibration possède une fréquence propre (Fig. 2.6) reliée à la fréquence du mode fondamental par la relation

$$\frac{f_{\mathrm{n}}}{f_0} = \left(\frac{\alpha_{\mathrm{n}}}{\alpha_0}\right)^2, \tag{2.18}$$

où α_n est tel que $\cos(\alpha_n)\cosh(\alpha_n) = -1$. On a ainsi $\alpha_0 = 1,8751$, $\alpha_1 = 4,6941$, $\alpha_1 = 7,8548$ etc... [Butt and Jaschke, 1995]. Fait intéressant, chaque mode de vibration se comporte comme un oscillateur harmonique. On attribue au n^{ième} mode oscillant une raideur effective, k_{n}, telle que [Butt and Jaschke, 1995, Paolino et al., 2009]

$$\frac{k_{\text{n}}}{k_0} = \left(\frac{\alpha_n}{\alpha_0}\right)^4, \tag{2.19}$$

où k_0 désigne la raideur du levier au mode fondamental.
Dès lors que la raideur et la fréquence de résonance sont connues, la masse effective introduite dans la section 2.1 peut être obtenue expérimentalement grâce à la relation $2\pi f_{\text{n}} = \sqrt{k_{\text{n}}/m_{\text{eff}}}$. Pour les sondes employées dans cette thèse, les valeurs de m_{eff} sont de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-11}$ kg. D'un point de vue théorique, m_{eff} est définie de sorte que $k_0 = k$, où k est la raideur statique du levier. Or, pour un levier rectangulaire

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha_0^4\, k}{3\, M}}, \qquad \text{où} \qquad k = \frac{Ew}{4}\left(\frac{e}{L}\right)^3 \tag{2.20}$$

et M est la masse réelle du levier. On obtient alors $m_{\text{eff}} = \left(3/\ {\alpha_0}^4\right) M \simeq 0,24M$. Pour les leviers en forme de V, $m_{\text{eff}} \in [0,13\ ;\ 0,2]M$ [Chen et al., 1994a].

►▷ En conclusion : En l'absence d'interaction avec le support, la modélisation de la sonde AFM par un oscillateur harmonique amorti est tout à fait valide. La mécanique des milieux continus permet cependant d'interpréter la présence de plusieurs modes de vibrations. Ces différents modes permettent d'étudier l'impact de la fréquence et de la raideur sur le système, c'est pourquoi, un certain nombre de mesures seront réalisées au mode fondamental et au premier mode excité ($f_1 \simeq 6,27\ f_0$ et $k_1 \simeq 39,27\ k_0$).

2.4.2 Cas général $((F \neq 0))$

Lorsque la pointe oscillante interagit avec un échantillon, le mouvement de la sonde reste périodique mais n'est plus sinusoïdal. En effet, l'interaction pointe-surface, qui est non linéaire, introduit dans le mouvement de la sonde des harmoniques du signal d'excitation.
Comme ces harmoniques excitent les modes de vibration du micro-levier, il faut s'assurer que la modélisation de la sonde par un système masse-ressort ponctuel (qui ne possède qu'un mode résonant) reste pertinente dans le cas où $F \neq 0$.

Rodrigez et Garcia [Rodriguez and Garcia, 2002] ont décomposé en série de Fourier le mouvement théorique d'une pointe AFM excitée à son mode fondamental et soumis à une interaction pointe-surface non linéaire (Fig. 2.7). Lorsque la sonde est modélisée par un oscillateur ponctuel, en (a), l'importance relative des différentes harmoniques décroit de manière monotone. En revanche, dans l'approche "continue", en (b), les contributions des harmoniques sont modulées par les fréquences propres du levier. Un maximum local apparaît à chaque fois qu'une harmonique est proche, ou coïncide, avec un mode propre du levier. C'est le cas par exemple pour $\omega = 6\ \omega_0$.
L'étude montre cependant que pour des expériences réalisées à l'air ambiant ($Q \sim 100 - 1000$ et $f_0 > 10^5$ Hz) l'ordre de grandeur des harmoniques est, quelle que soit la modélisation, trois fois plus faible que le mode fondamental.

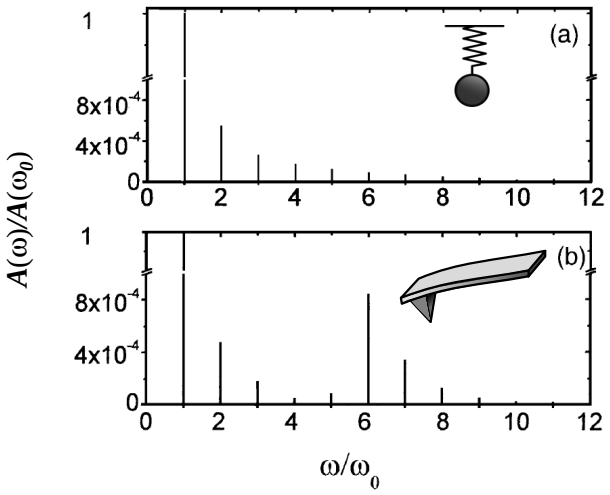


Figure 2.7 – Spectre de Fourier normalisé $A(\omega)/A(\omega_0)$ du mouvement théorique d'une sonde AFM. La pointe est excitée sinusoïdalement à la pulsation ω_0 (pulsation du mode fondamental) et interagit avec une surface par une force non linéaire. En a) la sonde est modélisée par un oscillateur harmonique amorti. En b) elle est modélisée par une poutre encastrée. Les contributions des diverses harmoniques sont alors modulées par les fréquences propres du levier. Adapté de [Garcıa and Perez, 2002]

►▷ En conclusion, la modélisation de la sonde par un système masse-ressort ponctuel est parfaitement adapté pour l'étude des systèmes de cette thèse.

2.5 Procédures de calibration

La suite de ce chapitre vise à décrire les procédures de calibration et les réglages préalables aux expériences en mode FM.

2.5.1 Deflection sensitivity

Les microscopes utilisés dans cette thèse (un AFM Nanowizard 3 (JPK) et un AFM Multimode (Bruker) équipé du module PicoForce) utilisent une photodiode pour détecter les mouvements du micro-levier. La photodiode est composée de quatre cadrans qui émettent des signaux électriques proportionnels à l'intensité lumineuse reçue. La différence de ces signaux permet de mesurer la déflexion et la torsion du levier via un facteur de conversion nommé *deflection sensitivity*, généralement exprimé en V.nm^{-1}. La *deflection sensitivity* dépend fortement des dimensions de la pointe et de sa position par rapport à la photodiode. Une calibration est donc nécessaire pour chaque série de mesure.

On réalise une courbe de spectroscopie de force sur un wafer de silicium (Fig. 2.8) et l'on considère la zone où la pointe est au contact avec le solide ($z \leq 0$). Comme le wafer est suffisamment rigide pour empêcher l'indentation, la distance pointe-support ne varie pas et le déplacement du levier est exactement opposé à celui de la déflexion. On ajuste le signal brut de la photodiode par une droite et son coefficient directeur constitue la *deflection sensitivity*.

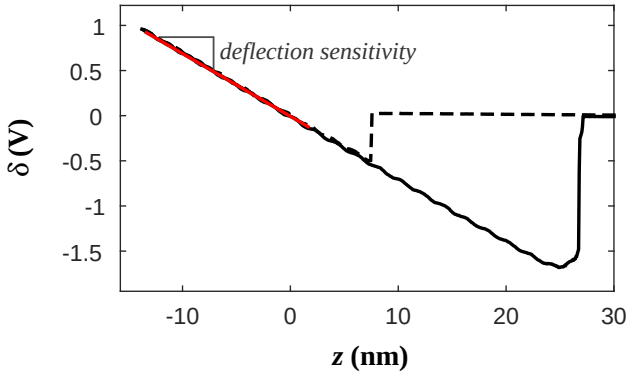


Figure 2.8 – Signal de déflexion brut $\delta(V)$ en fonction de la hauteur relative du levier z lors de l'approche (en pointillés) et du retrait (en trait plein) d'une pointe AFM sur un wafer de silicium. En rouge : Ajustement linéaire de la courbe expérimentale dans la zone $z \leq 0$ où la pointe est au contact de la surface. L'ajustement donne le facteur de conversion V.nm^{-1}de la photodiode (*deflection sensitivity*).

La réalisation d'une courbe de spectroscopie nécessite de déplacer et de connaître la position du levier avec une précision nanométrique. Le déplacement de la sonde est ainsi assuré par un système piézoélectrique. Néanmoins, les transducteurs piézoélectriques peuvent être soumis à des phénomènes de dérives et d'hystérésis. Certains AFM sont donc équipés de jauges capacitives qui fournissent une mesure de la distance pointe-support. C'est le cas notamment des deux AFM utilisés pour cette thèse. La mesure capacitive est plus fiable que celle du système piézoélectrique mais elle présente un plus faible rapport signal sur bruit.

2.5.2 Raideur du micro-levier

La détermination de la raideur du levier est une étape essentielle des mesures AFM et plus d'une douzaine de méthodes ont été développées afin d'obtenir ce paramètre avec précision [Burnham et al., 2002, Butt and Jaschke, 1995, Cleveland et al., 1993, Gibson et al., 1996, Hazel and Tsukruk, 1999, Hutter and Bechhoefer, 1993, Sader et al., 1999, Senden and Ducker, 1994]. La méthode décrite et utilisée ici est la méthode dite du "bruit thermique". Elle permet d'estimer k avec une précision de l'ordre de 20 % [Burnham et al., 2002].

La sonde est d'abord éloignée de quelques dizaines de micromètres de la surface, afin qu'elle n'interagisse plus avec l'échantillon, et l'on enregistre les fluctuations de la déflexion qui résultent du bruit thermique. De par le caractère aléatoire de l'excitation thermique, la déflexion moyenne est nulle. En revanche, la moyenne quadratique, $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$, est reliée à la raideur du levier, k, par le théorème d'équipartition. Dans le cas particulier où le système de détection est une photodiode, on obtient pour un levier assimilé à une poutre oscillante [Butt and Jaschke, 1995]

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{4\, k_{\mathrm{B}} T}{3k}, \tag{2.21}$$

où k_{B} désigne la constante de Boltzmann et T la température de la pièce [2].

2. Dans la modélisation plus simpliste où la sonde AFM est un système masse-ressort ponctuel, le théorème d'équipartition aurait donné $k \langle \delta^2 \rangle = k_{\mathrm{B}} T$, ce qui constitue un bon ordre de grandeur.

A 25°C, l'amplitude des mouvements d'un levier de raideur $k = 10\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$ est donc de l'ordre de quelques picomètres.

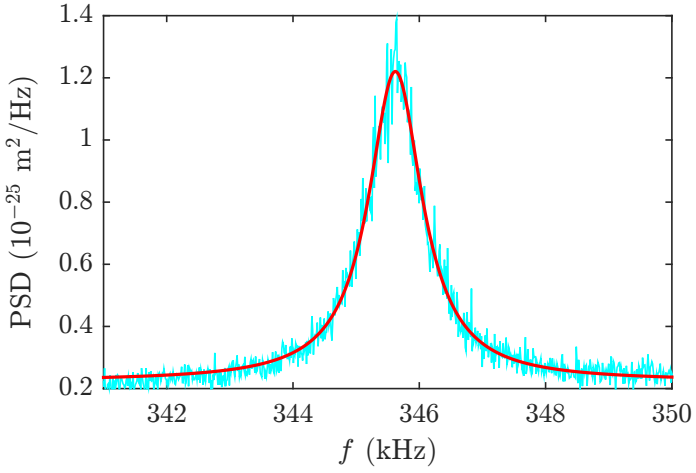


Figure 2.9 – Densité Spectrale de Puissance (PSD) du signal de déflexion en fonction de la fréquence f. Le levier est uniquement soumis au bruit thermique. L'interpolation du PSD par l'Eq. (2.22) permet de déterminer la raideur k.

Une fonctionnalité classique de l'AFM permet de tracer la Densité Spectrale de Puissance (PSD) du signal de déflexion. Un pic de résonance apparaît au niveau du mode fondamental f_0 et l'aire située sous la courbe est égale à $\langle \delta^2 \rangle$ [Hutter and Bechhoefer, 1993].
Après soustraction du bruit ambiant (composé d'un bruit blanc et d'un bruit en $1/f$ [Butt et al., 1993]), la PSD est interpolée autour du pic de résonance par une fonction Lorentzienne

$$\psi_{\mathrm{Lorentz}}\ (f) = \frac{L_a}{(f - f_0)^2 + L_b}, \tag{2.22}$$

où L_a et L_b sont deux paramètres ajustables. L'intégration de la fonction ψ_{Lorentz} permet alors de remonter à k au moyen de la relation

$$k = \frac{4\ k_{\mathrm{B}} T}{3 \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\mathrm{Lorentz}}\ (f)\ \mathrm{d}f}. \tag{2.23}$$

L'incertitude de la mesure est essentiellement liée à la détermination de la déflexion sensitivity ainsi qu'à la plage du spectre choisie pour effectuer l'ajustement par l'Eq. (2.22).

2.6 Mise en place des asservissements

On considère à présent le principe de fonctionnement des divers asservissements qui composent le mode FM ainsi que les réglages nécessaires à leur mise en œuvre.

2.6.1 Boucle à verrouillage de phase (PLL)

La boucle à verrouillage de phase, ou PLL pour Phase-Locked Loop, est un système bouclé destiné à asservir le déphasage entre le signal de sortie et le signal d'entrée. Historiquement, la

PLL a été introduite en 1932 par l'ingénieur De Bellescize pour faire de la détection synchrone. Son utilisation s'est ensuite considérablement répandue, notamment grâce au développement des circuits intégrés, et les PLL sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines comme filtres passe-bande très étroits ou comme multiplieurs de fréquence [Duffait and Lièvre, 1999, Girard, 1993, Zurich-Instruments, 2017].

Principe de fonctionnement

La figure 2.10 représente le schéma fonctionnel d'une PLL intégrée dans un AFM.

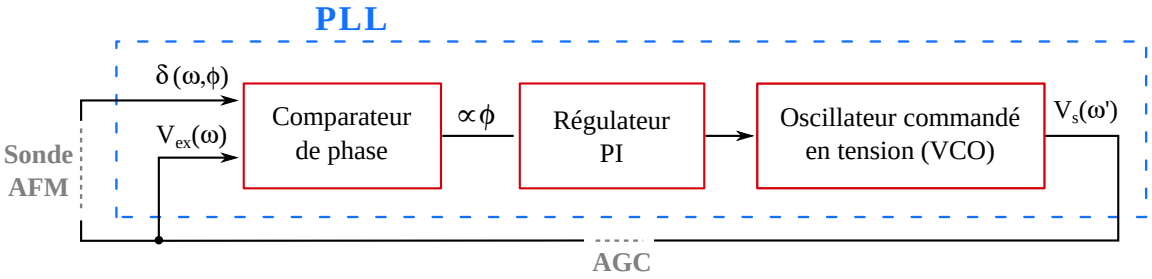


Figure 2.10 – Schéma fonctionnel d'une boucle à verrouillage de phase (PLL) intégrée dans un AFM.

Les éléments constitutifs de cet asservissement sont :

— le comparateur de phase, qui mesure le déphasage ϕ entre le signal d'entrée et le signal de sortie de la PLL,

— le régulateur Proportionnel-Intégral (PI), qui contrôle la précision, la stabilité et la rapidité de l'asservissement,

— l'oscillateur commandé en tension (VCO pour Voltage Controlled Oscillator), qui délivre un signal sinusoïdal dont la fréquence est proportionnelle à la tension d'excitation.

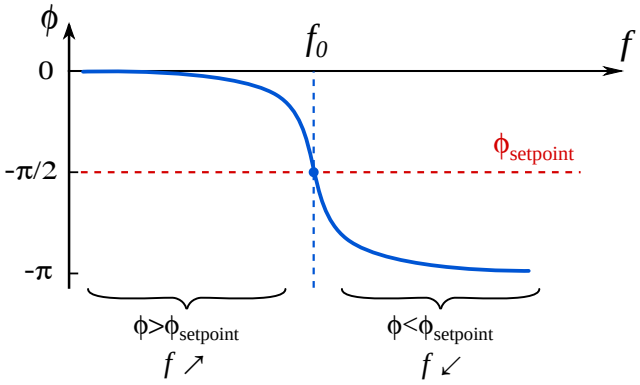


Figure 2.11 – Action de la PLL sur la fréquence d'excitation du levier. Si le déphasage ϕ entre la déflexion du levier et le signal d'excitation est supérieur à la valeur de consigne ϕ_{setpoint}, la fréquence d'excitation est augmentée. Si le déphasage est trop faible ($\phi < \phi_{\text{setpoint}}$) la fréquence d'excitation doit être diminuée.

La PLL asservi le déphasage ϕ entre son signal d'entrée et son signal de sortie à une valeur de consigne fixée par l'utilisateur, notée ϕ_{setpoint}. Dans le mode FM, ϕ_{setpoint} est théoriquement égal à $-\pi/2$. Dans la pratique toutefois, des retards de phase supplémentaires

(introduits par l'électronique) modifient cette valeur.
L'écart entre le déphasage réel et sa valeur de consigne est mesuré par le comparateur de phase. Cet écart constitue un signal d'erreur que les autres éléments de la PLL cherchent à minimiser. Si le signal d'erreur est positif ($\phi > \phi_{\text{setpoint}}$) la fréquence du signal de sortie augmente. En effet, le déphasage entre les signaux de déflexion et d'excitation du levier diminue si la fréquence d'excitation augmente (voir Fig. 2.11). En revanche, si le signal d'erreur est négatif ($\phi < \phi_{\text{setpoint}}$) la fréquence d'excitation doit au contraire diminuée pour augmenter la valeur de ϕ.

Lorsque la PLL est verrouillée, le signal d'entrée et le signal de sortie présentent un déphasage constant (ce qui a donné le nom à l'asservissement "boucle à verrouillage de phase"). Par conséquent, Le verrouillage n'est possible que si les signaux d'entrée et de sortie de la PLL ont la *même* fréquence. Cette condition sera toujours vérifiée dans le cadre du mode FM où les signaux comparés sont la déflexion δ et le signal d'excitation du levier V_{ex} (Fig. 2.10). En effet, pour les expériences en conditions ambiantes nous avons vu que la défléxion δ était une sinusoïde de *même* fréquence que le signal d'excitation (section 2.4.2).

Éléments constitutifs de la PLL

Le comparateur de phase

Il existe de nombreuses sortes de comparateurs de phase, analogiques ou numériques. Pour cette explication de principe, on considère un système analogique simple : un multiplieur suivi d'un filtre fréquentiel passe bas (Fig. 2.12).

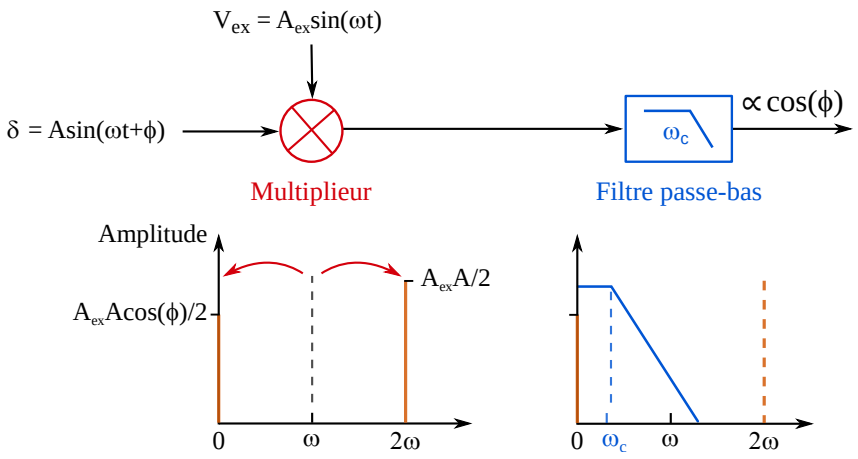


Figure 2.12 – Exemple d'un comparateur de phase analogique : le multiplieur suivi d'un filtre fréquentiel. L'action du multiplieur et du filtre passe-bas est représentée dans le domaine de Fourier.

La multiplication de deux sinusoïdes de même pulsation ω donne une composante continue et une sinusoïde de pulsation 2ω. Avec les notations introduites précédemment nous avons

$$\begin{aligned} \delta(t) \times V_{\text{ex}}(t) &= A\sin(\omega t + \phi) \times A_{\text{ex}}\sin(\omega t) \\ &= \frac{AA_{\text{ex}}}{2}\left[\cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi)\right]. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Le signal d'intérêt en sortie du multiplieur est la tension continue qui est liée au déphasage, d'amplitude $AA_{\text{ex}}\cos(\phi)/2$. On filtre donc la composante oscillante avec le filtre fréquentiel passe-bas. Supposons que ce filtre soit un circuit RC de 1er ordre. Sa fonction de transfert s'écrit

$$\overline{H}(\omega) = \frac{1}{1 + j\omega/\omega_{\text{c}}}, \tag{2.25}$$

où $\omega_{\text{c}} = 1/RC$ désigne la pulsation de coupure du filtre. Tous les signaux de pulsation supérieure à ω_{c} sont atténués par ce filtre (Fig. 2.12). Ainsi, pour que le filtre rejette la composante oscillante issue du multiplieur, la pulsation de coupure doit être inférieure à 2ω.

Le régulateur PI

Le régulateur Proportionnel-Intégral contrôle la rapidité, la stabilité et la précision de la PLL. Sa fonction de transfert s'écrit, dans le domaine de Laplace,

$$F(p) = P + \frac{1}{p\tau_i}, \tag{2.26}$$

où P et τ_i sont respectivement le gain et la constante d'intégration du filtre [Bühler, 1979]. Le signal d'erreur issu du comparateur de phase est donc soumis à deux actions en parallèle : il est d'une part multiplié par un gain P et d'autre part moyenné sur une période de temps τ_i.

Plus la valeur de P est grande, plus l'erreur est exacerbée et plus le système est précis. Cependant, si le gain est trop grand, l'amplification du bruit ambiant rend le système instable. L'intégration du signal augmente quant à elle la précision du régulateur aux temps longs (elle minimise l'erreur statique) et stabilise le système. En effet, la moyenne du signal sur un temps τ_i filtre les fluctuations de hautes fréquences qui sont notamment induites par le comparateur de phase. Pour des raisons de stabilité, il est conseillé que la bande passante du régulateur PI, qui est égale à $(2\pi P\tau_i)^{-1}$, soit plus étroite que celle du comparateur de phase [Zurich-Instruments, 2017].

L'oscillateur controlé en tension (VCO)

L'oscillateur commandé en tension génère un signal périodique dont la fréquence varie linéairement en fonction de la tension d'entrée. La fréquence du signal de sortie appartient à une plage fréquentielle localisée autour d'une fréquence centrale, définie par l'expérimentateur. Dans le cadre du mode FM, nous choisirons comme fréquence centrale du VCO la fréquence de résonance de la sonde en l'absence d'interaction avec le support.

Réglage de la PLL

Les travaux de cette thèse ont été réalisés avec deux AFM différents : un AFM Nanowizard 3 de la marque JPK et un AFM Multimode de la marque Bruker. Ce dernier AFM ne contient ni PLL, ni ACG intégrés. Les signaux de l'AFM sont donc déviés au niveau de son module d'accès au signal (SAM pour Signal Access Module), envoyés dans une PLL (HF2LI, Zurich Instrument) puis réinjectés dans l'AFM. La PLL HF2LI contient quatre paramètres ajustables : le gain P et la constante de temps τ_i du régulateur PI ainsi que la bande passante et l'ordre du filtre du comparateur de phase. Pour les AFM avec PLL intégrée, ces deux derniers paramètres ne sont généralement pas accessibles car déjà optimisés pour l'AFM (c'est le cas notamment de l'AFM Nanowizard 3). Pour toutes les expériences réalisées avec l'AFM Multimode (Bruker) un filtre d'ordre 2 avec une bande passante de 1500 Hz a été utilisé. Avec un tel filtre, tous les signaux de fréquence supérieure à 1500 Hz sont atténués (à raison de

40 dB par décades) et nous avons bien une fréquence de coupure très inférieure à la fréquence d'excitation du levier.

Pour chaque série d'expériences, on réalise une courbe de résonance loin du support afin de mesurer la phase et la fréquence de résonance du système libre f_0. Grâce à cette courbe, on définit la fréquence centrale du VCO et la valeur de consigne du déphasage. Il faut ensuite optimiser les paramètres du régulateur PI. On commence par verrouiller la PLL avec des paramètres "raisonnables" (typiquement, $P = 0,5$ Hz.deg^{-1} et $\tau_i = 1$ ms) et on regarde sa réponse à un échelon de ϕ_{setpoint} (Fig. 2.13).

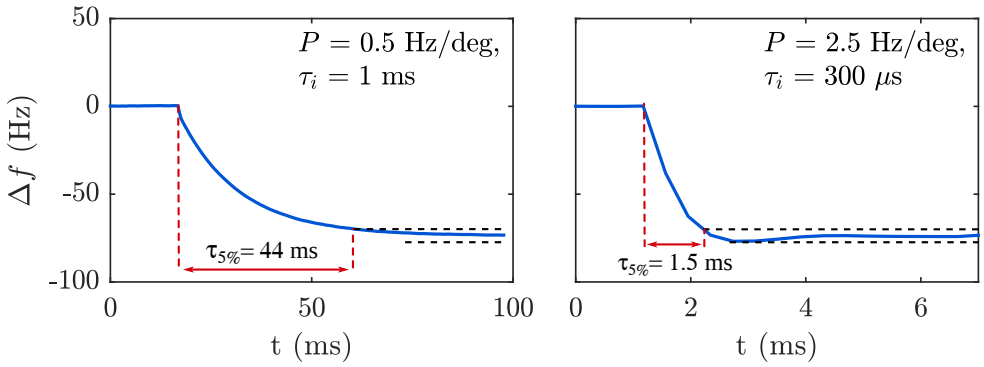


Figure 2.13 – Réponse de la PLL à un échelon de sa valeur de consigne ϕ_{setpoint} pour deux couples de paramètres (P, τ_i) du régulateur PI. La valeur de ϕ_{setpoint} est augmentée de 10° et on suit l'évolution du décalage de la fréquence d'excitation Δf. Le temps de réponse à 5%, $\tau_{5\%}$, augmente lorsque τ_i diminue et P augmente.

Les paramètres P et τ_i sont ensuite ajustés manuellement afin d'obtenir une réponse stable, rapide et précise. On augmente progressivement la valeur du gain et on diminue le temps d'intégration. L'asservissement est jugé satisfaisant lorsque

— la réponse de la PLL à l'échelon de ϕ_{setpoint} est très légèrement oscillante (le dépassement des oscillations n'excède pas 5 % de la valeur de consigne),

— le temps de réponse à 5 % est de l'ordre de 1 ms, ce qui est également la durée du régime transitoire du mouvement de la sonde (section 2.2),

— la bande passante du régulateur est inférieure à celle du comparateur de phase [3].

2.6.2 Contrôle automatique de gain

Le contrôle automatique de gain (AGC) est l'asservissement qui permet à la sonde AFM d'osciller à une amplitude constante. Placé à la suite de la PLL, il compare l'amplitude du signal émis par l'oscillateur commandé en tension à la valeur de consigne fixée par l'expérimentateur A. Dans le cadre de nos expériences, les amplitudes d'oscillation sont comprises entre 5 et 40 nm.

3. La bande passante de la PLL est la fréquence maximale de variation de la phase que la PLL peut suivre correctement.

Pour l'AFM Nanowizard 3, l'AGC est un régulateur Proportionnel-Intégral. Son protocole de réglage est donc identique à celui du régulateur PI de la PLL : on observe la réponse du système à un échelon de la consigne A et on ajuste manuellement les valeurs de P et de τ_i.

Pour l'AFM Multimode (Bruker), la régulation de l'amplitude est assurée par le module HFL2LI (Zurich Instrument), via un régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID). De manière imagée, la fonction "dérivée" permet d'anticiper les valeurs du signal d'erreur et améliore ainsi le temps de réponse du régulateur. Plusieurs méthodes existent pour régler les paramètres du PID (méthode de Tyreus-Luyben, Rivera, Morari...). Nous avons choisi d'utiliser ici une fonctionnalité du module HF2LI qui calcule les valeurs des paramètres d'après la méthode de Ziegler-Nichols [Zurich-Instruments, 2017]. La sonde AFM est modélisée par un résonateur d'ordre deux et l'on indique au module HF2LI les valeurs de sa fréquence de résonance, de son facteur de qualité et de son gain, c'est à dire A_{ex}/A. Les valeurs du PID sont alors optimisées automatiquement. Nous avons ensuite effectué des réglages fins en observant la réponse du système à un échelon d'amplitude A.

Bibliographie

Bühler, H. (1979). *Electronique de réglage et de commande*, volume 16. PPUR Presses polytechniques.

Burnham, N., Chen, X., Hodges, C., Matei, G., Thoreson, E., Roberts, C., Davies, M., and Tendler, S. (2002). Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers. *Nanotechnology*, 14(1) :1.

Butt, H.-J. and Jaschke, M. (1995). Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 6(1) :1.

Butt, H.-J., Siedle, P., Seifert, K., Fendler, K., Seeger, T., Bamberg, E., Weisenhorn, A., Goldie, K., and Engel, A. (1993). Scan speed limit in atomic force microscopy. *Journal of microscopy*, 169(1) :75–84.

Chen, G., Warmack, R., Thundat, T., Allison, D., and Huang, A. (1994a). Resonance response of scanning force microscopy cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 65(8) :2532–2537.

Chen, J., Workman, R. K., Sarid, D., and Hoper, R. (1994b). Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever. *Nanotechnology*, 5(4) :199.

Cleveland, J., Manne, S., Bocek, D., and Hansma, P. (1993). A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 64(2) :403–405.

Duffait, R. and Lièvre, J.-P. (1999). *Experiences d'electronique a l'agregation de sciences physiques*. Bréal.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Fabié, L., Delmas, M., Aimé, J.-P., Legros, M., and Ondarçuhu, T. (2015). Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : finite size effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798.

Garcıa, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6) :197–301.

Gibson, C. T., Watson, G. S., and Myhra, S. (1996). Determination of the spring constants of probes for force microscopy/spectroscopy. *Nanotechnology*, 7(3) :259.

Girard, M. (1993). *Boucles à verrouillage de phase*. McGraw Hill Ediscience.

Hazel, J. L. and Tsukruk, V. V. (1999). Spring constants of composite ceramic/gold cantilevers for scanning probe microscopy. *Thin Solid Films*, 339(1) :249–257.

Hutter, J. L. and Bechhoefer, J. (1993). Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments*, 64(7) :1868–1873.

Laurent, J., Steinberger, A., and Bellon, L. (2013). Functionalized afm probes for force spectroscopy : eigenmode shapes and stiffness calibration through thermal noise measurements. *Nanotechnology*, 24(22) :225504.

Nony, L., Boisgard, R., and Aimé, J.-P. (1999). Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip–cantilever system in the tapping mode. *The Journal of chemical physics*, 111(4) :1615–1627.

Paolino, P., Tiribilli, B., and Bellon, L. (2009). Direct measurement of spatial modes of a microcantilever from thermal noise. *Journal of Applied Physics*, 106(9) :094313.

Rodriguez, T. R. and Garcia, R. (2002). Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy : Comparison between continuous and point-mass models. *Applied Physics Letters*, 80(9) :1646–1648.

Sader, J. E. (1998). Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics*, 84(1) :64–76.

Sader, J. E., Chon, J. W., and Mulvaney, P. (1999). Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 70(10) :3967–3969.

Senden, T. and Ducker, W. (1994). Experimental determination of spring constants in atomic force microscopy. *Langmuir*, 10(4) :1003–1004.

Stark, R. W. and Heckl, W. M. (2000). Fourier transformed atomic force microscopy : tapping mode atomic force microscopy beyond the hookian approximation. *Surface Science*, 457(1) :219–228.

Wang, L. (1998). Analytical descriptions of the tapping-mode atomic force microscopy response. *Applied physics letters*, 73(25) :3781–3783.

Winkler, R., Spatz, J., Sheiko, S., Möller, M., Reineker, P., and Marti, O. (1996). Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy : a model investigation. *Physical Review B*, 54(12) :8908.

Zurich-Instruments (2017). *HF2 User Manual - ziControl Edition Revision 42300.*

Chapitre 3

Propriétés des liquides

L'objectif de ce chapitre est de présenter brièvement les différents liquides utilisés pour les mesures de cette thèse. Nous justifierons le choix de ces liquides et donnerons leurs principales propriétés physiques.

3.1 Sélection de différentes familles de liquides

Les liquides utilisés dans cette thèse ont été choisis en fonction de plusieurs contraintes théoriques et expérimentales. Dans l'idéal, ces liquides devraient être :

— *newtoniens, homogènes et isotropes*, afin que la réponse du fluide à une sollicitation extérieure soit la plus simple possible. Ceci permettra de mettre en place et de valider une méthode expérimentale pour les liquides simples, ce qui constituera une étape préliminaire pour l'étude de fluides complexes.

— *peu volatils à température ambiante*, afin de mieux contrôler la position de l'interface liquide-air. En présence d'évaporation en effet, la quantité de liquide diminue constamment et la surface liquide ne cesse de se déplacer, ce qui complique le déroulement des expériences. Par ailleurs, l'évaporation induit des processus dissipatifs et des comportements mécaniques qui peuvent être complexes [Jai et al., 2006].

— *assez peu visqueux* ($\eta < 1$ Pa $\cdot$ s) pour qu'ils puissent s'intégrer à notre dispositif expérimental. Un certain nombre d'expériences en effet, nécessitent de faire osciller une pointe AFM à l'interface d'un liquide (partie III) et l'énergie nécessaire à cette oscillation augmente avec la viscosité. L'utilisation de liquides peu visqueux constitue ici un véritable défi en raison de leur grande déformabilité.

Nous avons cherché ici à travailler avec des familles de liquides ayant les propriétés citées précédemment. De cette manière, il est possible de moduler certaines propriétés physiques (telles que la viscosité ou la tension de surface) tout en conservant une composition chimique relativement semblable. Les liquides sélectionnés dans cette thèse appartiennent donc à trois grandes familles : la famille des glycols (EGs), la famille des alcools à chaine longue (Ols) et la famille des liquides ioniques (ILs). Cette dernière famille désigne l'ensemble des sels liquides à température et à pression ambiantes. La découverte de ces liquides est assez récente (la première synthèse d'un sel à faible température de fusion, le nitrate d'éthylammonium, a été réalisée en 1914 [Walden et al., 1914]) et n'a suscité de réel intérêt scientifique qu'à partir des

années 1970 [Marsh et al., 2004]. Depuis, la famille des ILs s'est considérablement agrandie [Earle et al., 2006] et trouve aujourd'hui de nombreuses applications en catalyse et biocatalyse [Sémeril et al., 2002], en synthèse organique [Welton, 1999], en électrochimie, ou dans des procédés de chimie analytique comme la chromatographie, les techniques d'électromigration [Buszewski and Studzińska, 2008] ou la spectrométrie de masse [Pandey, 2006].

Les liquides ioniques sont exclusivement composés d'anions et de cations. Les cations sont généralement organiques, volumineux et asymétriques [Marsh et al., 2004], ce qui confère aux ILs une température de fusion bien plus basse que celle d'un sel classique (803°C pour NaCl par exemple), qui est solide à température ambiante. La cohésion interne des ILs est néanmoins bien plus grande que celle d'un liquide standard et les ILs peuvent être placés sous un vide secondaire [Kuwabata et al., 2010]. Il est important de noter que les ILs possèdent une nanostructuration de surface [Santos and Baldelli, 2010] qui pourrait modifier localement leurs propriétés physiques (viscosité, tension de surface etc...). Dans une première approche cependant, nous négligerons tout effet particulier et assimilerons les ILs à des liquides standards. Dans cette thèse, la famille des ILs est composée de deux séries : la série des IL1s, dans laquelle la chaine carbonée de l'anion varie (n-alcylsulfate) tandis que le cation reste identique (1-éthyl-3-méthylimidazolium), et la série des IL2s, dans laquelle la chaine carbonnée du cation varie (1-n-acyl-3-méthylimidazolium) alors que l'anion reste invariant (tétrafluoroborate). Nous verrons que lorsque la chaine du cation ou de l'anion s'allonge, la tension de surface diminue (pour nos liquides, elle varie de 50 $\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$ à 30 $\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$) tandis que la viscosité augmente (de 50 $\mathrm{mPa \cdot s}$ à 500 $\mathrm{mPa \cdot s}$, voir tableau 3.1).

3.2 Tension de surface

Les mesures de tension de surface ont été effectuées au CEMES avec la technique de la goutte pendante [De Gennes and Brochard-Wyart, 2015, Hansen and Rødsrud, 1991]. Dans cette méthode, une goutte de liquide millimétrique est suspendue à l'extrémité d'un capillaire, et la comparaison du profil de cette goutte avec son expression théorique permet de déterminer la tension de surface γ.

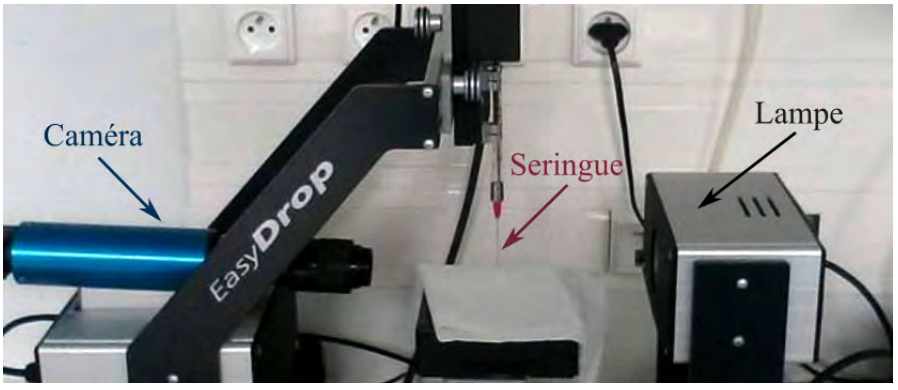


Figure 3.1 – Tensiomètre Drop Shape Analyzer-DSA100 (Krüss). Une seringue micrométrique permet de former une goutte de liquide suspendue. Le profil de la goutte est obtenu à l'aide d'une caméra CCD.

Le dispositif employé est un tensiomètre Drop Shape Analyzer-DSA100 de la marque Krüss (voir Fig. 3.1). Une seringue micrométrique en acier inoxydable (de 0,5 mm de diamètre) est utilisée pour former de petites gouttes de liquide. L'image de ces gouttes est acquise par une caméra CCD et analysée au moyen d'un logiciel dédié (Drop Shape Analysis, Krüss). Afin d'optimiser la détection du profil de la goutte, un éclairage LED permet d'assurer un bon contraste.

A l'équilibre mécanique, la surface de la goutte est une surface de révolution dont le contour est gouverné par deux relations fondamentales. La première est l'équation de l'hydrostatique qui relie la pression au sein du liquide à sa densité ρ et à l'accélération de la pesanteur g. La seconde est l'équation de Young-Laplace qui relie la tension de surface, la courbure de l'interface liquide κ et la différence de pression ΔP entre la pression du liquide et celle de l'atmosphère. Le profil de la goutte est donc donné par l'équation

$$\boxed{\frac{d^2z/dr^2}{[1+(dr/dz)^2]^{3/2}} - \frac{1}{r\,[1+(dr/dz)^2]^{1/2}} + \kappa_0 = \frac{\rho g}{\gamma} z} \tag{3.1}$$

où $r(z)$ est la distance radiale d'un point de l'interface situé à une hauteur z (voir Fig. 3.2) et κ_0 est la courbure de l'apex de la goutte (en $r = 0$).

Dans la pratique, le profil expérimental de la goutte est détecté par le logiciel d'analyse d'images et comparé au modèle donné par l'Eq. (3.1). La courbure κ_0 et la tension de surface γ sont alors considérés comme deux paramètres ajustables. La précision de cette méthode (qui dépend du soin apporté au nettoyage du dispositif) est généralement de l'ordre du pourcent.

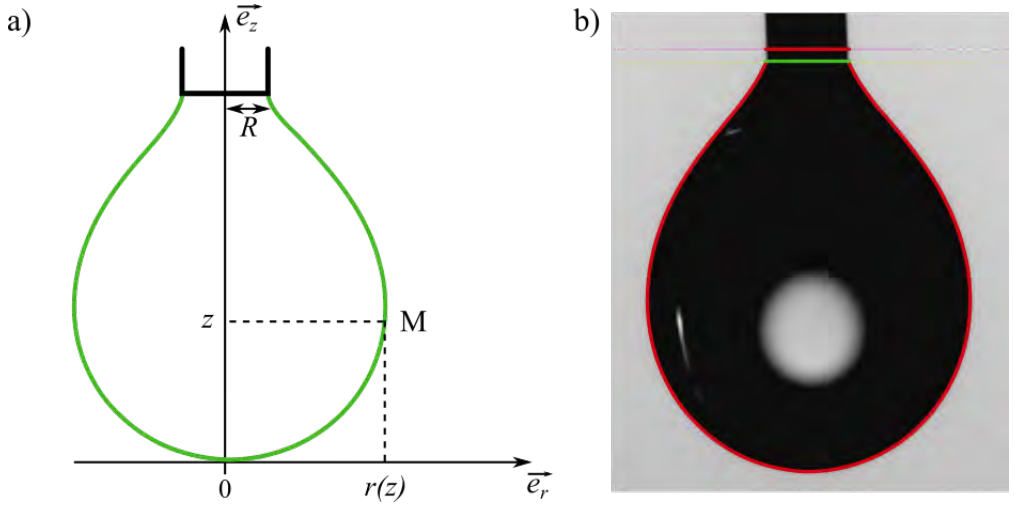


Figure 3.2 – a) Représentation schématique d'une goutte pendante au bout d'un capillaire de rayon R. b) Image d'une goutte de 3EG analysée avec le logiciel Drop Shape Analysis (Krüss). La tension de surface mesurée est de 48 ± 0,5 mN · m^{-1}.

3.3 Viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'IMFT avec le concours de Mme Dominique Anne-Archard sur le rhéomètre Haake Mars III (ThermoFisher Scientific, voir Fig. 3.3). Pour la série des IL1s, des mesures ont été effectuées par Julien Dupré de Baubigny au CIRIMAT, avec Philippe Demont. Nous ne possédions pas cependant un volume de liquide suffisant pour effectuer des mesures sur la série des IL2s. Leurs propriétés physiques sont donc connues grâces aux fiches techniques des produits ou grâce à la littérature [Froöba et al., 2008, Han et al., 2011, Jacquemin et al., 2006, Yu et al., 2012].

Figure 3.3 – Le rhéomètre Haake Mars III et son module de microscopie associé RheoScope (ThermoFisher Scientific).

Les mesures de viscosité ont été effectuées dans une géométrie Couette cône-plan, dans laquelle le liquide est confiné entre un cône de révolution et un disque coaxial. Lors des mesures, le cône tourne à une vitesse angulaire Ω tandis que le plateau reste fixe (Fig. 3.4). On mesure alors le couple fourni par le moteur C afin d'obtenir la viscosité dynamique du fluide μ. Ce type de dispositif à cisaillement imposé a l'avantage d'être facile d'emploi de ne nécessiter que quelques microlitres de liquide [Petit et al., 2012].

Dans le régime laminaire, la vitesse de rotation du cône Ω est reliée au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par l'équation

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega \times r}{e(r)} \simeq \frac{\Omega}{\alpha_c}, \tag{3.2}$$

où $e(r)$ désigne l'épaisseur de l'entrefer et α_c est l'angle du cône (avec $\alpha_c < 5$ °). Comme $e(r) \ll R$, le taux de cisaillement du liquide est ici constant dans tout l'entrefer [Petit et al., 2012]. La contrainte visqueuse τ exercée sur le cône de rayon R est reliée quant à elle au couple C permettant d'effectuer la rotation, par l'équation

$$\tau = \frac{3\,C}{2\pi R^3 \cos^2(\alpha_c)} \simeq \frac{3}{2}\frac{C}{\pi R^3}\,. \tag{3.3}$$

Dans le cas de fluides newtoniens, on obtient alors

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3}{2}\frac{C}{\pi R^3}\frac{\alpha_c}{\Omega} \tag{3.4}$$

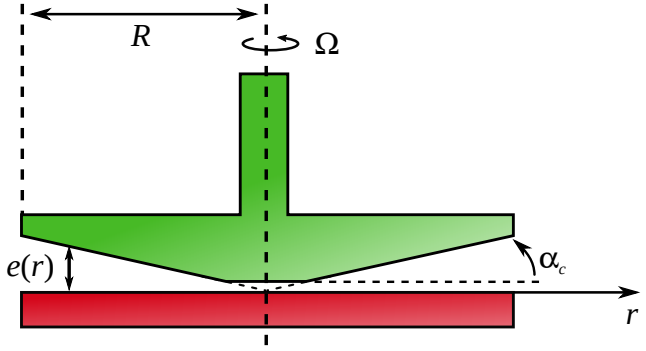


Figure 3.4 – Représentation schématique d'un rhéomètre en géométrie cône-plan. Le liquide est confiné entre un plateau, fixe, et un cône de révolution tronqué qui tourne à la vitesse constante Ω. La mesure du couple fourni par le moteur C permet d'obtenir la valeur de la viscosité.

Dans la pratique, le cône est légèrement écrêté afin d'éviter le contact et les frottements solides entre le cône et le plateau (Fig. 3.4). La longueur tronquée est connue (104 µm pour nos mesures) et le sommet "fictif" du cône est placé à la surface du plateau afin de se rapprocher le plus possible de la configuration cône-plan idéale.

Les liquides utilisés dans cette thèse sont assez peu visqueux (entre 16 et 50 mPa · s pour la famille des glycols) et les mesures ont donc été réalisées avec un cône assez large (R=3 cm, α_c=2°) afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Une quantité de liquide d'environ 3 µL était ainsi nécessaire pour chaque mesure. La température, qui joue un rôle très important, est contrôlée par une cellule Peltier intégrée dans le plateau. Les mesures ont alors été effectuées à deux températures : 25°C pour les expériences effectuées au CEMES avec l'AFM Multimode (Bruker), et 23°C, pour celles menées à l'IMFT avec l'AFM Nanowizard 3 (JPK). Pour certains liquides, une cloche à solvant a été utilisée afin de limiter l'évaporation.

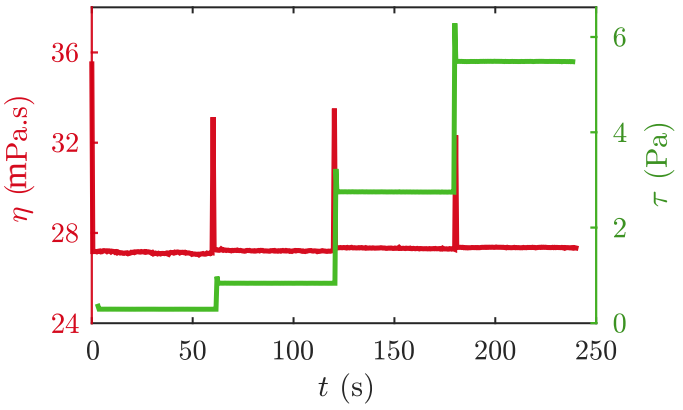


Figure 3.5 – Viscosité η et contrainte visqueuse exercée sur le cône τ tracées en fonction de t pour le 2EG à 20°C. Les quatre plateaux observés pour τ correspondent à quatre taux de cisaillement du fluide $\dot{\gamma}$ = 10 ; 30 ; 100 et 200 s^{-1}.

Un exemple de mesure de viscosité est représenté sur la Fig. 3.5. Le liquide (du 2EG) est sondé à quatre taux de cisaillement différents, $\dot{\gamma} = 10$; 30 ; 100 et 200 s^{-1}. Pour chaque palier, le logiciel de mesure (Haake RheoWin) calcule la contrainte τ exercée sur le cône ainsi que la viscosité instantanée. Lorsque l'état stationnaire est atteint, on réalise alors une moyenne sur une cinquantaine de points de mesure. On trouve pour cet exemple $\eta = 27,2 \pm 0,2$ mPa $\cdot$ s.

3.4 Propriétés des liquides utilisés

Les caractéristiques principales des liquides utilisés dans cette thèse sont rapportées dans le tableau 3.1. Outre les valeurs de viscosité et de tension de surface, le tableau indique la densité du liquide et, pour certains d'entre eux, la valeur de leur constante d'Hamaker H_{l}. Nous précisons ici que ces deux dernières propriétés n'ont pas été mesurées par notre équipe. Les valeurs indiquées dans ce tableau proviennent donc des fiches techniques des produits utilisés ou de la littérature [Israelachvili, 2011].

Nom		Viscosité μ [mPa · s] à 25°C	Viscosité μ [mPa · s] à 23°C	Tension de surface γ [mN/m] à 20°C	Densité [1] à 20°C	Constante d'Hamaker H_l [J]
Ethylene glycol	(1EG)	16	17	49,5	1,11	$5,6 \times 10^{-20}$
Diethylène glycol	(2EG)	27	30	49,5	1,12	$5,6 \times 10^{-20}$
Triethylène glycol	(3EG)	37	40	48	1,12	$5,6 \times 10^{-20}$
Tétraéthylène glycol	(4EG)	–	50	46	1,12	$5,6 \times 10^{-20}$
Glycérol	(Gly)	–	910	63	1,26	$6,7 \times 10^{-20}$
Octanol	(8Ol)	7,5	–	28	0,82	–
Nonanol	(9Ol)	10	–	28	0,82	–
Décanol	(10Ol)	12	–	29	0,83	–
1-ethyl-3-methylimidazolium éthylsulfate	(IL12)	93	–	48,5	1,2	–
1-ethyl-3-methylimidazolium hexylsulfate	(IL16)	267	–	38,5	1,1 (25°C)	–
1-ethyl-3-methylimidazolium octylsulfate	(IL18)	468	–	35,5	1,1	–
1-ethyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate	(IL22)	37	–	56	1,3 (25°C)	–
1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate	(IL24)	110	–	46,5	1,2	–
1-hexyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate	(IL26)	200	–	37,5	1,2	–
1-décyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate	(IL29)	500	–	30	1,1	–

TABLE 3.1 – Liste des liquides utilisés dans cette thèse accompagnés de leurs propriétés physiques principales

Bibliographie

Buszewski, B. and Studzińska, S. (2008). A review of ionic liquids in chromatographic and electromigration techniques. *Chromatographia*, 68(1) :1–10.

De Gennes, P.-G. and Brochard-Wyart, F. (2015). *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Editions Belin.

Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., Seddon, K. R., and Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078) :831–834.

Froöba, A. P., Kremer, H., and Leipertz, A. (2008). Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [emim][etso4],[emim][ntf2],[emim][n (cn) 2], and [oma][ntf2] in dependence on temperature at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(39) :12420–12430.

Han, C., Yu, G., Wen, L., Zhao, D., Asumana, C., and Chen, X. (2011). Data and qspr study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 300(1) :95–104.

Hansen, F. and Rødsrud, G. (1991). Surface tension by pendant drop : I. a fast standard instrument using computer image analysis. *Journal of colloid and interface science*, 141(1) :1–9.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.

Jacquemin, J., Husson, P., Padua, A. A., and Majer, V. (2006). Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(2) :172–180.

Jai, C., Aime, J., Mariolle, D., Boisgard, R., and Bertin, F. (2006). Wetting an oscillating nanoneedle to image an air- liquid interface at the nanometer scale : Dynamical behavior of a nanomeniscus. *Nano letters*, 6(11) :2554–2560.

Kuwabata, S., Tsuda, T., and Torimoto, T. (2010). Room-temperature ionic liquid. a new medium for material production and analyses under vacuum conditions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21) :3177–3188.

Marsh, K., Boxall, J., and Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1) :93–98.

Pandey, S. (2006). Analytical applications of room-temperature ionic liquids : a review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, 556(1) :38–45.

Petit, L., Hulin, J.-P., and Guyon, É. (2012). *Hydrodynamique physique 3e édition (2012)*. EDP sciences.

Santos, C. S. and Baldelli, S. (2010). Gas–liquid interface of room-temperature ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(6) :2136–2145.

Sémeril, D., Bruneau, C., and Dixneuf, P. H. (2002). Imidazolium and imidazolinium salts as carbene precursors or solvent for ruthenium-catalysed diene and enyne metathesis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344(6-7) :585–595.

Walden, P. et al. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 8 :405–422.

Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8) :2071–2084.

Yu, G., Zhao, D., Wen, L., Yang, S., and Chen, X. (2012). Viscosity of ionic liquids : Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis. *AIChE Journal*, 58(9) :2885–2899.

Deuxième partie

Déformation d'une interface liquide en champ proche

Chapitre 4

Le jump-to-contact

Le rapprochement de deux corps diélectriques macroscopiques à des distances submicroniques génère une interaction qui dépend de la géométrie du système et de la nature des matériaux en présence (densité, polarisabilité...). Cette interaction s'accompagne de processus physiques à l'échelle moléculaire dont la compréhension constitue à la fois un enjeu fondamental et appliqué, notamment pour la physique des surfaces et des colloïdes. L'interaction à distance de deux solides diélectriques a ainsi suscité beaucoup d'intérêt [Hartmann, 1991, Israelachvili, 2011, Israelachvili and Tabor, 1972, Lifshitz, 1955, Visser, 1972] depuis les travaux précurseurs de Derjaguin et d'Hamaker au milieu des années 1930 [Derjaguin, 1934, Hamaker, 1937]. L'étude des matériaux déformables, en revanche, est beaucoup plus récente. Elle découle des perspectives inédites ouvertes à la fin des années 1980 lorsque l'appareil à force de surface (SFA) puis des microscopes à sonde locale, tels que les microscopes à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM), se sont développés. L'AFM en particulier, semble capable d'accéder aux propriétés de n'importe quelle surface avec une résolution verticale et latérale de l'ordre du nanomètre.

L'objectif de cette deuxième partie est d'étudier expérimentalement la déformation d'une interface liquide en interaction avec une pointe AFM. L'attention se porte en particulier, sur l'instabilité du jump-to-contact qui se développe lorsque la distance pointe-liquide est inférieure à une valeur seuil nommée d_{min}. Nous commencerons par définir la notion du jump-to-contact et présenterons brièvement les connaissances actuelles liées à cette instabilité. En particulier, nous discuterons des modèles hydrodynamiques proposés par René Ledesma-Alonso et al. [Ledesma-Alonso et al., 2012a, 2013, 2012b, 2014], qui constituent la base théorique de toute notre discussion.

4.1 Instabilités de snap-in et de jump-to-contact

Supposons qu'on approche une pointe AFM d'un solide diélectrique indéformable. La pointe est soumise d'une part à la force de rappel du levier $-k\delta(d)$, où k et δ sont respectivement la raideur et la déflexion du levier, et d'autre part à la force attractive pointe-support $F(d)$ provenant des interactions de van der Waals (vdW). A l'équilibre de la pointe AFM, l'énergie potentielle de la pointe $\mathcal{E}_{\mathrm{p}}$ est extrémale ce qui se traduit, en l'absence de charges

électriques de surface, par :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_\mathrm{p}}{\mathrm{d}d}\right|_{\mathrm{d_{eq}}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad k\delta_\mathrm{eq} - F\left(d_\mathrm{eq}\right) = 0, \tag{4.1}$$

où δ_eq et d_eq représentent respectivement la déflexion et la distance pointe-support à l'équilibre [1]. Supposons qu'une petite perturbation, issue du bruit thermique par exemple, éloigne la sonde de sa position d'équilibre. La pointe AFM retournera spontanément à la position d'équilibre d_eq s'il s'agit d'un équilibre stable, c'est à dire si d_eq correspond à un minimum local de l'énergie potentielle. Cette condition implique que la raideur du levier soit supérieure au gradient de l'interaction en d_eq :

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathcal{E}_\mathrm{p}}{\mathrm{d}d^2} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad k > \left.\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}d}\right|_{d_\mathrm{eq}}. \tag{4.2}$$

Lorsque $k < \mathrm{d}F/\mathrm{d}d$, l'équilibre de la pointe devient métastable (voir Fig. 4.1). Une petite perturbation de la pointe en direction du support est amplifiée et conduit au brusque plongeon de la sonde vers la surface [Burnham et al., 1991, Butt et al., 2005, Cappella and Dietler, 1999]. Cette instabilité mécanique du levier, nommée "jump-in" ou "snap-in" dans la littérature, est bien connue des expérimentateurs AFM. Ils l'observent en effet dans la quasi-totalité des courbes de spectroscopie de force réalisées à l'air ambiant sur un substrat solide (voir section 1.2). Dans toute la suite, cette instabilité mécanique sera désignée sous le terme de snap-in.

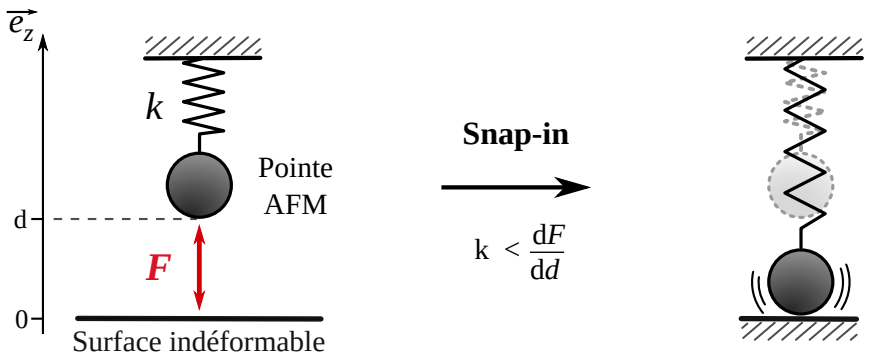


Figure 4.1 – Représentation schématique du snap-in d'une pointe AFM. L'instabilité se déclenche lorsque la raideur du levier k devient inférieure au gradient de l'interaction pointe-surface $\mathrm{d}F/\mathrm{d}d$, où d est la distance pointe-surface.

Dans la pratique, aucune surface n'est réellement indéformable et l'on peut attribuer à un échantillon une raideur effective liée à son énergie de cohésion. En 1988, Pethica et Sutton suggèrent ainsi qu'une surface solide peut se déformer lorsqu'on approche une pointe STM [Pethica and Sutton, 1988]. Une instabilité se produit lorsque le gradient de l'interaction pointe-surface devient supérieur à la raideur effective de l'échantillon : la surface "saute" soudainement en direction de la pointe, c'est le jump-to-contact (Fig. 4.2).

1. L'Eq. (4.1) suppose que l'interaction pointe-support est conservative

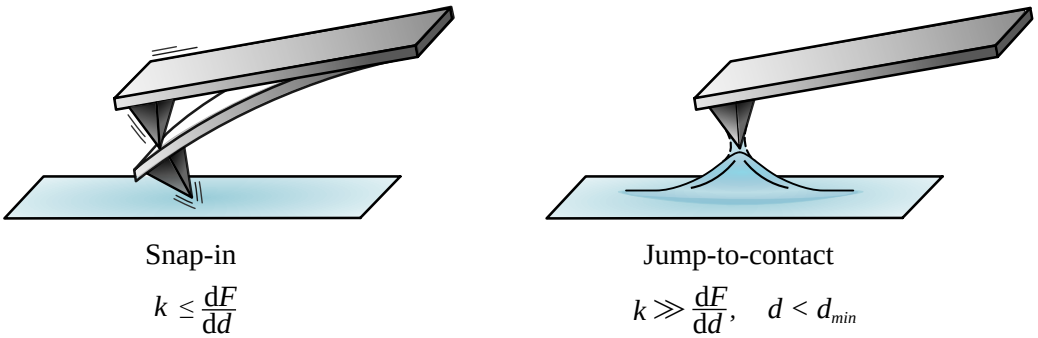


Figure 4.2 – Représentation schématique des deux instabilités mécaniques possibles lors de l'approche d'une pointe AFM au voisinage d'une surface. A gauche, le snap-in qui se produit lorsque la raideur du levier, k, est inférieure au gradient de l'interaction pointe-surface, $\mathrm{d}F/\mathrm{d}d$. A droite, le jump-to-contact qui se déclenche lorsque la distance pointe-échantillon est inférieure à une distance critique nommée $d_{\min}$.

Après les calculs précurseurs de Pethica et Sutton une approche théorique plus raffinée est développée pour les cristaux de Ni(100) [Smith et al., 1989]. Elle sera suivie de simulations de dynamique moléculaires à grandes échelles couplées à des expériences AFM pour une pointe de Ni sur une surface de Au(001) [Landman et al., 1990]. Cette étude montre que lors du jump-to-contact, la déformation des surfaces solides s'effectue sur une distance d'environ 2.1 Å et dans une durée de l'ordre de la picoseconde. Des simulations numériques menées sur d'autres systèmes montrent que la distance critique $d_{\min}$ en-dessous de laquelle se produit le jump-to-contact est intimement liée au désordre et à la mobilité des atomes adsorbés en surface [2] [Lynden-Bell, 1991, Tomagnini et al., 1993]. Ces études prédisent que $d_{\min} \gtrsim 10$ Å pour les surfaces fondues et ce résultat sera confirmé expérimentalement par des mesures STM sur surfaces de Pb(110)[Kuipers and Frenken, 1993, Kuipers et al., 1995]. Si $T > 60$°C, les auteurs constatent qu'une instabilité se déclenche pour une distance pointe-support supérieure à 8 Å et dans une durée inférieure à la résolution temporelle de l'appareil, soit 120 µs.

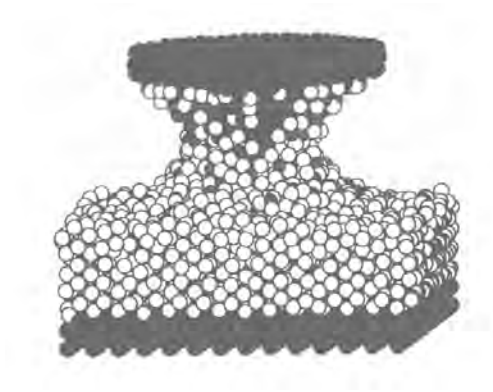


Figure 4.3 – Configuration atomique instantanée à 600 K d'une pointe d'Au(100) en interaction avec une surface de Pb(110), 0.28 ns après le jump-to-contact. Les atomes de Pb mobiles sont représentés en blanc, et les atomes fixes sont bleus. Ici, $d_{\min} = 7.1$ Å. Adapté de [Tomagnini et al., 1993].

2. Aussi appelés adatomes

4.2 Le "jump-to-contact" de surfaces liquides

La première manifestation remarquable du jump-to-contact sur surface liquide apparait en 1989 avec les travaux de Mate *et al.*, qui s'intéressent à la répartition de lubrifiants sur les surfaces solides [Mate et al., 1989]. L'un des objectifs de l'étude consiste à mesurer l'épaisseur locale de la couche de lubrifiant par AFM. Pour cela, les auteurs réalisent des courbes de spectroscopie de force et supposent que l'épaisseur du film est égale à la distance pointe-support au moment du mouillage. Ils constatent cependant avec surprise que les mesures de l'épaisseur des films mesurées par AFM sont systématiquement plus grandes que celles mesurées par ellipsométrie. Or, la technique optique est fiable et reconnue pour ce type de mesure. L'écart est significatif (il peut atteindre quelques nanomètres) et augmente avec l'épaisseur du film de liquide. Ces observations seront confirmées par une autre équipe de chercheurs [Blackmail, 1991].

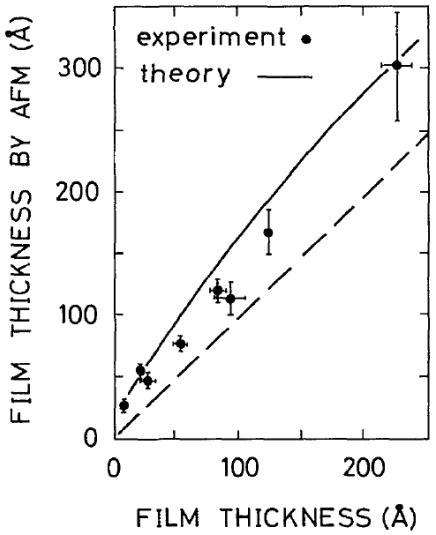


Figure 4.4 – Épaisseur E_{AFM} d'un film de lubrifiant, le perfluoropolyether, mesurée par AFM en fonction de l'épaisseur de référence mesurée par ellipsométrie E_{ref}. En trait plein, la valeur prédite par le modèle développé par [Forcada et al., 1991b]. La droite d'équation $E_{\mathrm{AFM}} = E_{\mathrm{ref}}$ est représentée en pointillés pour servir de guide visuel. Issu de [Forcada et al., 1991b]

Suite à l'article de Mate *et al.*, une étude théorique [Forcada et al., 1991b] révèle que le "gonflement" apparent des films liquides observé par AFM provient de l'instabilité de jump-to-contact. Forcada *et al.* expliquent ainsi que le film liquide est soumis d'une part, à l'interaction attractive de la sonde AFM et d'autre part, à l'attraction du substrat solide. Lors de l'approche de la pointe, l'interface liquide ne reste donc pas plane. Elle se déforme sous la pointe puis, lorsque la distance pointe-liquide est inférieure à la valeur seuil d_{min}, elle "saute" en direction de la pointe et la mouille. La distance mesurée par AFM est donc égale à l'épaisseur réelle du film liquide additionnée de d_{min}. Enfin, la valeur de d_{min} est d'autant plus petite que le film est mince car l'attraction exercée par le substrat solide (également appelée pression de disjonction) est d'autant plus grande. Le modèle explique ainsi pourquoi la différence entre les deux mesures expérimentales augmente avec l'épaisseur du liquide (voir Fig. 4.4).

Des observations expérimentales ont confirmé par la suite que des matériaux mous se déforment s'ils sont approchés au voisinage de solides ou de liquides. Cela a été montré par des mesures AFM en milieu ambiant [Chen and Bhushan, 2005, Ledesma-Alonso et al., 2012a] et liquide [Aston and Berg, 2001]. Par ailleurs, un phénomène analogue au jump-to-contact a été observé entre deux films liquides lors de mesures SFA [Chen et al., 2004].

Sur le plan théorique, plusieurs approches ont été proposées afin de modéliser le jump-to-contact. La démarche la plus grossière, consiste à attribuer une raideur effective à l'interface liquide [Chen and Bhushan, 2005, Chen et al., 2004]. La distance critique $d_{\min}$ en dessous de laquelle se produit le jump-to-contact, correspond alors à la distance pour laquelle le gradient de l'interaction pointe-surface, $\mathrm{d}F/\mathrm{d}d$, devient égal à la raideur effective de l'interface liquide, supposée égale à la tension de surface [3]. Dans cette approche, la force de London F exercée par une sphère solide diélectrique de rayon R sur un liquide non polaire situé à une distance d s'écrit, si la surface du liquide reste plane,

$$F = -\frac{H_{\mathrm{pl}} R}{6\ d^2}, \tag{4.3}$$

avec $R \gg d$ et où H_{pl} est la constante d'Hamaker du système. Cette constante quantifie l'intensité des interactions intermoléculaires et sa valeur est généralement comprise entre $5{\times}10^{-20}$ et $50{\times}10^{-20}$ J pour les phases condensées [Israelachvili, 2011]. La résolution de l'équation $\mathrm{d}F/\mathrm{d}d = \gamma$ donne alors une estimation de $d_{\min}$ qui s'écrit, pour cette géométrie particulière

$$\boxed{d_{\min} \simeq \left(\frac{H_{\mathrm{pl}} R}{3\ \gamma}\right)^{1/3}}\ . \tag{4.4}$$

Ce modèle a été employé dans le cadre des mesures SFA citées précédemment [Chen et al., 2004]. Dans ces expériences, deux films liquides de PDMS ($\gamma = 30\,\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$, $H_{\mathrm{pl}} = 5 \times 10^{-20}$ J) ayant une épaisseur de 25 nm sont déposés sur deux cylindres de mica de rayon $R = 2$ cm. Lors de l'approche des deux cylindres, les auteurs observent qu'une instabilité se produit à une distance de séparation d'environ 200 nm, ce qui est très proche des 220 nm prédits [4] par l'Eq (4.4).

▶ ▷De manière assez surprenante, ce modèle très simple, qui ne considère pas la déformation de la surface dans le calcul de $d_{\min}$ et qui assimile l'interface liquide-air à un simple ressort, présente les bonnes lois d'échelle. Les calculs numériques que nous décrirons ultérieurement confirment en effet que $d_{\min} \propto (H_{\mathrm{pl}} R/\gamma)^{1/3}$.

▶ ▷ Il est important de garder à l'esprit que la raideur effective des interfaces liquides est de l'ordre de γ, soit environ $10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$ pour la majorité des liquides standards. Ainsi, si la raideur k de la sonde AFM est largement supérieure à γ, on peut admettre que l'instabilité qui conduit au mouillage de la pointe provient de la déstabilisation de l'interface liquide (i.e du jump-to-contact). En revanche, si $k \ll \gamma$, l'instabilité du snap-in se produira avant que l'interface liquide ne se déstabilise. En conclusion, l'étude expérimentale du jump-to-contact nécessite de choisir des leviers ayant une raideur au moins supérieure à 0,5 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$.

Une modélisation théorique plus exacte, nécessite de recourir au calcul numérique. A partir de 1991 et des travaux de Forcada [Forcada et al., 1991a,b], deux grandes approches sont proposées pour décrire la déformation d'une interface liquide au voisinage d'une pointe AFM. Dans les deux cas, l'objectif est de déterminer le profil de l'interface liquide-air qui minimise l'énergie libre du système. En fonction du problème considéré, cette énergie est la somme de trois ou de quatre composantes, à savoir : l'énergie capillaire, qui résulte de la

3. L'assimilation d'une interface liquide à un ressort de raideur γ avait déjà été employée par différentes études de coalescence de gouttes [Attard and Miklavcic, 2001, 2002, Bhatt et al., 2001].

4. Les deux cylindres ayant le même rayon, l'expression donnée par l'Eq. (4.4) s'applique également pour cette géométrie [Israelachvili, 2011]

tension de surface, l'énergie potentielle gravitationnelle, l'énergie attractive de vdW entre la pointe et le liquide, et éventuellement l'énergie attractive de vdW entre le film liquide et le substrat solide. La minimisation de l'énergie du système revient alors à résoudre une équation de Young-Laplace étendue qui relie la déformation de l'interface liquide au champ de pression à l'intérieur du fluide.

Les deux approches théoriques ne diffèrent que par l'expression du potentiel d'interaction de vdW :
– Certaines équipes de chercheurs [Cortat and Miklavcic, 2003, 2004, Miklavcic and White, 2006, Wang et al., 2007] calculent l'énergie d'interaction entre une pointe AFM parabolique et une surface liquide dans le cadre de l'approximation de Derjaguin [Derjaguin, 1934, Israelachvili, 2011]. Leurs modèles prédisent l'existence de deux états d'équilibres de l'interface (un stable, l'autre métastable) et fournissent de nombreuses relations empiriques qui décrivent l'impact des paramètres du système (H_{pl}, d, géométrie de la pointe) sur la déformation de l'interface liquide. Toutefois, l'approximation de Derjaguin n'est valable que si les dimensions des objets en interaction sont très grandes devant leur distance de séparation [Bhattacharjee and Elimelech, 1997, Todd and Eppell, 2004]. Ce n'est généralement pas le cas pour les expériences AFM où le rayon de courbure de l'apex de la pointe est typiquement de l'ordre de 10 nm.

– La deuxième approche, qui est adoptée dans cette thèse, calcule sans approximation géométrique les potentiels d'interaction de vdW entre la pointe et le liquide, et entre le liquide et l'échantillon, à partir de la théorie de Hamaker [Hamaker, 1937]. Dans toute la suite, nous nous appuierons sur un modèle théorique récemment développé au sein de notre groupe par René Ledesma-Alonso. Ce modèle décrit l'interaction hydrodynamique d'un film de liquide avec une sphère solide diélectrique [Ledesma-Alonso et al., 2012a, 2013, 2012b, 2014] ou un cylindre [Ledesma-Alonso et al., 2017]. Les résultats issus de ces modèles sont en accord avec les travaux d'autre équipes de chercheurs [Forcada et al., 1991a,b, Quinn et al., 2013, Wang et al., 2011]. Ils fournissent de plus des relations analytiques ou semi-analytiques précieuses pour l'analyse des données expérimentales. La suite de ce chapitre présente ainsi les équations de base nécessaires à la compréhension de ce modèle ainsi qu'un résumé des principaux résultats obtenus jusqu'à présent.

4.3 Cadre théorique

4.3.1 Description générale

On considère un solide diélectrique semi-infini, de surface plane et horizontale, sur laquelle est déposé un liquide non volatil qui forme un film stable d'épaisseur E constante (voir Fig. 4.5). Si l'épaisseur est suffisamment faible, les interactions de vdW entre le substrat et le solide se manifestent et une surpression se développe au sein du film mince. Cette pression, nommée pression de disjonction, est négative si le substrat et le liquide s'attirent mutuellement, ce qui sera toujours le cas pour un liquide apolaire par exemple, où les seules forces de vdW mises en jeux sont les forces dispersives (ou de London) qui sont attractives [Israelachvili, 2011].
Le système précédent est maintenant placé à l'air ambiant, au voisinage d'une pointe AFM. Si la distance d entre le bas de la pointe et la base de la surface liquide est suffisamment faible, l'interaction de vdW pointe-surface déforme alors l'interface de manière axisymétrique (voir Fig. 4.5). La tension de surface, la gravité et l'interaction liquide-substrat s'oppose alors à

cette déformation. Par ailleurs, la viscosité de l'air étant au moins mille fois inférieure à celle des liquides considérés dans cette thèse (voir chapitre 3), on néglige les contraintes visqueuses exercées par l'air sur l'interface liquide.

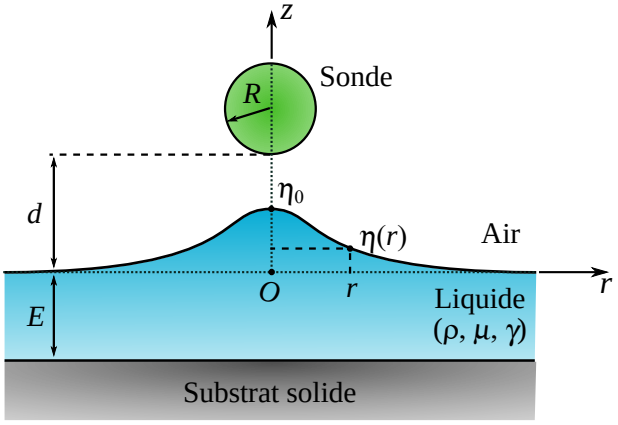


Figure 4.5 – Représentation schématique d'un film liquide d'épaisseur E, déformé par l'action à distance d'une sphère solide de rayon R. On note $\eta(r)$ la déformation de l'interface liquide et d la distance de séparation entre le bas de la pointe et la base de la surface liquide.

4.3.2 Modélisation de la pointe AFM

La pointe AFM est ici assimilée à une sphère de rayon R. Si cette modélisation est naturelle pour les sondes colloïdales (pour lesquelles une sphère micrométrique est collée à l'extrémité d'un levier AFM classique) cette hypothèse peut sembler moins légitime pour des pointes AFM standards pyramidales. Il faut considérer ici que les interactions de vdW interviennent sur des distances relativement faibles, $1 - 100$ nm, par rapport à la longueur de la pointe AFM, qui est de l'ordre de 10 µm. On comprend donc intuitivement que l'essentiel de l'interaction se produit au niveau de l'apex de la sonde, qui est arrondi.
Plus quantitativement, un certain nombre d'études s'est intéressé à l'impact de la géométrie de la pointe sur l'expression de sa force d'interaction avec une surface plane [Butt et al., 2005, Cappella and Dietler, 1999, Giessibl, 1997, Hartmann, 1991] Pour plusieurs géométries, la forme de la pointe ne modifie pas la répartition spatiale de l'interaction mais affecte seulement son intensité. Considérer une pointe AFM comme une sphère de rayon R est ainsi une approximation raisonnable et couramment utilisée [Forcada et al., 1991b, Quinn et al., 2013, Sahagún et al., 2007, Wang et al., 2011, Zitzler et al., 2002]. Cela permet de plus de décrire l'instabilité du jump-to-contact au moyen d'expressions un peu plus simples.

4.3.3 Interaction pointe-liquide

Le potentiel d'interaction de la pointe AFM modélisée par une sphère et de l'interface liquide est calculé à partir de la théorie de Hamaker, initialement développée pour les solides indéformables [Hamaker, 1937].

Le calcul s'appuie sur le potentiel de vdW non retardé, $w(q)$, qui s'exerce entre deux atomes ou deux molécules

$$w(q) \;=\; -\frac{\lambda}{q^6}, \tag{4.5}$$

où q est la distance de séparation des molécules et λ est la constante d'interaction du potentiel qui dépend du potentiel d'ionisation, de la polarisabilité et de la polarité des molécules en présence [Israelachvili, 2011].
La théorie de Hamaker suppose que les interactions entre paires de molécules sont additives. L'énergie $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}$ associée à l'interaction de la pointe AFM avec un volume différentiel de liquide $\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}$ est donc égale à l'addition du potentiel d'interaction w de tous les atomes de la pointe avec tous les atomes contenus dans le volume $\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}$. Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, la sommation discrète peut être remplacée par une intégration volumique et l'énergie $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}$ s'écrit alors

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}} \;=\; \rho_{\mathrm{l}}\ \mathrm{d}V_{\mathrm{liq}} \times \int_{V_{\mathrm{pointe}}} w(q)\ \rho_{\mathrm{p}}\ \mathrm{d}V_{\mathrm{pointe}}\,, \tag{4.6}$$

où ρ_{l} et ρ_{p} désignent respectivement la densité moléculaire du liquide et de la pointe, et V_{pointe} le volume de la pointe. Dans le système de coordonnées cylindriques (r, ϕ, z) dont l'origine O est placée à une distance $d + R$ du centre de la sphère (voir Fig. 4.5), l'énergie d'interaction $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}$ s'écrit donc

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}} \;=\; \frac{4H_{pl}R^3}{3\pi}\ \frac{1}{\left[(d+R-z)^2+r^2-R^2\right]^3}\ \mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}, \tag{4.7}$$

où le volume différentiel $\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}$ se situe en (r, z) et où on a introduit la constante d'Hamaker de l'interaction pointe-liquide $H_{\mathrm{pl}} = \pi^2\lambda\rho_{\mathrm{l}}\rho_{\mathrm{p}}$. Lorsque la pointe se trouve à grande distance de l'interface liquide ($d \to \infty$) l'énergie d'interaction pointe-liquide $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}^{\infty}$ est nulle.

4.3.4 Interaction liquide-substrat

Une démarche similaire permet de calculer l'énergie d'interaction $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{sl}}$ de l'ensemble du substrat solide avec un volume différentiel de liquide situé à une hauteur z. Dans le système de coordonnées cylindriques (r, ϕ, z) dont l'origine O est placée à une distance E du substrat solide (voir Fig. 4.5), cette énergie s'écrit

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{sl}} \;=\; -\frac{H_{\mathrm{ls}}}{6\pi\,(E+z)^3}\ \mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}, \tag{4.8}$$

où H_{ls} est la constante d'Hamaker du système liquide-substrat. En l'absence de perturbation de l'interface liquide ($d \to \infty,\ z = 0$), l'interaction liquide-substrat s'écrit alors $\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{sl}}^{\infty} = -H_{\mathrm{ls}}/6\pi E^3\ \mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}$.

▶ ▷ L'attraction du substrat solide contribue à aplatir l'interface liquide à partir d'une distance radiale $\lambda_{\mathrm{F}} = (2\pi\gamma E^4/H_{\mathrm{ls}})^{1/2}$. Si cette distance est largement supérieure à la longueur capillaire $l_{\mathrm{c}} = (\rho g/\gamma)^{1/2}$, l'interaction liquide-substrat est alors négligeable et on peut définir une épaisseur caractéristique $E_{\mathrm{bulk}} \simeq (H_{\mathrm{ls}}/2\pi\rho g)^{1/4}$, au delà de laquelle le film liquide adopte un comportement de volume [Ledesma-Alonso et al., 2013]. Les expériences AFM menées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées sur des gouttes de liquide millimétriques (1-3 mm de rayon environ), dont l'épaisseur E varie entre 200 et 700 µm. Or, pour nos liquides $E_{\mathrm{bulk}} \sim 1$ µm. Nous négligerons donc l'action du substrat solide dans toute la suite.

4.3.5 Équation de Young-Laplace généralisée pour un film épais

La différence de pression, ΔP, au travers de l'interface liquide d'équation $z = \eta(r)$ est décrite par l'équation de Young-Laplace généralisée [Ledesma-Alonso et al., 2012b]

$$\boxed{\Delta P = 2\gamma\kappa + \rho g\eta + \Pi_{\text{pl}} + \Pi_{\text{sl}}}\,, \tag{4.9}$$

où κ est la courbure moyenne de l'interface liquide, ρ est la masse volumique du liquide, g, est l'accélération de la pesanteur, et Π_{pl} est le champ de pression induit par la pointe et Π_{sl} est la pression de disjonction induite par le substrat solide, que nous négligerons par la suite. La courbure moyenne de l'interface liquide, κ, s'écrit en coordonnées cylindriques

$$\kappa = -\frac{\partial_r}{2r}\left(\frac{r\ \partial_r\eta}{\sqrt{1+(\partial_r\eta)^2}}\right), \tag{4.10}$$

où ∂_r représente la dérivée partielle par rapport à la position radiale r.
Le champ de pression Π_{pl} correspond alors à la différence d'énergie d'interaction volumique de l'état perturbé (d fini) et de l'état non perturbé ($d \to \infty$), soit,

$$\Pi_{\text{pl}} \;=\; -\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_{\text{pl}}}{\mathrm{d}V_{\text{liq}}} + \frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_{\text{pl}}^{\infty}}{\mathrm{d}V_{\text{liq}}} \;=\; -\frac{4H_{\text{pl}}R^3}{3\pi}\frac{1}{\left[(d+R-\eta)^2+r^2-R^2\right]^3}. \tag{4.11}$$

Adimensionalisation
L'expression (4.9) peut s'écrire de manière adimensionnelle en divisant toutes les distances et longueurs du système par la taille caractéristique R. On obtient alors, pour un film liquide où $\Pi_{\text{sl}} \approx 0$,

$$\Delta P^* = -\frac{\partial_{r^*}}{r^*}\left(\frac{r^*\ \partial_{r^*}\eta^*}{\sqrt{1+(\partial_{r^*}\eta^*)^2}}\right) + B_o\eta^* - \frac{H_a}{\left[(d^*+1-\eta^*)^2+(r^*)^2-1\right]^3}, \tag{4.12}$$

où $x^* = x/R$. L'équation précédente fait ressortir deux nombres sans dimension qui contrôlent le comportement de l'interface liquide et du jump-to-contact : le nombre de Bond,

$$\boxed{B_o = \frac{\rho g R^2}{\gamma}}\,, \tag{4.13}$$

qui compare les effets de la gravité aux effets capillaires, et le nombre d'Hamaker modifié

$$\boxed{H_a = \frac{4H_{\text{pl}}}{3\pi\gamma R^2}}\,, \tag{4.14}$$

qui compare l'énergie d'interaction pointe-liquide à l'énergie capillaire. Pour nos expériences, les valeurs de H_a et de B_o s'étendent sur six ordres de grandeurs car le rayon de la pointe varie entre 10 nm et 10 µm. Avec $\gamma \sim 10^{-2}$ N $\cdot$ m^{-1}, $H_{\text{pl}} \simeq 5 - 50 \times 10^{-20}$ J et $\rho \sim 1000$ pour nos liquides, on obtient alors $H_a \simeq 10^{-8} - 10^{-2}$ et $B_o \simeq 10^{-12} - 10^{-6}$.

4.4 Comportement à l'équilibre

A l'équilibre du système, le profil de l'interface liquide est solution de l'équation $\Delta P^* = 0$. La résolution de cette équation différentielle ordinaire, nécessite de connaître deux conditions aux limites :

— En $r^* = 0$, la symétrie du profil de l'interface liquide impose que $\partial_{r^*}\eta^*|_0 = 0$.
— En $r^* \to \infty$, le champ de pression Π_{pl} (qui décroit en $1/(r^*)^6$) est négligeable par rapport aux autres interactions. De plus, comme l'interface liquide est quasiment plane $\partial_{r^*}\eta^* \ll 1$: l'expression de la courbure κ^* peut donc être linéarisée (voir Eq. (4.10)). Le profil $\eta^*(r^*)$ vérifie alors l'équation asymptotique : $\partial^2_{r^*}\eta^* + \partial_{r^*}\eta^*/r^* = B_o\eta^*$, dont les solutions sont de la forme $\eta^*(r^*) = GK_0\left(\sqrt{B_o r^*}\right)$, où G est une constante et K_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre zéro. Les propriétés particulières des fonctions de Bessel permettent alors d'obtenir la seconde condition aux limites, en $r^* = l_c^*$, où l_c^* est la longueur capillaire adimensionnelle,

$$\left.\frac{\partial \eta^*}{\partial r^*}\right|_{l_c^*} + \sqrt{B_o}\,\frac{K_1(1)}{K_0(1)}\,\eta^*|_{l_c^*} = 0, \tag{4.15}$$

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

En raison de la forte non linéarité de l'Eq. (4.12), une résolution analytique est ici exclue. Un protocole de résolution numérique, basé sur la méthode *de Simpson* [Shampine et al., 2003], a donc été développé par Ledesma-Alonso *et al.* avec le logiciel MATLAB [Ledesma-Alonso et al., 2012a,b].

Pour un jeu de paramètres (H_a, B_o) donné, la position de l'interface liquide à un instant t ne dépend que de la distance de séparation adimensionnelle d^*. Si d^* est supérieure à une valeur seuil d^*_{min}, le profil de l'interface libre converge vers un état d'équilibre et une "bosse" de liquide se forme au dessous de la pointe (voir Fig. 4.7). Ce profil stable est atteint au bout d'un temps caractéristique $R\mu/\gamma$ (pour un film très épais), où μ désigne la viscosité du liquide. Pour nos liquides, le rapport μ/γ est de l'ordre de l'unité. Si $d^* < d^*_{\text{min}}$, en revanche, l'Eq. (4.12) n'a plus de solution. La résolution de l'équation dynamique du profil de l'interface liquide (qui fait intervenir les contraintes visqueuses exercées sur la surface [Ledesma-Alonso et al., 2012b]) révèle alors que la déformation instantanée augmente jusqu'au mouillage de la sphère (voir Fig. 4.6).

Un exemple de profils à l'équilibre est représenté sur la Fig. 4.7. On constate que la déformation de l'interface liquide est localisée sous la pointe et que son étendue spatiale est de l'ordre de quelques rayons R. Les paramètres H_a, B_o et R étant fixés, la figure montre l'influence de la distance de séparation d^*. Lorsque d^* diminue, l'amplitude de la déformation de l'interface croît fortement tandis que son extension radiale n'augmente que légèrement. Pour $d^* = d^*_{\text{min}}$, la déformation de l'interface est maximale.

Conformément aux résultats de [Cortat and Miklavcic, 2003, 2004] et [Wang et al., 2011], Ledesma-Alonso *et al.* ont montrés qu'il existe deux profils théoriques possibles à l'équilibre : un profil d'équilibre stable, qui minimise l'énergie libre du système, et un profil d'équilibre métastable, associé à un maximum énergétique. Dans la pratique, seul le profil stable peut être

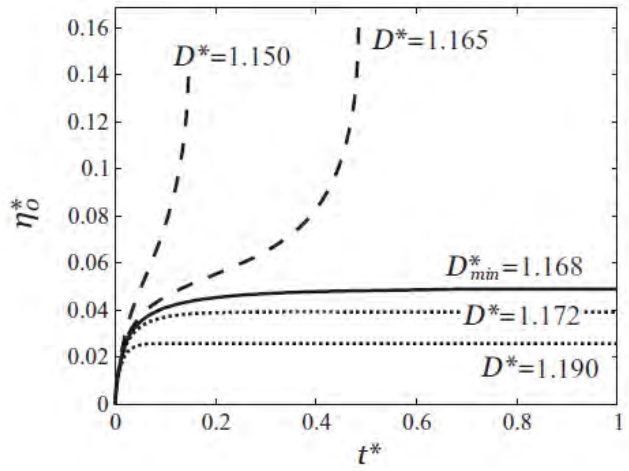


Figure 4.6 – Évolution dynamique de la déformation de l'apex de l'interface liquide η_0^* pour $H_a = 10^{-3}$, $B_o = 10^{-10}$ et différentes valeurs de $D^* = d^* + 1$. En pointillés, $d^* > d^*_{\text{min}}$, en trait plein, $d^* = d^*_{\text{min}}$, et en traits discontinus, $d^* < d^*_{\text{min}}$. Le temps t est normalisé par le temps caractéristique $R\mu/\gamma$, où μ est la viscosité du liquide. Issu de [Ledesma-Alonso et al., 2012b].

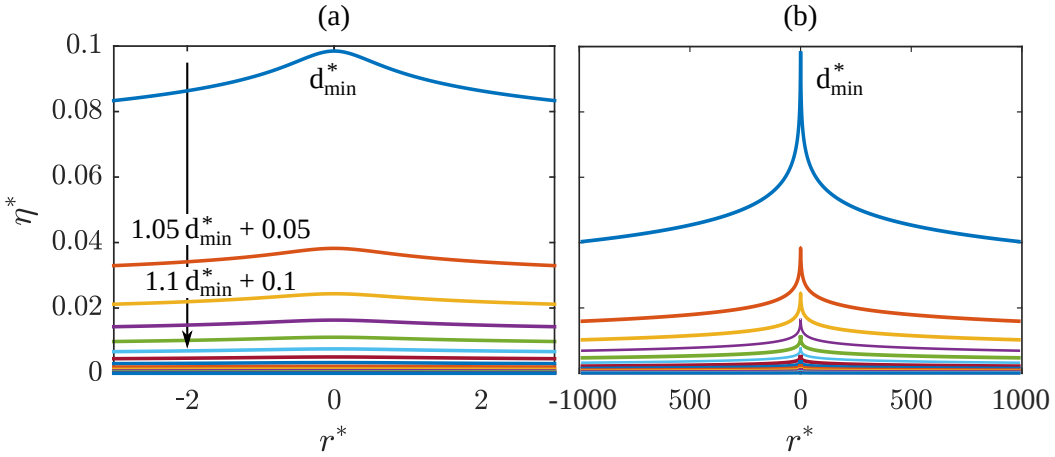


Figure 4.7 – Profils adimensionnels d'une interface liquide en interaction avec une sphère de rayon R, pour différentes distances de séparation d^*. De haut en bas d^* augmente par pas de 0.05 ($d^* + 1$). En a) $r^* \in [-3\ ;\ 3]$, en b) $r^* \in [-10^3\ ;\ 10^3]$. Les profils correspondent aux solutions énergétiquement stables de l'Eq. (4.12), qui est résolue numériquement [Ledesma-Alonso et al., 2012a,b]. $R = 10$ nm, $H_a = 5,5 \times 10^{-3}$, $B_o = 2,5 \times 10^{-11}$ et $d_{\text{min}} = 2,9$ nm.

observé. La figure 4.8, adaptée de [Ledesma-Alonso et al., 2012b], représente le diagramme de bifurcation de la déformation de l'apex de l'interface liquide η_0^* en fonction de la distance d^*_{min}+1, pour différentes valeurs de H_a. Il s'agit ici d'une bifurcation de type *nœud-col*. Lorsque $d^* \geqslant d^*_{\text{min}}$, deux positions de l'apex sont possibles : la branche la plus basse correspond aux solutions stables et la branche la plus haute aux positions instables. Lorsque d^* diminue, la déformation de la branche stable augmente de manière monotone mais elle diminue en revanche, pour la branche instable. En $d^* = d^*_{\text{min}}$, les deux branches se rejoignent et η_0^* atteint une valeur critique, nommée η^*_{max}. En ce point particulier, la dérivée de la déformation $\partial\eta_0/\partial d$ diverge vers l'infini. Enfin, si $d^* < d^*_{\text{min}}$, l'Eq. (4.12) n'a plus de solution.

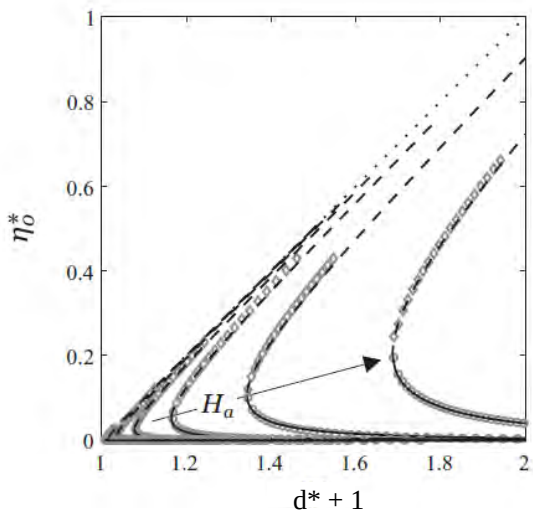


Figure 4.8 – Déformation normalisée de l'interface liquide en $r^* = 0$, η_0^*, en fonction de $d^*_{\min} + 1$, pour différentes valeurs de $H_a \in [10^{-8}\ ;\ 10^{-1}]$ avec $B_o = 10^{-10}$. Les solutions numériques stables [○] et instables [◇] de (4.12) sont comparées aux expressions analytiques de la branche stable (en traits pleins) et instable (en pointillés), obtenus à partir des Eqs. (4.19) et (4.20). Adapté de [Ledesma-Alonso et al., 2012b].

4.5 Calcul semi-analytique de $d_{\min}$

L'un des grands défis des mesures AFM sur matériaux mous concerne la détermination de la distance pointe-surface expérimentale. En effet, si le déplacement relatif de la pointe est connu avec une précision nanométrique, un modèle théorique est nécessaire pour déterminer la position réelle de la pointe par rapport à la surface étudiée. Dans le cas des matériaux rigides, le contact de la pointe et de la surface est supposé sans indentation. Il est donc relativement facile de repérer l'origine de l'axe des d dans une courbe de spectroscopie de force (voir section 1.2). Dans le cas des liquides en revanche, le jump-to-contact constitue notre point de repère. L'instabilité possède en effet une signature expérimentale claire. La méthode consiste alors à ajuster les courbes expérimentales à l'aide d'un modèle théorique afin de déduire la position absolue de la pointe lors du jump-to-contact, et donc lors de toute l'expérience. Cette section présente par conséquent les relations théoriques permettant de calculer $d_{\min}$.

A l'équilibre du système, l'équation de Young-Laplace s'écrit, en $r^* = 0$,

$$2\kappa_0^* + B_o\eta_0^* = \frac{Ha}{[(d^* + 1 - \eta_0^*)^2 - 1]^3}, \tag{4.16}$$

où κ_0^* désigne la courbure moyenne de l'interface liquide en $r^* = 0$. Le nombre de Bond étant très faible, $B_o < 10^{-6}$, le potentiel de vdW et les effets capillaires sont largement prépondérants par rapport au terme de gravité. Autrement dit, $B_o\eta_0^* \sim 0$, et l'on obtient en inversant l'équation précédente,

$$d^* + 1 \ \simeq\ \eta_0^* + \sqrt{1 + \left(\frac{Ha}{2\kappa_0^*}\right)^{1/3}}. \tag{4.17}$$

Il existe donc une relation analytique reliant la position de la sphère d^* aux paramètres H_a, η_0^* et κ_0^*. Or, l'ajustement des résultats numériques dans la plage des paramètres H_a et B_o considérée [Ledesma-Alonso et al., 2012a,b] montre que la courbure κ_0^*, est reliée à la déformation de l'apex η_0^* par la loi de puissance suivante :

$$\kappa_0^* \simeq 0,4 \left(B_o^{0,06} / \sqrt{Ha} \right) \times (\eta_0^*)^{3/2} . \tag{4.18}$$

L'équation (4.18) injectée dans Eq. (4.17) donne alors

$$\boxed{d^* + 1 \simeq \eta_0^* + \sqrt{1 + \left(\frac{H_a}{\zeta\ \eta_0^*} \right)^{1/2}}} , \tag{4.19}$$

où l'on introduit $\zeta = \left(0,8\ B_o^{0,06} \right)^{2/3}$. On remarque encore une fois que la gravité joue ici un rôle mineur puisque ζ varie entre 0.29 et 0.5 lorsque $B_o \in [10^{-12}\ ;\ 10^{-6}]$. Lorsque $d^* = d_\mathrm{min}$ la déformation η_0^* est extrémale et nous avons $\partial \eta_0^* / \partial d^* |_{d^*_\mathrm{min}} \to \infty$. La déformation η^*_max est alors solution de l'équation $\partial d^* / \partial \eta_0^* = 0$, qui s'écrit

$$\boxed{(\eta^*_\mathrm{max})^3 + \left(\frac{H_a}{\zeta} \right)^{1/2} (\eta^*_\mathrm{max})^{5/2} - \frac{1}{16} \left(\frac{H_a}{\zeta} \right) = 0} \tag{4.20}$$

La déformation η^*_max étant connue, on obtient finalement la valeur de d_min à l'aide de Eq. (4.19). Typiquement, pour une sonde sphérique en interaction avec un liquide de constante d'Hamaker $H_{pl} \simeq 6 \times 10^{-20}$ J, la valeur de d_min est comprise entre 2 et 30 nm lorsque R varie entre 1 nm et 30 µm.

Domaine de validité des approximations analytiques :
La figure 4.8 superpose le modèle analytique de l'Eq. (4.19) aux valeurs numériques de la déformation η_0^* pour une plage de H_a comprise entre 10^{-8} et 10^{-1} et un nombre de Bond de 10^{-10}. On observe un excellent accord entre l'expression analytique et les calculs numériques pour les branches stables et instables du diagramme de bifurcation. En complément de ces observations, on représente sur la Fig. 4.9 l'évolution de la valeur η_0^* correspondant au profil stable en fonction de d^*_min pour quatre sondes de rayon R compris entre 10 nm et 16 µm, et pour des propriétés physiques typiques de nos systèmes expérimentaux ($\gamma = 45$ mN $\cdot$ m^{-1}, $H_\mathrm{pl} = 5 \times 10^{-20}$ J). Le graphe compare les courbes obtenues à partir de la résolution numérique complète du problème qui est effectuée à l'aide des programmes MATLAB développés par René Ledesma-Alonso (en traits pleins), aux courbes analytiques obtenues à partir de l'Eq. (4.19). On constate encore une fois, que la forme des courbes $\eta_0^*(d^*)$ est bien reproduite par l'Eq. (4.10). Cependant, l'expression analytique sous estime systématiquement la valeur de η^*_max lorsque $d^* = d^*_\mathrm{min}$. Pour $R = 10$ nm l'écart entre le modèle numérique et l'approximation analytique est ainsi de 18 %. Il atteint une valeur de 42% pour $R = 16$ µm. Ces résultats montrent donc que les approximations analytiques permettant d'aboutir au calcul de d_min sont d'autant plus valables que le rayon de la sonde est petit.

La figure 4.10 représente l'évolution de d^*_min et de η^*_max en fonction de H_a. Les deux grandeurs présentent une évolution similaire et l'on constate que la déformation η_0^* est environ trois fois plus faible que d^*_min (plus précisément $d^*_\mathrm{min}/\eta_0^* = 3,1 \pm 0,1$ sur la plage des H_a

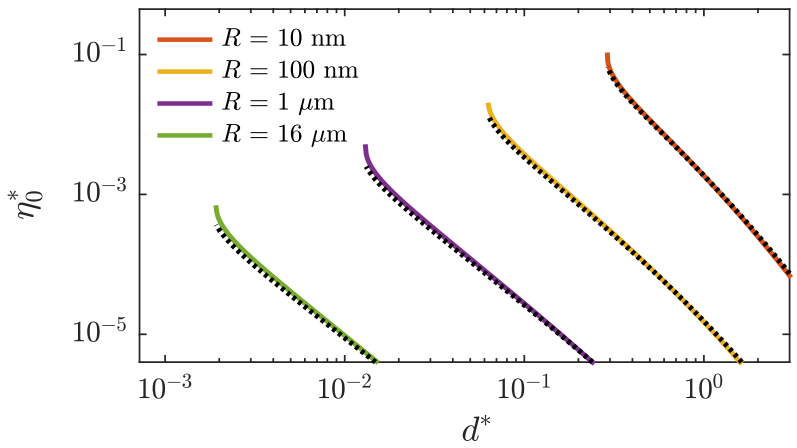


Figure 4.9 – Déformation de l'apex de l'interface liquide normalisé η_0^* en fonction de la distance d^*, pour quatre rayons de sonde compris entre 10 nm et 16 µm. Les valeurs obtenues à partir des programme

considérée). Cette relation de proportionnalité a également été observée par d'autres équipes pour des pointes AFM paraboliques [Cortat and Miklavcic, 2003].

Il est intéressant de constater que l'évolution de d^*_{min} par rapport au paramètre H_a suit quasiment une loi de puissance. Cette loi d'échelle s'obtient simplement si l'on assimile l'interface liquide à un ressort de raideur γ (voir section 4.2). Dans cette modélisation, le jump-to-contact se produit à une distance $d_{\text{min}} \propto (H_{\text{pl}}R/\gamma)^{1/3}$, d'où l'on obtient la loi d'échelle $d^*_{\text{min}} \propto \left(H_{\text{pl}}/\gamma R^2\right)^{1/3} \propto H_a^{1/3}$. Ainsi, la valeur de d_{min} est de l'ordre de R lorsque $R \sim 10^{-9}$ m (soit $H_a \sim 10^{-1}$) mais elle est mille fois plus petite que R lorsque R est de l'ordre du micromètre ($H_a \sim 10^{-8}$).

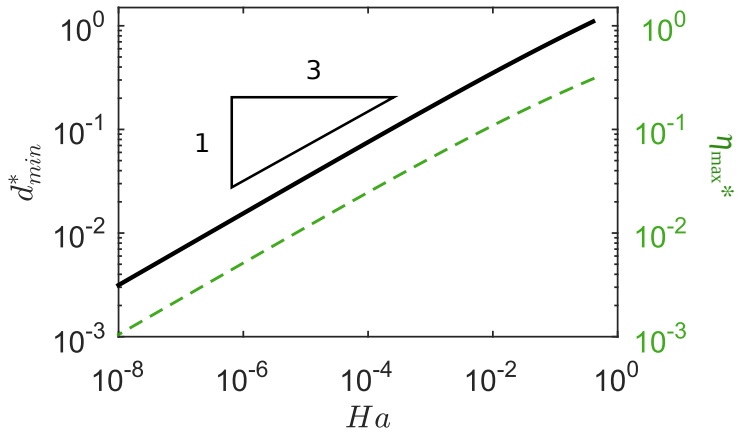


Figure 4.10 – Distance minimale adimensionnalisée d^*_{min} (trait plein noir) et déformation de l'apex maximale η^*_{max} en fonction de H_a pour $H_{\text{pl}} = 6 \times 10^{-20}$ J, $\gamma = 50$ mN $\cdot$ m^{-1}et $\rho = 1000\ kg \cdot m^{-3}$.

4.6 Dynamique de l'interface liquide en interaction avec une pointe oscillante

La majorité des expériences AFM réalisées dans cette thèse utilise le mode FM pour lequel la sonde est soumise à une oscillation sinusoïdale. On s'intéresse donc dans cette section à la réponse dynamique d'une interface liquide placée au voisinage d'une sphère oscillante telle que

$$d(t) = \bar{d} + A\cos(\omega t), \tag{4.21}$$

où $\bar{d}$ est la distance de séparation moyenne, et A et ω sont respectivement l'amplitude et la pulsation angulaire de l'oscillation.
Le mouvement de la pointe déforme l'interface liquide et induit un écoulement visqueux au sein du film. Les composantes radiale et axiale du champ de vitesse, notées respectivement v_r et v_z, vérifient les conditions aux limites suivantes :

$$v_r = 0 \qquad \text{en} \quad z = -E, \tag{4.22}$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial z} = 0 \qquad \text{en} \quad z = 0, \tag{4.23}$$

et

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = v_z - v_r \frac{\partial \eta}{\partial r} \quad \text{en} \quad z = \eta. \tag{4.24}$$

La dernière relation est appelée condition cinématique et traduit la continuité du champ de vitesse de part et d'autre de l'interface déformée, ce qui assure la conservation de la quantité de matière. L'écoulement au sein du film de liquide est alors solution de l'équation de lubrification de Reynolds

$$\boxed{\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{r\,[E+\eta]^3}{3\mu}\frac{\partial \Delta P}{\partial r}\right]}, \tag{4.25}$$

où ΔP est la différence de pression au travers de l'interface liquide, qui est donnée par l'équation de Young-Laplace (voir Eq. (4.9)). Une résolution numérique de Eq. (4.25) est effectuée dans le cadre des petites déformations $\eta/E \ll 1$ et des petites pentes $\partial\eta/\partial r \ll 1$ [Ledesma-Alonso et al., 2014]. La méthode utilise les transformation discrètes de Hankel d'ordre zero, qui permettent de redéfinir l'Eq. (4.25), dans le domaine des nombres d'onde angulaires κ (c'est à dire le domaine des fréquences spatiales).

La figure 4.11 représente un exemple d'évolution de l'apex de l'interface liquide lors des cinq premiers cycles d'oscillation de la pointe ($p = 0; 1; 2; 3; 4$). Les paramètres utilisés correspondent à un film d'huile de silicone (PDMS) d'épaisseur $E = 10$ nm avec $\gamma = 3,1 \times 10^{-2}\ \mathrm{Nm}^{-1}$, $\mu = 0,14\ \mathrm{Pa \cdot s}$ et $\rho = 970\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. La sonde AFM a pour rayon $R = 10$ nm et $H_{\mathrm{pl}} = H_{\mathrm{sl}} = 4 \times 10^{-20}$ J.
Lors de l'approche de la pointe, une brusque augmentation de η_0^* se produit après un délai relativement important, de l'ordre d'un quart de période. La déformation est maximale lorsque la pointe est au plus près du liquide, en $d = \bar{d} - A$ et elle diminue lors du retrait de la pointe. En raison du drainage du film liquide, la diminution de η_0^* est plus douce que sa croissance, on observe ainsi des oscillations de relaxation. De même raison, en raison du

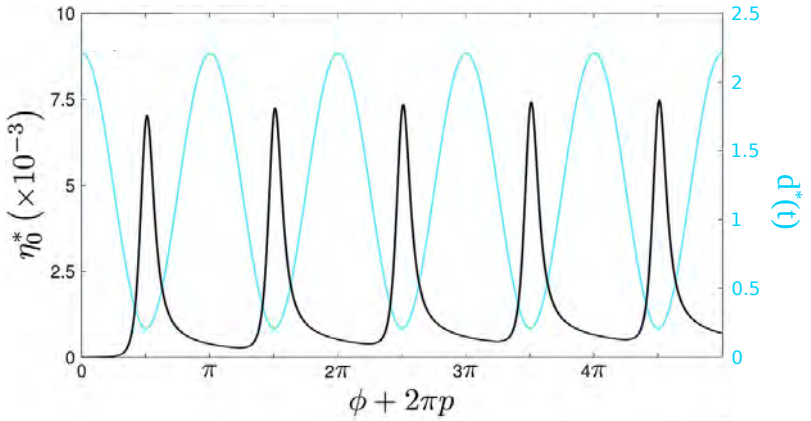


Figure 4.11 – Positions de l'apex de la surface liquide (en noir) et de la sonde AFM (en bleu clair) lors des cinq premiers cycles d'oscillations de la pointe. Adapté de [Ledesma-Alonso et al., 2014].

drainage du film visqueux, le minimum de η_0^* augmente à chaque cycle d'oscillation p.

La déformation de l'interface liquide résulte ainsi d'une part de l'interaction avec la pointe oscillante et d'autre part, de l'écoulement visqueux induit au sein du liquide. Cependant, d'autres comportements peuvent être observés en fonction de la pulsation d'excitation de la pointe $\omega = \omega * \times E^3/3\mu R^4$. A très basse fréquence, l'interface liquide adopte un comportement quasi-statique et la valeur de η_0^* est identique à celle du cas statique. Le drainage du film liquide se produit sur un temps beaucoup plus rapide que la période d'oscillation de la pointe et la variation de la déformation η_0^* est symétrique par rapport à la position $\phi = \pi$ (voir Fig. 4.12). En revanche, lorsque ω^* augmente, le drainage du film liquide induit une brisure de symétrie dans l'évolution temporelle du profil. A l'état stationnaire, la déformation

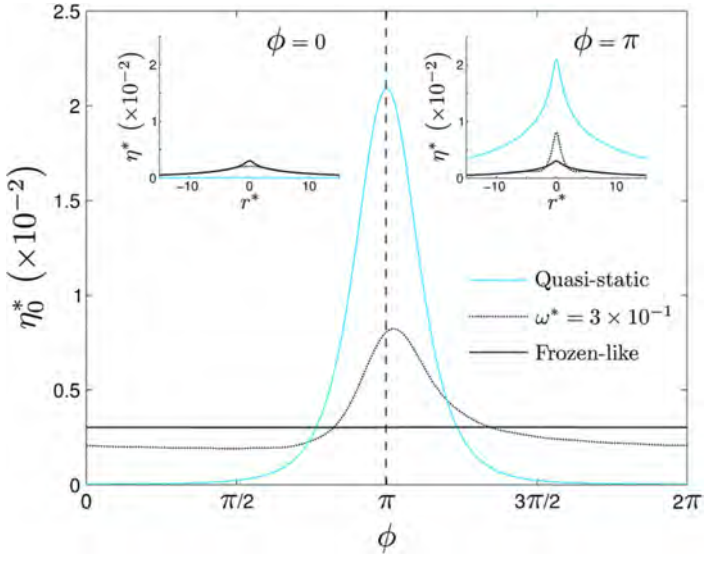


Figure 4.12 – Déformation de l'apex η_0^* en fonction de la phase ϕ dans le régime stationnaire. Les insets représentent la position de l'interface η^* en fonction de la position radiale r^* pour $\phi = 0$ et $\phi = \pi$. Toutes les courbes sont obtenues pour $d^* = 0,2121$ et $A = R$. Issu de [Ledesma-Alonso et al., 2014].

η_0^* est toujours modulée par l'oscillation de la pointe mais l'amplitude de la modulation est plus faible que pour le régime quasi-statique. A très haute fréquence, le film liquide n'a pas le temps de réagir et l'interface liquide reste figée dans une même position. La déformation de l'apex η_0^* est alors constante durant toute l'oscillation de la pointe et l'on parle de "frozen-like" régime (régime figé).

Une compréhension plus précise de la dynamique du film liquide (et des différents comportement possibles) nécessite de connaître les longueurs d'onde caractéristiques de la déformation de la surface. La figure 4.13 représente le profil typique d'une surface liquide à différents instants de différents cycles d'oscillation. Les profils sont représentés dans l'espace réel et dans le domaine des nombres d'onde (i.e des fréquences spatiales) adimensionnés $k^* = Rk$. Les paramètres utilisés pour le calcul correspondent à ceux de la Fig. 4.11.
Durant le premier quart de l'oscillation, où ϕ varie de 0 à ①, l'interface liquide située juste au dessous de la pointe se déforme. Dans le domaine spectral, on observe une distribution en cloche au niveau des petits nombres d'onde ($k^* < 1$). Lorsque la pointe atteint sa position minimale, en ③, l'interaction pointe-liquide s'intensifie et la déformation grandit. Cette déformation très localisée résulte du drainage du liquide dans une zone très localisée, ce qui explique qu'un pic très resserré apparaisse juste en dessous de la pointe. Dans le domaine spectral, on constate l'apparition d'une seconde distribution en cloche de plus grand nombre d'onde (aux alentours de $k^* \simeq 2$). Lors du retrait de la pointe, cette cloche disparait et la distribution de k^* retrouve une configuration semblable à celle de la phase ①. Cependant, au cours de l'oscillation, l'amplitude de la distribution augmente et la distribution elle même se déplace vers les petits nombres d'onde.

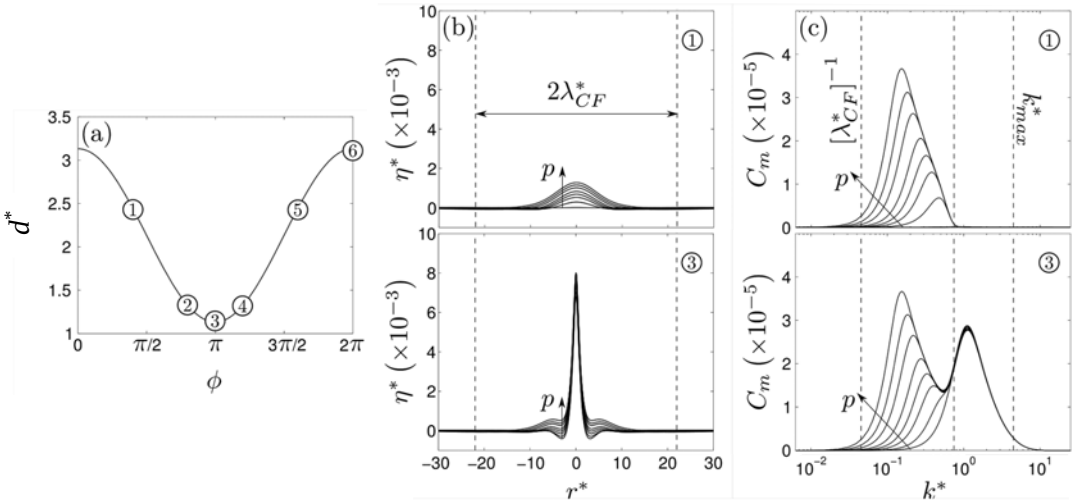


Figure 4.13 – (a) Distance pointe-liquide instantanée $d^*(t)$ en fonction de la phase de l'oscillation $\phi = \omega t$. (b) Profil de l'interface liquide η^* en fonction de la position radiale r^* et (c) coefficients de Fourier-Bessel C_m en fonction du nombre d'onde k^*. Les figures en (b) et (c) correspondent à différentes phase ϕ indiquées en (a) et différents cycles d'oscillation $p = 0$; 1 ; 4 ; 9 ; 19 ; 49 ; 99 ; 199. Adapté de [Ledesma-Alonso et al., 2014].

Durant tout le processus, la distribution spectrale de la déformation est comprise entre deux nombres d'onde caractéristiques. La limite basse est fixée par l'inverse de la longueur

capillaire modifiée $[\lambda^*_{\mathrm{CF}}]^{-1}$, qui quantifie la distance radiale en dessous de laquelle une déformation de l'interface liquide sera visible, en régime statique. La longueur critique $[\lambda^*_{\mathrm{CF}}]$ est défini par l'équation

$$\frac{1}{\lambda_{\mathrm{CF}^*}} = \sqrt{\frac{1}{(l^*_{\mathrm{c}})^2} + \frac{1}{(\lambda^*_{\mathrm{F}})^2}}, \tag{4.26}$$

où $\lambda_{\mathrm{F}} = (2\pi\gamma E^4/H_{\mathrm{ls}})^{1/2}$ est la longueur caractéristique du film liquide. Dans nos expériences, $E > 200$ µm et $\lambda_{\mathrm{F}} > 100$ m, ce qui signifie que l'extension radiale de la déformation est contrôlée par la gravité et non par l'interaction de l'interface avec le substrat solide, on a donc : $\lambda_{\mathrm{CF}} \sim l_{\mathrm{c}} \simeq 2$ mm.
La limite haute de la distribution des nombres d'onde est caractérisée par la valeur de coupure k^*_{max}, où

$$k^*_{\mathrm{max}} \simeq 2\pi \left[1 + \frac{2 - e_0}{e_1 e_D}\right], \tag{4.27}$$

avec

$$e_D = 2\pi\sqrt{(d^* - A^*)^2 + 2(d^* - A^*)}\ , \quad e_0 = e_D\ \frac{K_1(e_D)}{K_2(e_D)} \tag{4.28}$$

$$e_1 = e_D \left[\left(\frac{K_1(e_D)}{K_2(e_D)}\right)^2 - \frac{K_0(e_D)}{K_2(e_D)}\right] + 2\ \frac{K_1(e_D)}{K_2(e_D)}, \tag{4.29}$$

et où K_0, K_1 et K_2 sont les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce d'ordre zéro, un et deux, respectivement [Ledesma-Alonso et al., 2014]. Notons que k^*_{max} ne dépend que de la distance $d^* - A^*$ qui correspond au minimum de l'oscillation. Lorsque $d - A$ varie de 1 à 50 nm, la valeur de coupure k_{max} appartient à $[6 \times 10^7,\ 6 \times 10^8]$ m^{-1}pour R =10 nm et est inclus dans $[5 \times 10^6,\ 10^8]$ m^{-1}pour R =10 µm.

Une analyse asymptotique montre que le comportement du liquide est quasi-statique si la pulsation de la sonde est telle que $\omega\tau \ll [\lambda^*_{\mathrm{CF}}]^{-4}$, où $\tau = 3\mu R^4/\gamma E^3$ est le temps caractéristique du film liquide. Le produit $\omega\tau$ est appelé nombre de Deborah D_e. Il caractérise la réponse du film à une excitation périodique et D_e correspond au rapport des deux temps caractéristiques intervenant dans le problème : le temps de réponse τ du liquide et le temps caractéristique de l'excitation de la pointe : $T = 2\pi/\omega$. Dans le cadre de nos expériences, le nombre de Deborah est tel que $D_e \ll [l^*_{\mathrm{C}}]^4$ si $\omega \ll 10$ rad $\cdot$ s^{-1}. Le régime figé est atteint lorsque $D_e \gg [R\kappa_{\mathrm{max}}]^4$, ce qui donne dans le cadre de nos expériences (où $E \sim 500$ µm) : $\omega \ll 10^{22}$ rad $\cdot$ s^{-1} pour $\kappa_{\mathrm{max}} = 10^8$ et $\omega \ll 10^{18}$ rad $\cdot$ s^{-1} pour $\kappa_{\mathrm{max}} = 10^6$.

▶ ▷ La majorité des mesures de cette thèse seront réalisées dans le mode FM dans lequel la pointe est excitée à une fréquence comprise entre 60 et 450 kHz. Dans ce domaine fréquentiel, le comportement de l'interface n'est pas quasi-statique. Le drainage du film liquide au cours de l'oscillation restreint ainsi l'extension latérale de la déformation. De même, la distance d_{min} en dessous de laquelle se produit le jump-to-contact est théoriquement inférieure à celle du problème statique [Ledesma-Alonso et al., 2014]. Cet effet est cependant négligeable pour notre système, qui utilise des liquides peu visqueux et des films liquides de grande épaisseur. Nous utiliserons donc dans une première approche les relations obtenues à l'équilibre statique du système.

Bibliographie

Aston, D. E. and Berg, J. C. (2001). Quantitative analysis of fluid interface–atomic force microscopy. *Journal of colloid and interface science*, 235(1) :162–169.

Attard, P. and Miklavcic, S. J. (2001). Effective spring constant of bubbles and droplets. *Langmuir*, 17(26) :8217–8223.

Attard, P. and Miklavcic, S. J. (2002). Effective spring description of a bubble or a droplet interacting with a particle. *Journal of colloid and interface science*, 247(1) :255–257.

Bhatt, D., Newman, J., and Radke, C. (2001). Equilibrium force isotherms of a deformable bubble/drop interacting with a solid particle across a thin liquid film. *Langmuir*, 17(1) :116–130.

Bhattacharjee, S. and Elimelech, M. (1997). Surface element integration : a novel technique for evaluation of dlvo interaction between a particle and a flat plate. *Journal of colloid and interface science*, 193(2) :273–285.

Blackmail, G. (1991). Atomic force microscopy of magnetic rigid disks and sliders and its applications to tribology. *Journal of tribology*, 113 :453.

Burnham, N. A., Colton, R. J., and Pollock, H. M. (1991). Interpretation issues in force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(4) :2548–2556.

Butt, H.-J., Cappella, B., and Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications. *Surface science reports*, 59(1) :1–152.

Cappella, B. and Dietler, G. (1999). Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports*, 34(1-3) :15–3104.

Chen, N. and Bhushan, B. (2005). Morphological, nanomechanical and cellular structural characterization of human hair and conditioner distribution using torsional resonance mode with an atomic force microscope. *Journal of microscopy*, 220(2) :96–112.

Chen, N., Kuhl, T., Tadmor, R., Lin, Q., and Israelachvili, J. (2004). Large deformations during the coalescence of fluid interfaces. *Physical review letters*, 92(2) :024501.

Cortat, F. and Miklavcic, S. (2003). How closely can a solid approach an air-water surface without becoming wet ? *Physical Review E*, 68(5) :052601.

Cortat, F.-A. and Miklavcic, S. (2004). Using stable and unstable profiles to deduce deformation limits of the air- water interface. *Langmuir*, 20(8) :3208–3220.

Derjaguin, B. (1934). Friction and adhesion. iv. the theory of adhesion of small particles. *Kolloid Zeits*, 69 :155–164.

Forcada, M. L., Arista, N. R., Gras-Martriaa, A., Urbassek, H. M., and Garcia-Molina, R. (1991a). Interaction between a charged or neutral particle and a semi-infinite nonpolar dielectric liquid. *Physical Review B*, 44(15) :8226.

Forcada, M. L., Jakas, M. M., and Gras-Martí, A. (1991b). On liquid-film thickness measurements with the atomic-force microscope. *The Journal of chemical physics*, 95(1) :706–708.

Giessibl, F. J. (1997). Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56 :16010–16015.

Hamaker, H. (1937). The london—van der waals attraction between spherical particles. *physica*, 4(10) :1058–1072.

Hartmann, U. (1991). van der waals interactions between sharp probes and flat sample surfaces. *Physical Review B*, 43(3) :2404.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces.* Academic press.

Israelachvili, J. N. and Tabor, D. (1972). 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.

Kuipers, L. and Frenken, J. (1993). Jump to contact, neck formation, and surface melting in the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 70(25) :3907.

Kuipers, L., Hoogeman, M., and Frenken, J. (1995). Jump to contact and neck formation between pb surfaces and a stm tip. *Surface science*, 340(3) :231–244.

Landman, U., Luedtke, W., Burnham, N. A., and Colton, R. J. (1990). Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, 248(4954) :454.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2012a). Nanoscale deformation of a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :106104.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2013). Afm tip effect on a thin liquid film. *Langmuir*, 29(25) :7749–7757. PMID : 23721486.

Ledesma-Alonso, R., Raphaël, E., Salez, T., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2017). Van der waals interaction between a moving nano-cylinder and a liquid thin film. *Soft Matter*, 13(20) :3822–3830.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2012b). Multiscale deformation of a liquid surface in interaction with a nanoprobe. *Phys. Rev. E*, 85 :061602.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2014). Dynamics of a thin liquid film interacting with an oscillating nano-probe. *Soft Matter*, 10 :7736–7752.

Lifshitz, E. (1955). Soviet phys. jetp 2, 73 (1956). *J. exp. theor. Phys. USSR*, 29 :94.

Lynden-Bell, R. (1991). The interaction of crystal surfaces in close proximity. *Surface science*, 244(3) :266–276.

Mate, C. M., Lorenz, M. R., and Novotny, V. (1989). Atomic force microscopy of polymeric liquid films. *The Journal of Chemical Physics*, 90(12) :7550–7555.

Miklavcic, S. J. and White, L. (2006). Stable van der waals-induced deformations of the air- water interface. theoretical predictions and a suggestion for an experiment. *Langmuir*, 22(16) :6961–6968.

Pethica, J. and Sutton, A. (1988). On the stability of a tip and flat at very small separations. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(4) :2490–2494.

Quinn, D. B., Feng, J., and Stone, H. A. (2013). Analytical model for the deformation of a fluid–fluid interface beneath an afm probe. *Langmuir*, 29(5) :1427–1434.

Sahagún, E., García-Mochales, P., Sacha, G., and Sáenz, J. J. (2007). Energy dissipation due to capillary interactions : hydrophobicity maps in force microscopy. *Physical review letters*, 98(17) :176106.

Shampine, L. F., Gladwell, I., and Thompson, S. (2003). *Solving ODEs with matlab*. Cambridge University Press.

Smith, J. R., Bozzolo, G., Banerjea, A., and Ferrante, J. (1989). Avalanche in adhesion. *Physical review letters*, 63(12) :1269.

Todd, B. A. and Eppell, S. J. (2004). Probing the limits of the derjaguin approximation with scanning force microscopy. *Langmuir*, 20(12) :4892–4897.

Tomagnini, O., Ercolessi, F., and Tosatti, E. (1993). Microscopic interaction between a gold tip and a pb(110) surface. *Surface Science*, 287 :1041 – 1045. Proceedings of the 8th International Conference on Solid Surfaces.

Visser, J. (1972). On hamaker constants : A comparison between hamaker constants and lifshitz-van der waals constants. *Advances in colloid and interface science*, 3(4) :331–363.

Wang, Y., Wang, B., Xiong, X., and Zhang, J. (2011). Spherical solid model system : exact evaluation of the van der waals interaction between a microscopic or submacroscopic spherical solid and a deformable fluid interface. *Surface Science*, 605(5) :528–538.

Wang, Y., Wu, D., Xiong, X., and Zhang, J. (2007). Universal and scaling behavior at the proximity of the solid to the deformable air- water interface. *Langmuir*, 23(24) :12119–12124.

Zitzler, L., Herminghaus, S., and Mugele, F. (2002). Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. *Physical Review B*, 66(15) :155436.

Chapitre 5

Expériences de spectroscopie de force et de fréquence

Ce chapitre a pour objectif d'étudier expérimentalement l'instabilité du jump-to-contact et de confronter les mesures au modèle théorique développé récemment par René Ledesma-Alonso [Ledesma-Alonso et al., 2012a, 2013, 2012b, 2014]. Les expériences sont réalisées avec un nouveau dispositif expérimental, développé à l'IMFT, qui couple un AFM commercial classique à une caméra rapide, via un microscope optique inversé. Ce dispositif permet ainsi de visualiser la zone d'interaction sonde-liquide au cours des expériences AFM.
Les mesures expérimentales consistent en des courbes de spectroscopie AFM réalisées au dessus d'une goutte d'un liquide modèle. Les expériences sont effectuées dans deux modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact (ou force) et le mode de modulation de fréquence (FM). Les résultats expérimentaux seront confrontés au modèle théorique décrivant la déformation statique de l'interface liquide (voir chapitre 4).

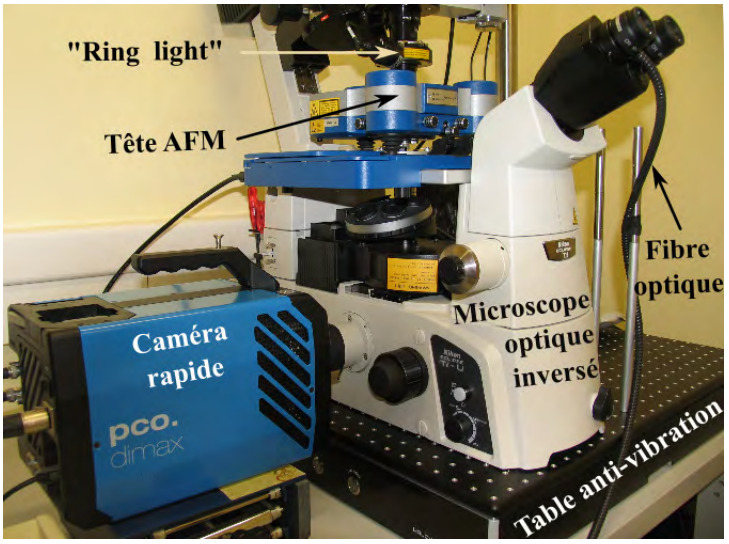


Figure 5.1 – Photographie du dispositif expérimental. L'AFM Nanowizard 3 (JPK) est couplé à la caméra rapide PCO dimax au moyen d'un microscope optique inversé (Eclipse Ti, Nickon). Une caméra CCD et un anneau de diodes (la "ring light") permettent également de visualiser la sonde AFM sur le dessus.

5.1 Dispositif expérimental

L'ensemble des mesures de ce chapitre ont été réalisées à l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse) sur l'AFM Nanowizard 3 (JPK), équipé du module de spectroscopie de force avancé. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Véronique Chireux, actuellement doctorante à l'IMFT, et Maëlle Ogier, ingénieure à l'IMFT. L'AFM est posé sur une table anti vibration Halcyonics I4 (Accurion) et se trouve dans une chambre grise maintenue à une température de $23 \pm 1\,^{\circ}$ (Fig. 5.1). Un nouveau porte-pointe, appelé "lateral sideview", a été spécialement développé par le constructeur JPK afin d'étudier les liquides et les matériaux mous. Il possède un miroir d'or de 2×3 mm et de 0,3 d'ouverture numérique, incliné à 45° afin de visualiser la sonde AFM en vue de côté, perpendiculairement à l'axe du cantilever. Des porte-pointes semblables ont déjà été utilisés en biophysique afin d'étudier la réponse mécanique des cellules [Canetta et al., 2005, Chaudhuri et al., 2009]. En outre, contrairement aux porte-pointe standards de la même marque, la sonde AFM est directement fixée sur la céramique piézoélectrique qui assure son excitation mécanique dans le mode "direct drive".

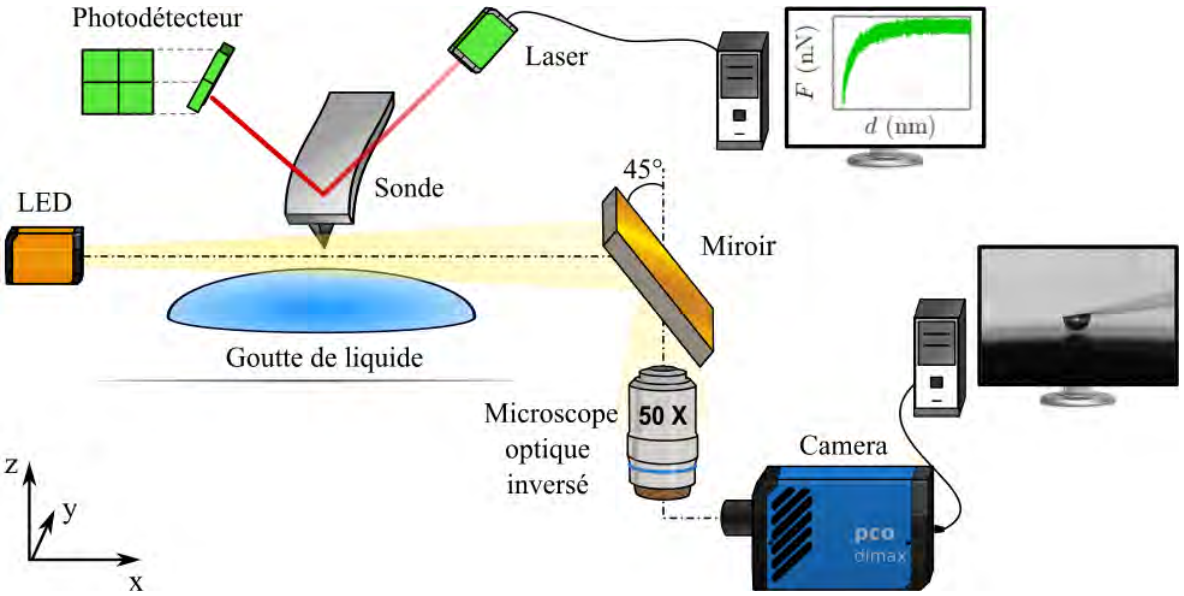


Figure 5.2 – Représentation schématique du dispositif expérimental employé. Un AFM est couplé à une caméra rapide via un microscope optique inversé.

Lors des expériences, le système pointe-liquide est observé avec un microscope optique inversé (Eclipse Ti, Nickon), placé sous le miroir d'or et focalisé au niveau de l'interface liquide (voir Fig. 5.2). Il comporte un objectif 50× de 0,6 d'ouverture numérique et a été spécialement choisi pour sa longue distance de travail, d'environ 11 mm. Une caméra rapide (PCO Dimax) est connectée au microscope optique par une "lame d'air". Celle ci empêche que les vibrations mécaniques de la caméra soient transmises à l'AFM. La calibration des images optiques est effectuée à l'aide d'une règle micrométrique avec une précision de 500 nm. La fréquence d'acquisition maximale de la caméra est de 1279 images par seconde pour l'ensemble du capteur, soit 2016×2016 pixels. Un fenêtrage permet cependant de diminuer le temps de transfert des données et d'augmenter la fréquence d'acquisition. Elle atteint ainsi 45 000 images par seconde pour une zone d'intérêt de 300×300 pixels. L'éclairage est effectué au moyen de

fibres optiques connectées à une source de lumière LED équipée d'un filtre infrarouge.

L'AFM et la caméra rapide sont synchronisés lors des mesures à l'aide du module d'accès aux signaux (SAM) de l'AFM, le "Vortis A SPM Control". Un pulse TTL de 5 V d'amplitude et d'une durée de 900 ns est généré par l'AFM à chaque point de mesure. Le signal TTL est récupéré au niveau du SAM et utilisé pour déclencher la caméra. Le temps d'exposition étant fixé (et avec lui la fréquence maximale d'acquisition), une image optique est enregistrée, si possible, à chaque front montant du signal TTL. La fréquence d'acquisition de l'AFM est de 100 kHz et celle de la caméra rapide est comprise entre 10 kHz et 40 kHz. Le couplage des mesures AFM et de la caméra rapide permet de positionner la sonde AFM au dessus de la goutte de liquide, d'observer l'éventuelle présence d'évaporation, et de visualiser la dynamique du mouillage après le jump-to-contact (Fig. 5.3).

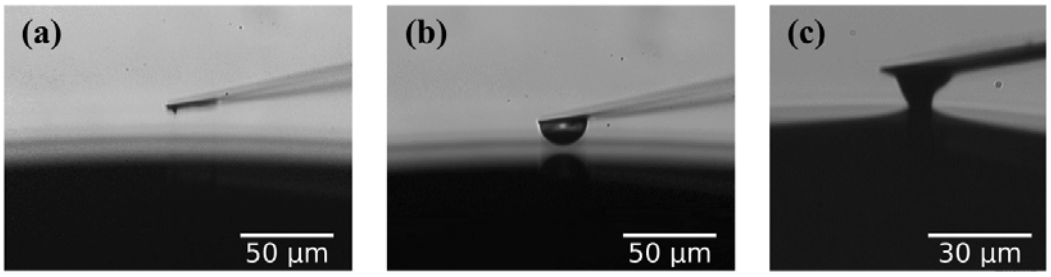


Figure 5.3 – Images de différentes sondes AFM acquises avec le dispositif de vision latérale. (a) Sonde Hydra (AppNano) au dessus d'une goutte de Gly. (b) Gouttelette de Gly ancrée sur l'extrémité d'une pointe Hydra. (c) Mouillage d'une sonde AFM standard PPP (Nanosensors) après le jump-to-contact.

Quatre liquides modèles ont été étudiés : le diéthylène glycol (2EG), le triéthylène glycol (3EG), le tétraéthylène glycol (4EG) et le glycérol (Gly). Pour ces liquides, le jump-to-contact s'effectue avec une vitesse caractéristique γ/μ de l'ordre de 10^{-2} m $\cdot$ s^{-1} pour les glycols et 10^{-1} m $\cdot$ s^{-1} pour le glycérol. Le temps caractéristique associé au saut de l'interface liquide, $\tau = d_{\min}\mu/\gamma$, est très rapide, de l'ordre de 10 ns pour le 2EG, 3EG et 4EG et de 100 ns pour le Gly. Les expériences sont effectuées sur des gouttes de liquide millimétriques posées sur le bord d'une lamelle de verre fraîchement nettoyée. La lamelle de verre est plongée pendant 2 min dans un bac ultrason rempli d'acétone avant d'être rincée sous un jet d'acétone et d'isopropanol. Elle est enfin soufflée à l'aide d'une bouteille d'air sec comprimé. L'épaisseur des gouttes est comprise entre 200 et 700 µm et leur largeur est supérieure à 3 mm. On assimile ainsi la goutte à un volume de liquide infini au regard de la portée de l'interaction sonde-liquide et du rayon de la sonde AFM (voir chapitre 4).

Au début de chaque mesure, la sonde est approchée de la goutte à l'aide du moteur pas à pas de l'AFM et du dispositif de vision latérale. Un ajustement de la focalisation du microscope optique est nécessaire après chaque déplacement du micro-levier. La table de précision motorisée de l'AFM permet ensuite de positionner le sommet de la goutte au dessous de la sonde. Cette étape est délicate car il faut prendre garde à ce que le miroir d'or ne percute pas la lamelle de verre. On déplace ainsi la goutte avec précaution par pas de 1 à 3 µm.
Le positionnement latéral de la goutte s'effectue facilement grâce aux images optiques fournies par la caméra rapide. En revanche, l'ajustement de la position transversale de la goutte est

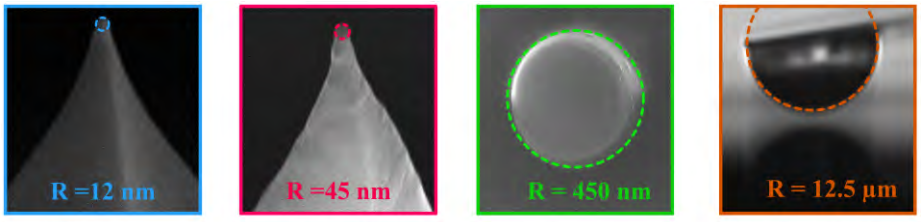
plus délicate et nécessite deux étapes. Un premier centrage est effectué de manière grossière à l'aide de la caméra CCD permettant d'observer la sonde AFM en vue de dessus (voir Fig. 5.1). Un positionnement plus fin est ensuite réalisé en se basant sur les franges d'interférences qui apparaissent au niveau de l'interface liquide pour nos conditions d'éclairage (voir Fig. 5.3).

Les courbes de spectroscopie de force s'effectuent sur une distance verticale de 800 nm avec une vitesse d'approche de 100 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$. Le déplacement de la sonde est assuré par un transducteur piézoélectrique, avec une précision nanométrique. Cependant, comme les systèmes piézoélectriques peuvent être soumis à des phénomènes de dérive et d'hystérésis, la position relative du micro-levier est mesurée par un système de jauges capacitives. La fréquence d'acquisition des données est de 100 kHz et l'on enregistre, lors de l'approche, 1000 points par nanomètre parcouru. Afin de limiter le mouillage de la sonde, la vitesse de retrait est beaucoup plus rapide, de l'ordre de 1 $\mathrm{\mu m \cdot s^{-1}}$. Si le mouillage de la pointe n'a pas lieu lors de l'expérience, en raison de l'évaporation du liquide par exemple, la sonde est approchée d'une distance de 200 nm (ce qui correspond au déplacement minimal du moteur pas à pas de l'AFM). Puis, une nouvelle courbe de spectroscopie est enregistrée.

Si les valeurs de la constante d'Hamaker et de la tension de surface des liquides standards varient faiblement ($10^{-19}\,\mathrm{J} \leq H_l \leq 10^{-20}\,\mathrm{J}$ et $10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} \leq \gamma \leq 10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$), le rayon R de la sonde peut lui varier sur plusieurs décades. Il constitue ainsi le paramètre principal de contrôle de l'amplitude et, dans une certaine mesure, de la portée de l'interaction pointe-liquide. Pour étudier l'effet du rayon de la sonde, nous avons donc développé un protocole permettant de faire varier la valeur de R de 5 nm à 50 µm.

5.2 Fabrication de sondes de taille variable et mesure du rayon

Les rayons effectifs des pointes AFM sont mesurés par microscopie électronique à balayage (SEM) à la fin des expériences (Fig. 5.4). Nous avons pris soin d'effectuer les procédures de calibration de la sonde (notamment la *deflection sensitivity*), avant les mesures de spectroscopie afin de ne pas risquer de modifier sa géométrie entre les mesures expérimentales et la détermination de son rayon.



(a) PPP **(b) PPP** **(c) Novascan** **(d) Goutte Gly**

Figure 5.4 – Estimation du rayon R équivalent de diverses sondes AFM (en pointillés) à l'aide d'images SEM, en (a), (b) et (c), et d'images optiques, en (d).

Les sondes de rayon supérieur à 500 nm sont obtenues en fixant une petite goutte de liquide à l'extrémité d'un micro-levier (voir Fig. 5.5). On commence par déposer sur la lamelle de verre une gouttelette de liquide à l'aide d'une petite aiguille. Le micro-levier est ensuite plongé sur un bord de la goutte afin d'éviter que le liquide ne vienne submerger le micro-levier

[Fig. 5.5(a)]. Un pont capillaire se forme alors entre la lamelle de verre et le levier. La sonde AFM est ensuite relevée et tirée en arrière jusqu'à la rupture du ménisque [Fig. 5.5(b)].

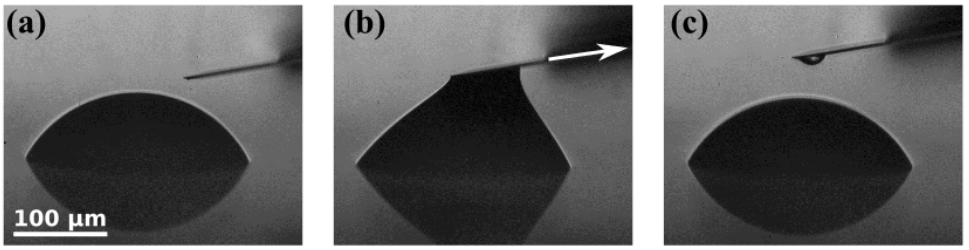


Figure 5.5 – Dépôt d'une gouttelette de EG sur une sonde AFM Hydra. Le levier est plongé au bord d'une goutte de EG (a). Après le mouillage de la pointe, la sonde est relevée et tirée en arrière (b) afin de rompre le ménisque (c).

Au final, une gouttelette de liquide reste ancrée à l'extrémité du levier [Fig. 5.5(c)] par mouillage partiel du levier. Sa taille est fixée par le volume de liquide transféré et dépend des propriétés du liquide, de la taille de la goutte initiale, de l'endroit de l'immersion de la sonde et des conditions de son retrait. Si l'on estime que la gouttelette est trop grosse, il est possible de réduire sa taille en déposant une partie du liquide sur la lamelle de verre. On effectue pour cela une courbe de spectroscopie de force au dessus d'une zone propre de la lamelle (voir Fig. 5.6).

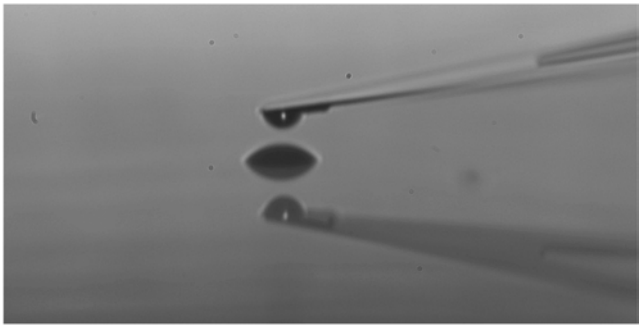


Figure 5.6 – Image optique d'une gouttelette de Gly fixée à l'extrémité d'une sonde Hydra, après une courbe de spectroscopie de force réalisée sur une lamelle de verre. Une partie du liquide a été déposée sur la lamelle tandis qu'une gouttelette plus petite reste ancrée sur le micro-levier.

Le rayon de la gouttelette posée à l'extrémité de la sonde est mesuré, avant chaque essai, à partir des images optiques de la caméra rapide [Fig. 5.4(d)]. Nous avons vérifié par ailleurs que les valeurs des rayons obtenus par cette méthode sont cohérentes avec celles obtenues à partir du décalage de la fréquence de résonance Δf, qui résulte de l'ajout d'une masse de liquide m_l à l'extrémité du micro-levier. Lorsque la sonde oscille librement dans l'air en effet, la fréquence de résonance f_0 est reliée à la raideur k et à la masse effective de la sonde m_eff par la relation

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_\mathrm{eff}}}\,, \tag{5.1}$$

En présence de la gouttelette, la masse effective de la sonde est maintenant égale à $m_\mathrm{eff} + m_\mathrm{l}$ et la fréquence de résonance f_0' est inférieure à f_0. Pour nos systèmes, le décalage en fréquence

normalisé $f_0'/f_0 - 1$, est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} et nous pouvons donc écrire

$$m_l = \frac{k}{4\pi^2}\left(\frac{1}{(f_0')^2} - \frac{1}{{f_0}^2}\right), \tag{5.2}$$

$$m_l \simeq -\, m_{\text{eff}}\,\frac{(f_0' - f_0)}{2f_0}. \tag{5.3}$$

En considérant qu'une demi-sphère de liquide est déposée sur le levier, le rayon R est estimé à l'aide de la relation suivante

$$R \simeq \left(\frac{3\; m_{\text{eff}}(f_0 - f_0')}{4\pi\rho f_0}\right)^{1/3}, \tag{5.4}$$

où ρ est la masse volumique du liquide.

►▷ Lors des expériences réalisées avec des gouttelettes de liquide, une masse de liquide m_l relativement importante est ajoutée à l'extrémité du micro-levier. Pour les gouttelettes les plus grosses, où le rayon R est de l'ordre de la dizaine de micromètres, le rapport m_l/m_{eff} peut atteindre des valeurs de 5 à 8 %. La modification de la masse de la sonde est alors susceptible de modifier le comportement mécanique du micro-levier et en particulier, la valeur de la raideur effective k. Afin d'étudier ce phénomène, Laurent *et al.* ont comparé expérimentalement et théoriquement les modes de vibration d'un levier AFM rectangulaire en présence et en l'absence de billes colloïdales de taille variable, fixées à l'extrémité du micro-levier [Laurent et al., 2013]. Les résultats de cette étude montrent que la présence d'une bille colloïdale n'affecte quasiment pas le mode fondamental de la sonde, si la masse de la bille représente moins de 10% de la masse effective m_{eff}. Nous pouvons donc considérer que les propriétés du micro-levier sont inchangées par la présence de la gouttelette, tant que le rayon R de cette dernière n'excède pas quelques dizaines de micromètres, ce qui nous assure que $m_l/m_{\text{eff}} \lesssim 0,1$.

5.3 Déformation des gouttelettes lors des expériences

Une hypothèse importante de notre modèle théorique est d'assimiler une gouttelette de liquide à une sphère indéformable. Or, lors de l'approche de la sonde, la force d'interaction de van der Waals exercée entre la flaque de liquide et la gouttelette est susceptible de déformer la gouttelette. De même, le drainage du film d'air situé entre la flaque de liquide et la gouttelette pourrait aplatir cette dernière. Nous discuterons donc ici de ces deux aspects.

5.3.1 Champ de pression exercé par le liquide

La différence de pression ΔP entre la pression de la gouttelette et la pression atmosphérique est donnée par l'équation de Laplace $\Delta P = 2\gamma/R$. Pour un liquide dont la tension de surface vaut γ= 50 mN $\cdot$ m^{-1}, cette pression est comprise entre 10^5 et 10^3 Pa lorsque R varie entre 1 et 50 µm (Fig. 5.8). Or, le champ de pression Π_{pl} exercé par la sonde sur une particule de fluide située à l'interface liquide -air s'écrit

$$\Pi_{\text{pl}}(r,d) \;=\; \frac{-\,4H_{\text{pl}}R^3}{3\pi\left[(d+R-\eta[r])^2 + r^2 - R^2\right]^3}, \tag{5.5}$$

où H_{pl} est la constante d'Hamaker du système et d est la distance entre le bas de pointe AFM et la base de l'interface liquide (cf section 4.3 pour la démonstration de l'Eq. (5.5) et Fig. 5.7 pour les notations utilisées). Le champ de pression Π_{pl} est donc maximal (en valeur absolue) pour $r = 0$ et $d = d_{\mathrm{min}}$, où d_{min} est la distance critique en dessous de laquelle le "jump-to-contact" se produit. Nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} |\Pi_{\mathrm{pl,max}}| &= -\Pi_{\mathrm{pl}}(0, d_{\mathrm{min}}) \\ &= \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{3\pi\left[(d_{\mathrm{min}} - \eta_0 + 2R)(d_{\mathrm{min}} - \eta_0)\right]^3}. \end{aligned} \tag{5.6}$$

Pour la gamme de rayons explorée, cette pression est dix fois plus petite que ΔP et varie entre 10^4 et 10^2 Pa. La pression de la gouttelette est donc suffisamment grande pour limiter la déformation de son interface.

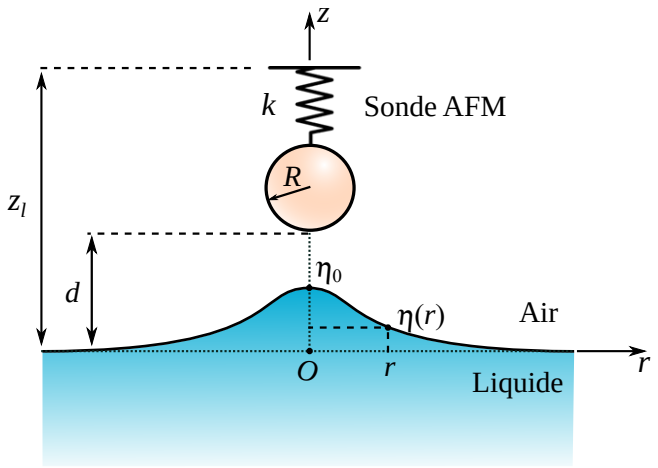


Figure 5.7 – Représentation schématique d'une sonde AFM modélisée par une sphère de rayon R et un ressort de raideur k, en interaction avec une flaque de liquide. On note $\eta(r)$ la déformation de l'interface liquide à la distance radiale r et d la distance de séparation entre le bas de la pointe et la base de l'interface liquide. On appelle z_{l} la distance entre la base de l'interface liquide et la base du micro-levier.

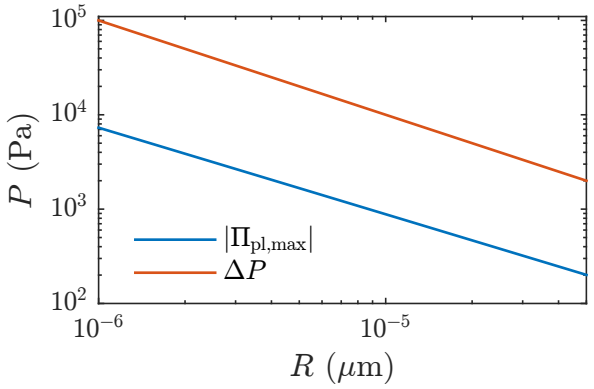


Figure 5.8 – Valeur absolue de la dépression maximale induite par l'attraction de la sonde $|\Pi_{\mathrm{pl,max}}|$ (en bleu) et différence de pression ΔP entre la pression de la gouttelette et la pression atmosphérique (en orange), tracées en fonction du rayon R, pour $\gamma = 50$ mN $\cdot$ m^{-1}, $\rho = 1000$ kg $\cdot$ m^{-3} et $H_{\mathrm{pl}} = 5 \times 10^{-20}$ J

5.3.2 Drainage du film d'air

Considérons à présent le drainage du film d'air situé entre la gouttelette de rayon R et la flaque de liquide. Afin d'estimer l'ordre de grandeur des forces mises en jeu, on assimile ici la gouttelette à une sphère indéformable et la flaque de liquide à un plan. On suppose ici que la distance de séparation d est petite devant le rayon de la gouttelette R. Pour nos expériences, où $d < 150$ nm, le raisonnement suivant s'applique donc aux gouttelettes de taille micrométrique. On suppose également que la vitesse de la sonde v_s est suffisamment faible pour que le drainage de l'air soit dominé par les effets visqueux. Pour les expériences en mode contact, v_s est compris entre 50 et 100 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ et le nombre de Reynolds associé à un film d'épaisseur $d = 150$ nm est égal à $Re = v_\mathrm{s}\, d/\nu_\mathrm{air} \simeq 5 \times 10^{-10}$, où $\nu_\mathrm{air} = 1,6 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ est la viscosité cinématique de l'air à 25°C. Pour les expériences en mode FM, $v_\mathrm{s} \simeq A\,\omega \simeq 15\ \mathrm{mm \cdot s^{-1}}$, où A et ω sont respectivement l'amplitude et la pulsation d'oscillation de la sonde. Le nombre de Reynolds associé à un film d'épaisseur $d = 150$ nm est alors de l'ordre de 2×10^{-4}. En définitive, les effets inertiels peuvent être négligés.
L'axe z étant un axe de symétrie du problème, le champ de vitesse de la couche d'air s'écrit sous la forme

$$\vec{V_\mathrm{air}}(r,z) = u(r,z)\,\vec{e_r} + v(r,z)\,\vec{e_z}. \tag{5.7}$$

Le champ de vitesse est donc solution de l'équation de Stokes générale,

$$\rho_\mathrm{air}\frac{\partial \vec{V_\mathrm{air}}}{\partial t} = -\vec{\nabla}P_\mathrm{air} + \mu_\mathrm{air}\vec{\Delta}\vec{V_\mathrm{air}}, \tag{5.8}$$

où μ_air et ρ_air sont respectivement la viscosité dynamique et la masse volumique de l'air, et P_air est la pression hydrodynamique au sein de la couche d'air. Pour les mesures effectuées en mode FM, le temps caractéristique associé au drainage visqueux $\tau_\nu = d^2/\nu_\mathrm{air} \simeq 10$ ns est négligeable devant la période d'oscillation de la sonde $T = 1/f \simeq 1$ µs. L'équation de Stokes générale se réduit ainsi à la simple équation de Stokes statique : $\vec{\nabla}P_\mathrm{air} = \mu_\mathrm{air}\vec{\Delta}\vec{V_\mathrm{air}}$.
Dans le cadre de l'approximation de lubrification, on montre alors que la vitesse radiale $u(r,z)$ de la couche d'air s'écrit [Petit et al., 2012],

$$u(r,z) = \frac{1}{2\mu_\mathrm{air}}\frac{\partial P_\mathrm{air}}{\partial z}z\,(z-h)\,, \tag{5.9}$$

où $h(r) = d + R - \sqrt{R^2 - r^2}$ est l'épaisseur de la couche d'air emprisonnée entre la gouttelette de rayon R et la flaque liquide (voir Fig. 5.9). Cette expression suppose qu'aucun glissement ne se produit aux parois de la goutte (en $z = 0$) ou de la flaque (en $z = h$).

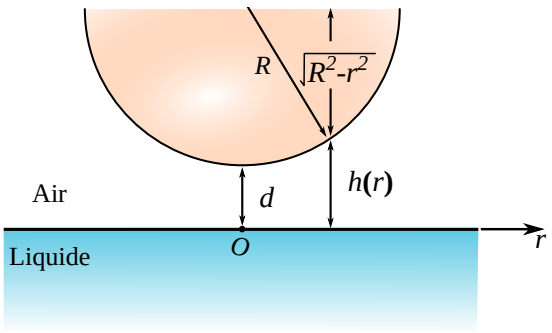


Figure 5.9 – Représentation schématique de l'écoulement de la couche d'air située entre une gouttelette micrométrique et une flaque de liquide.

L'écoulement radial de la couche d'air est ainsi un écoulement de Poiseuille. Il est induit par le gradient de pression $\partial P_{\text{air}}/\partial z$ qui peut être déterminé à partir de la conservation de la quantité de matière. En utilisant la convention des normales sortantes, le débit sortant d'un cylindre de rayon r et de hauteur $h(r)$ s'écrit

$$q = \int_0^{h(r)} 2\pi r\, u(r)\, \mathrm{d}z = -\frac{\partial P_{\text{air}}}{\partial z}\,\frac{\pi r h^3}{6\,\mu_{\text{air}}}. \tag{5.10}$$

Or, la conservation de la quantité de matière indique également que $q = \pi r^2\, v_{\text{s}}$, d'où l'on obtient le gradient de pression

$$\frac{\partial P_{\text{air}}}{\partial z}(r) = \frac{-\,6\mu_{\text{air}} v_{\text{s}} r}{h^3} \simeq \frac{-\,6\mu_{\text{air}} v_{\text{s}} r}{\left(d + \frac{r^2}{2R}\right)^3}. \tag{5.11}$$

Le champ de pression est déterminé en intégrant $\partial P/\partial z$ entre r et $+\infty$, où la pression de l'air est égale à la pression atmosphérique P_{atm} :

$$P_{\text{air}}(r) \simeq P_{\text{atm}} - \frac{3\,\mu_{\text{air}}}{2\,d^2}\,\frac{v_{\text{s}}\,R}{\left(1 + \frac{r^2}{2dR}\right)^2}\,. \tag{5.12}$$

La vitesse de la sonde v_{s} entraîne donc au sein de la couche d'air une surpression qui est maximale en $r = 0$, ce qui provoque le drainage du film d'air. Des efforts visqueux s'appliquent alors sur les parois de la gouttelette et de la flaque. Ils ont une portée radiale de l'ordre de $\sqrt{2Rd} \simeq 500$ nm pour une gouttelette de rayon R=1 µm et une distance d=150 nm.
Par ailleurs, la résistance de l'air est d'autant plus forte que la goutte est proche de la flaque. Pour un rayon R fixé, l'intensité du champ de pression P_{air} est donc maximale en $d = d_{\text{min}}$ et vaut $|P_{\text{air,max}}| = 3\,\mu_{\text{air}} v_{\text{s}}\, R/2\, d_{\text{min}}^2$.

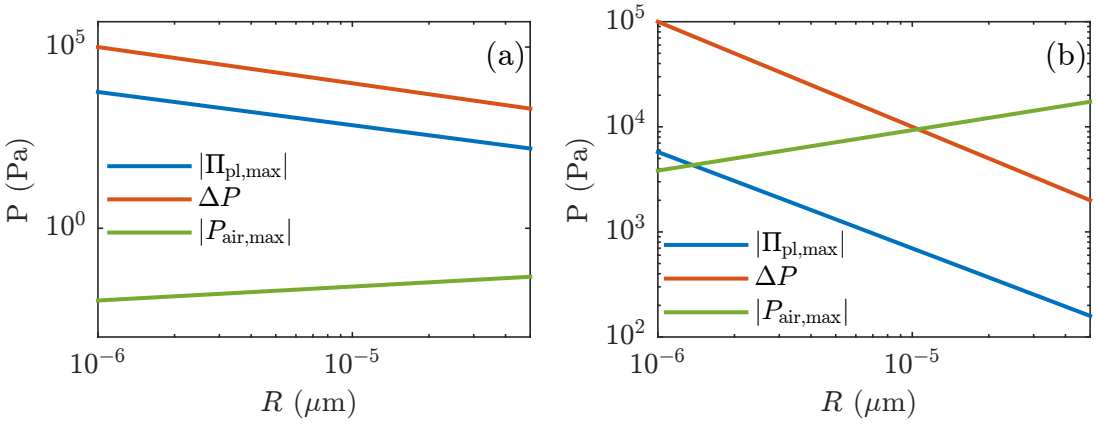


Figure 5.10 – Valeur absolue de la dépression maximale induite par l'attraction de la sonde $|\Pi_{\text{pl,max}}|$ (en bleu), différence de pression ΔP entre la pression de la gouttelette et la pression atmosphérique (en orange) et pression maximale exercée par la couche d'air $|P_{\text{air,max}}|$, tracées en fonction du rayon R de goutte pour $\mu_{\text{air}} = 1,8\times10^{-5}$ Pa · s, $\gamma = 50$ mN · m^{-1}, $\rho = 1000$ kg · m^{-3} et $H_{\text{pl}} = 5\times10^{-20}$ J. En (a), $v_{\text{s}} = 50$ nm · s^{-1} ce qui correspond aux mesures réalisées en mode contact. En (b), $v_{\text{s}} = 20$ mm · s^{-1} ce qui correspond aux mesures réalisées en mode FM.

La figure 5.10 compare les pressions $|\Pi_{\text{pl,max}}|$ (en bleu), ΔP (en orange) et $|P_{\text{air,max}}|$ (en

vert) en fonction du rayon de la gouttelette R pour les expériences en mode contact [en (a)] et les expériences en mode FM [en (b)]. On constate sur cette figure, que la pression de la couche d'air n'a aucun effet pour les mesures en mode contact, où la pression $|P_{\text{air,max}}|$ est inférieure à ΔP de quatre à six ordres de grandeur. Pour les expériences en mode FM en revanche, la pression exercée par la couche d'air devient comparable à la pression capillaire ΔP lorsque $R \simeq 10$ µm. Dans ce cas de figure, la gouttelette est susceptible de s'aplatir et l'assimilation de la sonde "liquide" à une sphère solide n'est sans doute plus valable.

►▷ En conclusion, il est possible d'assimiler les gouttelettes de liquide à des sphères solides pour toutes les expériences réalisées en mode contact. Pour les expériences en mode FM en revanche, cette approximation n'est réellement valide que pour les gouttelettes de rayon R inférieures à 10 µm.

5.4 Expériences en mode contact

Les expériences en mode contact sont réalisées avec deux types de sondes AFM : les sondes nanométriques Hydra 6V-200WG (AppNano) de raideur $k \simeq 0{,}1$ N $\cdot$ m^{-1} et de rayon $R = 5 - 20$ nm, et les sondes colloïdales PT-SiO2.Si.1 (Novascan) pour lesquelles $k \simeq 0{,}5$ N $\cdot$ m^{-1} et $R \simeq 500$ nm. Ces deux types de sondes présentent l'avantage d'être à la fois suffisamment souples pour le mode contact et suffisamment raides pour l'étude du jump-to-contact. Leur raideur en effet, est au moins quatre fois plus grande que la raideur effective de l'interface liquide, de l'ordre de $\gamma/2$ [Dupré de Baubigny et al., 2015]). Ceci nous assure que le mouillage de la sonde provient bien de l'instabilité hydrodynamique du jump-to-contact et non de l'instabilité mécanique du micro-levier (le "snap-in") décrit au chapitre 4.

5.4.1 Mesures brutes

Un exemple de courbes de spectroscopie typique est représenté sur la Fig. 5.11, pour trois sondes AFM différentes : une pointe AFM Hydra, de rayon effectif $R \simeq 25 \pm 5$ nm (en orange) et deux sondes AFM "liquides" de rayon $R = 12,5 \pm 1$ µm et 18 ± 1 µm (en vert et bleu, respectivement) . Les mesures sont menées sur des flaques de Gly et de 3EG. L'évolution de la force d'interaction F de la sonde et de la flaque est tracée en fonction de la hauteur relative du levier $z_l - z_{l,\text{min}}$, où $z_{l,\text{min}}$ est la hauteur du micro-levier au moment du jump-to-contact (Fig. 5.7).
Alors que la sonde AFM s'approche de l'interface liquide, l'intensité de la force F augmente progressivement. Lorsque la sonde atteint la distance seuil $z_l = z_{l,\text{min}}$, on observe un brusque saut du signal de force : le liquide a mouillé la pointe. Pour les distances $z_l < z_{l,\text{min}}$, la force exercée sur le levier est supérieure à 50 nN et le signal de déflexion sature la photodiode.

Les mesures montrent que l'interaction de la sonde et du liquide est de faible intensité et de courte portée si le rayon R de la sonde est submicronique (courbe orange sur la Fig. 5.11). Pour les pointes AFM standard, la force maximale atteinte en $z_l = z_{l,\text{min}}$ est ainsi de l'ordre de 5×10^{-11} N, ce qui est proche de la limite de résolution de l'AFM. Pour les sondes micrométriques en revanche, l'intensité et la portée de la force F sont beaucoup plus grandes. Pour un rayon R de 10 µm, l'attraction de la sonde est ainsi visible 50 nm avant le jump-to-contact et la force maximale atteinte en $z_l = z_{l,\text{min}}$ est de l'ordre de 0,2 nN.

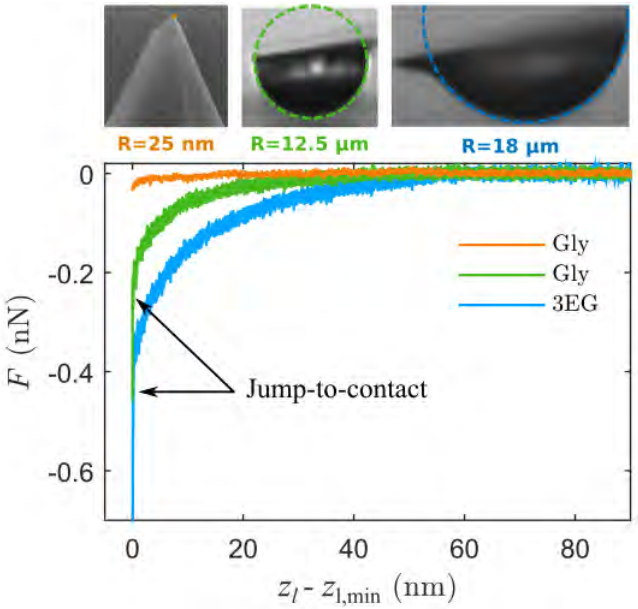


Figure 5.11 – Force d'interaction sonde-liquide en fonction du déplacement relatif de la sonde AFM, $z_l - z_{l,\min}$, pour trois sondes de rayon $R = 25$ nm, $R = 12,5$ µm et $R = 18$ µm.

5.4.2 Protocole d'analyse

On confronte à présent les courbes de spectroscopie expérimentales à l'expression théorique de la force d'interaction F_{vdW} d'une interface liquide déformable avec une sonde sphérique de rayon R. L'objectif ici est de déterminer le rayon de la sonde ainsi que la distance critique $d_{\min}$ en dessous de laquelle se produit le jump-to-contact. Les valeurs de R obtenues seront ensuite comparées aux rayons mesurés à partir des images optiques.

Nous utilisons ici le modèle théorique développé par René Ledesma-Alonso [Ledesma-Alonso et al., 2012a, 2013, 2012b, 2014] afin de déterminer l'expression de la force F_{vdW}. Nous avons vu au chapitre 4, que le potentiel d'interaction exercé par la sonde AFM sur une particule de fluide située en (r,z) s'écrit :

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}(r,z,d) \;=\; \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{3\pi\left[(d+R-z)^2+r^2-R^2\right]^3}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}\,, \tag{5.13}$$

où $\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}$ est un volume élémentaire de liquide. La composante verticale de la force $\overrightarrow{\mathrm{d}F_{\mathrm{pl}}}$ exercée par la sonde AFM sur la particule élémentaire de fluide est alors donnée par l'équation

$$\left.\overrightarrow{\mathrm{d}F_{\mathrm{pl}}}\right|_z (r,z,d) \;=\; \frac{-\,\partial\left(\mathrm{d}\mathcal{E}_{\mathrm{pl}}\right)}{\partial z} \;=\; \frac{-\,4H_{\mathrm{pl}}R^3}{\pi}\,\frac{2(d+R-z)}{\left[(d+R-z)^2+r^2-R^2\right]^4}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}\,. \tag{5.14}$$

Comme l'axe z est un axe de symétrie du problème, l'intégration de la force élémentaire $\left.\overrightarrow{\mathrm{d}F_{\mathrm{pl}}}\right|_z$ sur le volume $\mathcal{V}$ de la flaque permet d'obtenir l'expression de la force exercée par l'ensemble de l'interface liquide sur la sonde AFM

$$F_{\mathrm{vdW}}(d) \;=\; -\int_{\mathcal{V}} \mathrm{d}V_{\mathrm{liq}}\;\left.\overrightarrow{\mathrm{d}F_{\mathrm{pl}}}\right|_z\,. \tag{5.15}$$

Pour notre système, les dimensions de la flaque sont suffisamment grandes pour que le liquide puisse être considéré comme un milieu infini. L'équation (5.15) s'écrit donc

$$F_{\mathrm{vdW}}(d) \;=\; \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{\pi}\int_0^{\infty} 2\pi r\,\mathrm{d}r \int_{-\infty}^{\eta(r)} \mathrm{d}z\,\frac{2\,(d+R-z)}{[(d+R-z)^2+r^2-R^2]^4}\,, \tag{5.16}$$

$$\boxed{F_{\mathrm{vdW}}(d) \;=\; \frac{8\,H_{\mathrm{pl}}R^3}{3}\int_0^{\infty} \mathrm{d}r\,\frac{r}{[\,[d+R-\eta(r)]^2+r^2-R^2]^3}}\,. \tag{5.17}$$

L'expression précédente prend ainsi en compte le profil de la déformation de l'interface liquide $\eta(r)$, qui peut être calculé numériquement à partir du modèle rappelé dans le chapitre 4. Pour une interface indéformable (où $\eta(r) = 0$), on retrouve l'expression obtenue par Hamaker en 1937 [Hamaker, 1937] :

$$\boxed{F_{\mathrm{plan}}(d) \;=\; \frac{-\,4H_{\mathrm{pl}}R^3}{6\,[\;d^2(d+2R)\;]^2}}\,. \tag{5.18}$$

Si l'on suppose de plus que $d \ll R$, cette expression devient

$$F_{\mathrm{plan}}(d) \underset{d\ll R}{\sim} \frac{-\,H_{\mathrm{pl}}R}{6\;d^2}\,. \tag{5.19}$$

Nous retrouvons alors la formulation classique de la force de vdW d'une sphère de rayon R et d'un plan solide obtenue en 1934 par Derjaguin dans le cadre de l'approximation qui porte son nom [Derjaguin, 1934].

►▷ La détermination du profil complet de la déformation de l'interface liquide $\eta(r)$ nécessite de mettre en œuvre des calculs numériques lourds et complexes. Nous utilisons ici les scripts MATLAB développés par René Ledesma-Alonso dans le cadre de sa thèse. Ils emploient la fonction *bvp4c.m* basée sur la méthode de Simpson [Shampine et al., 2003]. En moyenne, une vingtaine de minutes sont nécessaires à un ordinateur standard afin de déterminer le profil complet de l'interface liquide $\eta(r)$, pour une distance d, un nombre de Bond B_o et un nombre d'Hamaker H_a fixés. Il faut donc trois jours de calcul pour tracer une courbe $F_{\mathrm{vdW}}(d)$ comportant 200 points. Or, l'essentiel de la contribution de la force d'interaction F_{vdW} provient de la région située juste en dessous de la sonde, en $r = 0$. La force de vdW, en effet, diminue avec la distance radiale r selon une loi de puissance en $1/r^6$ [voir Eq. (5.17)]. On construit donc un modèle intermédiaire entre celui où l'on considère l'ensemble de la déformation de l'interface liquide (et pour lequel la force d'interaction est F_{vdW}) et celui où la déformation est totalement négligée (et pour lequel la force d'interaction est F_{plan}). Dans ce modèle "mixte", on suppose que l'interface liquide reste plane mais que l'approche de la sonde provoque un mouvement d'ensemble du plan liquide en direction de la pointe AFM. Si le bas de la pointe se trouve à une distance d de la base de l'interface liquide, on suppose alors que celle ci se déplace en direction de la sonde d'une distance $\eta_0(d) = \eta(r = 0, d)$. Dans ce modèle, la force $F_{\mathrm{mixte}}(d)$ exercée par le liquide sur la sonde s'écrit alors

$$\boxed{F_{\mathrm{mixte}}(d) = \frac{-\,4H_{\mathrm{pl}}R^3}{6\,[d-\eta_0(d)]^2\,[d-\eta_0(d)+2R]^2}}\,, \tag{5.20}$$

où la déformation de l'apex de l'interface liquide $\eta_0(d)$ est obtenue à partir de l'équation

$$d^* + 1 \simeq \eta_0^* + \sqrt{1 + \left(\frac{H_a}{\zeta\ \eta_0^*}\right)^{1/2}}, \tag{5.21}$$

avec $d^* = d/R$, $\eta_0^* = \eta_0/R$ et $\zeta = \left(0,8B_o^{0,06}\right)^{2/3}$. La démarche permettant d'obtenir l'Eq. (5.21) se trouve dans la section 4.3.

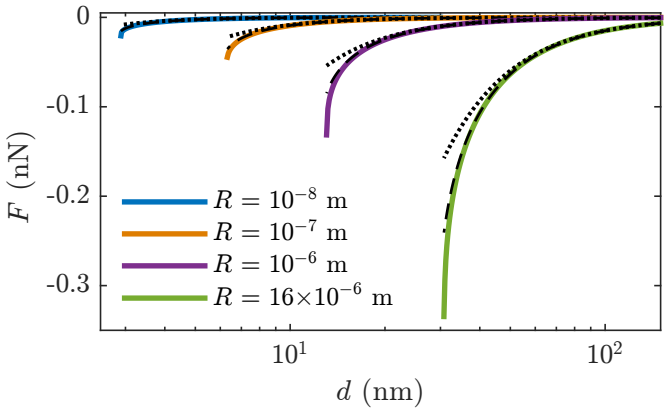


Figure 5.12 – Force d'interaction théorique en fonction de la distance pointe-liquide d obtenue à partir des Eqs. (5.17) (en traits pleins), (5.20) (en traits discontinus) et (5.19) (en pointillés), pour quatre rayons de sonde différents compris entre 10 nm et 16 µm.

La figure 5.12 compare l'expression numérique exacte de la force F_{vdW} (en traits pleins) avec l'expression semi-analytique F_{mixte} (en traits discontinus noirs) donnée par l'Eq. (5.20). Les courbes sont tracées en fonction de la distance d pour quatre rayons de sondes différents : $R = 10$ nm ; 100 nm ; 1 µm et 16 µm. On constate sur cette figure, que la forme générale des courbes $F_{\text{vdw}}(d)$ est bien reproduite par l'Eq. (5.20) pour l'ensemble des rayons considérés. Un écart est toutefois visible entre les deux modèles au voisinage de la distance critique d_{min} où l'intensité de la force F_{vdW} est sous estimée par la force F_{mixte}. Pour $R = 10$ nm, l'écart relatif maximal entre F_{mixte} et F_{vdW} (atteint en $d = d_{\text{min}}$) est égal à 11%. Pour $R = 16$ µm en revanche, cet écart augmente et atteint une valeur de 30%. Si l'écart relatif $(F_{\text{vdW}}(d_{\text{min}}) - F_{\text{mixte}}(d_{\text{min}}))/F_{\text{vdW}}(d_{\text{min}})$ évolue avec le rayon R, ceci provient essentiellement du fait que l'Eq. (5.21) qui permet d'obtenir la valeur approchée de η_0 à partir de celle de d n'est valable que pour les petits rayons. En effet, nous avons vu au chapitre 4 que la forme des courbes $\eta_0(d)$ est bien reproduite par l'Eq. (5.21) mais que celle ci sous-estime la valeur de η_{max} de 18% pour $R = 10$ nm et de 42% pour $R = 16$ µm. Ceci explique en partie pourquoi un désaccord se produit entre F_{mixte} et F_{vdW} au voisinage de d_{min}, et pourquoi l'écart relatif entre les deux modèles augmente avec la taille du rayon R. Dans le cadre de nos expériences cependant, où les rayons R sont inférieurs à 50 µm, ce désaccord reste modéré. Pour les grandes valeurs de d_{min}, le bon accord observé entre F_{vdW} et F_{mixte} provient, d'une part, du fait que l'Eq. (5.21) donne une meilleure approximation de la valeur de η_0, et d'autre part, de la décroissance importante des forces d'interactions F_{vdW} et F_{mixte} avec les distances r et d. En effet, lorsque la sonde AFM est approchée du liquide, il est évident que l'ensemble de la surface liquide ne se déplace pas d'un bloc en direction de la pointe, tout en restant plane.

Cette hypothèse va à l'encontre de la conservation du volume par exemple. D'un point de vue formel en revanche, cette modélisation a un sens car seule la région située au voisinage immédiat de la sonde contribue à la force d'interaction. En conclusion, le bon accord observé entre les courbes de force F_{vdW} et F_{mixte} nous autorise à analyser les mesures expérimentales avec un modèle plus simple que celui prenant en compte l'ensemble de la déformation de l'interface liquide. Les courbes de spectroscopie de force seront ainsi ajustées par la force F_{mixte} afin de déterminer R et d_{min}. Nous garderons toutefois à l'esprit que les valeurs de F_{vdW} et F_{mixte} en $d = d_{\mathrm{min}}$ sont significativement différentes pour les sphères de grand rayon ($R \gtrsim 10$ µm).

La figure 5.12 compare également l'expression exacte de la force de vdW à la force F_{plan}, donnée par l'Eq. (5.18), qui néglige toute déformation de l'interface. On constate sur ce graphe que l'accord entre F_{plan} est F_{vdW} et nettement moins bon que celui entre F_{mixte} et F_{vdW}. L'intensité de la force d'interaction F_{vdW} est ainsi significativement plus grande que F_{plan} lorsque la distance d est proche de d_{min}. L'écart relatif maximal entre les deux modèles varie ainsi entre 50% et 60% pour l'ensemble des rayons considérés. On conclut donc que la déformation de l'interface liquide joue un rôle crucial et ne peut être négligée dans l'interprétation des mesures expérimentales. Nous aurons donc recours par la suite au modèle F_{mixte} et nous ne pouvons pas nous contenter ici de l'expression plus simple de la force F_{plan}.

▶▷ Les mesures expérimentales seront donc ajustées par la suite en recherchant numériquement le rayon R de la sonde AFM qui minimise l'écart quadratique entre les courbes de spectroscopie de force et le modèle F_{mixte}. La procédure est réalisée avec le logiciel MATLAB et la fonction *lsqcurvefit* du module "Optimization Toolbox". Le principe de la procédure est le suivant :
On commence tout d'abord par repérer expérimentalement la hauteur relative du micro-levier $z_{\mathrm{l,min}}$ pour laquelle le liquide mouille la pointe. Sur les courbes de spectroscopie de force, ce phénomène est clairement visible puisqu'on assiste en $z_{\mathrm{l}} = z_{\mathrm{l,min}}$ à un saut important du signal de force. On soustrait ensuite le signal de déflexion $\delta(z_{\mathrm{l}})$ à la hauteur relative z_{l} afin d'obtenir la distance d entre le bas de la pointe AFM et la base de l'interface liquide. A ce stade cependant, aucune distance n'est connue de manière absolue et il est donc nécessaire de trouver numériquement l'origine de l'axe des d. L'étape suivante a ainsi pour objectif de déterminer la valeur de d_{min} au moment du jump-to-contact (où l'on rappelle que $z_{\mathrm{l}} = z_{\mathrm{l,min}}$). Nous pourrons alors déduire la distance pointe-liquide expérimentale à partir de la relation :

$$d = \underbrace{z_{\mathrm{l}} - \delta(z_{\mathrm{l}}) - [z_{\mathrm{l,min}} - \delta(z_{\mathrm{l,min}})]}_{\text{Expérimental}} \underbrace{+ \quad d_{\mathrm{min}}}_{\text{Numérique}} . \tag{5.22}$$

La distance critique d_{min} est obtenue numériquement à partir de l'équation

$$(\eta^*_{\mathrm{max}})^3 + \left(\frac{H_a}{\zeta}\right)^{1/2} (\eta^*_{\mathrm{max}})^{5/2} - \frac{1}{16}\left(\frac{H_a}{\zeta}\right) = 0 \ , \tag{5.23}$$

où $\eta^*_{\mathrm{max}} = \eta_{\mathrm{max}}/R$ est la déformation normalisée maximale de l'interface liquide, obtenue en $r = 0$ et $d = d_{\mathrm{min}}$. L'équation précédente traduit le fait que la dérivée de la déformation η_0 diverge en $d = d_{\mathrm{min}}$ (voir section 4.3). La résolution numérique de l'Eq. (5.23) permet de déterminer la valeur de η_0 en $d = d_{\mathrm{min}}$ puis d'obtenir d_{min} en injectant cette valeur dans l'Eq. (5.21).

En définitive, la détermination de $d_{\min}$ nécessite de connaitre le nombre de Bond B_o ainsi que le nombre d'Hamaker normalisé $H_a = 4H_{\mathrm{pl}}/(3\pi\gamma R^2)$. Or, nous avons fixé pour toutes nos expériences, la constante d'Hamaker du système pointe-liquide H_{pl} à la valeur de $6,0 \times 10^{-20}$ J. En effet, la loi de composition des constantes d'Hamaker obtenue par Israelachvili [Israelachvili, 2011], indique que la constante d'Hamaker H_{132} d'un milieu 1 et d'un milieu 2 en interaction au travers d'un milieu 3, s'écrit $H_{132} \sim (\sqrt{H_1} - \sqrt{H_3})(\sqrt{H_2} - \sqrt{H_3})$ où H_i désigne la constante d'Hamaker du milieu i. Pour nos expériences, la constante d'Hamaker de la pointe AFM, notée H_{p} est égale à $1,9 \times 10^{-19}$ J pour les sondes en Si (Hydra et PPP) et $H_{\mathrm{p}} = 6,5 \times 10^{-20}$ J pour les sondes en SiO_2 (Novascan). La constante d'Hamaker de nos liquides H_{l}, est quant à elle comprise entre 5×10^{-20} et 7×10^{-20} J (voir chapitre 3). Ainsi, comme la constante d'Hamaker de l'air est négligeable devant H_{p} et H_{l}, nous avons simplement $H_{pl} = \sqrt{H_p H_l}$. Au final, la seule inconnue sur la valeur de $d_{\min}$ porte sur la valeur du rayon R de la sonde, qui constitue dans la suite un paramètre ajustable.

Pour un rayon R donné, le programme Matlab évalue l'écart quadratique $S(R)$ entre les courbes de force expérimentales et le modèle théorique avec

$$S(R) \;=\; \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[F_{\mathrm{mixte}}(d,R) - F(d)\right]^2 \;, \tag{5.24}$$

où N est le nombre de points acquis par l'AFM.
La procédure cherche alors le rayon R qui minimise la valeur de $S(R)$.

5.4.3 Résultats et discussion

Les courbes de force expérimentales de la Fig. 5.11 sont représentées à titre d'exemple, en fonction de la distance d (en traits pleins colorés). On rappelle que ces mesures ont été acquises avec des sondes de rayon $R = 25 \pm 5$ nm (en orange) ; $R = 12,5 \;\pm 1$ µm (en vert) et $R = 18 \pm 1$ µm (en bleu), où les valeurs des rayons sont mesurées à partir des images de microscopie à balayage électronique ou de microscopie optique. Dans un soucis de clarté, les mesures expérimentales ne sont affichées que pour les distances $d > d_{\min}$. On remarque d'ailleurs que la valeur de $d_{\min}$ est d'autant plus grande que le rayon R de la sonde est important. Ce résultat traduit le fait que la force d'interaction de van der Waals augmente avec le rayon R de la sonde, ce qui provoque une déformation du liquide plus importante. Par conséquent, la déstabilisation de l'interface a lieu à une plus grande distance et la valeur de $d_{\min}$ augmente de plus d'une décade lorsque R passe de 25 nm à 18 µm.

Les mesures de la Fig. 5.13 sont ajustées avec le protocole décrit précédemment, par la force F_{mixte} (en traits discontinus noirs) donnée par l'Eq. (5.20). Afin de mieux appréhender l'accord entre les courbes expérimentales et le modèle théorique, l'axe d est représenté sur ce graphe en échelle logarithmique. On observe ainsi que la forme des courbes expérimentales est qualitativement reproduite par le modèle théorique F_{mixte}.
Les valeurs de R obtenues à partir des courbes expérimentales sont $R \simeq 55$ nm ; 3 µm et 22 µm, que l'on compare respectivement aux valeurs $R \simeq 25$ nm ; 12 µm et 18 µm attendues. On précise que pour les sondes de rayon submicroniques, les valeurs du rayon R obtenues à partir des courbes AFM sont entachées d'une grande incertitude (de l'ordre de 50 %). Cette incertitude provient essentiellement du choix de la portion de la courbe ajustée par le modèle.

L'intensité de la force F en effet, est inférieure à 5×10^{-11} N, ce qui est proche de la limite de résolution de l'appareil. On constate néanmoins que l'ajustement des courbes de force expérimentales par le modèle F_{mixte} permet d'obtenir un bon ordre de grandeur du rayon de la sonde. La valeur du rayon R, en revanche, n'est pas connue avec une très bonne précision. Pour cet exemple, le rapport entre les valeurs mesurées par AFM et les valeurs obtenues par microscopie optique ou électronique, varie ainsi entre 0,5 et 4.

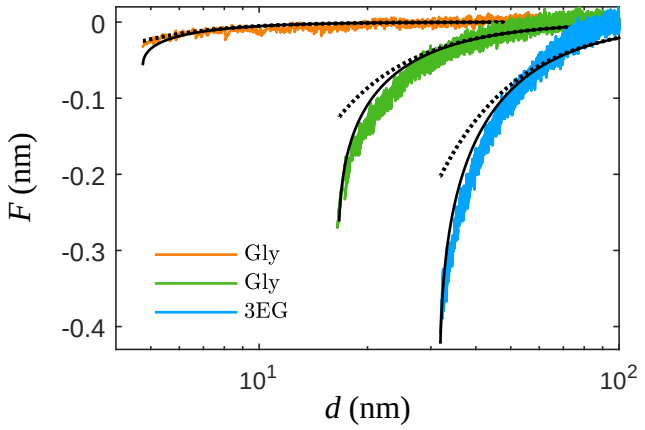


Figure 5.13 – Courbe de force F en fonction de la distance d entre le bas de la pointe AFM et la base de l'interface liquide. Les courbes expérimentales (en traits pleins colorés) sont ajustées par la méthode des moindres carrés avec le modèle F_{mixte} de l'Eq. (5.20) (en traits pleins noirs). La force F_{plan} donnée par Eq. (5.18) est représentée pour les mêmes rayons R (en pointillés noirs).

La figure 5.13 représente également la force d'interaction F_{plan} (en pointillés noirs) pour les mêmes valeurs de R que celles obtenues à partir de l'ajustement des données par F_{mixte}. On observe que la forme des courbes expérimentales n'est pas très bien décrite par la force F_{plan} qui néglige la déformation de l'interface liquide. Seule la courbe correspondant au rayon $R = 25$ nm est qualitativement décrite par ce modèle. Cet exemple montre ainsi que la déformation de l'interface liquide doit être prise en compte lorsque le rayon de la sonde est supérieur au micromètre. Pour les rayons plus petits en effet, la force mesurée par l'AFM est trop faible pour que nous soyons réellement capables de distinguer les modèles F_{plan} et F_{mixte}. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de la Fig. 5.12.

Le désaccord observé entre la forme des courbes expérimentales et théoriques et entre les valeurs de R mesurées par AFM et par microscopie optique ou électronique pourrait avoir plusieurs origines : on rappelle tout d'abord que nous utilisons ici une valeur approximative de la constante d'Hamaker du système H_{pl}, que nous avons fixé à 6×10^{-20} J pour toutes nos expériences. Par ailleurs, l'ensemble des modèles théoriques développé pour décrire la déformation de l'interface liquide se base sur une géométrie du système simplifiée : ils assimilent tous la sonde AFM à une simple sphère et négligent sa géométrie exacte. Par ailleurs, l'interface des sondes liquides pourrait également se déformer sous l'effet de l'attraction de van der Waals, ce qui modifierait la courbure de l'interface au cours de l'expérience. On rappelle également que les courbes expérimentales sont ajustées par le modèle semi-analytique F_{mixte} qui présente au voisinage de d_{min} un écart significatif avec la force F_{vdW}, notamment pour les sondes de rayon R supérieur au micromètre. L'écart entre F_{mixte} et F_{vdW} diminue avec le rayon R mais l'intensité de la force F mesurée également : pour des rayons submicroniques

elle est proche de la limite de résolution de l'appareil. Enfin, nous signalerons que le micro-levier de la sonde AFM présente une certaine transparence au faisceau laser permettant de mesurer sa déflexion. Une partie du faisceau laser traverse donc le levier et se réfléchit sur la lamelle de verre qui supporte la goutte. Des interférences lumineuses se forment alors dans la zone située entre la lamelle de verre et le micro-levier, et un signal de déflexion parasite s'ajoute au signal réel de déflexion du levier (voir Fig. 5.14). Ce signal caractéristique oscille de manière sinusoïdale avec une longueur d'onde d'environ 400 nm. Pour l'exemple de la Fig. 5.14, acquis avec une pointe Hydra (AppNano), les interférences lumineuses induisent un signal de force effectif de l'ordre de 0,1 N, ce qui a pu dans certains cas rendre les mesures AFM inexploitables, en particulier pour les sondes de petit rayon R où la force F mesurée est du même ordre de grandeur.

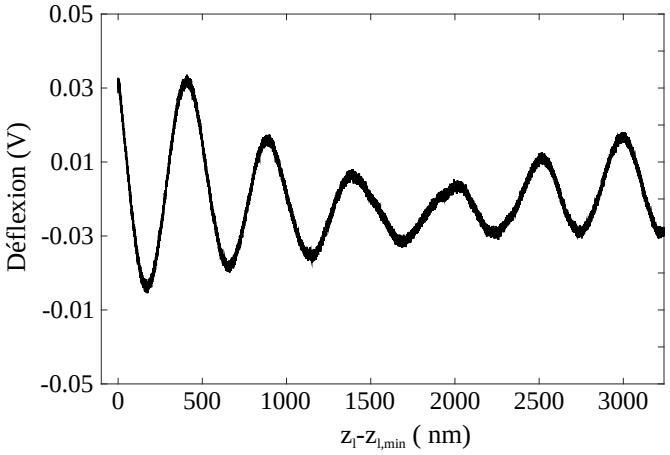


Figure 5.14 – Signal de déflexion brut d'une sonde AFM Hydra approchée au dessus d'une surface liquide. Des interférences lumineuses sont induites par le laser de mesure de la déflexion du micro-levier.

►▷ En conclusion, le mode contact ne semble pas être le mode AFM le plus adapté à l'étude du jump-to-contact et de la déformation de l'interface liquide. En effet, la signature de la déformation de l'interface liquide est relativement faible dans ce mode, notamment pour les sondes submicroniques. De plus, des phénomènes d'interférences lumineuses induites par le laser de détection de la déflexion du micro-levier peuvent perturber les mesures. Par conséquent, nous décidons d'étudier le jump-to-contact à l'aide d'un autre mode AFM, le mode de modulation de fréquence (FM). Dans ce mode dynamique en effet, le décalage de la fréquence de résonance de la sonde par rapport à la situation où celle-ci oscille dans l'air loin du liquide, est enregistré en fonction de la distance d. Ce décalage en fréquence, noté Δf, est relié au gradient de la force F exercée sur la pointe AFM. Il est mesuré avec une grande sensibilité, par une boucle à verrouillage de phase. On s'attend par conséquent, à ce que le mode FM soit plus sensible que le mode contact à la déformation de l'interface liquide. De plus, le phénomène d'interférences lumineuses qui a perturbé certaines mesures en mode contact n'a pas d'impact en mode FM. En effet, la valeur de Δf est mesurée pour une hauteur du levier z_l fixée grâce à un démodulateur en fréquence qui analyse le signal de déflexion instantané du micro-levier. Or, ce mouvement instantané a une amplitude A d'environ 10 nm qui est négligeable devant la longueur d'onde des interférences lumineuses (de l'ordre de 400 nm). Ainsi, pour une hauteur du levier z_l fixée, la déflexion parasite introduite par les interférences lumineuses reste constante au cours de l'oscillation, et ce terme n'affecte donc pas la détermination de Δf. Nous présentons donc, dans la suite de ce chapitre, les résultats issus des expériences en mode FM.

5.5 Expériences en mode FM

Le mode FM est réalisé grâce à la boucle de verrouillage de phase (PLL) et du contrôleur automatique de gain (AGC) inclus dans l'AFM. Les courbes de spectroscopie FM sont menées avec deux types de sondes : les sondes nanométriques PPP-NCHAuD (Nanosensors) de raideur $k \simeq 30\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$ et de fréquence de résonance fondamentale $f_0 \simeq 300$ kHz, et les sondes colloïdales PT-SiO2.Si.1 (Novascan) pour lesquelles $k \simeq 20\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$, $f_0 \simeq 300$ kHz et $R \simeq 500$ nm. Lors des mesures, la sonde oscille à sa fréquence de résonance avec une amplitude A comprise entre 5 et 40 nm. Le micro-levier est approchée de l'interface liquide à une vitesse de 50 à 100 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$, sur une distance de 800 nm. L'AFM enregistre alors le décalage de la fréquence de résonance Δf par rapport au cas où la sonde oscille dans l'air ainsi que le gain G permettant de maintenir l'amplitude A constante. Pour l'AFM Nanowizard 3, le signal de gain G est défini comme le ratio de l'amplitude d'excitation A_{ex} et de l'amplitude d'excitation maximale $A_{\mathrm{ex,max}}$ fixée par l'expérimentateur en début d'expérience. Le gain $G = A_{\mathrm{ex}}/A_{\mathrm{ex,max}}$ est ainsi compris entre 0 et 1, et il faut veiller au cours de l'expérience à ce que celui-ci ne sature pas. Les signaux d'amplitude A et de déphasage ϕ sont également enregistrés afin de vérifier la qualité de l'asservissement.

5.5.1 Mesures brutes

La figure 5.15 présente un exemple de signaux de mesures obtenus pour une expérience de spectroscopie FM réalisée sur une goutte de 2EG avec une sonde PPP-NCHAuD. La raideur k de la sonde est de 25 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$ et sa fréquence de résonance dans l'air f_0 est égale à 232,1 kHz. Les mesures sont acquises avec une amplitude A d'environ 16,5 nm et pour des raisons pratiques, le logiciel de l'AFM ramène la phase à la résonance à zéro dans l'affichage des données. Les signaux sont représentés en fonction de la hauteur relative du micro-levier $z_{\mathrm{l}} - z_{\mathrm{l,min}}$, où l'on rappelle que $z_{\mathrm{l,min}}$ est la position verticale du levier au moment du jump-to-contact. La

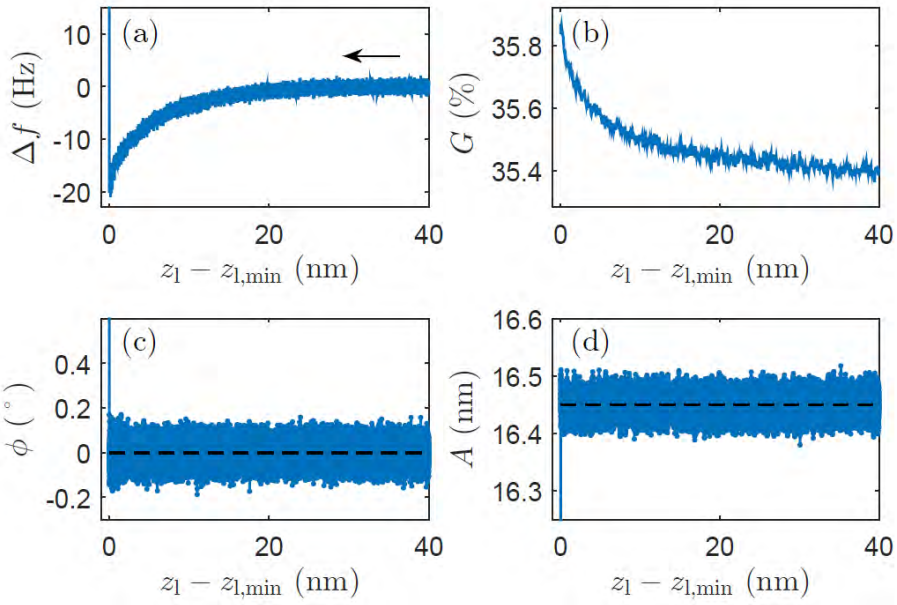


Figure 5.15 – Signaux issus d'une expérience de spectroscopie FM réalisée avec une pointe PPP-NCHAuD sur une goutte de 2EG.

flèche horizontale de la Fig. 5.15(a) indique le sens de déplacement de la sonde lors de la mesure. L'expérience étant menée avec une pointe AFM de taille nanométrique ($R \simeq 10$ nm), l'interaction de la sonde et du liquide est d'assez faible portée. Pour cet exemple, où l'amplitude d'oscillation A est assez faible ($A \simeq 16,5$ nm), le signal de décalage en fréquence Δf ne sort du bruit que lorsque $z_\mathrm{l} \lesssim z_\mathrm{l,min} + 30$ nm. A partir de cette distance, la fréquence de résonance décroît de quelques hertz et atteint une valeur minimale en $z_\mathrm{l} = z_\mathrm{l,min}$. On souligne ici la grande sensibilité de l'asservissement en phase qui permet de mesurer clairement des variations de la fréquence de résonance de quelques hertz pour une fréquence moyenne de l'ordre de 230 kHz (soit une variation de $1/10^4$). Le signal de gain G est relié aux interactions dissipatives de la sonde avec son environnement (voir chapitre 2). Pour cet exemple, on constate que G augmente de manière monotone pour toute la plage de z_l affichée. Cette augmentation est douce lorsque z_l diminue (la valeur de G augmente de quelques dixièmes de pourcents au cours des 40 nm affichés) mais elle a débuté une centaine de micromètres avant le jump-to-contact. La croissance de G résulte certainement du confinement de la couche d'air située entre la sonde et l'interface liquide. Pour cet exemple, où la pointe AFM a une taille nanométrique, ce confinement provient sans doute essentiellement du micro-levier. Dans le cas des sondes "liquides", la gouttelette contribue également au confinement de l'air de manière non négligeable. L'équation (5.12) montre en effet que la pression de la couche d'air est proportionnelle au rayon R de la sonde. Dans tous les cas, la pression visqueuse exercée par la couche d'air augmente lorsque cette dernière devient de plus en plus confinée et il est important de veiller à ce que la valeur de G ne sature pas, ce qui empêcherait le bon asservissement de l'amplitude A. On constate ici que les signaux de phase et d'amplitude restent constants tant que $z_\mathrm{l} > z_\mathrm{l,min}$: les asservissements fonctionnent donc correctement.

Le mouillage de la pointe comporte une signature expérimentale très claire. En l'espace de 10 µs (ce qui correspond à la période de notre échantillonnage), les signaux de décalage en fréquence et de gain augmentent brutalement. Parallèlement, la phase et l'amplitude d'oscillation s'éloignent significativement de leur valeur de consigne. L'augmentation de la fréquence de résonance de la sonde s'interprète par le fait qu'un ménisque de liquide se forme autour de la pointe AFM. Ce ménisque est assimilé à un ressort de raideur effective $k_\mathrm{l} \simeq \gamma/2$ [Dupré de Baubigny et al., 2015] qui introduit un décalage de la fréquence de résonance de la sonde vers les valeurs positives. Pour notre système, où $k_l \ll k$, le saut de Δf s'écrit

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{2}\frac{k_\mathrm{l}}{k}\,. \tag{5.25}$$

Une étude plus complète du comportement des signaux de décalage en fréquence et d'amplitude d'excitation après le jump-to-contact sera apportée dans la partie III de cette thèse. Suite au mouillage de la pointe AFM, une dissipation d'énergie importante se produit à cause de la friction de la sonde avec le liquide. L'amplitude d'oscillation A diminue donc tandis que le gain G augmente fortement.

La figure 5.16 (au dos) présente un exemple de courbes de décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ obtenues avec quatre sondes différentes : trois sondes "solides" (deux sondes PPP-NCHAuD nommées PPP-1 (en rose) et PPP-2 (en vert) et une sonde colloïdale Novascan (en bleu)) ainsi qu'une sonde "liquide" obtenue en déposant une gouttelette de 4EG à l'extrémité du levier de la sonde Novascan (en orange). Les rayons de ces différentes sondes, mesurés par

microscopie optique ou électronique, valent respectivement 12 nm ; 45 nm ; 450 nm ; et 5 µm. Les propriétés de ces différentes sondes sont listées dans le tableau 5.1

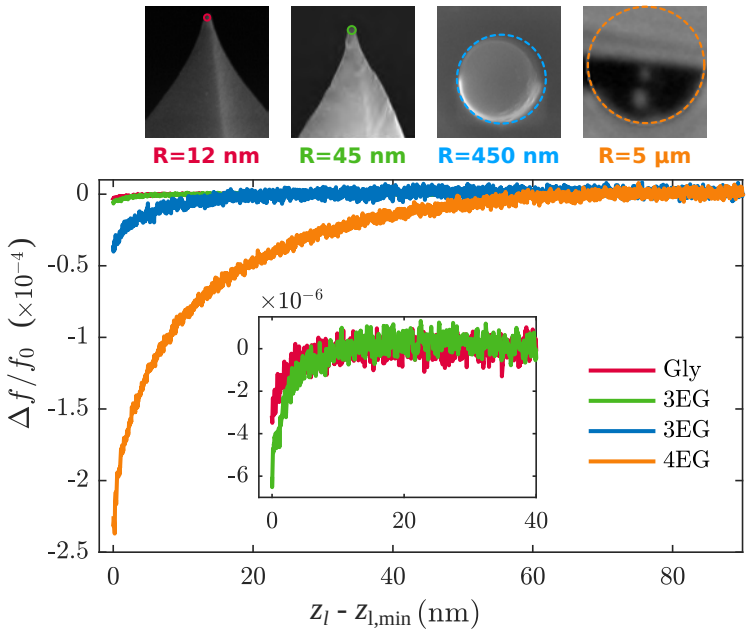


Figure 5.16 – Décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$, en fonction de la hauteur relative du levier $z_l - z_{l,min}$, pour quatre sondes AFM : PPP-1 (en rouge), PPP-2 (en vert), Novascan (en bleu) et une sonde "liquide" (en orange). Inset : Zoom des courbes de $\Delta f/f_0$ acquises avec les sondes PPP.

On constate sur cet exemple, que l'intensité et la portée du signal de décalage en fréquence sont d'autant plus grandes que le rayon R de la sonde est important. Cet effet est particulièrement flagrant pour les deux courbes acquises avec la sonde Novascan (en orange et en bleu) pour lesquelles la raideur du micro-levier et l'amplitude d'excitation sont identiques (nous verrons en effet par la suite que ces deux paramètres influent sur la valeur de Δf). Pour ces courbes en revanche, le rayon R varie d'un facteur dix et l'on observe que le décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ est cinq fois plus important au moment du jump-to-contact (en $z_l = z_{l,min}$) pour la sonde de rayon $R = 5$ µm que pour celle de rayon$R = 450$ nm. De

Caractéristiques de la sonde		PPP - 1	PPP - 2	Novascan	Gouttelette
Rayon R	[nm]	12	45	450	5000
Masse effective m_{eff}	[kg]	$8{,}7\times10^{-12}$	$1{,}1\times10^{-11}$	$4,2\times10^{-12}$	$4,2\times10^{-12}$
Mode fondamental					
Raideur k	[$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]	31	38	19,5	19,5
Fréquence de résonance f_0	[kHz]	300,26	299,63	342,08	336,83
Facteur de qualité Q	[1]	350	330	320	150
Coefficient de friction β_0	[$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]	$4{,}7\times10^{-8}$	$6{,}1\times10^{-8}$	$2{,}8\times10^{-8}$	$6{,}1\times10^{-8}$
Amplitude A	[nm]	17	23	18,5	18,5

TABLE 5.1 – Propriétés des sondes utilisées pour les mesures des Figs. 5.16 et 5.20.

plus, la décroissance de la fréquence de résonance est visible 70 nm avant le jump-to-contact pour la sonde "liquide", et seulement 20 nm avant le jump-to-contact lorsque la sonde est sèche. Néanmoins, on remarque que le mode FM est suffisamment sensible pour distinguer les courbes de décalage en fréquence acquises avec les sondes de rayon $R \simeq 12$ nm (en rouge) et $R \simeq 45$ nm (en vert) et ce, même si l'intensité du signal de mesure est extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-6}). Le mode contact ne présente pas une telle résolution.

5.5.2 Modélisation théorique

Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons le signal de décalage en fréquence expérimental afin de déterminer les valeurs du rayon R et de la distance critique $d_{\min}$ en dessous de laquelle se produit le jump-to-contact. Comme pour le mode contact, nous chercherons à ajuster par la méthode des moindres carrés les courbes expérimentales au modèle théorique.

Nous adoptons ici l'approche théorique développée par Giessibl [Giessibl, 1997, 2003] et Hölscher [Hölscher et al., 1999] afin de relier le décalage en fréquence Δf à la force d'interaction de la sonde et du liquide. Nous couplerons ensuite cette approche avec la modélisation de René Ledesma-Alonso mentionnée précédemment. Historiquement, le décalage en fréquence Δf a d'abord été interprété simplement en considérant que le gradient de la force d'interaction F de la sonde avec son environnement était analogue à une raideur effective [Albrecht et al., 1991, Martin et al., 1987]. Ce raisonnement, qui n'est en réalité valable que pour les petites amplitudes d'oscillation (voir plus loin), permet alors d'obtenir une expression similaire à celle de l'Eq. (5.25),

$$\frac{\Delta f}{f_0} \underset{A \ll d}{\sim} \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial \mathrm{d}}, \tag{5.26}$$

où d désigne à présent la distance minimale entre le bas de la pointe et la base de l'interface liquide lors de l'oscillation (*i.e* pour une valeur de z_{l} fixée, voir Fig. 5.17).
Giessibl fut le premier en 1997, à relier analytiquement le décalage en fréquence à la force d'interaction F, dans le cadre de la théorie de la perturbation et en utilisant le formalisme d'Hamilton-Jacobi [Giessibl, 1997]. Dans cette section cependant, nous présentons une approche alternative, qui utilise le formalisme de la mécanique classique [Dürig, 1999, Livshits et al., 1999]. Cette approche consiste à résoudre l'équation du mouvement de l'extrémité de la sonde, en supposant (i) que l'interaction de la pointe AFM et du liquide F est faible devant la force de rappel du levier et (ii) que les pertes énergétiques de la sonde sont compensées par l'asservissement de l'amplitude d'oscillation A, qui est effectuée par le contrôleur automatique de gain.
Il a été rappelé au chapitre 2 que dans le mode FM le micro-levier est soumis à une oscillation sinusoïdale forcée d'amplitude A_{ex} et de pulsation ω. L'équation du mouvement de la pointe est alors donnée par la seconde loi de Newton qui s'écrit, dans le référentiel de la base du micro-levier,

$$m_{\mathrm{eff}} \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \beta_0 \frac{\partial q}{\partial t} + k\left(q - q\big|_{\mathrm{eq}}\right) = F(q) + m_{\mathrm{eff}} A_{\mathrm{ex}}\, \omega^2 \cos(\omega t), \tag{5.27}$$

où $q(t)$ est la hauteur du bas de la pointe AFM, $q\big|_{\mathrm{eq}}$ est la valeur de q à l'équilibre mécanique, en l'absence d'interaction et d'excitation, et β_0 est le coefficient de friction visqueuse de la sonde dans l'air (voir Fig. 5.17 pour les notations).

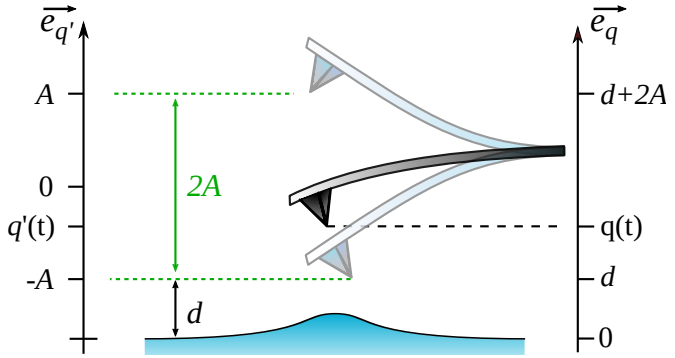


Figure 5.17 – Notations employées pour décrire le mouvement de la pointe.

En l'absence d'interaction avec le liquide ($q \to \infty$), le mouvement de la pointe est sinusoïdal et déphasé de $-\pi/2$ par rapport au signal d'excitation du micro-levier $A_{\text{ex}} \cos(\omega t)$. La pointe AFM oscille alors autour de la position d'équilibre $q\big|_{\text{eq}} = d + A$. En présence de la force F qui est non linéaire, la position d'équilibre $q\big|_{\text{eq}}$ est modifiée et le mouvement de la sonde comporte des harmoniques supplémentaires (voir section 2.4.2 et [Garcıa and Perez, 2002]). On suppose cependant que la force F est suffisamment faible pour que l'on puisse écrire

$$q(t) = q'(t) + d + A, \tag{5.28}$$

où

$$q'(t) \simeq A \sin(\omega t) \quad \text{et} \quad f - f_0 = \Delta f \ll f_0 \,. \tag{5.29}$$

En d'autres termes, on admet que le mouvement de la pointe AFM reste sinusoïdal, déphasé de $-\pi/2$ par rapport au signal d'excitation, et centré autour de la position $d + A$. La force d'interaction F modifie seulement la fréquence de résonance de la sonde. Avec ces hypothèses, l'équation (5.27) s'écrit

$$\left[k - \omega^2 m_{\text{eff}}\right] q'(t) = F(q') + \left[\omega\, m_{\text{eff}} \frac{A_{\text{ex}}}{A} - \beta_0\right] A\omega \cos(\omega t) \,. \tag{5.30}$$

On multiplie alors l'Eq. (5.30) par la fonction angulaire $\sin(\omega t)$ que l'on intègre entre 0 et $1/f$. A un facteur $2f$ près, cette opération consiste à effectuer un produit scalaire sur la fonction angulaire $\sin(\omega t)$, tout comme pour le calcul des amplitudes des séries de Fourier. La base des fonctions angulaires étant orthonormée, le terme proportionnel à $\int_0^{1/f} \mathrm{d}t \cos(\omega t) \sin(\omega t)$ s'annule et nous avons simplement

$$\left[k - \omega^2 m_{\text{eff}}\right] \frac{A}{2f} = \int_0^{1/f} \mathrm{d}t \; F(q') \sin(\omega t). \tag{5.31}$$

On retrouve donc bien que les interactions dissipatives ne contribuent pas au décalage de la fréquence de résonance. Un développement limité de f au 1er ordre permet finalement d'obtenir le lien entre le décalage en fréquence Δf et la force d'interaction F,

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{f}{kA^2} \int_0^{1/f} \mathrm{d}t \, F(q')\, q' \,, \tag{5.32}$$

ou encore

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{kA^2} \left\langle F(q')\ q' \right\rangle_t , \tag{5.33}$$

qui est la formulation historique de Giessibl. En effectuant le changement de variable $x = \omega t + \pi/2$, l'équation précédente s'écrit sous une autre forme bien connue

$$\boxed{\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}x\, F(x) \cos(x)} . \tag{5.34}$$

Le décalage en fréquence Δf est donc inversement proportionnel à l'amplitude d'oscillation A et à la raideur k de la sonde. Pour les mesures effectuées avec des sondes nanométriques, où l'intensité de la force F_{vdW} est faible, il est donc déconseillé d'utiliser un levier trop raide ou une amplitude trop grande.

En définitive, l'équation (5.34) nous donne tous les ingrédients permettant d'analyser les courbes de décalage en fréquence expérimentales. Nous chercherons alors, comme pour le mode contact à déterminer numériquement le rayon R qui minimise l'écart quadratique entre les courbes expérimentales et le modèle théorique donné par l'Eq. (5.34).

5.5.3 Effet de la déformation du liquide

La figure 5.18 représente les courbes théoriques de décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0(d)$ obtenues pour quatre rayons R compris entre 1 nm et 10 µm. Les courbes sont obtenues en approximant la force d'interaction F_{vdW} par la force F_{mixte} (en traits pleins) et par la force F_{plan} (en pointillés). On rappelle que la force F_{mixte}, qui est donnée par l'Eq. (5.20), ne prend pas en compte l'ensemble de la déformation de l'interface liquide mais ne considère que sa valeur en $r = 0$. La force F_{plan}, qui est donnée par l'Eq. (5.18), est obtenue quant à elle en supposant que l'interface ne se déforme pas.

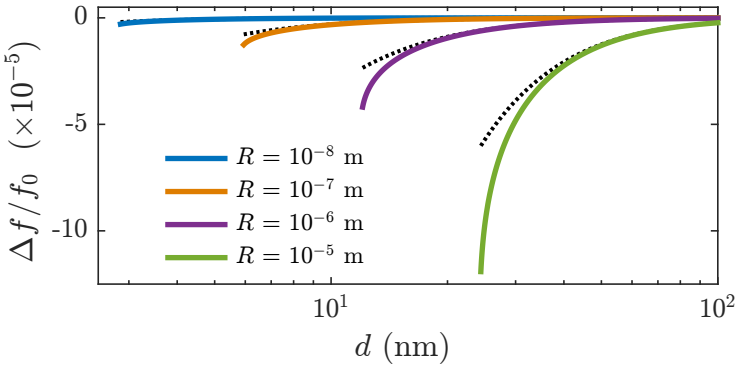


Figure 5.18 – Décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ en fonction du déplacement de la sonde calculé avec l'Eq. (5.34) combiné aux Eqs. (5.20) (traits pleins) et (5.18) (traits pointillés) pour quatre rayons de sonde différents.

Pour les rayons supérieurs au micromètre, la Fig. 5.18 montre que la déformation de l'interface liquide joue un rôle crucial, notamment lorsque la distance de séparation de la sonde et du liquide s'approche de d_{min}. On constate en revanche, au regard de la sensibilité du mode FM, que la déformation η_0 ne joue pas de rôle significatif lorsque le rayon R est

inférieur à 1 µm. Dans ce régime, le décalage en fréquence Δf s'obtient à partir des Eqs. (5.18) et (5.34), qui donnent :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{12\pi kA}\int_0^{2\pi}\frac{\cos(x)\,\mathrm{d}x}{[d+A+A\cos(x)]^2\,[d+A+A\cos(x)+2R]^2}\,. \tag{5.35}$$

Si l'on se place de plus dans le cadre où $d \lesssim R$, l'intégrale précédente peut s'écrire sous une forme analytique simple [Hölscher et al., 1999]

$$\boxed{\frac{\Delta f}{f_0}\frac{kA^3}{H_{\mathrm{pl}}R} \underset{d\ll R}{\sim} -\frac{1}{6\,[\,(d/A+1)^2-1\,]^{3/2}}}\,. \tag{5.36}$$

La figure 5.19 représente, en échelle logarithmique, le décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ obtenu à partir de cette approximation [Eq. (5.36)] pour des conditions expérimentales typiques (en trait plein). Fait intéressant, la représentation logarithmique met en évidence deux régimes asymptotiques dans lesquels une loi de puissance relie le décalage en fréquence Δf à la distance d :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq -\frac{H_{\mathrm{pl}}R}{6k\,(2A\,d)^{3/2}} \qquad \text{pour} \quad d \ll A \text{ (en traits discontinus)} \tag{5.37}$$

et

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq -\frac{H_{\mathrm{pl}}R}{6\,k\,d^3} \qquad \text{pour} \quad d \gg A \text{ (en pointillés)} \tag{5.38}$$

Si l'amplitude d'oscillation est faible devant la distance de séparation de la pointe et du liquide ($d \gg A$), le décalage en fréquence $\Delta f/f_0$ est proportionnel au gradient de la force d'interaction F_{vdW} et il ne dépend pas de A. Dans ces conditions uniquement, le décalage en fréquence Δf constitue une mesure directe du gradient de l'interaction de la sonde et de son environnement et nous avons

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq \frac{1}{2k}\frac{-\mathrm{d}F_{\mathrm{plan}}}{\mathrm{d}d}\,, \qquad d \gg A. \tag{5.39}$$

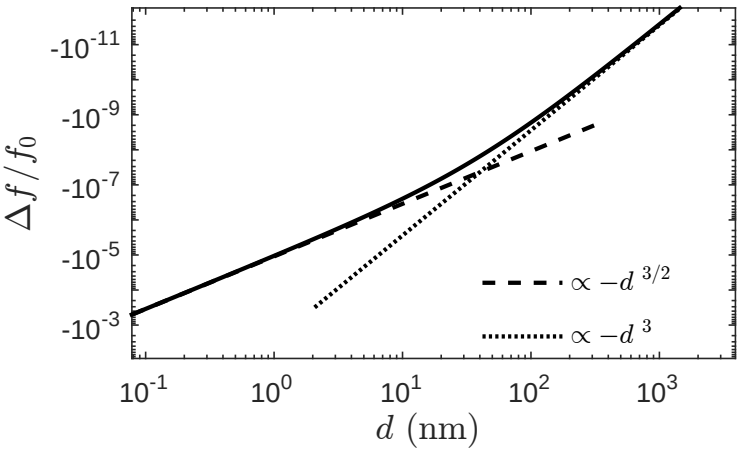


Figure 5.19 – Décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ calculé à partir de l'Eq. (5.36) en fonction de la distance d pour $H_{\mathrm{pl}} = 5\times10^{-20}$ J, $R = 10$ nm, $A = 20$ nm et $k = 30\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$.

Dans le cadre de nos expériences, la distance d varie entre $d_{\min}$ (théoriquement compris entre 1 nm et 30 nm lorsque $R \in [10^{-9}\ ;\ 10^{-5}]$ m) et $d_{\min} + 100$ nm. L'amplitude d'oscillation A varie, elle, entre 5 nm et 40 nm. Dans la majorité des expériences, A est donc comparable à la distance entre la sonde et le liquide et il n'est donc pas possible de décrire l'évolution de Δf à partir de l'un des comportements asymptotiques décrit par les Eqs. (5.37) et (5.38). Nous utiliserons donc les expressions données par les Eqs. (5.34) ou (5.36).

5.5.4 Résultats et discussion

Un exemple d'ajustement de courbes expérimentales est représenté sur la Fig. 5.20 en fonction de la distance sonde-liquide d. Les données (en traits pleins colorés) sont ajustées par l'Eq. (5.34) dans laquelle on injecte la force F_{mixte} (en traits pleins noirs). La procédure utilise le logiciel MATLAB et la fonction *lsqcurvefit*. Une fois le rayon R extrait des mesures AFM, la distance critique $d_{\min}$ est calculée à partir des Eqs. (5.21) et (5.23), comme pour le mode contact. Les valeurs de R obtenues pour cet exemple sont $R \simeq 12$ nm ; 66 nm ; 470 nm et 27 μm que l'on compare respectivement aux valeurs $R \simeq 12 \pm 2$ nm ; 45 ± 5 nm ; 450 ± 20 nm et $5 \pm 0,5$ µm mesurées par microscopie optique ou électronique. Les valeurs de $d_{\min}$ obtenues à partir des mesures AFM sont respectivement $d_{\min} = 2,8$ nm ; 5,3 nm ; 9,6 nm et 33,1 nm et l'on retrouve que $d_{\min}$ varie d'environ une décade lorsque le rayon R en parcourt trois.

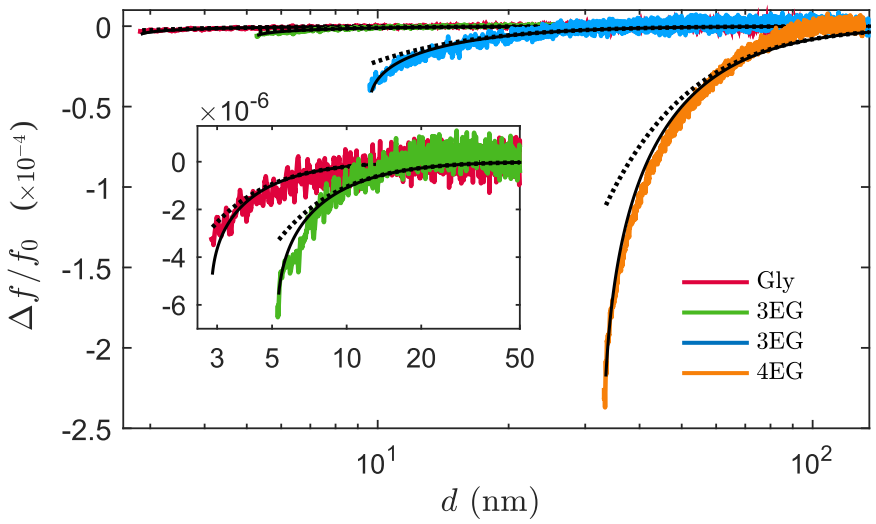


Figure 5.20 – Décalage en fréquence normalisé $\Delta f / f_0$, en fonction de la distance d pour les quatre sondes AFM de la Fig. 5.16.

Dans la limite de sensibilité de notre méthode, l'accord entre les données expérimentales et le modèle (5.20) est bon, spécialement pour les sondes de rayon inférieur au micromètre pour lesquelles la valeur de R extraite des mesures AFM est donnée avec une incertitude inférieure à 50%. Dans le régime des petits rayons ($R \lesssim 1$ µm), le modèle théorique obtenu en injectant la force F_{mixte} dans l'Eq. (5.34) permet donc de reproduire qualitativement et quantitativement les courbes de décalage en fréquence expérimentales. Pour les mesures acquises avec la sonde de rayon $R = 5$ µm en revanche, les données expérimentales sont qualitativement reproduites par le modèle, mais la valeur de R issue de la méthode AFM est six fois plus grande que la valeur mesurée optiquement. Ce phénomène pourrait être lié à une modification de la géométrie de la goutte au cours de l'expérience, en raison notamment du

confinement de la couche d'air située entre la flaque de liquide et la sonde (voir section 5.3). La figure 5.20 compare également les mesures expérimentales aux courbes théoriques obtenues à partir de la force F_{plan} (en pointillés noirs), pour les mêmes valeurs de R. On constate que l'accord entre les courbes expérimentales et le modèle théorique est satisfaisant pour les sondes de petit rayon ($R = 12$; 50 ; 450 nm), et ce d'autant plus que la valeur du rayon est faible. En revanche, une différence significative est visible entre les deux modèles pour les mesures acquises avec la sonde de rayon $R = 5$ µm. Ces résultats sont conformes aux observations de la Fig. 5.18

►▷ La grande sensibilité du mode FM permet donc d'interpréter quantitativement les mesures effectuées avec des sondes de rayon submicronique, ce qui était inenvisageable avec le mode contact. Il semblerait cependant que le confinement de la couche d'air située entre la flaque de liquide et la sonde AFM limite l'application de ce mode pour les gouttelettes de rayon R supérieur au micromètre.

5.5.5 Le cas particulier $R \lesssim 1$ µm

Les figures 5.18 et 5.20 ont mis en évidence que la déformation de l'interface liquide pouvait être raisonnablement négligée si le rayon de la sonde AFM était de petite taille ($R \lesssim 1$ µm). Nous décidons de mettre à profit ce résultat afin de mesurer expérimentalement la dépendance de d_{min} aux différentes conditions opératoires (en particulier H_{a} et R). Jusqu'à présent en effet, les valeurs de d_{min} ont toujours été obtenues à partir de celles de R, grâce au modèle théorique développé par René Ledesma-Alonso. Or, pour les sondes de petit rayon, il est possible de négliger, dans une première approche, la déformation de l'interface liquide. Dans ces conditions, les courbes expérimentales peuvent être ajustées par l'Eq. (5.35) qui comporte deux paramètres ajustables : d_{min} (qui permet de fixer l'origine de l'axe des d) et R. De plus, dans le cas où $d \lesssim R$, il est possible de construire une courbe maîtresse rassemblant l'ensemble des mesures expérimentales acquises avec des sondes de rayon, raideur et amplitude différents. L'équation (5.36) montre en effet que le décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0 \times kA^3/(H_{pl}R)$ ne dépend que du paramètre d/A.

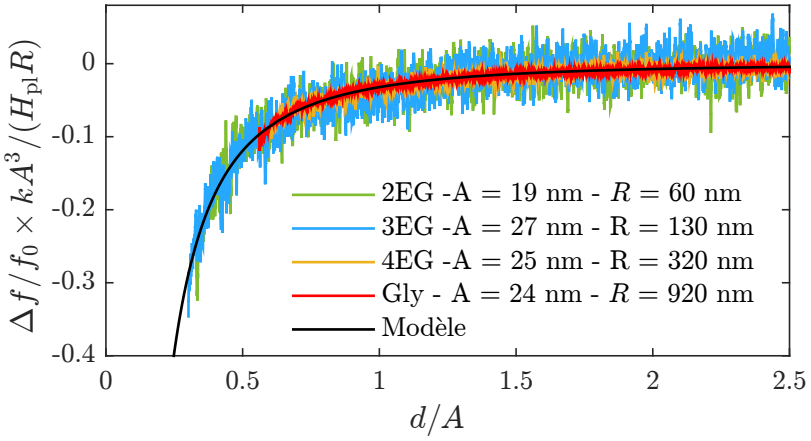


Figure 5.21 – Courbe maîtresse de décalage en fréquence en fonction de la distance sonde-liquide normalisée d/A pour quatre conditions expérimentales. Les valeurs de R et de d_{min} sont obtenues par l'ajustement des courbes expérimentales avec Eq. (5.36)

Les figures 5.21 à 5.25 présentent des exemples de courbes de $\Delta f/f_0 \times kA^3/(H_{pl}R)$ expérimentales tracées en fonction de la distance normalisée d/A, pour différents liquides et conditions d'excitation. Une centaine de mesures ont été réalisées en collaboration avec Véronique Chireux, sur cinq sondes PPP - NCHAuD, dont les caractéristiques principales sont listées dans le tableau 5.2. Comme nous disposons d'un nombre limité de types de sonde, un protocole expérimental a été développé afin de changer les valeurs du rayon R. Le protocole consiste à réaliser successivement une dizaine de courbes de spectroscopie FM. Lors de chaque expérience, un jump-to-contact se produit et un peu de liquide reste sur la sonde. On obtient donc une dizaine de courbes expérimentales acquises avec des valeurs de R pouvant varier entre 10^{-9} m et 10^{-5} m. Aucune mesure optique cependant n'est effectuée ici.
Étant donné que le rayon R est presque toujours inférieur à 1 µm, la déformation du liquide n'est pas prise en compte ici. Nous insistons donc sur le fait que la valeur de $d_{\min}$ n'est pas obtenue, comme précédemment, à partir des Eqs. (5.21) et (5.23) ,mais bien par l'ajustement des courbes expérimentales avec le modèle de l'Eq. (5.36). Le bruit apparent visible sur les courbes "maîtresses" expérimentales provient de la normalisation en A^3/R, qui exacerbe le bruit des mesures aux petits rayons et aux grandes amplitudes.

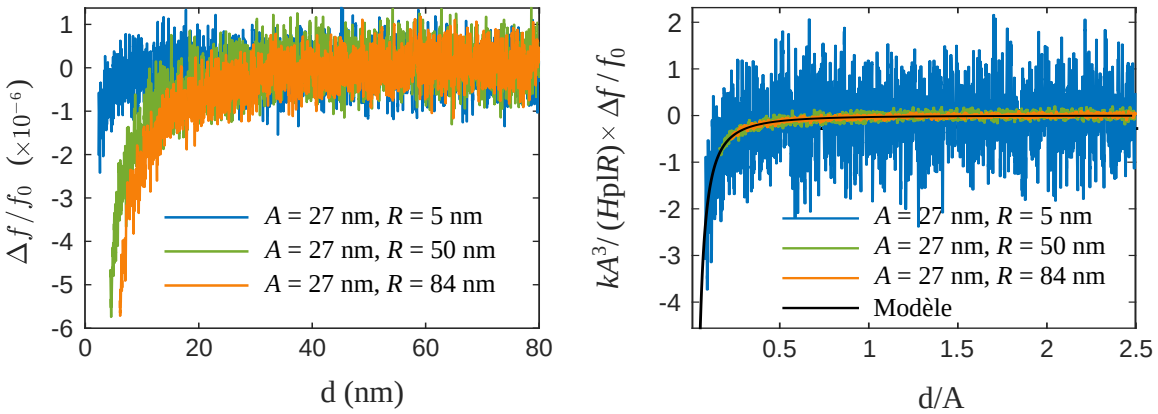


Figure 5.22 – A gauche : décalage en fréquence normalisé $\Delta f/f_0$ en fonction de la distance d, pour une pointe PPP sur une goutte de 2EG. A droite, la courbe maîtresse donnée par Eq. (5.36) tracée en fonction de d/A. Les valeurs de R et de $d_{\min}$ sont obtenues par l'ajustement des courbes expérimentales avec Eq. (5.36).

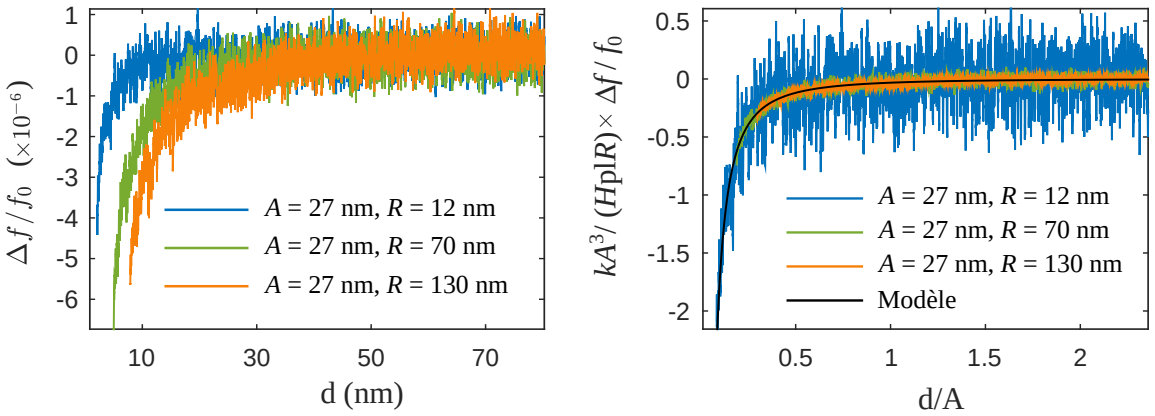


Figure 5.23 – Même chose que la Fig. 5.22 avec une flaque de 3EG. La courbe théorique (en trait plein noir) est identique à celle de la Fig. 5.22.

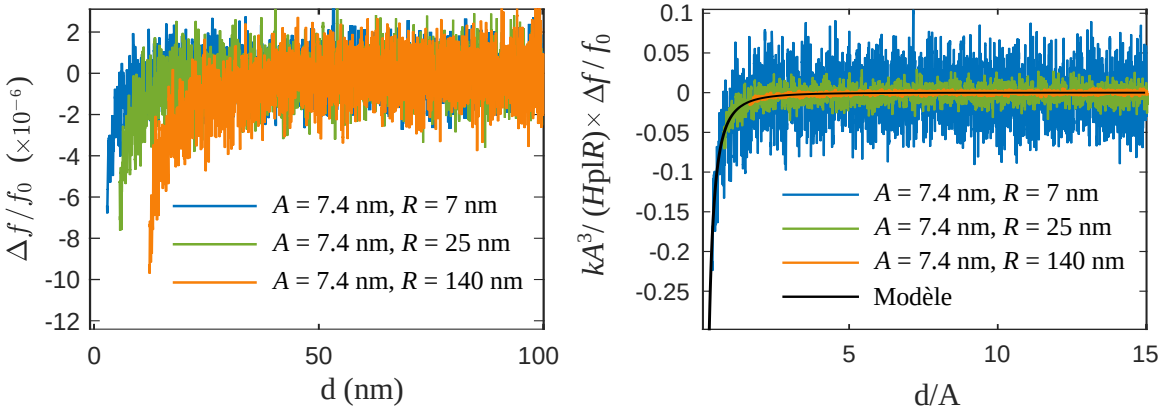


Figure 5.24 – Même chose que la Fig. 5.23 avec une flaque de 4EG. La courbe théorique (en trait plein noir) est identique à celle de la Fig. 5.22.

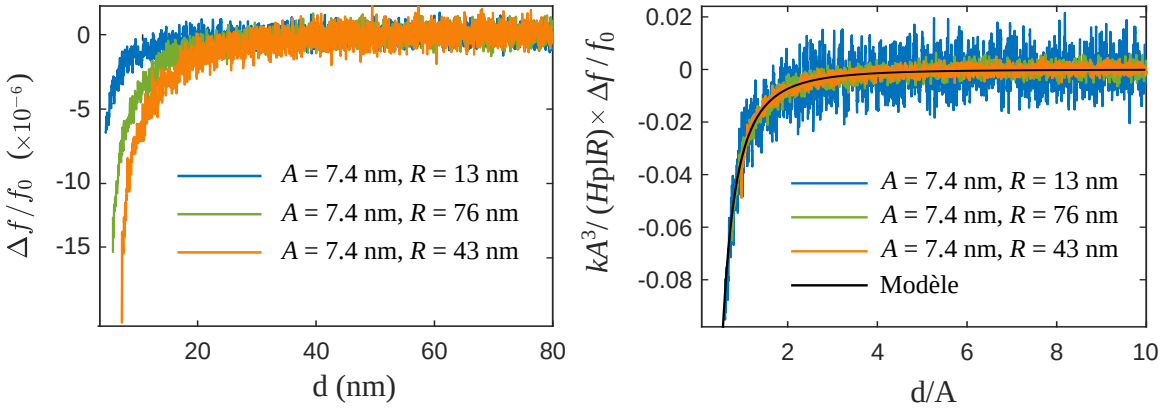


Figure 5.25 – Même chose que Fig. 5.24 avec une flaque de Gly. La courbe théorique (en trait plein noir) est identique à celle de la Fig. 5.22.

Les figures 5.21 à 5.25 montrent donc que les mesures expérimentales acquises sur quatre liquides différents avec cinq sondes AFM telles que 22,5 $\mathrm{N \cdot m^{-1}} \leqslant k \leqslant 38\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$, 230 kHz $\leqslant f_0 \leqslant$ 300 kHz et 7,5 nm $\leqslant A \leqslant$ 40 nm, se superposent toutes sur une même courbe maîtresse décrite par l'Eq. (5.36). Par ailleurs, l'accord entre les mesures expérimentales et le modèle théorique (qui néglige la déformation de l'interface libre) est remarquable. Ces résultats confirment que la déformation du liquide peut être négligée en mode FM, lorsque $R < 1$ µm.

		PPP - 1	PPP - 2	PPP-3	PPP-4	PPP-5
k	[$\mathrm{N \cdot m^{-1}}$]	31	38	25,3	22,5	26
f_0	[kHz]	300,26	299,63	232,2	232,8	229,7
A	[nm]	7,5 ; 12,5 ; 17 ; 25	23	12 ; 16,5 ; 23,5	13 ; 26,5 ; 40	11

TABLE 5.2 – Caractéristiques principales des sondes utilisées dans cette section.

Nous considérons enfin l'évolution de la distance critique $d_{\min}$ avec le rayon de la sonde R, en rassemblant sur la Fig. 5.26 l'ensemble des mesures expérimentales acquises sur les

quatre liquides modèles considérés. Les symboles de la figure représentent ainsi les valeurs expérimentales de la distance $d_{\min}$ pour quatre décades du rayon R. On observe que l'instabilité du jump-to-contact se produit à des distances de l'ordre de R lorsque $R \sim 1$ nm, mais à des distances mille fois plus petites que R lorsque $R \sim 1$ µm. L'évolution théorique de $d_{\min}$ en fonction de R (qui est obtenue à partir des Eqs. (5.21) et (5.23)) est représentée en traits pleins. L'accord entre les mesures expérimentales et le modèle théorique est excellent, d'autant plus qu'une seule valeur de la constante d'Hamaker H_{pl} a été utilisée pour l'ensemble des systèmes expérimentaux. La représentation des données en échelle logarithmique illustre clairement la loi d'échelle $d_{\min} \sim R^{1/3}$, déjà décrite dans le chapitre 4. On rappelle que cette loi de puissance s'obtient simplement en considérant que le jump-to-contact se déclenche lorsque le gradient de la force d'interaction $H_{\mathrm{pl}}R/d^3$ devient égal à la raideur effective de l'interface liquide $\gamma/2$ [Chen et al., 2004, Dupré de Baubigny et al., 2015]. On obtient alors

$$d_{\min} = \left(\frac{H_{\mathrm{pl}}R}{3\,\gamma}\right)^{1/3} . \tag{5.40}$$

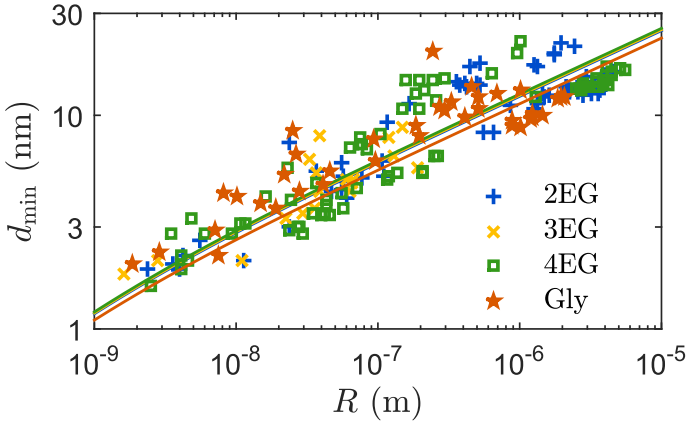


Figure 5.26 – Distance critique $d_{\min}$ en fonction du rayon de la sonde R pour quatre liquides différents. Les traits pleins correspondent au modèle théorique donné par les Eqs. (5.21) et (5.23) et les symboles représentent les mesures expérimentales.

La figure. 5.27 présente les mêmes résultats sous la forme adimensionnelle $d^*_{\min}$ en fonction de H_{a}, où l'on rappelle que $H_{\mathrm{a}} = 4H_{\mathrm{pl}}/(3\pi R^2\gamma)$ (voir chapitre 4). Du fait de la normalisation, les valeurs expérimentales de $d^*_{\min}$ couvrent une plage de H_{a} s'étendant sur huit décades, comprises entre 10^{-8} et 1. Toutes les mesures se rassemblent sur une même courbe maitresse prédite par le modèle théorique. D'un point de vue pratique, la distance critique $d_{\min}$ d'un système sonde-liquide quelconque peut être estimé avec moins de 10 % d'erreur par la relation empirique $d^*_{\min} \simeq 1,53 \times H_{\mathrm{a}}^{1/3}$. Ce résultat montre l'excellente cohérence qu'il existe entre la loi d'échelle rappelée précédemment et les mesures expérimentales puisque l'équation (5.40) peut également s'écrire

$$d^*_{\min} = \left(\frac{H_{\mathrm{pl}}}{3\gamma R^2}\right)^{1/3} = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/3} H_{\mathrm{a}}^{1/3} \simeq 0,9\, H_{\mathrm{a}}^{1/3} . \tag{5.41}$$

Le préfacteur de l'Eq. (5.41) sous-estime certes la valeur obtenue à partir des mesures expérimentales, mais l'on constate qu'un argument physique très simple, qui oppose les effets déstabilisants des forces attractives de van der Waals aux effets stabilisants de la force capillaire, permet de capter toute l'essence du jump-to-contact. Enfin, les résultats des Figs. 5.26

et 5.27 justifient la méthode employée pour sonder la déformation de l'interface liquide, qui modélise notamment les gouttelettes de liquide fixées à l'extrémité du micro-levier par des sphères indéformables, et néglige la déformation de l'interface liquide dans l'analyse des mesures FM effectuées avec des sondes de petit rayon.

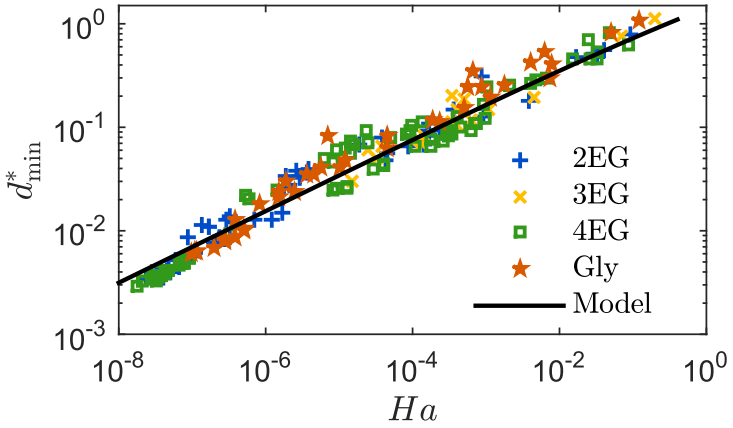


Figure 5.27 – Distance sonde-liquide expérimentale normalisée $d^*_{\min}$ en fonction de la constante d'Hamaker normalisée H_a, pour quatre liquides différents. Les données suivent la relation empirique $d^*_{\min} \simeq 1,53 \times H_a^{1/3}$

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié expérimentalement l'interaction entre une sonde AFM sphérique et plusieurs liquides modèles. Le développement d'un nouveau dispositif expérimental a permis d'étudier cette interaction à l'échelle du nanomètre, pour des rayons de sonde couvrant cinq décades. Afin de varier le rayon R qui contrôle la portée de l'interaction de la sonde et du liquide, un protocole a été développé dans le but de déposer de petites gouttelettes de liquide à l'extrémité du micro-levier. Une analyse théorique, couplée aux résultats expérimentaux, montre que ces gouttelettes peuvent être assimilées à des sphères rigides, si leur rayon est inférieur à une dizaine de micromètre.
Le couplage entre les mesures AFM et l'observation latérale de la zone d'interaction de la sonde et du liquide, permet de positionner la sonde au dessus du sommet de la goutte, de mesurer le rayon de la sonde juste avant l'expérience et d'observer la dynamique du mouillage juste après le jump-to-contact. Par ailleurs, le suivi des expériences avec une caméra rapide permet de vérifier la présence éventuelle d'évaporation.

Le modèle théorique développé par René Ledesma-Alonso, qui décrit la déformation de l'interface liquide, permet de rendre compte qualitativement des courbes de force expérimentales. Les grandeurs physiques extraites des mesures AFM ont ainsi le bon ordre de grandeur mais la méthode manque de sensibilité et souffre d'un phénomène d'interférences lumineuses induit par le laser de détection de la déflexion du micro-levier. L'interaction de van der Waals peut en revanche être sondée avec une bonne sensibilité en mode FM. Un accord excellent a été trouvé entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique, notamment pour les sondes submicroniques. Notre approche permet de mesurer la distance seuil $d_{\min}$ en dessous de laquelle se déclenche le jump-to-contact, et pourrait également mesurer de manière non intrusive la constante d'Hamaker du système ou la tension de surface du liquide. De plus, nous avons pu montrer que la déformation de l'interface liquide pouvait être négligée pour les

rayons R inférieurs au micromètre. Les mesures analysées avec cette hypothèse permettent alors de confronter les données expérimentales à la modélisation théorique de l'évolution de d_{min} avec R et H_{a}. Les mesures en mode FM confirment alors que l'instabilité du jump-to-contact se produit à des distances de l'ordre de R lorsque $R \sim 1$ nm et à des distances mille fois plus petites que R lorsque $R \sim 1$ µm. Une loi d'échelle simple a été trouvée : $d^*_{\mathrm{min}} \propto H_{\mathrm{a}}^{1/3}$.

Dans la continuation directe de cette étude, l'AFM pourrait être utilisé afin de caractériser les propriétés des liquides à l'échelle du nanomètre, ainsi que leur dynamique. Il est nécessaire pour cela de mener des expériences AFM en mode dynamique avec une distance de séparation sonde-liquide supérieure à d_{min}. Nous pourrions alors envisager par exemple, de sonder la répartition surfacique des surfactants et d'étudier leur migration sur les interfaces liquides, de visualiser la nanostructuration des liquides au voisinage des surfaces solides, ou encore d'observer la distribution de charges électriques à la surface des liquides.

Bibliographie

Albrecht, T., Grütter, P., Horne, D., and Rugar, D. (1991). Frequency modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :668–673.

Canetta, E., Duperray, A., Leyrat, A., and Verdier, C. (2005). Measuring cell viscoelastic properties using a force-spectrometer : Influence of protein–cytoplasm interactions. *Biorheology*, 42(5) :321–333.

Chaudhuri, O., Parekh, S. H., Lam, W. A., and Fletcher, D. A. (2009). Combined atomic force microscopy and side-view optical imaging for mechanical studies of cells. *Nature methods*, 6(5) :383–387.

Chen, N., Kuhl, T., Tadmor, R., Lin, Q., and Israelachvili, J. (2004). Large deformations during the coalescence of fluid interfaces. *Physical review letters*, 92(2) :024501.

Derjaguin, B. (1934). Friction and adhesion. iv. the theory of adhesion of small particles. *Kolloid Zeits*, 69 :155–164.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Fabié, L., Delmas, M., Aimé, J.-P., Legros, M., and Ondarçuhu, T. (2015). Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : finite size effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798.

Dürig, U. (1999). Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 75(3) :433–435.

Garcıa, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6) :197–301.

Giessibl, F. J. (1997). Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56 :16010–16015.

Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :949–983.

Hamaker, H. (1937). The london—van der waals attraction between spherical particles. *physica*, 4(10) :1058–1072.

Hölscher, H., Schwarz, U., and Wiesendanger, R. (1999). Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy. *applied surface science*, 140(3) :344–351.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.

Laurent, J., Steinberger, A., and Bellon, L. (2013). Functionalized afm probes for force spectroscopy : eigenmode shapes and stiffness calibration through thermal noise measurements. *Nanotechnology*, 24(22) :225504.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2012a). Nanoscale deformation of a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :106104.

Ledesma-Alonso, R., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2013). Afm tip effect on a thin liquid film. *Langmuir*, 29(25) :7749–7757. PMID : 23721486.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2012b). Multiscale deformation of a liquid surface in interaction with a nanoprobe. *Phys. Rev. E*, 85 :061602.

Ledesma-Alonso, R., Tordjeman, P., and Legendre, D. (2014). Dynamics of a thin liquid film interacting with an oscillating nano-probe. *Soft Matter*, 10 :7736–7752.

Livshits, A. I., Shluger, A. L., Rohl, A. L., and Foster, A. S. (1999). Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces. *Physical Review B*, 59(3) :2436.

Martin, Y., Williams, C., and Wickramasinghe, H. K. (1987). Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723–4729.

Petit, L., Hulin, J.-P., and Guyon, É. (2012). *Hydrodynamique physique 3e édition (2012)*. EDP sciences.

Shampine, L. F., Gladwell, I., and Thompson, S. (2003). *Solving ODEs with matlab*. Cambridge University Press.

Troisième partie

Étude de nanoménisques en champ proche : hydrodynamique et capillarité

Chapitre 6

Étude de nanoménisques par AFM

La troisième partie de cette thèse démontre la capacité de l'AFM à sonder quantitativement, et jusqu'à l'échelle du nanomètre, les processus dissipatifs se produisant en milieu liquide. L'ensemble des résultats de cette partie est obtenu avec la méthode de la fibre pendante, qui consiste en la réalisation d'expériences AFM avec des sondes spécifiques (généralement cylindriques) à l'interface d'un liquide. Dans ce chapitre, nous introduirons la méthode de la fibre pendante et réaliserons un bref état de l'art de cette technique. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental employé par notre équipe au CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etude Structurale), avant de poser les bases du cadre théorique permettant d'interpréter les différents signaux de mesures. Ce chapitre sera suivi d'une étude portant sur l'hydrodynamique de la couche visqueuse située autour de la sonde (chapitre 7) ainsi que de la dynamique du nanoménisque ancré sur la fibre oscillante (chapitre 8).

6.1 La méthode de la fibre pendante

6.1.1 Principe général

La méthode de la "fibre pendante" désigne l'ensemble des techniques AFM, actives ou passives, basées sur l'interaction d'un liquide avec une fibre cylindrique partiellement immergée (Fig. 6.1). Cette méthode s'est développée au début des années 2000, en raison notamment des progrès techniques qui ont permis la fabrication de sondes AFM cylindriques de petite taille [Barber et al., 2003, Delmas et al., 2011, Devailly et al., 2014, Xiong et al., 2009, Yazdanpanah et al., 2008].

Le système considéré dans cette partie est une fibre cylindrique attachée à un micro-levier de raideur effective k. L'ensemble fibre + levier constitue une sonde AFM et peut être assimilé à un système masse-ressort (voir section 2.1), de masse effective $m_{\text{eff}} \simeq 0,24M$, où M est la masse réelle du micro-levier (voir section 2.4.1). Lors de l'immersion partielle de la fibre, l'interaction pointe-liquide résulte de différentes contributions provenant de régions distinctes : la couche de liquide dite visqueuse, située au voisinage immédiat de la fibre, le nanoménisque, situé au dessus de la ligne de base du liquide, l'interface liquide-air et la ligne de contact où le liquide, l'air et le solide se rejoignent (Fig. 6.1). L'analyse quantitative des signaux de mesures AFM (qu'il s'agisse de courbes de spectroscopie de force, de modulation de fréquence (FM) ou de spectres de fluctuations de la déflexion du micro-levier) nécessite

donc de discriminer ces différentes contributions entre elles. Nous décrirons dans la section 6.3 la part jouée par chacune des régions citée précédemment dans les signaux de mesures obtenus lors de courbes de spectroscopie FM réalisées avec des fibres cylindriques à l'interface d'un liquide modèle.

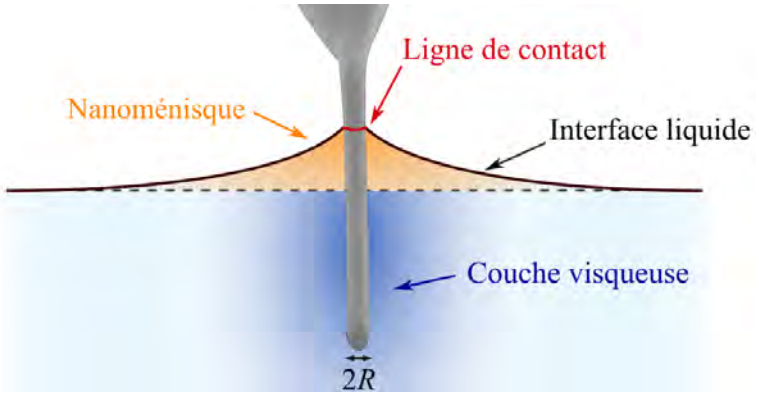


Figure 6.1 – Représentation schématique des différentes contributions de l'interaction d'une fibre cylindrique avec un liquide.

A partir du moment où l'on parvient à distinguer les différentes contributions de l'interaction fibre-liquide, la méthode de la fibre pendante permet de sonder :

— **les propriétés viscoélastiques des liquides aux petites échelles**, ce qui est souvent désigné sous le terme de micro ou de nanorhéologie. Ce domaine est particulièrement intéressant pour les fluides complexes (notamment biologiques) qui possèdent une micro-structure et dont le comportement dynamique peut dépendre de la taille caractéristique de l'écoulement [MacKintosh and Schmidt, 1999]. La méthode de la fibre pendante permet alors de mesurer simplement et rapidement la viscosité des liquides aux échelles submicroniques[Devailly et al., 2014, Dupré de Baubigny et al., 2016]. Outre les applications en microrhéologie, l'étude de l'écoulement d'un liquide autour d'une particule en mouvement pourrait permettre de mieux comprendre certains phénomènes observés dans les émulsions ou les dispersions colloïdales [Stickel and Powell, 2005]. Les interactions inter-particules sont en effet à l'origine de mouvements collectifs complexes. Par ailleurs, un certain nombre de techniques de microrhéologie classique consiste à analyser les fluctuations d'intensité de la lumière diffractée par de petites particules placées dans le liquide (techniques de diffusion dynamique de la lumière [Mason et al., 1996] et de spectroscopie par diffusion d'onde [Mason et al., 1997] par exemple). Or, il est crucial pour l'interprétation de ces expériences, de pouvoir décrire l'écoulement du liquide autour de chaque particule. Enfin, l'étude de l'écoulement autour de particules cylindriques suscite un intérêt nouveau à cause du développement des nanotubes de carbone qui présentent des applications potentielles pour le renforcement des matériaux composites [Barber et al., 2003] ou pour le développement de dispositifs de nanofluidique. **L'interface solide-liquide** joue également un rôle prépondérant aux échelles submicroniques. Elle impose en effet, les conditions de l'écoulement aux limites du système et peut, dans certains cas, complètement gouverner la dynamique du liquide. Les particules Janus par exemple (où *microswimmers* en anglais) se déplacent spontanément à cause de leur revêtement de surface [Golestanian et al., 2007, Loget and Kuhn, 2010, Theurkauff et al., 2012]. Elles possèdent généralement deux hémisphères chimiquement différentes, d'où le nom

de "Janus", ce qui brise la symétrie de l'écoulement et permet le mouvement.
Dans ce chapitre, l'oscillation longitudinale d'une fibre immergée génère un écoulement de cisaillement qui se propage sur une distance radiale dépendant de la fréquence d'excitation, de la géométrie de la sonde et des propriétés du liquide (voir [Dupré de Baubigny et al., 2016] et chapitre 7). On appelle **couche visqueuse** la zone du liquide perturbée par la présence de la fibre (Fig. 6.22). Dans cette thèse, nous nous intéresserons (i) à l'énergie dissipée au sein de la couche visqueuse (qui est caractérisée par un coefficient de friction β_l), (ii) à la masse effective m_l de la couche visqueuse et (iii) à son extension radiale δ_{eff}. Nous verrons que β_l et m_l sont proportionnels à la viscosité du liquide et peuvent être utilisés pour la mesurer. Quant à l'extension de la couche visqueuse δ_{eff}, elle détermine la distance minimale à partir de laquelle deux particules se perçoivent. Cette notion est donc très importante pour la physique des dispersions colloïdales et des émulsions.

— **la dynamique et l'ancrage du ménisque formé autour de la pointe**, ce qui présente un intérêt à la fois fondamental et appliqué à des domaines très variés. Les ménisques liquides jouent en effet un rôle crucial dans la cohésion des sols et des milieux granulaires hydratés [Bocquet et al., 1998] et favorisent l'adhésion de poudres ou de poussières à la surface des solides. D'un point de vue fondamental, l'étude de la dynamique des ménisques présente un intérêt pour toutes les méthodes d'imagerie en champ proche, telle que l'AFM. Nous avons vu en effet qu'un ménisque d'eau se forme spontanément entre l'échantillon et la sonde si leur distance de séparation est de l'ordre du nanomètre (cf section 1.2). La connaissance précise de l'hydrodynamique des ménisques est alors cruciale pour interpréter les signaux de mesure AFM (en particulier les signaux de phase pour le mode de modulation d'amplitude) [Butt et al., 2005, Butt and Kappl, 2009, Feiler et al., 2007, Sahagún et al., 2007] . Par ailleurs, le comportement du liquide tout près de la **ligne de contact**, où le liquide, l'air et le solide se rejoignent, reste encore méconnu et demeure au centre de nombreuses questions de la physique du mouillage. L'étalement d'un liquide sur une surface solide est ainsi un processus toujours assez lent en raison de l'importante dissipation ayant lieu dans cette région. Les origines de cette dissipation sont encore débattues, notamment en raison d'un manque de techniques expérimentales permettant de trancher entre les différents modèles théoriques développés [Blake and Haynes, 1969, Cox, 1986, de Gennes, 1985, Rolley and Guthmann, 2007, Voinov, 1976]. Au delà des propriétés intrinsèques du liquide et de la fibre, les conditions d'ancrage de la ligne de contact jouent un rôle non négligeable dans les caractéristiques de l'écoulement. Les surfaces réelles en effet comportent toujours des défauts de surface, chimiques ou topographiques, qui ancrent la ligne de contact et modifient la dynamique de l'écoulement. Ceci conduit à une hystérésis de l'angle de contact, ce qui signifie que la valeur de l'angle de contact dépend du passé de la goutte. La relation entre l'hystérésis de la ligne de contact et les défauts de surface est également une question importante pour la physique du mouillage. Dans cette thèse, nous nous intéresserons à la dissipation d'énergie ayant lieu au sein d'un ménisque oscillant ancré sur une fibre cylindrique (qui est caractérisée par un coefficient de friction β_{men}). Nous observerons l'influence de l'angle de contact θ sur le coefficient de friction β_{men}, ainsi que l'impact des conditions d'excitation et de la taille du défaut topographique sur lequel le ménisque est ancré (voir chapitre 8).

— **les propriétés mécaniques de l'interface liquide/air**, dont le rôle est déterminant pour la dynamique du ménisque, et ce d'autant plus que la taille du système est petite. Les interfaces liquide-air ou liquide-liquide jouent en effet un rôle crucial dans les processus biologiques où les membranes sélectives sont omniprésentes. Peu de données expérimentales sont disponibles car les effets de l'interface peuvent être difficiles à distinguer de ceux provenant du volume de fluide situé de part et d'autre de l'interface. Récemment, une méthode optique a été développée afin de mesurer les fluctuations thermiques de l'interface libre par réflexion d'un faisceau laser [Mamane et al., 2009, Pottier et al., 2011, Tay et al., 2008]. Les auteurs accèdent alors aux propriétés mécaniques de liquides newtoniens, de suspensions colloïdales ou de liquides complexes. Dans cette thèse, nous assimilerons l'interface liquide à un ressort dont la raideur effective k_l dépend de la tension de surface du liquide, de la géométrie de la pointe et de l'angle de contact du ménisque [Dupré de Baubigny et al., 2015].

►▷ L'objectif de la troisième partie de cette thèse est d'utiliser la méthode de la fibre pendante afin d'apporter de nouvelles données sur les différents points évoqués dans cette introduction.

6.1.2 État de l'art

Les travaux de Yazdanpanah *et al.* [Yazdanpanah et al., 2008] présentent en 2008 la première description détaillée des possibilités offertes par la méthode de la fibre pendante. Les auteurs s'inspirent ici de la méthode de Wilhelmy qui permet d'obtenir la tension de surface γ d'un liquide en mesurant la force capillaire exercée sur un objet de géométrie contrôlée (généralement un anneau ou une fibre) retiré d'un liquide [De Gennes et al., 2013]. Yazdanpanah *et al.* réalisent donc des courbes de spectroscopie de force AFM, à l'interface d'un liquide, avec des fibres cylindriques de grand rapport d'aspect [diamètre de 7 à 70 µm, longueur de 100 nm à 1 µm, voir Fig. 6.2(a)]. Les fibres sont obtenues par formation spontanée d'une aiguille de Ag_2Ga lorsque une pointe AFM standard recouverte d'un film d'argent est immergée, à température ambiante, dans une goutte de gallium fondu.

La courbe de spectroscopie de force est analysée à partir de l'expression de la force capillaire, qui s'écrit ici :

$$\boxed{F_{\text{cap}}(h) = 2\pi\gamma\ R(h)\cos\theta(h)}\ , \tag{6.1}$$

où $R(h)$ et $\theta(h)$ sont respectivement le rayon de la pointe et l'angle de contact du ménisque pour la profondeur d'immersion h. Yazdanpanah *et al.* montrent alors que les mesures permettent d'accéder simplement aux valeurs de la tension de surface, de l'angle de contact, de la hauteur du ménisque et du taux d'évaporation du liquide. Les auteurs montrent également que le suivi de l'évolution du facteur de qualité du système en fonction de la profondeur d'immersion de la fibre permet de mesurer la viscosité cinématique du liquide ν.

Si les auteurs ont développé des fibres de grand facteur de forme, c'est afin d'empêcher que la montée capillaire du liquide ne vienne mouiller le micro-levier. Lors du mouillage de la pointe en effet, le ménisque atteint rapidement une hauteur Z_0 donnée par la formule de James [James, 1974]

$$Z_0(\theta) = R\cos\theta\left[\ln\left(\frac{4\,l_c}{R[1+\sin\theta]}\right) - \gamma_E\right]\ , \tag{6.2}$$

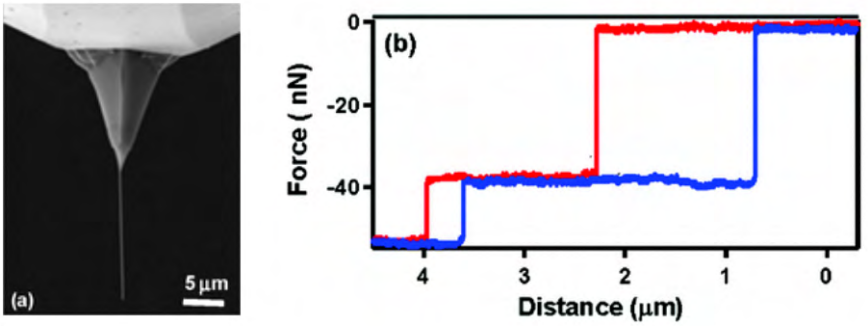


Figure 6.2 – (a) Image SEM d'un exemple de sondes AFM utilisées dans [Yazdanpanah et al., 2008]. (b) Force F exercée par de l'ester dibasique sur une fibre de rayon $R = 181$ nm pour une distance inférieure à $3,125$ µm, et un rayon R supérieur (non précisé) pour une distance supérieure à $3,125$ µm, en fonction de la distance relative de la fibre. La courbe d'immersion est représentée en rouge, celle de retrait en bleu. Adapté de [Yazdanpanah et al., 2008].

où $\gamma_E \simeq 0,577$ est la constante d'Euler et l_c est la longueur capillaire. La hauteur maximale du ménisque est atteinte pour les surfaces parfaitement mouillantes, *i.e* pour $\theta = 0$. Elle est comprise entre $4\,R$ et $13\,R$ lorsque le rayon R de la fibre varie de 100 µm à 10 nm, respectivement. La géométrie particulière des fibres développées pour cette étude permet ainsi de réaliser des courbes de spectroscopie à l'interface liquide, sans mouiller le micro-levier. Par conséquent, l'interprétation des données expérimentales est plus simple et l'amortissement visqueux du système (pour les mesures en modes dynamiques) est moins important.

Le même protocole expérimental, employé avec des nanotubes de carbone multiparois de rayon $R \simeq 20$ nm [voir Fig. 6.3(a)], a été utilisé afin de sonder les propriétés de mouillage des surfaces courbes [Barber et al., 2004]. En 2004, Barber *et al.* utilisent ainsi la méthode de la fibre pendante afin de mesurer l'angle de contact d'un ménisque d'eau sur un nanotube de carbone. Ils trouvent une valeur expérimentale de 80° en très bon accord avec la valeur théorique de 82° attendue par le modèle de la référence [Neimark, 1999]. Barber *et al.* confirment également la validité de la loi de Owens et Wendt pour les polymères [Owens and Wendt, 1969], qui relie l'angle de contact du liquide aux composantes dispersive (aussi appelée composante de London) et polaire (liaisons hydrogènes, interactions de Keesom ou de Debye) de l'énergie de surface.

Dans la continuité des travaux de Barber *et al.*, Delmas *et al.* réalisent des courbes de spectroscopie de force sur des nanotubes de carbone, situés à l'extrémité de nanocônes de carbone amorphe [Fig. 6.4(a)], afin d'étudier l'ancrage de la ligne de contact sur des défauts topographiques de surface de taille nanométrique [Delmas et al., 2011]. On rappelle que cet ancrage est à l'origine du phénomène d'hystérésis évoqué en introduction de ce chapitre. Il explique que la valeur de l'angle de contact n'est pas unique mais dépend de l'histoire du système. L'utilisation de nanotubes de carbone permet ici d'obtenir des objets dont les dimensions sont homogènes et bien définies sur une plage de quelques dizaines de nanomètres

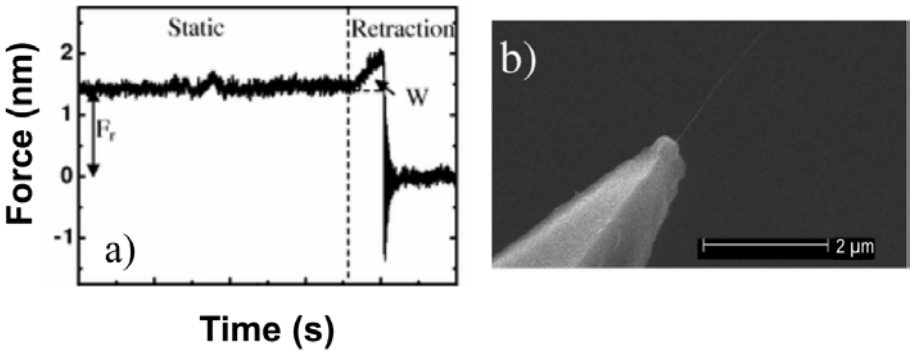


Figure 6.3 – (a) Force F exercée sur un nanotube de carbone immergé dans du polyéthylène glycol, en fonction de la durée de l'expérience. (b) Image de transmission électronique (TEM) d'un exemple de sonde AFM utilisé dans cette étude. Adapté de [Barber et al., 2004].

de long. Les dimensions de l'objet sont, de plus, suffisamment petites pour que la ligne de contact n'interagisse qu'avec un seul ou très peu de défauts à la fois. L'étude montre que les courbes de spectroscopie de force réalisées avec ces sondes spécifiques présentent des fluctuations reproductibles, qui sont attribuées à l'ancrage de la ligne de contact sur les différents défauts de la surface (il s'agit en quelque sorte d'un mouvement de "stick-slip"). Les auteurs constatent en outre que certains défauts, qualifiés de "faibles", n'engendrent aucune hystérésis. Il s'agit, à notre connaissance, de la première mise en évidence expérimentale de ce phénomène, prédit en 1984 par Joanny et de Gennes [Joanny and De Gennes, 1984]. Delmas *et al.* montrent également que la taille critique au delà de laquelle l'hystéresis apparait (ce qui définit une transition vers des défauts "forts") ainsi que l'énergie dissipée par la ligne de contact lors d'un aller-retour sur un défaut, sont en bon accord avec le modèle précurseur de Joanny et de Gennes.

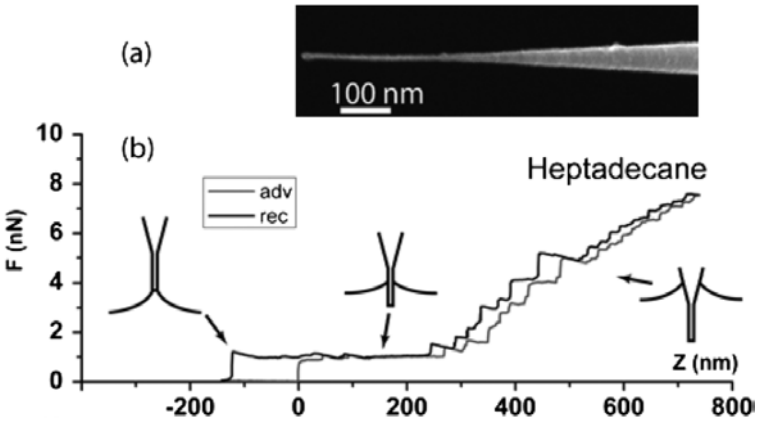


Figure 6.4 – (a) Image SEM d'un exemple de sonde AFM utilisée dans [Delmas et al., 2011]. (b) Force F exercée sur un nanotube de carbone immergé dans de l'heptadecane, en fonction de la profondeur d'immersion Z. Adapté de [Delmas et al., 2011].

La méthode de la fibre pendante a permis plus récemment d'étudier l'impact des effets dynamiques sur l'hystérésis de l'angle de contact [Guan et al., 2016a,b]. En effet, il était déjà connu à l'échelle macroscopique que l'angle de contact d'un ménisque pouvait dépendre de

sa vitesse de déplacement u, pour certaines surfaces de basse énergie [Bonn et al., 2009]. Guan *et al.* utilisèrent alors la méthode de la fibre pendante avec des fibres de verre de 0,2 µm à 2 µm de rayon et de 100 à 300 µm de long [Fig. 6.5(b)], qu'ils revêtirent de trichloro(1H,1H,2H,2Hperfluorooctyl)silane (FTS) afin de les rendre hydrophobes (et donc d'abaisser leur énergie de surface). Les auteurs réalisent des courbes de spectroscopie de force pour différentes vitesses de la sonde u, comprises entre 1 et 35 $\mu m \cdot s^{-1}$ [Fig. 6.5(a)]. Les mesures confirment, à l'échelle micrométrique, que la valeur de l'angle de contact dépend fortement de la vitesse u et que son effet est plus important lors du retrait de la pointe que lors de son immersion [Guan et al., 2016a,b]. Cette asymétrie est attribuée au fait que l'ancrage de la ligne de contact s'effectue sur les défauts non mouillants de la surface lors de son immersion, tandis qu'il serait fait sur les défauts mouillants (supposés plus nombreux) lors de son retrait. Cette dernière hypothèse est toutefois difficile à confirmer expérimentalement.

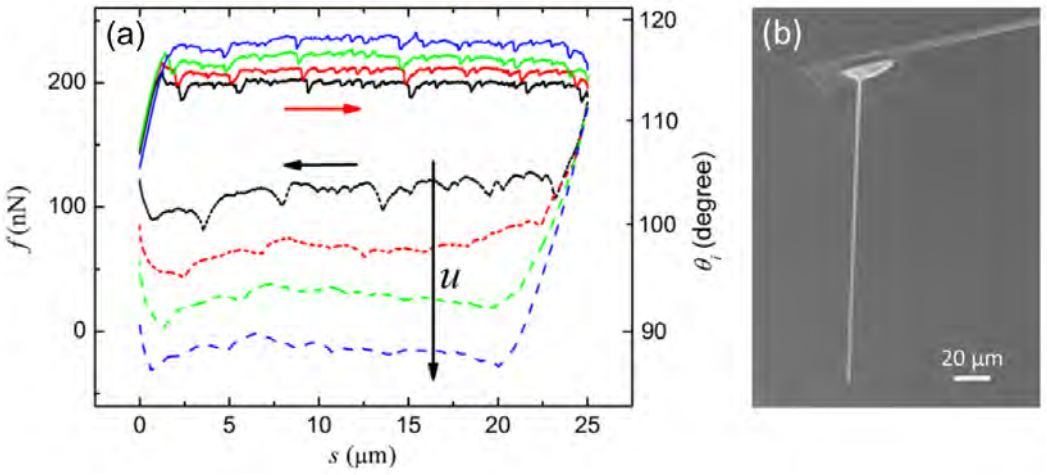


Figure 6.5 – (a) Force capillaire f exercée sur une fibre de verre cylindrique en fonction de sa profondeur d'immersion s dans de l'eau. Les valeurs correspondantes des angles de contact θ_i sont indiquées sur l'axe vertical secondaire (à droite). Les courbes d'approche (en traits pleins) et de retrait (en pointillés) sont effectuées à la vitesse u. En noir, $u = 1$ $\mu m \cdot s^{-1}$, en rouge $u = 3,5$ $\mu m \cdot s^{-1}$, en vert $u = 10$ $\mu m \cdot s^{-1}$ et en bleu $u = 35$ $\mu m \cdot s^{-1}$. La flèche verticale noire indique la direction des u décroissantes. (b) Exemple de fibre de verre utilisée pour cette étude. Issu de [Guan et al., 2016a].

Guan *et al.* constatent par ailleurs, que l'arrêt brutal du mouvement de la ligne de contact, initialement en mouvement à la vitesse uniforme u, entraîne une relaxation de la force capillaire vers des valeurs asymptotiques différentes selon que la fibre soit immergée ou retirée du liquide (Fig. 6.6). La valeur finale de la force capillaire ne dépend pas de la vitesse u, mais la relaxation est d'autant plus rapide que u est élevée.

Un modèle théorique de cinétique moléculaire, qui décrit le mouvement de la ligne de contact comme une succession de sauts moléculaires activés thermiquement, est utilisé afin de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Il permet d'estimer la force moyenne nécessaire pour décrocher la ligne de contact d'un défaut topographique unique ainsi que la valeur de la barrière énergétique de ce défaut.

Les études présentées jusqu'à présent se basaient sur des mesures directes du signal de force. Elles constituaient ainsi une adaptation de la méthode de Wilhelmy à l'échelle

du micromètre. Il est cependant possible d'employer la méthode de la fibre pendante dans des modes dynamiques. Des mesures "passives", où la sonde AFM est excitée par l'énergie thermique, ont ainsi permis d'utiliser des fibres de verre, de rayon R compris entre 0,2 µm et 1,5 µm, comme micro-rhéomètres [Devailly et al., 2014, Xiong et al., 2009].

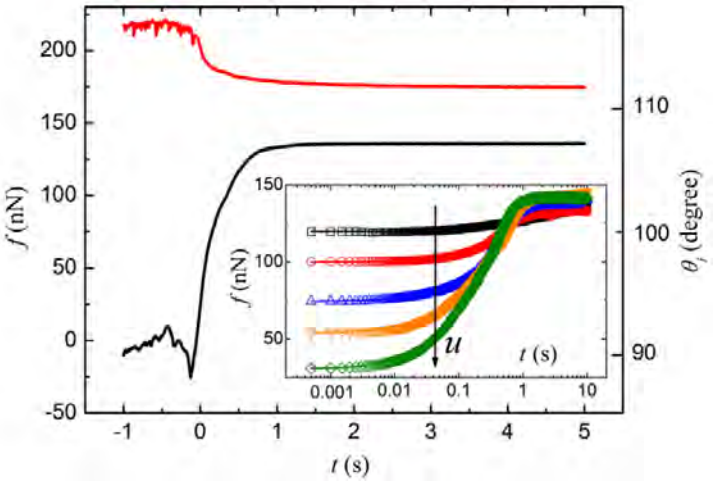


Figure 6.6 – Relaxation de la force capillaire f en fonction du temps t lors de l'immersion (en rouge) et du retrait (en noir) d'une fibre ayant une vitesse initiale $u = 20\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $t = 0$. Les valeurs des angles de contact θ_i sont indiquées sur l'axe vertical secondaire (à droite). Inset : Relaxation de la force capillaire $f(t)$ lors du retrait de la pointe pour différentes vitesses initiales u en $t = 0$: en noir $u = 1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, en rouge $u = 2\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, en bleu $u = 5\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, en orange $u = 10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et en vert $u = 20\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La flèche verticale noire indique la direction des u croissantes. Les lignes pleines noires représentent l'ajustement par le modèle théorique développé dans cette étude. Issu de [Guan et al., 2016a].

Le principe de la mesure repose sur l'analyse du spectre de densité de puissance (PSD pour Power Spectrum Density) des fluctuations du micro-levier noté $|\delta(f)|^2$, où δ est la déflexion du levier et f sa fréquence d'excitation. Le théorème de fluctuation-dissipation [Kubo, 1966] permet alors de relier le PSD des fluctuations du micro-levier à la réponse mécanique de l'ensemble de la sonde. Il s'écrit, pour une sonde AFM modélisée par un oscillateur harmonique amorti par frottement visqueux

$$|\delta(f)|^2 = \frac{4}{2\pi f_c k} \frac{k_B T}{\left(1 - [f/f_p]^2\right)^2 + (f/f_c)^2}, \tag{6.3}$$

où T est la température du système, k_B est la constante de Boltzmann, $f_p = 1/2\pi\sqrt{k/m_{\text{eff}}}$ est la fréquence propre de la sonde et $f_c = Qf_p$ est une fréquence de coupure. L'ajustement du spectre autour du pic de résonance permet alors de mesurer le coefficient de friction β associé à l'interaction dissipative de la fibre et du liquide. Il permet également de mesurer la viscosité dynamique du liquide μ pour des gammes comprises entre 1 et 1000 mPa·s. Devailly *et al.* signalent cependant qu'un couplage mécanique de la fibre et du levier est susceptible de se produire si la fibre est suffisamment longue. Les fluctuations latérales de la fibre exercent en effet une torsion sur le levier qui couple les mouvements verticaux et horizontaux. L'interprétation des mesures avec le modèle simple donné par l'Eq. (6.3) peut donc, dans certains cas, introduire une erreur de mesure non négligeable. Cet effet est d'autant

plus fort que la fréquence de résonance de la fibre (associée à son mode de vibration latérale) est proche de celle du micro-levier.

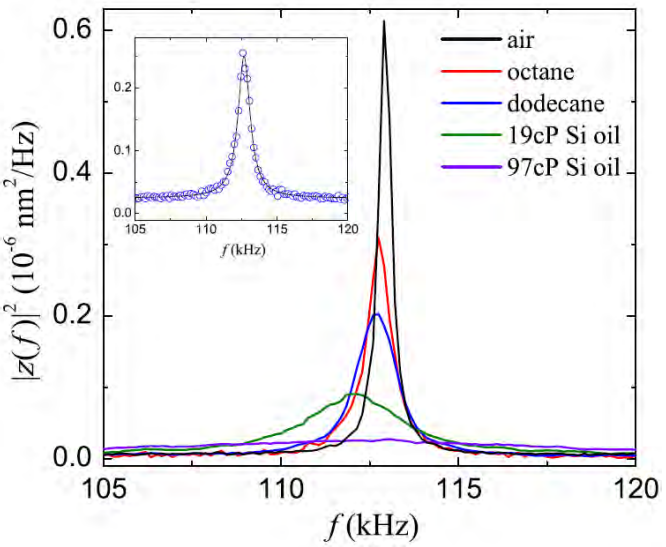


Figure 6.8 – PSD des fluctuations thermiques d'une fibre de verre située dans l'air (courbe noire), ou immergée dans de l'octane (en rouge), du dodécane (en bleu), de l'huile de silicone 1 ($\mu = 19$ mPa $\cdot$ s, en vert) et de l'huile de silicone 2 ($\mu = 97$ mPa $\cdot$ s, en violet). Inset : ajustement des mesures avec le modèle donné par Eq. (6.3) pour les mesures sur du dodécane avec $m_{\text{eff}} = 26 \times 10^{-8}$ g, $k = 11,33$ N $\cdot$ m^{-1}, et $\beta = 8,28 \times 10^{-8}$ kg $\cdot$ s^{-1}. Issu de [Guo et al., 2013].

►▷ Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons la méthode de la fibre pendante dans un mode dynamique actif : le mode de modulation de fréquence (FM). En effet, ce mode permet de mesurer simultanément la force d'interaction de la fibre et du liquide, via le signal de déflexion δ, ainsi que ses contributions conservatives, via le signal de décalage en fréquence Δf, et dissipatives, via le signal d'amplitude d'excitation A_{ex}. L'avantage de ce mode et qu'il permet d'effectuer une mesure tout au long du trempage (contrairement aux mesures de bruits thermiques décrites précédemment). On peut donc obtenir une information locale qui nous permettrait par exemple d'aller faire des mesures sur des défauts topographiques individuels.

6.2 Méthode expérimentale

6.2.1 Principe de la mesure

L'objectif de la troisième partie de cette thèse est d'utiliser la méthode de la fibre pendante afin de sonder quantitativement l'hydrodynamique et les processus dissipatifs se produisant au sein de la couche visqueuse (chapitre 7) et du ménisque (chapitre 8) formé autour d'une fibre cylindrique soumise à une excitation périodique. L'ensemble des résultats de cette dernière partie est issu d'expériences de spectroscopie FM réalisées à l'interface de différents liquides modèles. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Julien Dupré de Baubigny et Kevin Lippera. Nous utiliserons des sondes spécifiques, terminées par un cylindre de 25 à

200 nm de diamètre et de 500 nm à 10 µm de long. Afin d'étudier les propriétés d'ancrage de la ligne de contact, ces fibres seront éventuellement recouvertes de défauts topographiques artificiels de taille variable (de l'ordre de 10 à 50 nm, voir chapitre 8) .

Au cours des expériences de spectroscopie FM, la sonde AFM est excitée à sa fréquence de résonance (celle du mode fondamental $f_0 \sim 70$ kHz ou celle du premier mode excité $f_1 \sim 450$ kHz) avec une amplitude A constante, comprise entre 5 et 35 nm. La fibre oscillante est approchée de l'interface liquide [Fig. 6.9(a)], immergée partiellement [Fig. 6.9(b)], puis retirée du bain [Fig. 6.9(c)] avec une vitesse v_b comprise entre $0,2$ et 2 $\mu\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. La sonde parcourt ainsi une rampe d'amplitude A_b de 500 nm à 1 µm et l'AFM enregistre simultanément le signal de déflexion δ, le décalage de la fréquence de résonance de la sonde par rapport au cas où la sonde oscille dans l'air Δf, et l'amplitude d'excitation du levier A_ex (voir section suivante et chapitre 2). Les signaux de décalage en fréquence Δf et d'amplitude A_ex sont respectivement reliés aux contributions dissipatives et conservatives de l'interaction fibre-liquide.

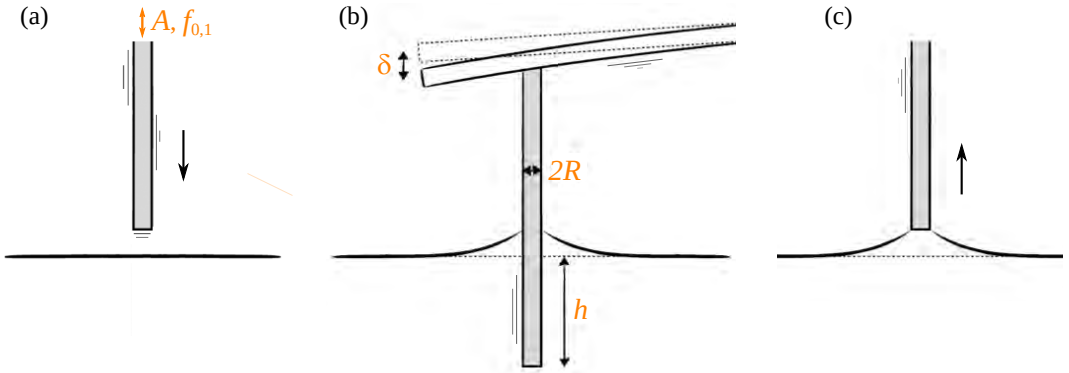


Figure 6.9 – Représentation schématique des expériences. Une fibre oscillante de rayon R est approchée (a) partiellement immergée (b) puis retirée (c) d'un bain de liquide. On note h la profondeur de l'extrémité de la pointe par rapport à la base de l'interface liquide et δ la déflexion moyenne du levier.

On précise ici que la fréquence de balayage de la sonde est 10^5 à 10^6 fois plus petite que la fréquence de l'excitation périodique de la fibre. Il existe donc deux échelles de temps caractéristiques qui sont découplées entre elles : $A_\mathrm{b}/v_\mathrm{b} \sim 1-5$ s et $1/f_0 \sim 10^{-6}-10^{-5}$ s. Dans l'analyse des expériences, on distingue ainsi les processus "aux temps longs" (variations de la profondeur d'immersion h, de la déflexion moyenne δ, de l'amplitude d'excitation A_ex...), qui sont moyennés sur plusieurs cycles d'oscillation, et les processus "aux temps courts" (variations de la déflexion instantané...) qui se produisent à une profondeur d'immersion h supposée constante.

6.2.2 Dispositif expérimental

L'ensemble des mesures de cette dernière partie est réalisé au CEMES en salle blanche, avec un AFM Multimode de la marque Bruker placé dans un caisson protecteur insonorisé. L'AFM est situé sur une dalle en béton qui isole l'appareil des vibrations mécaniques du bâtiment (voir Fig. 6.10).

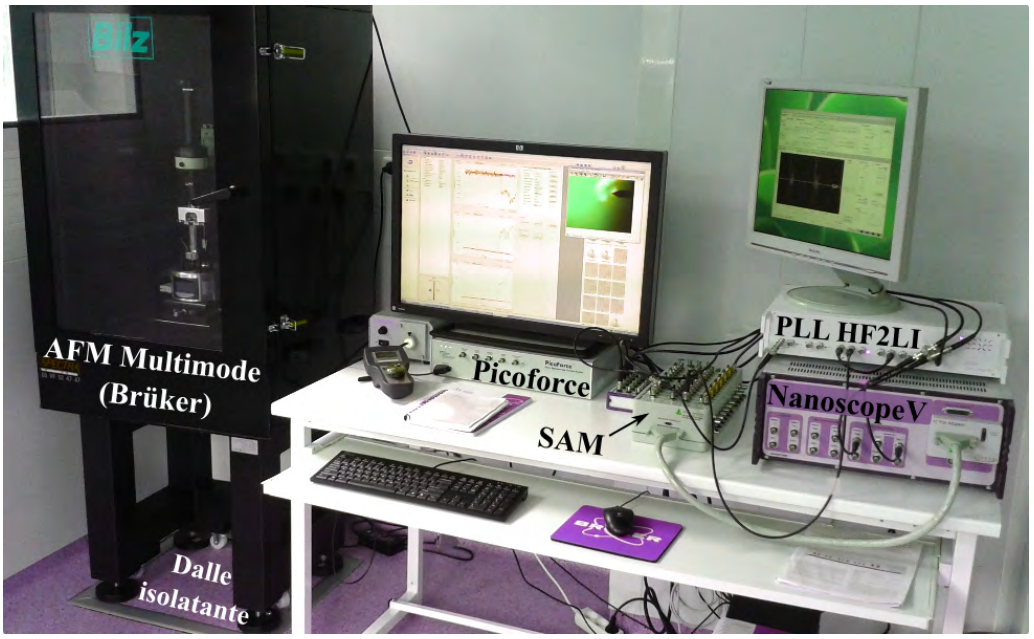


Figure 6.10 – Photographie du dispositif expérimental. L'AFM Multimode (Bruker) équipé du module PicoForce est piloté par le contrôleur Nanoscope V. Le mode FM est assuré par le module PLL-HF2LI (Zürich Instrument) connecté à l'AFM au niveau du module d'accès aux signaux (SAM). L'ensemble du dispositif est situé dans une salle blanche.

L'AFM est piloté par le contrôleur Nanoscope V et équipé du module PicoForce, spécialement conçu pour les courbes de spectroscopie. Pour cet AFM, le porte-pointe est immobile tandis que l'échantillon se déplace verticalement. Avant les mesures, on approche l'échantillon avec un moteur pas à pas qui effectue des déplacements minimum d'environ 100 nm. Lors des mesures, les mouvements verticaux de l'échantillon sont assurés par un tube piézoélectrique et peuvent être soit contrôlés par le module Nanoscope V, soit pilotés manuellement à l'aide d'une molette de positionnement (le PicoAngler), sur une plage de 20 µm. Afin d'assurer la reproductibilité des mesures et de s'affranchir d'éventuels phénomènes de dérive ou d'hystérésis, l'extension du levier est asservie par une boucle de rétroaction qui est incluse dans le module PicoForce. La régulation est effectuée par un système de jauges capacitives qui mesure la distance pointe-support réelle avec une précision de 0,5 nm [Bruker-Corporation, 2011]. L'asservissement n'est cependant efficace qu'à basses fréquences (voir Fig. 6.11) et nos expériences sont donc effectuées avec une fréquence de balayage comprise entre 0,1 et 1 Hz.

Le mode FM est assuré par une boucle à verrouillage de phase commerciale HF2LI-PLL (Zürich Instruments) connectée au module d'accès aux signaux (SAM pour Signal Acces Module) de l'AFM (voir Fig. 6.12). Lors des mesures, le signal de déflexion n'est pas pris en charge par le contrôleur Nanoscope V mais se trouve dévié au niveau du SAM et envoyé vers le module HF2LI. Ce dernier comporte une boucle à verrouillage de phase (PLL) et un contrôle automatique de gain (AGC) qui définissent le nouveau signal d'excitation. La PLL asservit la phase de l'oscillation ϕ à une valeur constante, et décale la fréquence d'excitation de la sonde afin de la faire osciller à sa fréquence de résonance. L'AGC ajuste la valeur de l'amplitude d'excitation A_{ex} afin de maintenir l'amplitude d'oscillation A à une valeur constante (voir chapitre 2). Trois signaux de mesure sont alors émis en sortie du module : le signal d'excitation

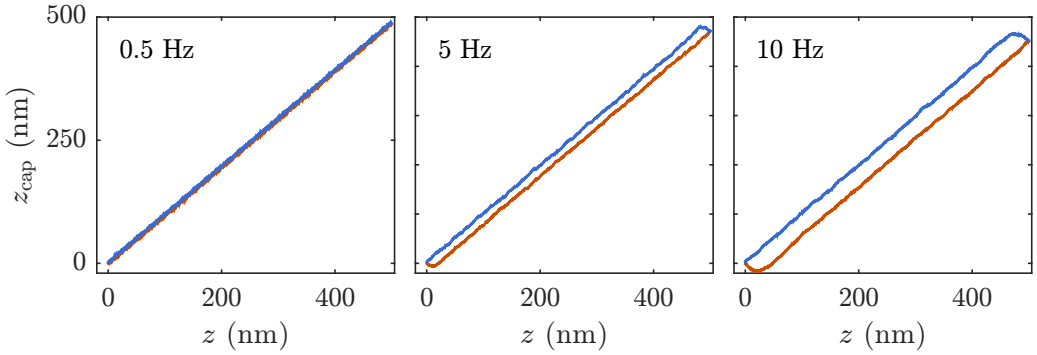


Figure 6.11 – Comparaison entre les mesures capacitive z_{cap} et piézoélectrique z de la hauteur relative du levier. La sonde parcourt 500 nm avec une fréquence de balayage de 0,5, 5 ou 10 Hz.

de la sonde, renvoyé vers le SAM et dirigé vers l'excitateur piézoélectrique du porte-pointe, le décalage de la fréquence de résonance Δf et l'amplitude du signal d'excitation A_{ex}. Ces deux derniers signaux sont envoyés au contrôleur Nanoscope V. Le déplacement de l'échantillon est assuré par le module PicoForce de l'AFM (voir Fig. 6.12). Finalement, le contrôleur Nanoscope V collecte et synchronise les signaux de déflexion δ, de décalage en fréquence Δf, et d'amplitude A_{ex} qui sont chacun représentés en fonction du déplacement de l'échantillon $z(t)$.

Les liquides étudiés sont placés dans un réservoir en aluminium de 5 mm de diamètre et de 1 mm de haut (Fig. 6.13). Ces dimensions sont suffisamment grandes pour que le volume de liquide puisse être considéré comme infini. En effet, la longueur capillaire l_c de nos liquides est de l'ordre de 2 mm et nous verrons que l'extension de la couche visqueuse n'excède pas 50 µm pour nos conditions opératoires.

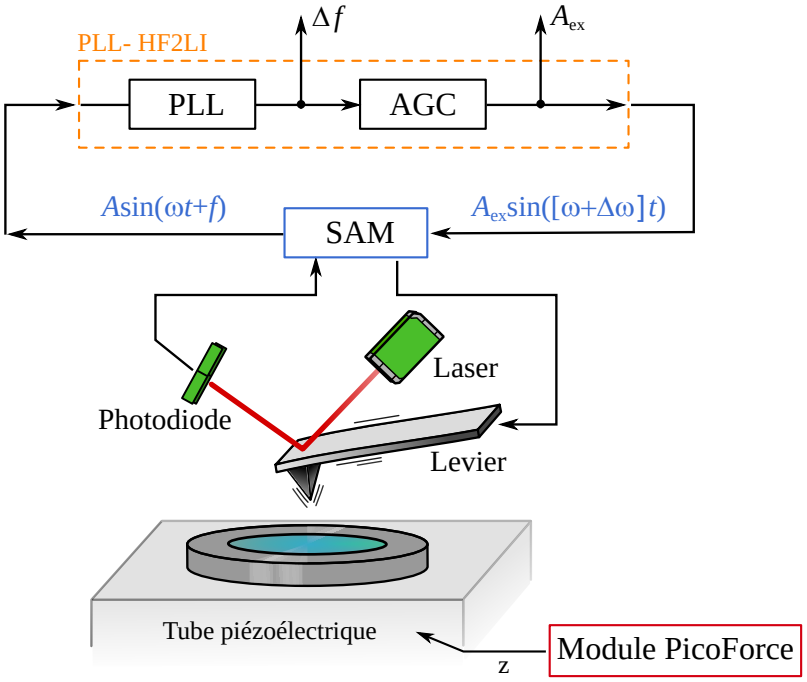


Figure 6.12 – Représentation schématique du dispositif expérimental employé.

Les réservoirs de liquide sont usinés par l'atelier de mécanique du CEMES à partir d'un bloc d'aluminium. Ils sont collés avec du scotch double face sur un aimant qui permet de les fixer sur le porte échantillon de l'AFM. Les supports du liquide sont nettoyés avant chaque expérience par un jet d'acétone et d'isopropanol. Ils sont ensuite soufflés avec de l'azote et utilisés immédiatement. Si un liquide ionique a été employé, le protocole de nettoyage classique est précédé par un nettoyage à l'acétone, l'échantillon étant placé pendant trois minutes dans un bac ultrason thermalisé à 35°. Cette étape n'est pas systématique car elle peut dissoudre la colle située entre le réservoir de liquide et l'aimant. Le remplissage du liquide est finalement effectué avec une micropipette, de manière à ce que l'interface liquide soit la plus plane possible. La capacité théorique du réservoir est égale à $1,95 \times 10^{-8}$ m^3, soit environ 20 µL. On réalise néanmoins systématiquement un contrôle visuel afin de déposer la quantité de liquide optimale qui permet d'obtenir une interface la plus plane possible.

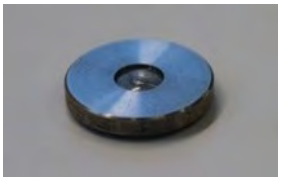


Figure 6.13 – Exemple de réservoir de liquide en aluminium utilisé pour les expériences décrites dans les chapitres 6 et 7. Les réservoirs sont usinés par l'atelier de mécanique du CEMES et ont une capacité de 20 µL.

Au début de chaque série d'expériences, la sonde AFM est positionnée manuellement au dessus de l'interface liquide. Une caméra CCD, située au dessus de la tête AFM, permet d'observer l'échantillon en vue de dessus. On commence par positionner la sonde au centre du réservoir, à l'aide des platines de translations micrométriques du porte échantillon. On approche ensuite la sonde de l'interface liquide en plusieurs étapes. On effectue d'abord une approche grossière à l'aide du moteur pas à pas de l'AFM. Lors de cette étape, il peut être utile de changer le point de focalisation de la caméra CCD. L'interface liquide en effet, se comporte comme une lentille et forme une image de la sonde à l'intérieur du réservoir. Dans la situation idéale, où l'interface est parfaitement plane, la surface liquide se trouve à mi-chemin entre la position réelle de la sonde et son image optique. On peut donc estimer grossièrement la position verticale de la surface du liquide en changeant la mise au point de la caméra CCD. Lorsqu'on estime que la sonde se trouve suffisamment près de l'interface liquide, on réalise des courbes de spectroscopie FM de grande amplitude : la sonde parcourt une rampe de 3 µm avec une fréquence de balayage de 1 Hz. On continue, dans le même temps, d'approcher précautionneusement la sonde de l'interface liquide, par pas de 5 µm. L'observation du signal d'amplitude d'excitation A_{ex} permet alors d'anticiper l'imminence du mouillage. En effet, le confinement de la couche d'air située entre la sonde AFM et la base de l'interface liquide entraine une augmentation de l'amplitude d'excitation qui est visible plusieurs dizaines de micromètres avant le mouillage de la fibre (voir section 6.3.3). Les courbes de spectroscopie sont ainsi réalisées avec une grande amplitude de balayage ($A_{\text{b}} = 3$ µm), afin de bien observer cet effet. Lorsque l'augmentation de A_{ex} est de l'ordre de 120%, on réduit la taille de la rampe (A_{b}=1 µm) et l'on continue d'approcher la sonde par pas de 110 nm.

6.3 Données expérimentales

La fin de ce chapitre présente les résultats d'une expérience de spectroscopie FM-AFM obtenue avec une sonde CDP (Team Nanotec) terminée par une fibre cylindrique de 46 ± 2 nm de diamètre et d'environ 850 nm de long [Fig. 6.14(a)]. La raideur effective k du micro-levier est égale à $1,9 \pm 0,1$ N $\cdot$ m^{-1}. La sonde AFM est ainsi suffisamment souple pour mesurer la

force exercée sur la fibre (de l'ordre de quelques nanonewtons) avec une bonne sensibilité, et suffisamment raide pour être opérée en mode FM. Pour cet exemple, la sonde oscille à la fréquence de son mode fondamental ($f_0 = 69,70$ kHz et $Q = 180$ dans l'air) avec une amplitude A de 6 nm. Elle parcourt, à l'interface d'un bain de 4EG, une rampe de 1 µm d'amplitude avec une vitesse de balayage de 2 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

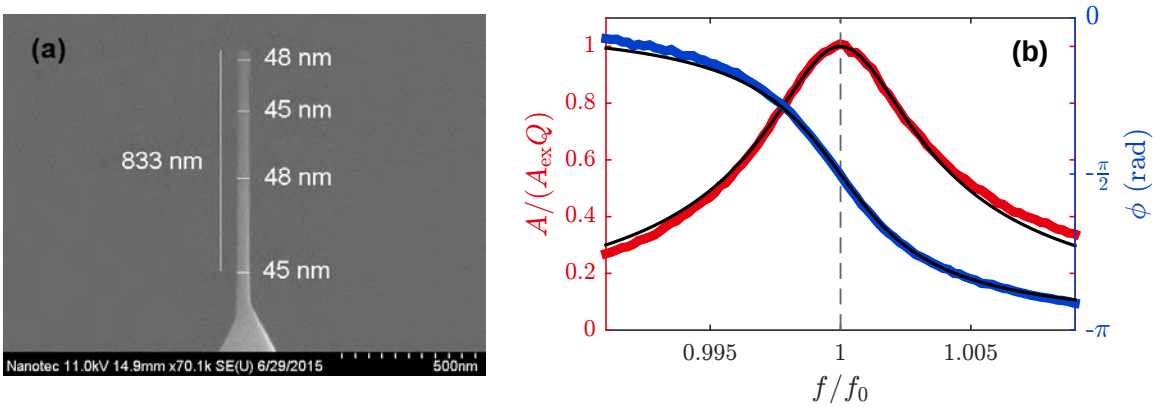


Figure 6.14 – (a) Image SEM de la sonde AFM utilisée pour les mesures de la suite de ce chapitre (image fournie par Team Nanotec). (b) Amplitude normalisée $A/(A_{\text{ex}}Q)$ et phase ϕ de cette même sonde, en fonction de la fréquence d'excitation normalisée f/f_0.

6.3.1 Déflexion moyenne

6.3.1.1 Analyse des signaux de mesure

Le signal de déflexion δ permet de mesurer la force capillaire exercée sur la fibre cylindrique, via la relation $F = k\,\delta$. La taille de nos sondes, en effet, est suffisamment petite pour pouvoir négliger la force de gravité et la poussée d'Archimède F_{Arch} qui s'exerce sur la fibre. La profondeur h à laquelle la fibre est immergée n'excède jamais 5 µm et nous avons pour cette valeur : 10^{-18} N $\leqslant F_{\text{Arch}} = \pi\rho R^2 h \leqslant 10^{-14}$ N, lorsque R varie entre 10 nm et 1 µm. Cette valeur est inférieure à la force capillaire mesurée d'au moins cinq ordres de grandeur.

La figure 6.15 montre un exemple de courbe de déflexion moyenne δ en fonction de la profondeur d'immersion h, lors de l'approche (en rouge) et du retrait (en bleu) de la fibre cylindrique. Cette courbe expérimentale peut être découpée en cinq grands domaines, numérotés de (i) à (iv).

Lors de l'approche de la pointe, en (i), la déflexion du levier induite par les interactions de van der Waals n'est pas visible à cette échelle. Un ménisque de liquide se forme en $h = 0$ et l'on assiste à un brusque saut du signal de déflexion d'environ deux nanomètres. Cette valeur correspond à une force de quatre nanonewtons, cohérente avec l'expression de la force capillaire donnée par l'Eq. (6.1) et dont la valeur numérique s'écrit ici $F_{\text{cap}} \simeq 7\cos(\theta)$ nN. Nous précisons ici que nous changeons de convention dans la dernière partie de cette thèse : les forces attractives correspondent à présent à une déflexion positive.

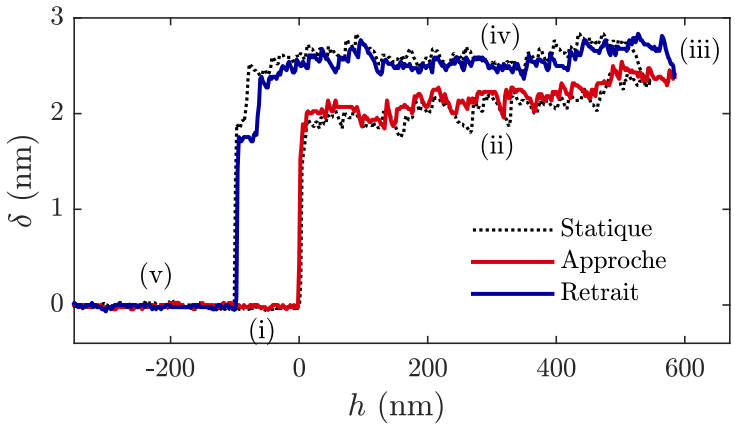


Figure 6.15 – Déflexion moyenne δ en fonction de la profondeur d'immersion h d'une pointe CDP immergée (en rouge) et retirée (en bleu) dans du 4EG. En traits pleins : mesures dynamiques réalisées à la fréquence fondamentale ($f_0 = 69,7$ kHz dans l'air) et à l'amplitude $A = 6$ nm. En pointillés : la même chose réalisé en statique ($A = 0$).

Lorsque la pointe s'enfonce dans le liquide, au niveau de la zone de référence (ii), le signal de déflexion δ fluctue autour d'une valeur constante. On constate ainsi que l'immersion de la pointe ne modifie pas la forme du ménisque, ce qui est cohérent puisque la fibre de rayon R (constant) est composée d'un matériau homogène. On observe toutefois une légère augmentation du signal de déflexion pour les profondeurs d'immersion h supérieures à 400 nm. Cette augmentation, de l'ordre de 5 à 20%, est en assez bon accord avec les variations du rayon R de la fibre (de l'ordre de 4 %) observées sur les images SEM. On précise par ailleurs, que la force capillaire F_{cap} est sensible au périmètre de la sonde tandis que l'image SEM de la Fig. 6.14(a) n'en montre qu'une seule face. Le signal de déflexion du micro-levier permet ainsi de vérifier simplement et rapidement que la sonde utilisée est bien cylindrique.
Au début de la phase de retrait, en (iii), le ménisque reste tout d'abord ancré sur les défauts de surface de la fibre. L'angle de contact diminue et l'intensité de la force capillaire augmente [voir Eq. (6.1)]. Lorsque l'angle de contact (et donc la force capillaire) atteint une valeur critique, la ligne de contact décroche et le ménisque glisse progressivement sur la fibre quand la profondeur d'immersion h diminue, dans la zone (iv). Comme pour la courbe d'approche, le signal de déflexion pour $h > 400$ nm est supérieur à celui de la zone $0 \leqslant h \leqslant 400$ nm de 5 à 10 %.
On assiste finalement à la rupture du ménisque et au retour à l'état initial du système pour une hauteur relative de la fibre $h < 0$, en (v).

Dans les régions (ii) et (iv), l'angle de contact du ménisque fluctue autour de deux paliers, dont les valeurs moyennes sont respectivement égales à l'angle d'avancée θ_{a} et de reculée θ_{r} du liquide sur la fibre [De Gennes and Brochard-Wyart, 2015]. La différence entre θ_{a} et θ_{r} est appelée hystérésis de l'angle de contact et constitue une indication de l'état de la surface. La mesure de l'hystérésis de l'angle de contact peut ainsi être utilisée pour caractériser l'efficacité d'un protocole de nettoyage. Sa valeur est généralement inférieure à 5° pour une surface plane et "propre" à l'échelle du nanomètre mais peut atteindre des valeurs élevées (de l'ordre de 50°), pour les surfaces rugueuses ou contaminées chimiquement [De Gennes and Brochard-Wyart, 2015].
Les valeurs de θ_{a} et de θ_{r} peuvent être déterminées en ajustant les régions (ii) et (iv), dans

la zone $0 \leqslant h \leqslant 400$ nm, par une constante $\bar{\delta}_i$, où l'indice i fait référence à l'approche a ou au retrait r. On utilise alors la relation : $2\pi R\gamma \cos(\theta_i) = k\,\bar{\delta}_i$. Pour l'exemple de la Fig. 6.15, on mesure $\theta_\mathrm{a} = 55 \pm 6°$et $\theta_\mathrm{r} = 46 \pm 5°$. L'incertitude de mesure provient ici à la fois des fluctuations du signal de déflexion, dont l'écart type noté $\Delta\bar{\delta}_i$ est de l'ordre de 5% pour la courbe d'approche et de 3% pour la courbe de retrait, de l'incertitude sur la mesure de la raideur k, ici égale à 5 %, et de l'incertitude sur la valeur du rayon R, estimée à 5% pour cette fibre. Les origines de ces différentes incertitudes étant indépendantes, l'incertitude sur la valeur de l'angle de contact θ_i est donnée par la loi de propagation des erreurs [Priel, 1999]

$$\boxed{\Delta\theta_i = \frac{\Delta \cos\theta_i}{\sqrt{1-\cos^2\theta_i}}}. \tag{6.4}$$

Pour cet exemple, les angles de contact θ_a et θ_r sont connus avec une l'incertitude $\Delta\theta_i$ de 10%.

►▷ Il est important de noter que la méthode employée ici pour déterminer la valeur de l'angle de contact conduit à une divergence de l'incertitude aux petits angles. Pour les surfaces de haute énergie, où les valeurs de l'angle de contact sont faibles, il est donc déconseillé de mesurer directement l'angle de contact à partir de l'expression de la force capillaire. Nous développerons ainsi dans le chapitre 8 une autre stratégie.

►▷ L'interprétation que nous donnons aux courbes de déflexion du micro-levier n'est valable, en toute rigueur, que pour les mesures de spectroscopie de force, qui sont quasi-statiques ($A = 0$ nm). Lors des mesures en mode FM cependant, l'oscillation de la pointe introduit une force de frottement visqueux proportionnelle à la vitesse instantanée $v(t)$ de la fibre où $v(t) = A\omega \sin(\omega t)$. Nous verrons de plus que l'immersion de la fibre modifie la masse effective du système et introduit une force $-m_\mathrm{l}\,\partial v/\partial t$, où m_l est appelé masse ajoutée (section 6.3.2). Les forces dynamiques citées précédemment ont toutefois une valeur moyenne nulle sur un cycle d'oscillation. Ainsi, si la vitesse d'oscillation de la fibre est suffisamment faible pour ne pas introduire d'effets supplémentaires (tel qu'un glissement de la ligne de contact aux "temps courts", voir Conclusion), le signal de déflexion δ, qui est moyenné sur plusieurs cycles d'oscillation, permet bien d'accéder à la force capillaire exercée sur la fibre.
Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons systématiquement effectué les mesures de spectroscopie FM avec et sans excitation de la pointe (voir Fig. 6.15). Nous avons pu constater qu'aucun effet notable ne se produit lorsque l'amplitude d'oscillation est de l'ordre de quelques nanomètres.

6.3.1.2 Raideur de l'interface liquide

Le signal de déflexion du micro-levier permet également de sonder les propriétés mécaniques de l'interface liquide-air [Dupré de Baubigny et al., 2015]. En effet, lorsque le ménisque est ancré sur la fibre aux "temps longs", (comme dans la zone (iii) de la Fig. 6.15 par exemple), on constate que l'évolution de la force capillaire avec la profondeur d'immersion h est quasiment linéaire. L'interface liquide se comporte donc comme un ressort de raideur effective k_l

définie à partir de la force capillaire F_{cap},

$$k_{\text{l}} = \frac{\mathrm{d}F_{\text{cap}}}{\mathrm{d}Z_0},$$
$$k_{\text{l}} = -2\pi\gamma R \sin\theta \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}Z_0}, \tag{6.5}$$

où $Z_0(\theta)$ est la hauteur du ménisque introduite dans la section 6.1.2 avec la formule de James [Eq. (6.5)]. Lorsque le ménisque est ancré sur la fibre (aux temps longs), la variation de la profondeur d'immersion h est exactement opposée à celle de la hauteur du ménisque Z_0. On a donc à l'équilibre du système [voir Fig. 6.16(b) pour les conventions d'axe]

$$k_{\text{l}}\, Z_0 = k\,\delta, \tag{6.6}$$

d'où,

$$\delta = -\frac{k_{\text{l}}}{k}\, h + \text{cste}. \tag{6.7}$$

L'ajustement linéaire des régions où le ménisque est ancré sur les défauts de surface de la fibre (telle que la zone (iii) de la Fig. 6.15), permet alors d'accéder aux propriétés élastiques de l'interface liquide. On observe par ailleurs sur la figure 6.16(a), que les fluctuations de δ

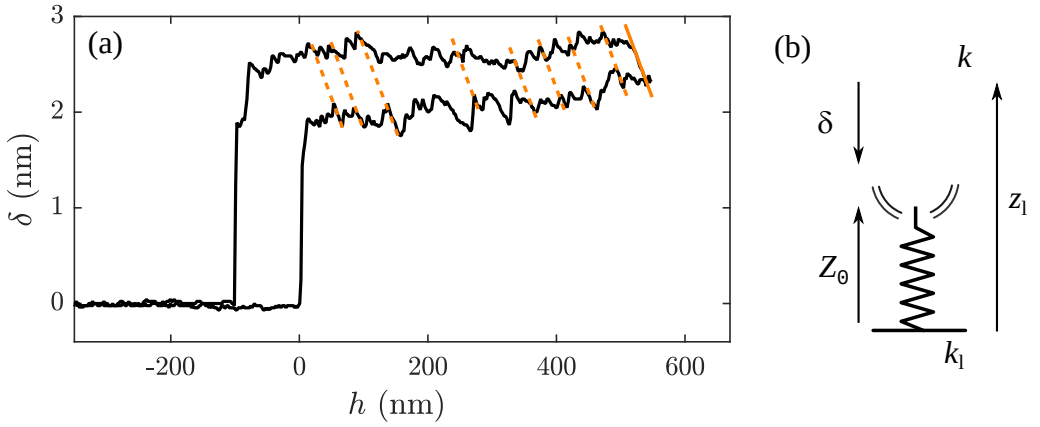


Figure 6.16 – (a) Mise en évidence du comportement élastique de l'interface liquide-air. Les segments rouges représentent l'accrochage du ménisque sur les défauts de la surface. (b) Modélisation du micro-levier et de l'interface liquide par deux ressorts en série, de raideurs effectives respectivement égales à k et k_{l}.

observées dans le domaine où $h > 0$ [zones de références (ii) et (iv) de la Fig. 6.15], résultent bien de l'ancrage du ménisque sur des défauts chimiques ou topographiques de la surface. Les lignes en pointillés rouges, de pente égale à $-k_{\text{l}}/k$, servent ici de guide visuel permettant d'identifier quelques défauts de surface visibles à l'approche et au retrait de la fibre.

D'un point de vue théorique, l'expression de la raideur k_{l} est obtenue en injectant la formule de James [Eq. (6.2)] dans l'Eq. (6.5). On obtient alors la relation [Dupré de Baubigny et al., 2015]

$$k_{\text{l}} = \frac{2\pi\gamma}{\ln\left(\dfrac{4\,l_{\text{c}}}{R\,[1+\sin\theta]}\right) + \dfrac{1}{\sin\theta} - \gamma_E - 1}, \tag{6.8}$$

qui montre que la raideur de l'interface liquide, proportionnelle à la tension de surface γ, augmente avec l'angle de contact θ et ne dépend que faiblement (logarithmiquement) du rapport l_c/R. Pour des conditions opératoires standards ($R \simeq 10 - 100$ nm et $l_c = 2$ mm), la raideur effective k_l atteint un palier pour les angles supérieurs à trente degrés, où l'on obtient $k_l/\gamma = 0,55 \pm 1$ (voir Fig. 6.17). Dans ces régions, la faible dépendance de k_l avec l'angle de contact θ (et donc avec la profondeur d'immersion h) justifie que l'on puisse assimiler l'interface-liquide à un ressort.

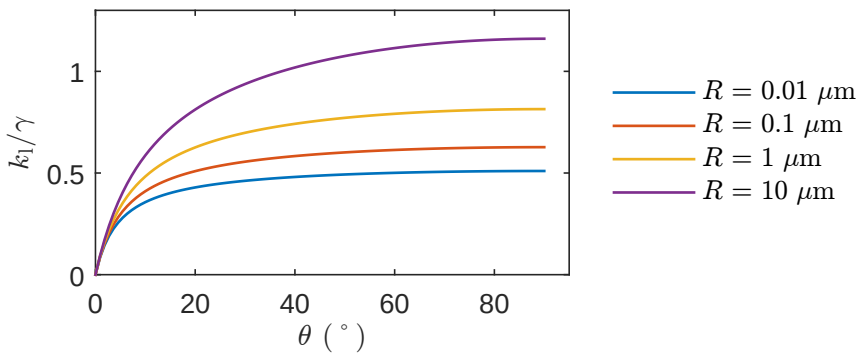


Figure 6.17 – Raideur effective de l'interface liquide normalisée k_l/γ donnée par Eq. (6.8), en fonction de l'angle de contact sur la fibre θ, pour différents rayons de sonde R.

►▷ Lors de la formation du ménisque, un ressort de raideur effective k_l est donc ajouté au système et s'oppose à l'action du micro-levier. A l'équilibre du système, l'Eq. (6.6) indique que nous avons

$$k_l\,(z_l + \delta) + k\,\delta = 0, \tag{6.9}$$

où z_L désigne la distance entre la base de l'interface liquide et la base du micro-levier [voir Fig. 6.16(b)]. La raideur du ménisque s'ajoute donc à celle du micro-levier pour former un ressort de raideur effective $k + k_l$ et de longueur d'équilibre $\delta_{eq} = -k_l z_l/(k_l + k)$. Si la raideur du micro-levier est prépondérante devant celle de l'interface liquide ($k \gg k_l$), l'action du ménisque est négligeable et l'on trouve un ressort de raideur k et de longueur d'équilibre $\delta_{eq} = 0$. Dans le cas contraire ($k \gg k_l$), le ressort équivalent a une raideur k_l et une longueur d'équilibre $\delta_{eq} = -z_l$.

6.3.2 Décalage de la fréquence de résonance

La figure 6.18 représente les courbes de décalage en fréquence Δf obtenues pour la même expérience que pour la Fig. 6.15. Comme pour le signal de déflexion, le signal de mesure fait apparaitre cinq grandes étapes, numérotées de (i) à (v).

Lors de l'approche de la sonde en (i), un décalage de la fréquence de résonance très faible est induit par les forces de vdW qui s'exercent entre l'interface liquide et la fibre oscillante. La valeur de Δf ne sort du bruit de mesure qu'une dizaine de nanomètres avant le mouillage de la fibre. En $h = 0$, l'interface liquide se déstabilise et mouille la pointe (phénomène de jump-to-contact), ce qui provoque un saut positif du décalage en fréquence Δf. L'origine de ce saut a récemment été reliée aux propriétés mécaniques de l'interface liquide [Dupré de Baubigny et al., 2015]. En l'absence d'interaction avec le liquide en effet, la fréquence de résonance de

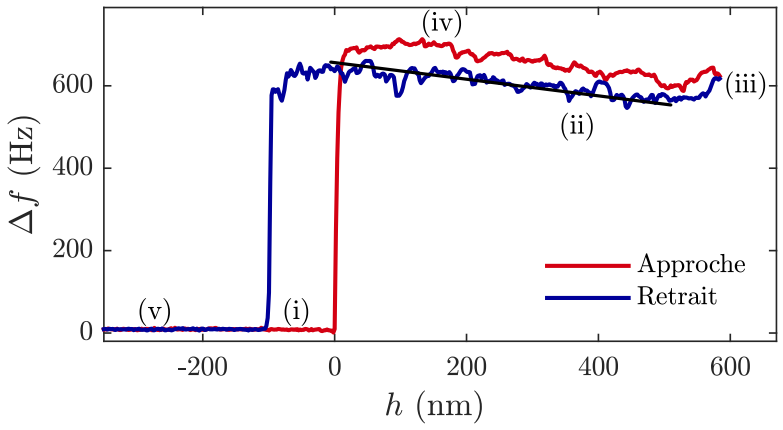


Figure 6.18 – Décalage de la fréquence de résonance Δf en fonction de la profondeur d'immersion h d'une pointe CDP dans un bain de 4EG. La courbe d'approche est représentée en route, celle de retrait en bleu.

la sonde AFM, qui est modélisée par un système masse-ressort de masse effective m_{eff} et de raideur k, est donnée par l'équation

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}\,. \tag{6.10}$$

L'équation précédente suppose que le facteur de qualité Q du système libre est suffisamment grand ($Q \gtrsim 10$) pour pouvoir confondre la fréquence propre de la sonde f_{p} avec sa fréquence de résonance $f_0 = f_{\text{p}}\sqrt{1 - 1/(4Q^2)}$. Le facteur de qualité Q de nos sondes étant supérieur à la centaine, cette approximation est tout à fait légitime. Lors de la formation du ménisque, la raideur de l'interface liquide introduit donc un décalage en fréquence Δf positif donné par la relation

$$\Delta f|_{h=0} = \frac{1}{2\pi\sqrt{m_{\text{eff}}}}\left(\sqrt{k + k_{\text{l}}} - \sqrt{k}\right), \tag{6.11}$$

où l'on suppose ici que la masse effective du système $m_{\text{eff}} \sim 10^{-11}$ kg ne varie pas lors de la formation du ménisque. Dans le cadre de nos expériences, la raideur effective k est de l'ordre de $2\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ pour le mode fondamental de la sonde, et la raideur de l'interface liquide vérifie $k_{\text{l}} \sim \gamma/2 \sim 0,2\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. L'équation 6.11 peut donc être remplacée en bonne approximation par son développement limité au premier ordre en k_{l}/k,

$$\left.\frac{\Delta f}{f_0}\right|_{h=0} = \frac{1}{2}\frac{k_{\text{l}}}{k}\,. \tag{6.12}$$

Lors de l'immersion de la fibre, en zone (ii), et de son retrait, en zone (iv), la courbe de Δf décroit linéairement avec la profondeur d'immersion h. Ce comportement est attribué à la modification de la masse effective de la sonde au cours de l'immersion de la fibre. En effet, une certaine quantité de fluide située au voisinage immédiat de la fibre, est affectée par l'onde de cisaillement produite par l'excitation de la sonde. Cette onde se propage sur une distance radiale finie et met en mouvement une couche de liquide appelée couche visqueuse. La masse initiale de la sonde m_{eff} augmente alors d'une masse effective $m_{\text{l}}(h)$, qui est reliée à la quantité de liquide entrainée par la sonde. Plus la fibre s'enfonce dans le liquide, plus sa surface de contact augmente, et plus le terme de masse ajoutée $m_{\text{l}}(h)$ est élevé. De plus, la

courbe de déflexion du micro-levier dans ces mêmes régions, indique que l'angle de contact du liquide est constant, de valeur égale à θ_a ou θ_r. Par conséquent, la raideur du ménisque k_l ne change pas dans les zones (ii) et (iv), et la fréquence de résonance de la sonde diminue avec la profondeur d'immersion h selon l'équation

$$\frac{\Delta f(h)}{f_0} = \frac{1}{2}\frac{k_l}{k} - \frac{1}{2}\frac{m_l(h)}{m_{\text{eff}}}, \tag{6.13}$$

où l'on admet que $m_l \ll m_{\text{eff}}$. Pour nos conditions opératoires, $m_l/m_{\text{eff}} < 10^{-3}$ (voir chapitre 7) et l'approximation précédente est donc valide.

►▷ Les courbes de décalage en fréquence permettent donc de mesurer la raideur effective de l'interface liquide à partir du saut en fréquence observé en $h = 0$. Si la sonde est suffisamment raide ($k \gg k_l$), nous avons en effet :

$$\boxed{k_l = \frac{1}{2}\left.\frac{\Delta f}{f_0}\right|_{h=0}}. \tag{6.14}$$

Les mesures de spectroscopie FM permettent alors d'étudier l'influence de la dynamique du système sur les propriétés élastiques de l'interface liquide. Julien Dupré de Baubigny *et al.* ont ainsi réalisé des expériences de spectroscopie de force et de modulation de fréquence sur des sondes cylindriques de rayon $R \simeq 30$ nm. Ils ont montré qu'aucun effet dynamique notable n'était visible lorsque la fréquence d'excitation était inférieure à 450 kHz (voir Fig. 6.19).

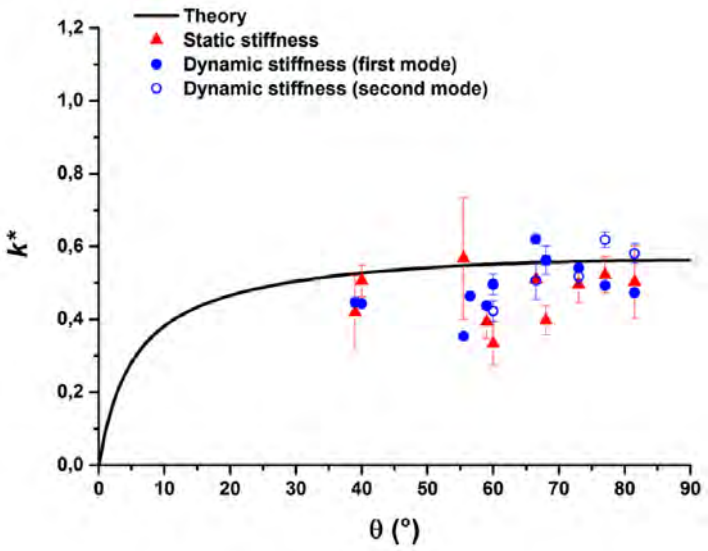


Figure 6.19 – Raideur de l'interface liquide normalisée $k^* = k_l/\gamma$ en fonction de l'angle de contact θ pour différents liquides. Les valeurs de la raideur sont mesurées à partir des courbes de déflexion (static measurement) ou de décalage en fréquence (dynamic measurement). Issu de [Dupré de Baubigny et al., 2015].

Par ailleurs, les courbes de spectroscopie FM permettent également d'accéder aux variations du coefficient de masse ajoutée $m_l^* = \mathrm{d}m_l/\mathrm{d}h$, à partir de l'équation

$$\boxed{m_l^* = -2\, m_{\mathrm{eff}} \frac{\Delta f^*}{f_0}}\,, \tag{6.15}$$

où $\Delta f^* = \mathrm{d}\Delta f/\mathrm{d}h$. Ce dernier point sera étudié dans le chapitre 7.

6.3.3 Signal d'excitation

On considère à présent le signal de dissipation obtenu pour la même expérience que celle des Figs. 6.15 et 6.18. On rappelle que pour les mesures de spectroscopie FM, un contrôleur de gain (AGC) est utilisé afin de maintenir l'amplitude d'oscillation A constante. L'AGC ajuste en permanence la valeur de l'amplitude d'excitation A_{ex} du micro-levier afin de compenser les pertes énergétiques de la sonde. On appelle $A_{\mathrm{ex},0}$ la valeur de A_{ex} lorsque la sonde oscille dans l'air ambiant, loin du liquide. Dans ce cas de figure, la dissipation d'énergie du système provient de la friction de la sonde avec l'air, et dans une moindre mesure, de processus de dissipation internes liés aux déformations mécaniques de la sonde (flexion et torsion). L'ensemble de ces processus dissipatifs est modélisé par une force de frottement visqueux caractérisée par un coefficient de friction $\beta_0 = k/(\omega_0\, Q)$, où ω_0 est la pulsation de résonance de la sonde dans l'air. Cette modélisation est valable si l'écoulement de l'air autour du levier est laminaire, ce qui implique d'avoir un faible nombre de Reynolds, $Re = A\omega L/\nu_{\mathrm{air}}$ où L est la longueur du levier et ν_{air} la viscosité cinématique de l'air, ainsi qu'un temps de diffusion visqueuse L^2/ν_{air} négligeable devant la période d'oscillation de la fibre T [Sader, 1998]. Pour nos conditions opératoires, $A \simeq 10$ nm, $\nu_{\mathrm{air}} \simeq 10^{-5}$ m$^2 \cdot$ s^{-1}, $L \simeq 200$ µm, et $T \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ s, d'où l'on obtient $Re = 0,1 - 0,6$ et $T\nu_{\mathrm{air}}/L^2 = 10^{-3} - 10^{-2}$.

La figure 6.20 représente l'amplitude d'excitation normalisée $(A_{\mathrm{ex}} - A_{\mathrm{ex},0})/A_{\mathrm{ex},0}$ en fonction de la profondeur d'immersion h. Cette grandeur mesure ainsi la dissipation d'énergie additionnelle lors de l'approche de la sonde, normalisée par la dissipation de l'air, que l'on connait. Lors de l'approche de la sonde en (i), on constate que le système dissipe de l'énergie alors même que le liquide n'a pas encore mouillé la pointe ($h < 0$). Juste avant la formation du ménisque (en $h = 0^-$), le signal d'excitation A_{ex} est ainsi multiplié par un facteur 1,4 par rapport à la situation où la sonde oscille dans l'air loin de l'interface liquide. Cette dissipation est essentiellement attribuée au confinement de la couche d'air située entre la sonde AFM et la base de l'interface liquide [Leveque et al., 1997]. En effet, le confinement de l'air affecte son écoulement autour de la sonde et modifie ainsi l'amortissement visqueux de cette dernière. Leveque *et al.* modélisent cet effet en introduisant, en plus du coefficient β_0, un coefficient de friction $\beta_{\mathrm{air}}(z)$, tel que

$$\beta_{\mathrm{air}}(h, z_l) = 6\pi\mu_{\mathrm{air}} \left(\frac{w^2}{z_l} + \frac{R^2}{h} \right), \tag{6.16}$$

où μ_{air} est la viscosité dynamique de l'air, $w \simeq 30$ µm est la largeur du micro-levier et z_l est la distance de séparation entre la base du levier et la base de l'interface liquide. Les auteurs estiment que l'expression précédente permet de rendre compte de l'effet du confinement de la couche d'air avec une précision de l'ordre de 50 %. Dans le cadre de nos expériences, $z_l \simeq h + 10 - 15$ µm.

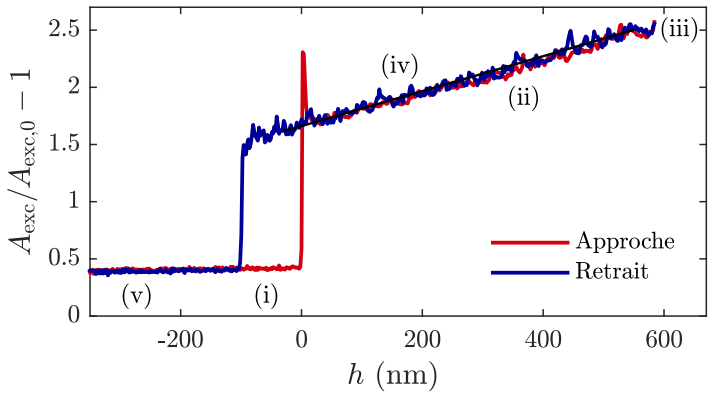


Figure 6.20 – Amplitude d'excitation A_{ex} en fonction de la profondeur d'immersion h d'une pointe CDP dans un bain de 4EG. La pointe oscille à la fréquence $f_0 = 69,7$ kHz et à l'amplitude $A = 6$ nm.

Le confinement de la couche d'air impacte le signal d'excitation à de grandes distances par rapport à la plage des h parcourue lors des expériences. L'équation (6.16) estime en effet que le coefficient de friction β_{air} est de l'ordre de 5×10^{-9} kg $\cdot$ s^{-1} pour une distance $h = -50$ µm, ce qui représente une augmentation de la dissipation de 20% par rapport au cas où la sonde se trouve loin du liquide ($\beta_0 = 2,5 \times 10^{-8}$ kg $\cdot$ s^{-1}). La figure 6.21 représente de manière schématique l'évolution de l'amplitude d'excitation normalisée $A_{ex}/A_{ex,0}$ en fonction de la distance h. Nous avons observé pour nos mesures, que $A_{ex}/A_{ex,0} \simeq 1,4 \pm 0,2$ en $h = 0^-$.

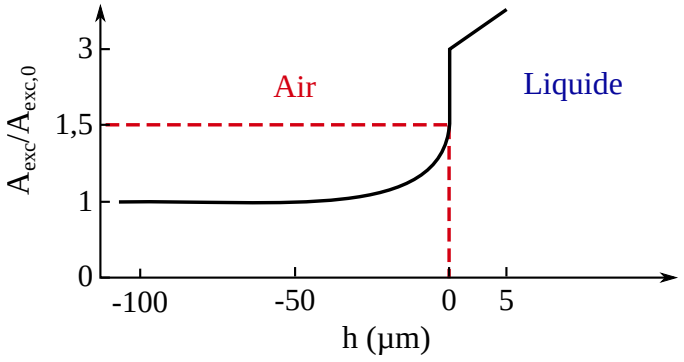


Figure 6.21 – Représentation schématique de l'évolution de l'amplitude d'excitation normalisée $A_{ex}/A_{ex,0}$ en fonction de la distance h.

La formation du ménisque, en $h = 0$, engendre un saut positif du signal d'excitation, qui est lié aux processus de dissipation visqueuse ayant lieu au sein du ménisque. Nous verrons au chapitre 7, que l'origine de cette dissipation peut être modélisée par une force de frottement visqueux, de coefficient de friction β_{men}, où β_{men} dépend de la viscosité du liquide et de l'angle de contact du ménisque. On précise ici, que le dépassement observé sur la Fig. 6.20 provient de la boucle d'asservissement de l'AGC et ne constitue pas une mesure physique. Dans cet exemple, l'amplitude d'excitation en $h = 0^-$ est multipliée par un facteur 1,9 après la formation du ménisque, en $h = 0^+$.
Une fois la fibre immergée, on observe que l'amplitude d'excitation normalisée croît linéairement avec la profondeur d'immersion h, dans les zones de référence (ii) et (iv). Ceci s'explique qualitativement en considérant que la friction exercée par la couche visqueuse sur la fibre est

d'autant plus importante que la surface immergée est grande. Or, celle-ci est proportionnelle à la profondeur h. De plus, la courbe de déflexion dans ces mêmes régions indique que l'angle de contact du liquide est constant. Par conséquent, la dissipation induite par le nanoménisque ne varie pas dans les zones (ii) et (iv). L'évolution de l'amplitude d'excitation dans ces deux zones provient donc uniquement de la couche visqueuse. On modélise l'action de cette dernière à l'aide d'un coefficient de friction β_l, qui est proportionnel à la profondeur d'immersion h. Nous verrons au chapitre 7 que β_l dépend également de la géométrie du système, de la viscosité du liquide et de la fréquence d'excitation.

►▷ Le signal d'excitation du micro-levier permet de mesurer directement l'énergie transmise par la fibre à son environnement (c'est à dire l'énergie dissipée). Lorsque cette dissipation peut être modélisée par une force d'amortissement visqueux, son coefficient de friction β vérifie l'équation

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{A_\mathrm{ex}}{A_\mathrm{ex,0}} - 1 \right), \tag{6.17}$$

où β_0 est le coefficient de friction de la sonde loin du liquide. La démonstration de cette relation se trouve dans la section 2.3. Nous avons vu par ailleurs, que l'amortissement du système résultait de plusieurs contributions : celle de la couche d'air située entre la sonde et la base du liquide, celle du ménisque, et celle de la couche visqueuse. Le coefficient de friction β peut donc s'écrire

$$\beta(h) = \beta_\mathrm{air}(h, z_\mathrm{l}) + \beta_\mathrm{l}(h) + \beta_\mathrm{men}. \tag{6.18}$$

Si l'on admet que les variations de β_air dans la zone immergée où $h > 0$, sont négligeables par rapport aux valeurs des autres contributions, il est possible d'isoler la contribution de la couche d'air de celles provenant du liquide. Avec cette hypothèse en effet, nous avons pour $h > 0$,

$$\beta(h) - \beta_\mathrm{air}(h = 0^-) = \beta_0 \left(\frac{A_\mathrm{ex}(h)}{A_\mathrm{ex,0}} - 1 \right) - \beta_0 \left(\frac{A_\mathrm{ex}(h = 0^-)}{A_\mathrm{ex,0}} - 1 \right) \tag{6.19}$$

$$= \beta_0 \left(\frac{A_\mathrm{ex}(h) - A_\mathrm{ex}(h = 0^-)}{A_\mathrm{ex,0}} \right), \tag{6.20}$$

d'où l'on obtient finalement

$$\boxed{\beta(h) - \beta_\mathrm{air}(h = 0^-) = \beta_0 \frac{A_\mathrm{ex}(h = 0^-)}{A_\mathrm{ex,0}} \left(\frac{A_\mathrm{ex}(h)}{A_\mathrm{ex}(h = 0^-)} - 1 \right)}. \tag{6.21}$$

Au début de chaque série d'expériences, on mesure la valeur de $A_\mathrm{ex,0}$ loin du liquide ($h < -200$ µm). Lors des mesures, on détermine alors le coefficient de friction de l'interaction fibre-liquide à l'aide de l'Eq. (6.21).

6.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que l'analyse des signaux de mesure de la déflexion δ, du décalage en fréquence Δf et de l'amplitude d'excitation A_ex permet de distinguer les diverses contributions de l'interaction de la sonde avec son environnement. La méthode de la fibre

pendante employée en mode FM permet ainsi de sonder :

— **l'interface liquide**, qui se comporte comme un ressort de raideur effective $\mathbf{k_l}$, dont la valeur dépend de la géométrie du système et de la tension de surface du liquide.

— **la couche visqueuse**, qui exerce sur la fibre une force de frottement visqueux de coefficient de friction β_l. La couche visqueuse ajoute à la masse effective de la sonde m_{eff} une masse $\mathbf{m_l}$, dite ajoutée, qui est liée à l'extension radiale de la couche visqueuse δ_{eff} (voir chapitre 7). Les coefficients β_l, $\mathbf{m_l}$ et δ_{eff} dépendent de la géométrie du système, de la viscosité du liquide et de la fréquence d'excitation de la sonde.

— **le nanoménisque**, qui est caractérisé par un coefficient de friction β_{men}, dont la valeur dépend de l'angle de contact θ du liquide et de sa viscosité(voir chapitre 7). Nous verrons au chapitre 8, que la méthode de la fibre pendante permet également d'étudier l'ancrage de **la ligne de contact** sur des défauts de surface de la fibre. Nous verrons également de manière qualitative que le glissement de la ligne de contact sur la surface solide introduit une dissipation supplémentaire, modélisée par un coefficient de friction β_{ligne}

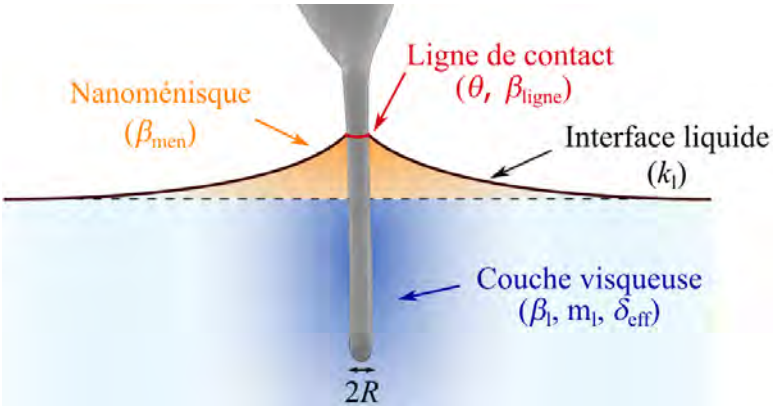


Figure 6.22 – Représentation schématique des différentes contributions de l'interaction d'une fibre cylindrique avec un liquide.

Bibliographie

Barber, A. H., Cohen, S. R., and Wagner, H. D. (2003). Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*, 82(23) :4140–4142.

Barber, A. H., Cohen, S. R., and Wagner, H. D. (2004). Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes. *Physical review letters*, 92(18) :186103.

Blake, T. and Haynes, J. (1969). Kinetics of liquidliquid displacement. *Journal of colloid and interface science*, 30(3) :421–423.

Bocquet, L., Charlaix, E., Ciliberto, S., and Crassous, J. (1998). Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396(6713) :735–737.

Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., and Rolley, E. (2009). Wetting and spreading. *Reviews of modern physics*, 81(2) :739.

Bruker-Corporation (2011). *MultiMode PicoForce Manual - NanoScope Software v6,7 Revision F.*

Butt, H.-J., Cappella, B., and Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications. *Surface science reports*, 59(1) :1–152.

Butt, H.-J. and Kappl, M. (2009). Normal capillary forces. *Advances in colloid and interface science*, 146(1) :48–60.

Cox, R. (1986). The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168 :169–194.

de Gennes, P. G. (1985). Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863.

De Gennes, P.-G. and Brochard-Wyart, F. (2015). *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Belin.

De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D. (2013). *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves.* Springer Science & Business Media.

Delmas, M., Monthioux, M., and Ondarçuhu, T. (2011). Contact angle hysteresis at the nanometer scale. *Physical review letters*, 106(13) :136102.

Devailly, C., Laurent, J., Steinberger, A., Bellon, L., and Ciliberto, S. (2014). Mode coupling in a hanging-fiber afm used as a rheological probe. *EPL (Europhysics Letters)*, 106(5) :54005.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Fabié, L., Delmas, M., Aimé, J.-P., Legros, M., and Ondarçuhu, T. (2015). Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : finite size effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Mortagne, C., Devailly, C., Acharige, S. K., Laurent, J., Steinberger, A., Salvetat, J.-P., Aimé, J.-P., and Ondarçuhu, T. (2016). Afm study of hydrodynamics in boundary layers around micro-and nanofibers. *Physical Review Fluids*, 1(4) :044104.

Feiler, A. A., Stiernstedt, J., Theander, K., Jenkins, P., and Rutland, M. W. (2007). Effect of capillary condensation on friction force and adhesion. *Langmuir*, 23(2) :517–522.

Golestanian, R., Liverpool, T., and Ajdari, A. (2007). Designing phoretic micro-and nano-swimmers. *New Journal of Physics*, 9(5) :126.

Guan, D., Wang, Y. J., Charlaix, E., and Tong, P. (2016a). Asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis and relaxation of a suddenly stopped moving contact line. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :066102.

Guan, D., Wang, Y. J., Charlaix, E., and Tong, P. (2016b). Simultaneous observation of asymmetric speed-dependent capillary force hysteresis and slow relaxation of a suddenly stopped moving contact line. *Physical Review E*, 94(4) :042802.

Guo, S., Gao, M., Xiong, X., Wang, Y. J., Wang, X., Sheng, P., and Tong, P. (2013). Direct measurement of friction of a fluctuating contact line. *Physical review letters*, 111(2) :026101.

James, D. F. (1974). The meniscus on the outside of a small circular cylinder. *J. Fluid Mech.*, 63(4) :657–664.

Joanny, J. and De Gennes, P.-G. (1984). A model for contact angle hysteresis. *The journal of chemical physics*, 81(1) :552–562.

Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, 29(1) :255.

Leveque, G., Girard, P., Belaidi, S., and Cohen Solal, G. (1997). Effects of air damping in noncontact resonant force microscopy. *Review of scientific instruments*, 68(11) :4137–4144.

Loget, G. and Kuhn, A. (2010). Propulsion of microobjects by dynamic bipolar self-regeneration. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45) :15918–15919.

MacKintosh, F. and Schmidt, C. (1999). Microrheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(4) :300–307.

Mamane, A., Frétigny, C., Lequeux, F., and Talini, L. (2009). Surface fluctuations of an aging colloidal suspension : Evidence for intermittent quakes. *EPL (Europhysics Letters)*, 88(5) :58002.

Mason, T., Gang, H., and Weitz, D. (1996). Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering. *Journal of Molecular Structure*, 383(1-3) :81–90.

Mason, T. G., Gang, H., and Weitz, D. A. (1997). Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *JOSA A*, 14(1) :139–149.

Neimark, A. V. (1999). Thermodynamic equilibrium and stability of liquid films and droplets on fibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13(10) :1137–1154.

Owens, D. K. and Wendt, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8) :1741–1747.

Pottier, B., Ducouret, G., Fretigny, C., Lequeux, F., and Talini, L. (2011). High bandwidth linear viscoelastic properties of complex fluids from the measurement of their free surface fluctuations. *Soft matter*, 7(17) :7843–7850.

Priel, M. (1999). *Incertitudes de mesure et tolérances*. Ed. Techniques Ingénieur.

Rolley, E. and Guthmann, C. (2007). Dynamics and hysteresis of the contact line between liquid hydrogen and cesium substrates. *Physical review letters*, 98(16) :166105.

Sader, J. E. (1998). Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics*, 84(1) :64–76.

Sahagún, E., García-Mochales, P., Sacha, G., and Sáenz, J. J. (2007). Energy dissipation due to capillary interactions : hydrophobicity maps in force microscopy. *Physical review letters*, 98(17) :176106.

Stickel, J. J. and Powell, R. L. (2005). Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 37 :129–149.

Tay, A., Thibierge, C., Fournier, D., Frétigny, C., Lequeux, F., Monteux, C., Roger, J.-P., and Talini, L. (2008). Probing thermal waves on the free surface of various media : Surface fluctuation specular reflection spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 79(10) :103107.

Theurkauff, I., Cottin-Bizonne, C., Palacci, J., Ybert, C., and Bocquet, L. (2012). Dynamic clustering in active colloidal suspensions with chemical signaling. *Physical review letters*, 108(26) :268303.

Voinov, O. (1976). Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11(5) :714–721.

Xiong, X., Guo, S., Xu, Z., Sheng, P., and Tong, P. (2009). Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology. *Physical Review E*, 80(6) :061604.

Yazdanpanah, M. M., Hosseini, M., Pabba, S., Berry, S. M., Dobrokhotov, V. V., Safir, A., Keynton, R. S., and Cohn, R. W. (2008). Micro-wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes. *Langmuir*, 24(23) :13753–13764.

Chapitre 7

Hydrodynamique de la couche visqueuse

7.1 Introduction

La microrhéologie désigne l'ensemble des méthodes expérimentales et théoriques destinées à l'étude des propriétés viscoélastiques des matériaux mous (solutions de polymères, gels, cellules biologiques, liquides ...) à l'échelle du micromètre. Ce pendant récent de la rhéologie s'est fortement développé ces dernières années, en raison notamment de ses applications en biologie. La microrhéologie s'applique en effet à de très faibles quantités de liquide, ce qui permet l'étude d'échantillons difficiles à acquérir en grande quantité, tels que les biomatériaux. A titre d'exemple, la microrhéologie permet de sonder les propriétés mécaniques des cellules, qui sont des structures hétérogènes submicrométriques dont les constantes mécaniques n'ont de sens qu'à une échelle très locale [MacKintosh and Schmidt, 1999].
Peu de méthodes expérimentales permettent de sonder les écoulement liquides aux échelles micro- et nanométriques. Les techniques les plus courantes se basent sur l'analyse du mouvement de particules-sondes micrométriques placées dans le liquide. Ces particules, généralement sphériques et chimiquement inertes, sont les plus petites possibles afin de minimiser la perturbation du liquide et augmenter la plage de fréquences accessibles en décalant l'apparition des effets inertiels vers les hautes fréquences (typiquement, le mégahertz) [Gardel et al., 2005]. Deux grandes catégories de mesures existent : les mesures actives, pour lesquelles une sonde est excitée à l'intérieur du liquide (dans un mouvement uniforme ou oscillant), et les mesures passives, dans lesquelles les propriétés linéaires du matériau sont extraites à partir des fluctuations thermiques de la sonde. Historiquement, les premières expériences de rhéologie active apparaissent dans les années 1920, lorsque de la limaille de fer excitée magnétiquement est utilisée afin de mesurer les propriétés mécaniques de gélatine, du cytoplasme de cellules et de mucus[Crick and Hughes, 1950, Gardel et al., 2005]. Au milieu des années 1990, les progrès de la fabrication de sondes colloïdales de géométrie bien définie, ainsi que le développement de systèmes de détection de haute résolution, favorisent l'émergence de plusieurs méthodes de rhéologie actives : on cite à titre d'exemple la méthode des "pinces magnétiques", où des particules paramagnétiques sont manipulées par de forts gradients de champ magnétique. Cette technique a permis d'étudier les propriétés viscoélastiques de biopolymères et de gels [Amblard et al., 1996, Schmidt et al., 1996, Ziemann et al., 1994]. Un autre exemple de manipulation active utilise les "pinces optiques", où de petites particules diélectriques sont manipulées à l'aide de faisceaux laser focalisés [Gardel et al., 2005].

En 1995 Mason et Weitz montrent expérimentalement que les fluctuations thermiques d'équilibre de particules colloïdales sont reliées à la friction locale exercée par le milieu ambiant[Mason et al., 1996, 1997, Mason and Weitz, 1995]. Sur le plan théorique, Einstein et Sutherland avaient déjà montré en 1905, que la diffusivité d'une particule sphérique était proportionnelle à sa mobilité [Einstein, 1905, Sutherland, 1905]. Cette propriété, combinée à l'équation de Stokes pour un écoulement newtonien, permet alors de relier le parcours quadratique moyen de la particule à la viscosité linéaire du liquide. Expérimentalement, Mason *et al.* utilisent une technique de diffusion dynamique de la lumière puis de spectroscopie par diffusion d'onde afin de mesurer le parcours quadratique moyen de sphères colloïdales placées dans des suspensions concentrées ou dans des solutions de polymères enchevêtrés. Le lien entre le parcours quadratique moyen des traceurs et les propriétés rhéologiques du liquide nécessite, en toute rigueur, de connaître l'écoulement du fluide autour de chaque particule en mouvement. Sous certaines conditions cependant, la réponse fréquentielle du liquide peut être donnée par le théorème de fluctuation-dissipation [Squires and Mason, 2010].
Des techniques de microrhéologie AFM ont également été développées au milieu des années 1990 [Chen et al., 1994, Ma et al., 2000]. Elles consistent généralement à analyser la réponse mécanique d'un micro-levier oscillant, entièrement immergé dans le fluide étudié. Ce procédé est limité à l'étude des gaz [Karabacak et al., 2007] ou des liquides peu visqueux ($\mu < 10$ mPa $\cdot$ s) à cause de l'amortissement de l'oscillation du micro-levier provoqué par le fluide [Lee et al., 2012]. L'interprétation quantitative des résultats est cependant plus délicate que pour les méthodes basées sur des particules sphériques puisque l'interaction de l'ensemble du micro-levier (qui est un objet tridimensionnel de géométrie plus complexe qu'une sphère) contribue au signal de mesure.

Au delà des propriétés rhéologiques des liquides, il est important pour de nombreuses applications de connaître l'écoulement créé autour de particules en mouvement. Ce dernier point est essentiel par exemple, pour l'interprétation des expériences de spectroscopie par diffusion d'ondes ou pour comprendre les propriétés rhéologiques des dispersions colloïdales [Stickel and Powell, 2005].

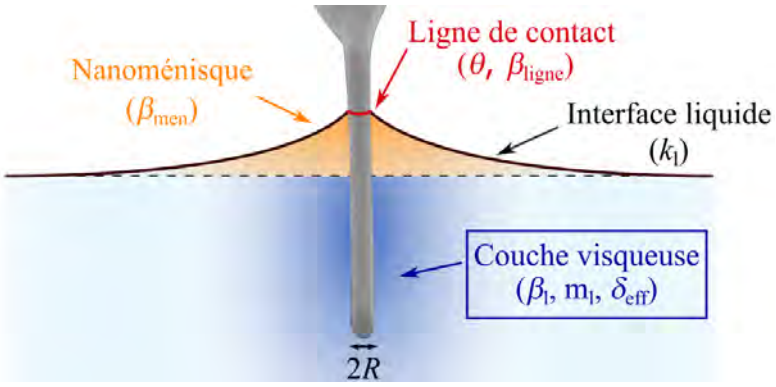


Figure 7.1 – Composantes du système formé par l'immersion d'un cylindre dans un liquide. Ce chapitre se concentre sur l'étude de la couche visqueuse (en bleu).

►▷ Dans ce chapitre, nous utilisons la méthode AFM de la fibre pendante, décrite précédemment (voir chapitre 6), afin d'étudier le champ de vitesse crée par l'oscillation longitudinale d'un nanocylindre immergé dans un liquide newtonien. On réalise pour cela des courbes de spectroscopie FM à l'interface de différents liquides modèles. L'utilisation de sondes AFM

spécifiques, terminées par un nanocylindre de haut rapport d'aspect, empêche le mouillage du micro-levier et permet de sonder quantitativement les propriétés dynamiques de la couche visqueuse de liquide entourant la sonde. On s'intéresse en particulier à l'extension du champ de vitesse et à la friction exercée sur la nanofibre. Un modèle hydrodynamique est proposé pour interpréter l'ensemble des mesures expérimentales. Enfin, des mesures complémentaires réalisées sur des AFM non conventionnels sont présentées afin de confronter expérience et modèle théorique sur une large gamme de sollicitations et de conditions expérimentales (taille de la sonde, propriétés des liquides). Ces mesures sont menées sur un AFM haute résolution (HR-AFM) développé à l'ENS de Lyon et un AFM haute fréquence (MEMS-AFM) récemment construit en partenariat entre le laboratoire CBMN de Bordeaux et l'IEMN de Lille.

7.2 Méthode expérimentale

Les mesures de ce chapitre consistent en des courbes de spectroscopie FM réalisées à l'interface de différents liquides modèles, tels que des alcools à chaine longue, des glycols ou des liquides ioniques (chapitre 3). Lors des mesures, la sonde oscillante est plongée dans un réservoir de liquide en aluminium de 5 mm de diamètre et de 1 mm de profondeur (voir section 6.2.2). Quelques expériences ont également été menées sur des gouttes de liquide millimétriques posées sur un wafer de silicium.

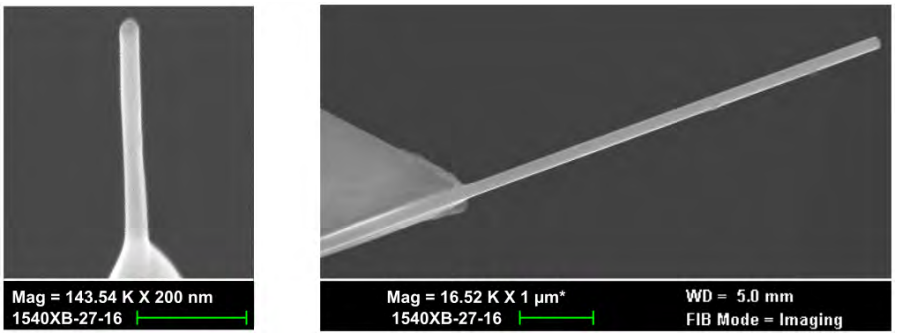


Figure 7.2 – Images MEB des deux types de sondes AFM employées pour ce chapitre. A gauche : une pointe cylindrique CDP55-500 (TeamNanotec) de 650 nm de long et de 65 nm de diamètre. A droite : une pointe NN-HAR-FM60 (NaugaNeedle) de 3 µm de long et de 170 nm de diamètre.

Les expériences de ce chapitre sont menées avec deux types de sondes commerciales terminées par un cylindre de 500 nm à 10 µm de long et de 25 à 200 nm de diamètre (Fig. 7.2). Le premier type de sonde est la série CDP (Cylindrical Probes) de la société Team NanoTec en Allemagne. Les cylindres sont usinés dans des sondes AFM standard en silicium par un faisceau d'ions focalisés (FIB pour Focus Ion Beam). Le diamètre des cylindres est inférieur à 60 nm et leur longueur est de l'ordre de 500 nm. Le second type de sonde est la série NN-HAR-FM60 de la société NaugaNeedles aux États-Unis. Pour cette série, les cylindres sont obtenus en faisant croître une aiguille de Ag_2Ga au sommet de pointes AFM standard [Yazdanpanah et al., 2005, 2008]. La sonde est recouverte d'un film d'argent et trempée à température ambiance dans une goutte de gallium fondu. La dissolution du film d'argent entraîne alors la croissance spontanée d'une aiguille de Ag_2Ga. Les dimensions du cylindre sont ici plus grandes que pour la série CDP et les fibres peuvent atteindre 10 µm de long et 400 nm de diamètre. Les valeurs des diamètres de ces pointes sont cependant plus dispersées (l'écart

type relatif des valeurs du diamètre est de l'ordre de 50 % pour les sondes NaugaNeedles et de 10 % pour les CDP). Les rayons des fibres cylindriques sont mesurés avant chaque série de mesure à partir d'images de microscopie électronique. La raideur des micro-leviers des deux types de sondes est de l'ordre de 2 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$, ce qui est suffisamment souple pour effectuer des mesures en mode contact tout en étant suffisamment raide pour être adapté au mode FM (voir chapitre 2). Le facteur de qualité du système libre Q est tel que $Q \simeq 200$, ce qui permet de confondre la fréquence propre de la sonde f_p avec sa fréquence de résonance dans l'air f_0. Les mesures sont réalisées au mode fondamental de la sonde ($f_0 \simeq 70$ kHz, $k \simeq 2\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$) et au premier mode excité ($f_1 \simeq 450$ kHz, $k \simeq 40\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$). Pour chaque expérience, le signal de déflexion δ, le décalage de la fréquence de résonance Δf et le signal d'excitation A_{ex} sont enregistrés en fonction de la profondeur d'immersion du cylindre h.

7.3 Courbes de déflexion δ

La figure 7.3 montre un exemple de courbes de déflexion moyenne δ obtenues lors de l'immersion d'une sonde CDP de 27,5 nm de rayon et de 680 nm de large, dans différents liquides ioniques (famille des Ils, voir chapitre 3 pour leur propriétés). L'approche de la sonde vers le liquide est représentée en traits pleins et son retrait en pointillés. Les mesures sont acquises au mode fondamental de la sonde ($f_0 = 72,45$ kHz, raideur $k = 2,3\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$) avec une amplitude d'oscillation A de 6 nm. Le cylindre parcourt une rampe de 1 µm d'amplitude avec une vitesse de 2 $\mathrm{\mu m \cdot s^{-1}}$.

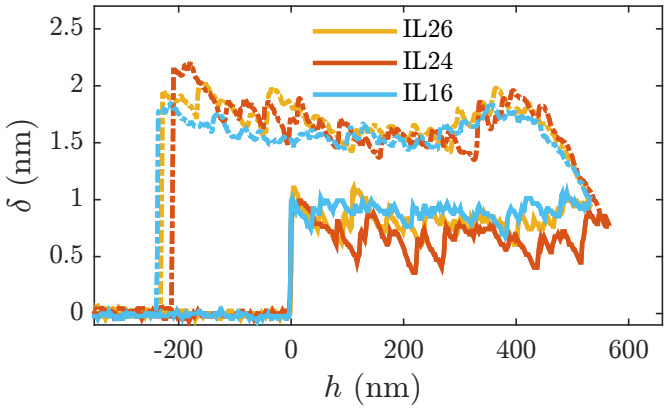


Figure 7.3 – Déflexion du micro-levier δ en fonction de la profondeur d'immersion h d'une sonde CDP excitée à son mode fondamental. Les mesures sont réalisées sur trois liquides ioniques, le IL16, le IL24 et le IL26. L'approche est représentée en traits pleins et le retrait en pointillés.

Lors de la formation du ménisque, en $h = 0$, on observe un brusque saut du signal de déflexion, d'environ un nanomètre, ce qui correspond à une force $F = k\delta$ d'environ 2,5 nN. Lorsque la fibre s'enfonce dans le liquide, on constate que le signal de déflexion δ fluctue autour d'une valeur constante. L'immersion de la sonde ne modifie donc pas la forme du ménisque (l'angle de contact $\bar{\theta}$ ne varie pas) et la force capillaire reste constante. Les fluctuations observées autour du palier proviennent de l'ancrage de la ligne de contact sur des défauts de surface, qui modifient localement la valeur de $\bar{\theta}$. Lors du retrait de la pointe (en pointillés), le ménisque reste tout d'abord ancré sur les défauts de surface de la fibre. L'angle de contact

diminue et l'intensité de la force capillaire augmente jusqu'à ce que la ligne de contact se détache et que le ménisque glisse de nouveau progressivement sur la fibre. Comme pour la courbe d'approche, la force capillaire fluctue alors autour d'un palier qui correspond à l'angle de reculée θ_r. On assiste finalement à la rupture du ménisque pour une hauteur h négative.

►▷ Les courbes de déflexion du micro-levier permettent ainsi de vérifier que la sonde utilisée est bien cylindrique. Elles permettent également de mesurer les valeurs des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r de chaque liquide, à partir de l'expression de la force capillaire. A titre d'exemple, on mesure pour le IL26 : $\theta_a = 83 \pm 3°$ et $\theta_r = 65 \pm 5°$.

7.4 Courbes de décalage en fréquence Δf

La figure 7.4 montre un exemple de courbes de décalage en fréquence Δf obtenues lors de l'immersion de la même sonde dans sept liquides ioniques différents. Des exemples de courbes de retrait sont montrés au chapitre 6.

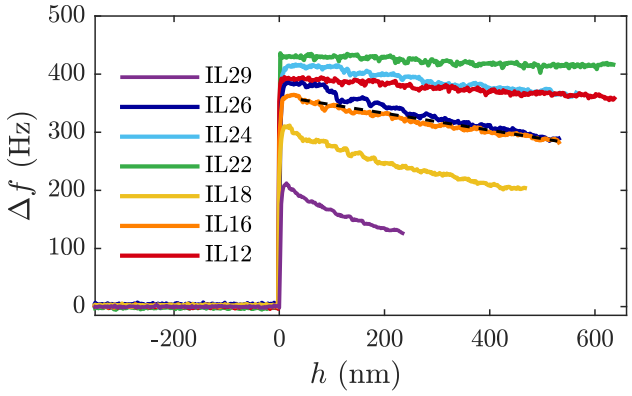


Figure 7.4 – En traits pleins : décalage de la fréquence de résonance Δf en fonction de la profondeur d'immersion h d'une sonde CDP excitée à son mode fondamental. Les mesures sont réalisées sur sept liquides ioniques. En pointillés : ajustement linéaire du domaine $h > 0$.

Lors de la formation du ménisque, en $h = 0$, on observe que le décalage en fréquence Δf augmente brusquement. Un saut positif est visible pour tous les liquides, et sa valeur est comprise entre 210 ± 2 Hz pour le IL29 et 430 ± 3 Hz pour le IL22. Le comportement du décalage en fréquence en $h = 0$ a récemment été relié aux propriétés élastiques de l'interface liquide qui est assimilée à un ressort de raideur effective k_l [Dupré de Baubigny et al., 2015]. L'immersion de la sonde introduit alors un décalage en fréquence Δf positif donné par la relation

$$\left.\frac{\Delta f}{f_0}\right|_{h=0} = \frac{1}{2}\frac{k_l}{k}\,, \tag{7.1}$$

où $m_{\text{eff}} \simeq 10^{-11}$ kg est la masse effective de la sonde. Le saut de fréquence observé en $h = 0$ est donc directement proportionnel à la raideur de l'interface liquide k_l, qui est donnée théoriquement par l'équation [Dupré de Baubigny et al., 2015]

$$k_l = \frac{2\pi\gamma}{\ln\left(\dfrac{4\,l_c}{R\,[1+\sin\theta]}\right) + \dfrac{1}{\sin\theta} - \gamma_E - 1}\,. \tag{7.2}$$

Pour une fibre cylindrique de rayon $R = 30$ nm, la raideur effective k_l est théoriquement comprise entre $0,5\,\gamma$ et $0,55\,\gamma$ lorsque l'angle de contact $\bar{\theta}$ varie entre 30° et 90°. Ces valeurs sont en bon accord avec les observations expérimentales puisque l'on mesure un rapport $k_\mathrm{l}/\gamma = 0,5 \pm 0,07$.

Lors de l'immersion de la fibre cylindrique (en $h > 0$), la courbe de Δf décroît linéairement avec la profondeur d'immersion h. Les mesures montrent d'autre part, que la pente de Δf dans ce domaine est d'autant plus grande (en valeur absolue) que la viscosité du liquide est élevée. On rappelle ici que les viscosités des ILs utilisés dans cet exemple sont telles que $\mu_\mathrm{IL22} = 36$ mPa $\cdot$ s $< \mu_\mathrm{IL12} < \mu_\mathrm{IL24} < \mu_\mathrm{IL26} < \mu_\mathrm{IL16} < \mu_\mathrm{IL18} < \mu_\mathrm{IL29} = 500$ mPa $\cdot$ s. L'évolution des courbes de Δf avec la profondeur d'immersion h est attribuée à la modification de la masse effective de la sonde m_eff lorsque $h > 0$. En effet, l'oscillation de la fibre dans le liquide provoque un écoulement de cisaillement sur une distance radiale finie. On appelle couche visqueuse, la couche de liquide entrainée par le cylindre. Lorsque la fibre est immergée, la masse initiale m_eff de la sonde augmente alors d'une masse effective $m_\mathrm{l}(h)$, qui est reliée à la quantité de liquide mis en mouvement par l'oscillation de la sonde. Plus le cylindre s'enfonce dans le liquide, plus sa surface de contact augmente, et plus le terme de masse ajoutée $m_\mathrm{l}(h)$ est élevé. Par ailleurs, les courbes de déflexion de la Fig. 7.3 indiquent que l'angle de contact du ménisque ne varie pas lors de l'immersion de la fibre. Par conséquent, l'évolution de la fréquence de résonance de la sonde peut s'interpréter à partir de l'équation

$$\frac{\Delta f(h)}{f_0} = \frac{1}{2}\frac{k_\mathrm{l}\,(\theta_\mathrm{a})}{k} - \frac{1}{2}\frac{m_\mathrm{l}(h)}{m_\mathrm{eff}}, \tag{7.3}$$

valable au premier ordre en $k_\mathrm{l} \ll k$ et en $m_\mathrm{l} \ll m_\mathrm{eff}$. L'hypothèse $m_\mathrm{l} \ll m_\mathrm{eff}$ sera discutée ultérieurement.

►▷ Les courbes de Δf permettent donc d'accéder au coefficient de masse ajoutée m_l qui est, en première approximation, linéaire avec la profondeur d'immersion h.

Afin d'étudier l'influence de la fréquence d'excitation, des courbes de spectroscopie FM sont réalisées sur le même système, au premier mode excité de la sonde ($f_1 = 455,4$ kHz, $k_1 = 88,5$ N $\cdot$ m^{-1}). Les résultats de l'expérience sont représentés sur la Fig. 7.5. On constate que l'allure des courbes expérimentales est semblable à celle des mesures de la Fig. 7.4. Nous noterons cependant que le rapport signal sur bruit est plus faible pour les mesures réalisées à f_1 et que les valeurs du saut de fréquence $\Delta f(h = 0)$ sont 5 à 7 fois plus petites que pour le mode fondamental. Ce dernier résultat s'interprète simplement à partir de l'équation

$$\left.\frac{\Delta f_i}{f_i}\right|_{h=0} \sim \frac{1}{2}\frac{k_{\mathrm{l},i}}{k_i}, \tag{7.4}$$

où l'indice i fait référence au i^{ème} mode excité de la sonde. Les travaux de Julien Dupré de Baubigny ont montré en effet que la raideur du ménisque k_l est indépendante de la fréquence d'excitation pour $f < 500$ kHz. Par conséquent, le rapport des sauts de décalage en fréquence $\Delta f_0/\Delta f_1$ est donné théoriquement par l'équation

$$\frac{\Delta f_0}{\Delta f_1} = \frac{f_0\ k_1}{f_1\ k_0} = 6,27, \tag{7.5}$$

(voir section 2.4.1), ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.

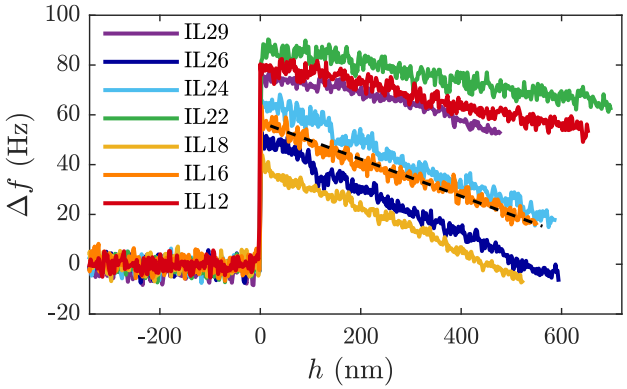


Figure 7.5 – En traits pleins : décalage de la fréquence de résonance Δf en fonction de la profondeur d'immersion h d'une sonde CDP sollicitée à son premier mode excité. En pointillés : ajustement linéaire du domaine $h > 0$.

Les pentes du décalage en fréquence, Δf^*, sont mesurées pour chaque liquide dans le domaine immergé ($h > 0$). Leurs valeurs sont représentées sur la Fig. 7.6 en fonction de la viscosité cinématique ν qui caractérise la résistance d'un liquide à un écoulement de cisaillement. Le graphe permet également de comparer les mesures réalisées aux deux premiers modes de résonance de la sonde. On constate que le décalage en fréquence linéique Δf^* est proportionnel à la viscosité ν mais ne dépend que faiblement de la fréquence d'excitation pour la gamme fréquentielle explorée. On observe toutefois un phénomène de saturation aux hautes fréquences ($f_1 \gtrsim 400$ kHz) et hautes viscosités ($\mu \gtrsim 300$ mPa $\cdot$ s), pour lesquelles la pente Δf^* semble atteindre un plateau. La même tendance a été observée pour les mesures sur glycérol ($\mu \simeq 900$ mPa $\cdot$ s) au premier mode excité de la sonde. L'origine de ce phénomène est encore incertaine et sera discutée ultérieurement. Il pourrait s'agir ici d'un effet non linéaire apparaissant aux grandes contraintes de cisaillement, tel que le glissement de la ligne de contact [Sega et al., 2013] où le dépôt d'un film de liquide [Quéré, 1991] pendant l'oscillation de la sonde.

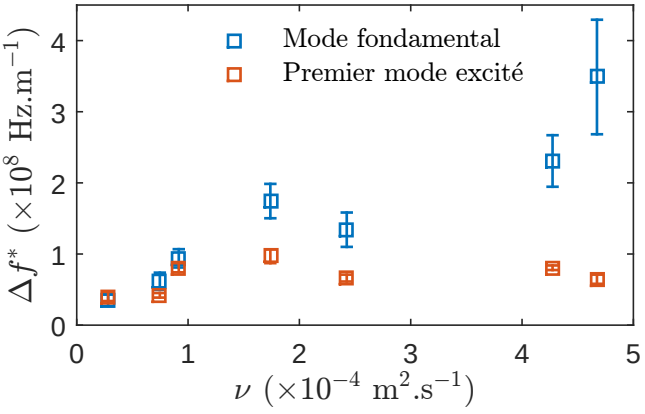


Figure 7.6 – Décalage en fréquence linéique Δf^* en fonction de la viscosité cinématique ν pour le mode fondamental de la sonde (en bleu) et pour le premier mode excité (en rouge).

▶▷ Une observation plus approfondie de la Fig. 7.4 montre que les courbes de décalage en fréquence $\Delta f(h)$ obtenues pour les liquides les plus visqueux (IL18 et IL29) ne sont pas

tout à fait linéaires dans le domaine $h > 0$. Elles présentent en effet un profil parabolique qui explique l'importante incertitude associée à la mesure de leur pente m_l^*. On pourrait supposer que l'utilisation de liquides relativement visqueux ($\mu \geqslant 400$ mPa $\cdot$ s) provoque une augmentation significative de la masse effective du système qui ne permettrait pas d'utiliser le modèle linéaire donné par l'Eq. (7.3). Pour nos expériences toutefois, le coefficient linéique de masse ajoutée m_l^* est inférieur à 10^{-7} kg $\cdot$ m^{-1}. Ainsi, la masse ajoutée maximale, atteinte en $h \simeq 500$ nm, est de l'ordre de 5×10^{-14} kg, ce qui est inférieur de trois ordres de grandeur à la masse effective m_{eff} de la sonde. Le modèle linéaire utilisé pour analyser les courbes de décalage en fréquence est donc bien valide.
L'allure parabolique des courbes de Δf pour les liquides les plus visqueux pourrait provenir d'un effet lié à l'amortissement des vibrations mécaniques de la sonde. Il est possible en effet que la sonde immergée soit sur-amortie ($Q_{\text{int}} < 1/\sqrt{2}$) et que l'asservissement de la phase de l'oscillation ne soit plus effectué correctement. Les données issues du liquide IL29, pour lequel les courbes de décalage en fréquence présentent une allure nettement parabolique, ne seront donc plus considérées dans la suite de ce chapitre.
Pour le reste des mesures, la dérivation de Eq. (7.3) par rapport à h relie simplement la pente Δf^* de la courbe de décalage en fréquence au terme de masse ajoutée linéique m_l^*, par l'équation

$$m_l^* \;=\; -2\, m_{\text{eff}} \frac{\Delta f^*}{f_0}, \tag{7.6}$$

où la masse effective m_{eff} est définie par l'équation $m_{\text{eff}} = k/(2\pi f_0)^2$ (voir chapitre 2). Les valeurs de m_l^* correspondant aux expériences précédentes sont représentées en fonction de la viscosité ν sur la Fig. 7.7. L'ajustement des données confirme que m_l^* est proportionnel à ν et donne un rapport $m_l^*/\nu = 1,9 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ kg $\cdot$ s $\cdot$ m^{-3} pour le mode fondamental et $m_l^*/\nu = 2 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$ kg $\cdot$ s $\cdot$ m^{-3} pour le premier mode excité (sans prendre en compte les mesures issues des expériences avec le IL18 et le IL29).

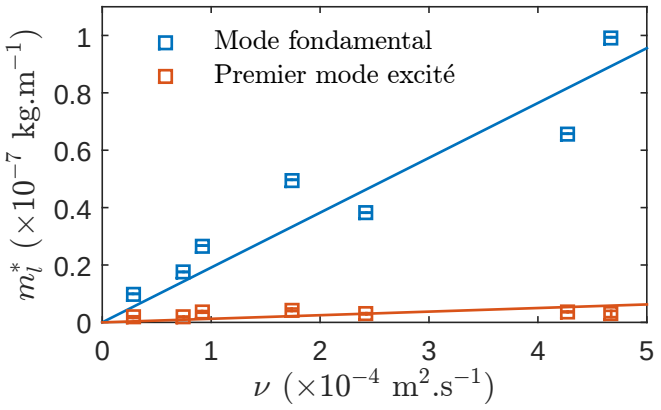


Figure 7.7 – Coefficient de masse ajoutée linéique m_l^* en fonction de la viscosité cinématique ν pour le mode fondamental de la sonde (en bleu) et pour le premier mode excité (en orange).

Contrairement aux mesures de Δf^*, le coefficient m_l^* est fortement dépendant de la fréquence d'excitation du cylindre. Le ratio des coefficients directeurs des ajustements linéaires est ainsi égal à 9 ± 3, ce qui pourrait suggérer que le terme de masse ajoutée m_l^* est inversement proportionnel à la fréquence d'excitation ($f_1/f_0 \sim 6,3$ kHz).

7.5 Courbes d'amplitude d'excitation A_{ex}

Les figures 7.8 et 7.9 représentent, pour le même système que précédemment, l'amplitude d'excitation normalisée $(A_{\text{ex}} - A_{\text{ex},\,h=0^-})/A_{\text{ex},\,h=0^-}$ en fonction de la profondeur d'immersion h, pour le mode fondamental de la sonde (Fig. 7.8) et son premier mode excité (Fig. 7.9). On rappelle ici qu'un contrôleur de gain (l'AGC) est utilisé afin d'asservir l'amplitude d'oscillation A à une valeur constante. Loin de l'interface liquide, la valeur de l'amplitude d'excitation A_{ex} est notée $A_{\text{ex},0}$. Lors de l'approche de la sonde, le confinement de la couche d'air située entre la sonde et l'interface liquide entraine une dissipation d'énergie par frottement visqueux (voir section 6.3.3). L'amplitude d'excitation augmente alors afin de compenser les pertes énergétiques et la valeur de l'amplitude d'excitation juste avant la formation du ménisque, notée $A_{\text{ex},\,h=0^-}$, est comprise entre $1,2 \cdot A_{\text{ex},0}$ et $1,6 \cdot A_{\text{ex},0}$. On note ici que l'effet du confinement de la couche d'air est visible à grande distance, environ 200 µm avant le mouillage de la fibre.

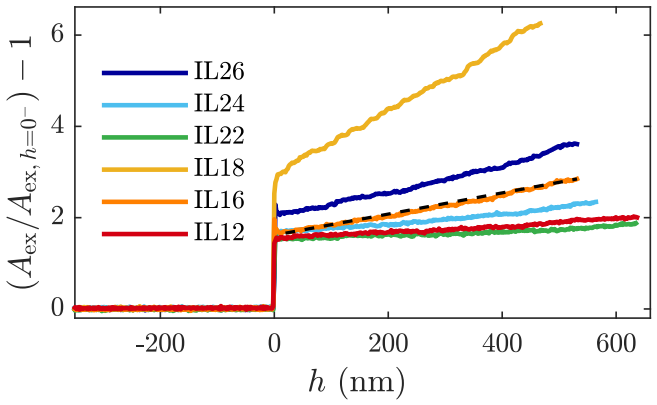


Figure 7.8 – Coefficient de friction normalisé $A_{\text{ex}}/A_{\text{ex},\,h=0^-} - 1$ en fonction de la profondeur d'immersion h lors de l'immersion d'une sonde CDP dans six liquides ioniques. Les mesures sont réalisées au mode fondamental de la sonde.

La formation du ménisque, en $h = 0$, engendre un brusque saut du signal d'excitation qui est lié à la dissipation d'énergie au sein du ménisque (voir Fig. 7.1). Pour les mesures effectuées au mode fondamental de la sonde, on constate que l'amplitude d'excitation juste après la formation du ménisque est d'autant plus grande que la viscosité du liquide est élevée. Nous verrons dans le chapitre 8 que l'angle de contact du ménisque impacte également la valeur du saut de l'amplitude d'excitation, ce qui explique que la valeur du saut mesurée pour le IL26 soit supérieure à celle du IL16 alors que $\mu_{IL26} < \mu_{IL16}$.
Suite au mouillage de la fibre, l'amplitude d'excitation croît linéairement avec la profondeur d'immersion h. Comme pour la courbe de décalage en fréquence, l'évolution du signal d'excitation dans cette région provient de l'interaction de la fibre avec la couche visqueuse. En effet, plus le cylindre s'enfonce dans le liquide, plus sa surface de contact augmente, et plus le système dissipe de l'énergie par friction visqueuse. On observe de plus que la pente de l'amplitude d'excitation, notée $(A^*_{\text{ex}}/A_{\text{ex},\,h=0^-} - 1)$, est d'autant plus grande que la viscosité ν est élevée. Pour les mesures au mode fondamental, on mesure ainsi une pente $(A^*_{\text{ex}}/A_{\text{ex},\,h=0^-} - 1)$ minimale de $5 \pm 1 \times 10^5$ m^{-1} pour le liquide le moins visqueux (IL22) et une pente maximale de $6,5 \pm 0,6 \times 10^6$ m^{-1} pour le liquide le plus visqueux (IL18).

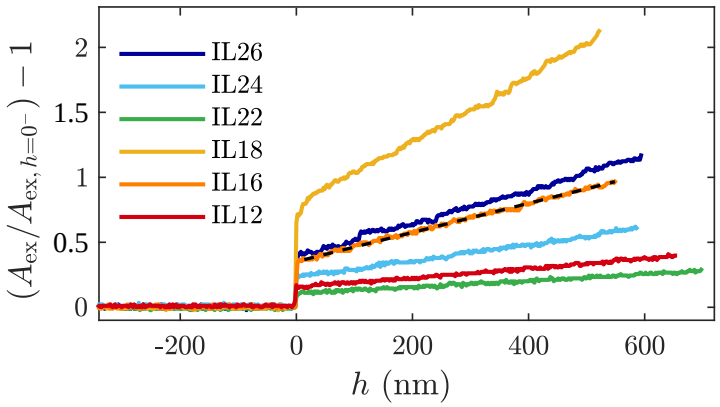


Figure 7.9 – Coefficient de friction normalisé $A_{ex}/A_{ex,\,h=0^-} - 1$ en fonction de la profondeur d'immersion h lors de l'immersion d'une sonde CDP dans six liquides ioniques. Les mesures sont réalisées au premier mode excité de la sonde.

Le signal d'excitation du micro-levier permet de mesurer l'énergie dissipée par le cylindre dans le liquide. Dans la zone $h > 0$ en effet, on admet que l'augmentation de la dissipation liée au confinement de la couche d'air reste faible devant l'augmentation induite par la couche visqueuse. Cette hypothèse est justifiée par le fait que la pente de la dissipation $(A^*_{ex}/A_{ex,\,h=0^-} - 1)$ dans la zone -300 nm $\leqslant h \leqslant 0^-$ est égale à $3 \pm 0,5 \times 10^4$ m^{-1} pour l'ensemble des mesures au mode fondamental et de $3 \pm 2 \times 10^3$ m^{-1} pour celles réalisées au premier mode excité. Dans tous les cas, la valeur de la pente de $(A^*_{ex}/A_{ex,\,h=0^-} - 1)$ dans l'air est plus faible que celle mesurée dans le liquide de un à deux ordre de grandeur. On précise toutefois que l'augmentation de l'amplitude d'excitation débute plusieurs dizaines de micromètres avant l'immersion de la fibre. La valeur de $A_{ex,\,h=0^-}$ doit ainsi être prise en compte dans l'analyse des données expérimentales.
Cette hypothèse étant faite, on peut montrer que le coefficient de friction de l'interaction fibre liquide, qui est la somme d'un terme β_{men} provenant du ménisque oscillant et d'un terme β_l issu de la couche visqueuse, est tel que

$$\frac{\beta_{men} + \beta_l(h)}{\beta_0} = \frac{A_{ex,\,h=0^-}}{A_{ex,0}} \left(\frac{A_{ex}(h)}{A_{ex,\,h=0^-}} - 1 \right) , \tag{7.7}$$

où $\beta_0 = k/(\omega_0 Q)$ est le coefficient de friction de la sonde dans l'air, loin du liquide (voir chapitre 6) et β_{men} ne dépend pas de la profondeur d'immersion h puisque les courbes de déflexion δ dans la zone $h > 0$ montrent que la forme du ménisque reste constant. Par conséquent, l'évolution du coefficient de friction avec la profondeur d'immersion h provient uniquement de la couche visqueuse et ne dépend pas du ménisque.

Les valeurs des coefficients de friction linéique β^*_l sont représentées en fonction de la viscosité du liquide ν sur la Fig. 7.10, pour les deux premiers modes de résonance de la sonde. On observe que le coefficient β^*_l est proportionnel à la viscosité ν mais ne dépend que très faiblement de la fréquence d'excitation de la sonde. Les valeurs obtenues au mode fondamental sont ainsi très légèrement inférieures ($\beta^*_l/\nu = 500 \pm 40$ kg $\cdot$ m^{-3}) à celles obtenues au premier mode excité de la sonde ($\beta^*_l/\nu = 610 \pm 40$ kg $\cdot$ m^{-3}).
Contrairement aux mesures du terme de masse ajoutée, les valeurs de β^*_l ne semblent pas saturer aux hautes fréquences ou aux hautes viscosités, pour les plages de paramètres explorées.

De manière générale, les signaux de mesure de la dissipation semblent plus reproductibles que les mesures de décalage en fréquence qui dépendent peut être davantage de la qualité du pic de résonance de la sonde.

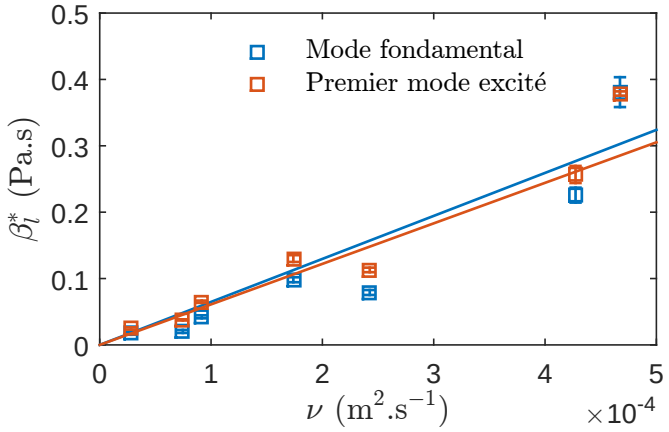


Figure 7.10 – Coefficient de friction linéique β_l^* en fonction de la viscosité ν pour le mode fondamental (en bleu) et le premier mode excité (en rouge) d'une sonde CDP.

Afin d'étudier l'influence de la viscosité des liquides sur un plus grand domaine et tester la reproductibilité des mesures, des expériences complémentaires sont réalisées sur deux autres sondes CDP (TeamNanotech). Les caractéristiques principales de l'ensemble des sondes utilisées dans cette partie (qui sont numérotées de 1 à 3) sont données dans le tableau 7.1.

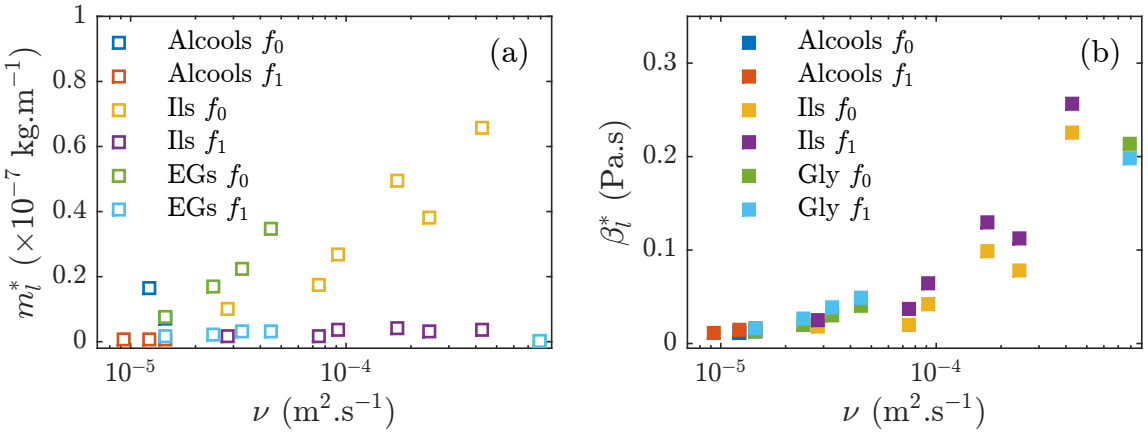


Figure 7.11 – (a) Courbes de masse ajoutée linéique m_l^* et (b) de coefficient de friction linéique β_l^* en fonction de la viscosité cinématique ν, pour l'ensemble des mesures expérimentales. En noir : ajustement des données expérimentales par un modèle linéaire.

La figure 7.11 représente l'ensemble des mesures des coefficients linéiques de masse ajoutée [en (a)] et de friction [en (b)] en fonction de la viscosité cinématique ν. Les données expérimentales sont représentées en échelle semi-logarithmique afin de mieux observer l'évolution de ces coefficients avec la viscosité qui varie de deux ordres de grandeur. L'incertitude de la mesure est de l'ordre de la taille des symboles. Ces nouvelles mesures confirment la reproductibilité des expériences et montrent que le terme de masse ajoutée m_l^* augmente bien avec la viscosité ν pour toutes nos expériences. La masse ajoutée décroît en revanche

Caractéristiques de la sonde		CDP 1	CDP 2	CDP 3
Rayon R	[nm]	27,5	24	23
Longueur fibre	[nm]	660	850	850
Masse effective m_{eff}	[kg]	$1{,}1\times10^{-11}$	$1{,}5\times10^{-11}$	$9,910^{-12}$
Mode fondamental		CDP 1	CDP 2	CDP 3
Raideur k	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	2,3	3,6	1,9
Fréquence de résonance f_0	[kKz]	72,45	76,21	69,7
Facteur de qualité Q	[1]	220	250	180
Coefficient de friction β_0	$[\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$	$2{,}2\times10^{-8}$	3×10^{-8}	$2{,}4\times10^{-8}$
1er mode excité		CDP 1	CDP 2	CDP 3
Raideur k_1	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$	88,2	-	74,5
Fréquence de résonance f_1	[kKz]	455,4	-	438,6
Facteur de qualité Q	[1]	$6{,}4\times10^{-8}$	-	680
Coefficient de friction β_0	$[\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$	$2{,}2\times10^{-8}$	-	$3{,}9\times10^{-8}$
conditions opératoires		CDP 1	CDP 2	CDP 3
Amplitude A	[nm]	6	5,5	6
Liquides sondés		IL12, IL16, IL18, IL22, IL24, IL26	8 à 10 Ol	1 à 4EG, Gly, 8 à 10 Ol

TABLE 7.1 – Propriétés des sondes utilisées pour les mesures de ce chapitre.

lorsque la fréquence d'excitation augmente. Le coefficient de friction β_1^* augmente également avec la viscosité mais ne semble pas dépendre de la fréquence d'excitation dans la gamme explorée. Afin de mieux comprendre l'évolution de ces coefficients avec la viscosité du liquide et la fréquence d'excitation, un modèle théorique est développé dans la section suivante.

7.6 Modèle théorique

7.6.1 Profil de vitesse dans le liquide

Une compréhension plus quantitative des mesures expérimentales nécessite de modéliser l'interaction hydrodynamique de la pointe et du liquide. Si la ligne de contact est ancrée lors de l'oscillation (pour une profondeur h fixée), cette interaction est la somme de trois contributions : une contribution venant du bas de la pointe (qui est constante), une contribution provenant de l'oscillation du ménisque et une contribution venant de l'interaction du liquide avec la couche visqueuse. Cependant, comme nous nous concentrons dans ce chapitre sur les variations de Δf et de β avec la profondeur h, il n'est pas nécessaire ici de tenir compte des effets du ménisque ou de l'extrémité de la pointe. Ces deux contributions sont en effet constantes car le diamètre de la fibre est uniforme [Yazdanpanah et al., 2008]. Les effets de bord pouvant être négligés, on assimile donc la pointe AFM à un cylindre infini de rayon R, immergé dans un liquide newtonien de viscosité ν.

Le modèle théorique, développé en partenariat avec Michael Benzaquen du laboratoire LadHyX à Palaiseau, s'inspire des travaux de Batchelor qui considère l'écoulement d'un liquide visqueux autour d'un cylindre infini en mouvement rectiligne uniforme [Batchelor, 1954]. L'étude est menée dans le référentiel du laboratoire, dans le système de coordonnées cylindriques (r, ϕ, z), où l'axe $\vec{e_z}$ désigne l'axe du cylindre (voir Fig. 7.12). Le problème est invariant par rotation d'angle ϕ et par translation d'axe $\vec{e_z}$. En régime laminaire, le champ de vitesse est donc unidirectionnel et s'écrit $\vec{v} = v(r,t)\ \vec{e_z}$.

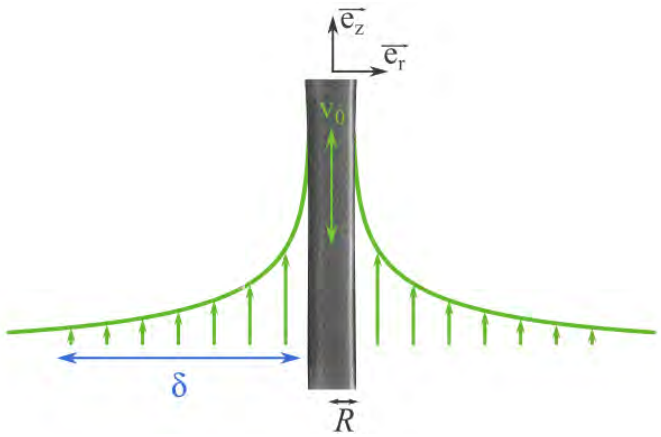


Figure 7.12 – Représentation schématique des expériences AFM. La fibre est assimilée à un cylindre infini de rayon R qui oscille à la vitesse $v_0 \cos(\omega t)$. L'enveloppe du champ de vitesse est représentée en vert.

Considérons que le mouvement de la fibre est harmonique [1] et que sa vitesse s'écrive $v_0 e^{-i\omega t}$ dans le domaine complexe. En $r = R$, la condition de non glissement à la paroi donne, pour la vitesse complexe du fluide, $\underline{v}(R,t) = v_0 e^{-i\omega t}$. A grande distance, la vitesse de l'écoulement s'annule et l'on a $\underline{v}(r \to \infty, t) = 0$. Pour les distances radiales intermédiaires, le champ de vitesse est solution de l'équation de Stokes dont l'expression générale projetée sur l'axe $\vec{e_z}$ s'écrit

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z} + g + \nu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial v}{r\partial r}\right), \tag{7.8}$$

où g est l'accélération de la pesanteur et où P et ρ sont respectivement la pression et la densité du liquide. Dans le cadre de nos expériences, aucun gradient de pression n'est imposé et $\partial_z P$ est constant dans tout l'écoulement [2]. En admettant que cette constante est égale au gradient de pression hydrostatique $-\rho g$, l'Eq. (7.8) s'écrit

$$\boxed{\frac{\partial v}{\partial t} = \nu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial v}{r\partial r}\right)}\ . \tag{7.9}$$

La forme de l'équation précédente nous encourage à appliquer la méthode de séparation des variables et à rechercher une solution de la forme $\underline{v}(r,t) = v_0\, e^{-i\omega t} f(r)$. La fonction

1. Le modèle présenté étant linéaire, aucune perte de généralité n'est introduite par cette supposition.
2. La projection de l'équation de Stokes sur les axes $\vec{e_r}$ et $\vec{e_\phi}$ indique en effet que $\partial_r P = \partial_\phi P = 0$. De plus, v est indépendante de z, d'où $\partial_z P =$cste.

complexe $f(r)$ est alors solution de l'équation

$$r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + r \frac{\partial f}{\partial r} + 2i \left(\frac{r}{\delta}\right)^2 f = 0 \ , \tag{7.10}$$

où l'on introduit $\delta = \sqrt{2\nu/\omega}$. La distance caractéristique δ est appelée épaisseur de peau et désigne, dans le problème 2D équivalent où un plan infini oscille dans un bain de liquide, la distance sur laquelle une onde de cisaillement de pulsation ω se propage dans un liquide de viscosité cinématique ν [Landau and Sykes, 1987]. Pour nos expériences, où $\omega \in [4\ ;\ 30] \times 10^5$ s.$^{-1}$ et $\nu \in [10\ ;\ 500] \times 10^{-6}$ m$^2 \cdot$s^{-1}, les valeurs de δ sont comprises entre 3 et 50 µm.

La solution générale de Eq. (7.10) est une combinaison linéaire de fonctions de Bessel modifiées d'ordre zéro. Avec nos conditions aux limites, on obtient dans le domaine complexe

$$\boxed{\underline{v}(r,t) = v_0\ e^{-i\omega t} \frac{\mathcal{K}_0\left[\frac{(1-i)r}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[\frac{(1-i)R}{\delta}\right]}\ ,} \tag{7.11}$$

où $\mathcal{K}_\mathrm{n}$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre n. La fonction f s'écrit donc finalement

$$f\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right) = \frac{\mathcal{K}_0\left[\frac{(1-i)r}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[\frac{(1-i)R}{\delta}\right]} = f_1\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right) + i f_2\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right). \tag{7.12}$$

Le champ de vitesse réel $v(r,t) = \Re[\underline{v}(r,t)]$, oscille donc au sein d'une enveloppe $v_\mathrm{e}(r/\delta, R/\delta)$ définie par les extrema du champ de vitesse par rapport à la variable temporelle. En chaque point du liquide, c'est à dire pour des rapports r/δ et R/δ fixés, les extrema de v sont obtenus aux instants t définis par l'équation

$$\tan(\omega t) = \frac{f_2\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right)}{f_1\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right)}, \tag{7.13}$$

d'où l'on obtient l'expression de l'enveloppe normalisée

$$\frac{v_\mathrm{e}}{v_0} = \left|\cos\left(\mathrm{atan}\left[\frac{f_2}{f_1}\right]\right) f_1 + \sin\left(\mathrm{atan}\left[\frac{f_2}{f_1}\right]\right) f_2\right| \ , \tag{7.14}$$

où $|\ |$ désigne la valeur absolue.

La figure 7.13 représente l'enveloppe normalisée du profil de vitesse v_e/v_0 en fonction de la distance à la paroi $(r-R)/\delta$, pour différentes valeurs de R/δ. Le graphique met en évidence le rôle clef joué par l'épaisseur de peau δ, qui permet de distinguer deux régimes d'écoulement. Lorsque $R \gg \delta$, le profil de vitesse est identique à celui du cas 2D et l'enveloppe

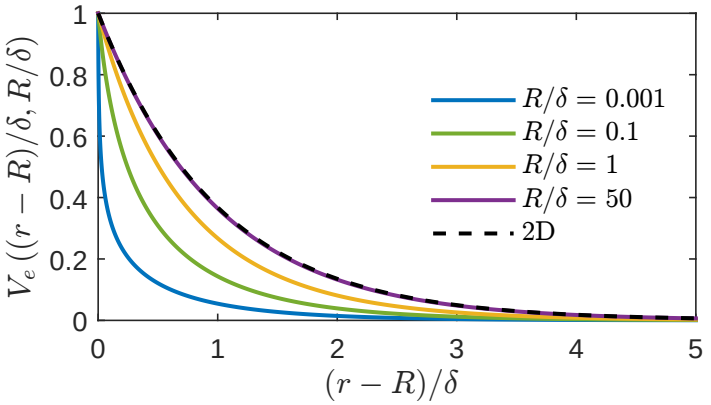


Figure 7.13 – Enveloppe du champ de vitesse normalisé v_e/v_0 en fonction de la distance à la paroi $(r-R)/\delta$ pour différentes valeurs de R/δ. La courbe en pointillés noirs représente la situation 2D décrite par Eq. (7.15) dans laquelle l'écoulement est généré par une plaque oscillante [Landau and Sykes, 1987]. Le champ de vitesse est alors tracé en fonction de r/δ.

v_e décroit exponentiellement avec la distance radiale selon l'équation

$$\boxed{v_\mathrm{e}\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right) \underset{R/\delta\to+\infty}{\sim} v_0\, e^{-(r-R)/\delta}} \,. \tag{7.15}$$

Lorsque $r = R+\delta$, l'enveloppe du champ de vitesse est réduite d'un facteur $1/e$. On retrouve donc que la distance δ correspond à l'extension du champ de vitesse, d'où son nom de profondeur de peau donné par analogie aux problèmes de diffusion thermique. Lorsque $R \ll \delta$, le profil de vitesse devient plus confiné et l'enveloppe v_e s'amortit sur une distance $\delta_\mathrm{eff} < \delta$. La géométrie du système impacte donc l'écoulement du liquide aux *petits rayons*, et le champ de vitesse est d'autant plus confiné que la fibre est mince.

7.6.2 Contrainte pariétale

La force de friction surfacique exercée sur la paroi du cylindre est reliée à la contrainte de cisaillement visqueux par l'équation

$$\sigma = \sigma_{rz}\Big|_{r=R} = \mu \left.\frac{\partial v}{\partial r}\right|_{r=R} , \tag{7.16}$$

où μ désigne la viscosité dynamique du liquide. Dans le domaine complexe, la contrainte pariétale s'écrit donc

$$\underline{\sigma} = v_0 e^{-i\omega t}\,(1-i)\frac{\mu}{\delta}\,\frac{\mathcal{K}_1\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right]} , \tag{7.17}$$

où la fonction de Bessel $\mathcal{K}_1$ vérifie l'équation $\mathcal{K}_0' = -\mathcal{K}_1$. L'introduction de la fonction complexe $g(u)$

$$g(u) = \frac{\mathcal{K}_1\left[(1-i)u\right]}{\mathcal{K}_0\left[(1-i)u\right]} = g_1(u) + i_2(u) \tag{7.18}$$

permet alors d'écrire la contrainte $\sigma = \Re[\ \underline{\sigma}\ ]$ dans le domaine réel

$$\boxed{\sigma(R/\delta, t) \ = \ v_0\sqrt{\rho\omega}\,[\cos(\omega t + \pi/4)\ g_1(R/\delta) + \sin(\omega t + \pi/4)\ g_2(R/\delta)]}\ . \tag{7.19}$$

La contrainte pariétale oscille au cours du temps avec un déphasage de $\pi/4$ par rapport au mouvement du cylindre. Pour un système donné, la valeur maximale de la contrainte pariétale $\sigma_{\mathrm{e}} = v_0\sqrt{\rho\omega}\ g_{\mathrm{e}}$, est atteinte aux instants t tels que

$$\tan(\omega t + \pi/4) = \frac{g_2(R/\delta)}{g_1(R/\delta)}\ . \tag{7.20}$$

L'amplitude normalisée du champ de contrainte g_{e} est alors obtenue en combinant les Eqs. (7.19) et (7.20), ce qui donne

$$g_{\mathrm{e}}(u) = \left|\cos\left(\mathrm{atan}\left[\frac{g_2(u)}{g_1(u)}\right]\right) g_1(u) + \sin\left(\mathrm{atan}\left[\frac{g_2(u)}{g_1(u)}\right]\right) g_2(u)\right|\ . \tag{7.21}$$

La figure 7.14 représente l'évolution de l'amplitude g_{e} en fonction du rapport R/δ. Comme pour le profil de vitesse, nous retrouvons deux régimes d'écoulement en fonction de la taille du système. Lorsque $R \gg \delta$, l'écoulement est identique à la situation bidimensionnelle et la contrainte pariétale ne dépend pas du rayon ($g_{\mathrm{e}}(u) \sim 1$). Dans ce régime, l'amplitude de la contrainte visqueuse exercée sur le cylindre s'écrit $\sigma_{\mathrm{e,2D}} = v_0\sqrt{\rho\omega}$. Elle est d'autant plus grande que la vitesse d'excitation v_0 et que la pulsation ω sont élevées. Dans le cadre de nos mesures, la valeur de $\sigma_{\mathrm{e,2D}}$ varie entre 100 et 1500 Pa, ce qui correspond à un taux de cisaillement compris entre 200 et 10^5 s^{-1}.

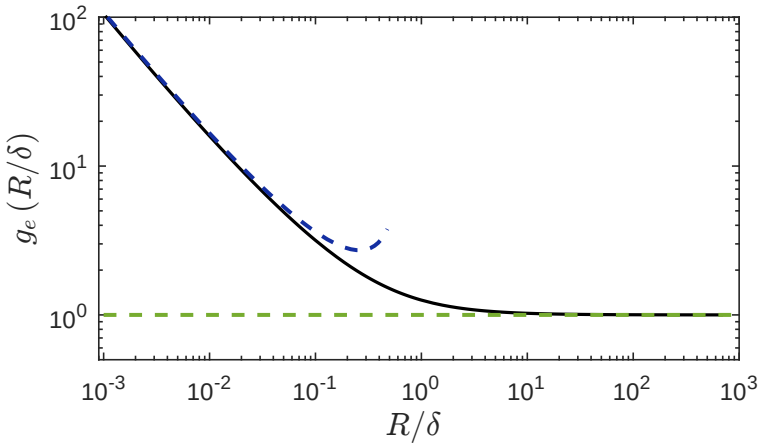


Figure 7.14 – Enveloppe de la contrainte normalisée g_{e} en fonction de R/δ. Les courbes en pointillés noirs représentent les comportement asymptotiques $R \ll \delta$ [Eq. (7.24)] et $R \gg \delta$ [$g_e(u) = 1$].

Lorsque $R \ll \delta$, le confinement du champ de vitesse (que nous avions observé sur la Fig. 7.13) entraine une divergence de la contrainte pariétale. De manière plus quantitative, les fonctions de Bessel modifiées $\mathcal{K}_0$ et $\mathcal{K}_1$ ont pour comportements asymptotiques

$$\mathcal{K}_1(u) \underset{u\to 0}{\sim} \frac{1}{u}\ , \qquad \mathcal{K}_0(u) \underset{u\to 0}{\sim} -\ln(u), \tag{7.22}$$

d'où l'on obtient, en combinant les Eqs. (7.22) et (7.18)

$$\underline{g}(u) \underset{u\to 0}{\sim} \frac{-1}{(1-i)u\left[\ln\left(\sqrt{2}u\right) - i\pi/4\right]} \underset{u\to 0}{\sim} \frac{-(1+i)}{2u\,\ln\left(\sqrt{2}u\right)} \ . \tag{7.23}$$

En injectant Eq. (7.23) dans Eq. (7.21), on trouve finalement le comportement de la contrainte aux petits rayons

$$g_e(u) \underset{u\to 0}{\sim} \frac{-1}{\sqrt{2}u\ln\left(\sqrt{2}u\right)} \ . \tag{7.24}$$

La modification de la taille du cylindre permet ainsi de moduler la pression exercée sur la fibre, pour un même liquide . Pour les mesures FM-AFM, où le ratio R/δ est de l'ordre de 10^{-3}, la contrainte pariétale est cent fois plus grande que celle de son équivalent 2D. Le taux de cisaillement à la paroi atteint alors des valeurs élevées comprises entre 10^4 s^{-1} et 10^6 s^{-1} pour des conditions d'utilisation standards : $\mu \in [0,01\ ;\ 0,5]$ Pa $\cdot$ s, $A = 10$ nm, $\rho = 1000$ kg $\cdot$ m^{-3} et $\omega \in [4\ ;\ 30] \times 10^5$ s^{-1}.

7.6.3 Coefficients de friction et de masse ajoutée

La force linéique exercée sur le cylindre, $F^* = 2\pi R\sigma$, est finalement obtenue à partir de Eq. (7.19). Elle s'écrit

$$F^* = \frac{2\pi\mu R}{\delta}\ v_0\left[\cos(\omega t)\left(g_1+g_2\right) + \sin(\omega t)\left(g_2-g_1\right)\right] \ . \tag{7.25}$$

La relation précédente peut également s'exprimer sous la forme générique [Landau and Sykes, 1987]

$$F^* \ = \ -m_l^*\left.\frac{\partial v}{\partial t}\right|_{r=R} \ - \ \beta_l^*\ v|_{r=R}\ , \tag{7.26}$$

où les coefficients m_1^* et β_1^* sont les coefficients linéiques de masse ajoutée et de friction introduits précédemment. Leur expression est obtenue par identification des Eqs. (7.25) et (7.26)

$$\boxed{\begin{aligned} &\beta_1^* = 2\pi\frac{\mu R}{\delta}\left[g_1\left(\frac{R}{\delta}\right) + g_2\left(\frac{R}{\delta}\right)\right] && (7.27)\\ &\text{et} \\ &m_1^* = 2\pi\frac{\mu R}{\omega\delta}\left[g_1\left(\frac{R}{\delta}\right) - g_2\left(\frac{R}{\delta}\right)\right]. && (7.28)\end{aligned}}$$

Pour les grandes valeurs de R/δ, une équation simple relie le coefficient de friction β_1^* au terme de masse ajoutée m_1^*

$$\beta_1^* \underset{R/\delta\to+\infty}{\sim} m_1^*\ \omega\ . \tag{7.29}$$

Cette relation est identique à celle obtenue dans la situation 2D où un plan infini oscille dans un liquide. La force linéique F^* exercée sur le cylindre s'écrit alors simplement

$$F^* = -\sqrt{2}\beta_1^* v_0\cos(\omega t + \pi/4), \tag{7.30}$$

où $\beta_1^* \sim 2\pi\mu R/\delta$. On reconnaît ici une expression analogue à une force de frottement visqueux déphasée de $\pi/4$ par rapport au mouvement de la sonde. La force linéique F^* est ici proportionnelle au rayon R, et au produit $\sqrt{\mu\omega\rho}$. Aux petits rayons ($R \ll \delta$), les comportements asymptotiques de β_1^* et m_1^* sont donnés par les équations

$$\beta_1^* \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \frac{-2\pi\mu}{\ln(R/\delta)} \quad \text{et} \quad m_1^* \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \frac{2\pi\mu}{\omega \ln^2(R/\delta)}, \tag{7.31}$$

et nous avons

$$\beta_1^* \underset{R/\delta\to 0}{\gg} m_1^* \omega. \tag{7.32}$$

Dans ce régime, le coefficient β_1 est quasiment proportionnel à la viscosité μ [avec $\beta_1 \propto \mu/\ln(u)$] mais il ne dépend que faiblement (logarithmiquement) de la dimension de la pointe et de la pulsation ω.

7.7 Discussion

Les équations (7.27) et (7.28) permettent à présent de confronter les mesures expérimentales présentées au début de ce chapitre à la modélisation théorique de l'écoulement du liquide autour de la fibre. Cependant, le modèle théorique et dans une moindre mesure, les données expérimentales, révèlent que les termes de coefficient de friction β_1^* et de masse ajoutée m_1^* dépendent de nombreux paramètres expérimentaux : la taille de la sonde R, la pulsation d'excitation ω, la masse volumique du liquide ρ et sa viscosité cinématique ν. Dans la section suivante, on cherche donc à construire deux courbes maitresses (une pour chaque coefficient) permettant d'analyser l'ensemble des mesures expérimentales acquises dans différentes conditions opératoires.

7.7.1 Construction de courbes maitresses

La forme des équations (7.27) et (7.28) nous montre que le rapport R/δ joue un rôle clef dans la valeur des termes de coefficient de friction et de masse ajoutée. On définit par conséquent, deux coefficient adimensionnels C_β et C_m tels que

$$C_\beta\left(\frac{R}{\delta}\right) = \frac{\beta_1^*}{2\pi\mu} = \frac{R}{\delta}\left[g_1\left(\frac{R}{\delta}\right) + g_2\left(\frac{R}{\delta}\right)\right] \tag{7.33}$$

et

$$C_\mathrm{m}\left(\frac{R}{\delta}\right) = \frac{m_1^*\omega}{2\pi\mu} = \frac{R}{\delta}\left[g_1\left(\frac{R}{\delta}\right) - g_2\left(\frac{R}{\delta}\right)\right]. \tag{7.34}$$

L'introduction de ces deux coefficients permet alors de définir deux courbes maitresses, $C_\beta(R/\delta)$ et $C_\mathrm{m}(R/\delta)$, qui ne dépendent que d'un seul paramètre (R/δ) et rassemblent théoriquement l'ensemble des mesures expérimentales réalisées sur différents liquides, sondes et conditions d'excitation.

Le graphe 7.15 représente l'évolution des coefficients C_β et C_m en fonction du rapport R/δ (en bleu). Lorsque $R \gg \delta$, les deux courbes convergent vers le même comportement

asymptotique $C_\beta \simeq C_\mathrm{m} \simeq R/\delta$. Lorsque la taille du système diminue ($R \ll \delta$) cependant, l'évolution de C_β et de C_m n'est plus proportionnelle à la taille de la sonde R et nous avons

$$C_\beta \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \frac{-1}{\ln(R/\delta)} \quad \text{et} \quad C_m \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \frac{\pi/4}{\ln^2(R/\delta)}. \tag{7.35}$$

Dans ce régime des petits rayons R, les coefficients C_β et C_m ne dépendent que faiblement de la dimension de la pointe, de la viscosité du liquide et de la pulsation d'excitation. Ce comportement est lié au confinement de la couche visqueuse qui compense la diminution de la taille du système. Afin de mieux comprendre ce dernier point, nous étudierons dans la section suivante l'évolution de l'extension du profil de vitesse avec la taille de la sonde R (voir section 7.11).

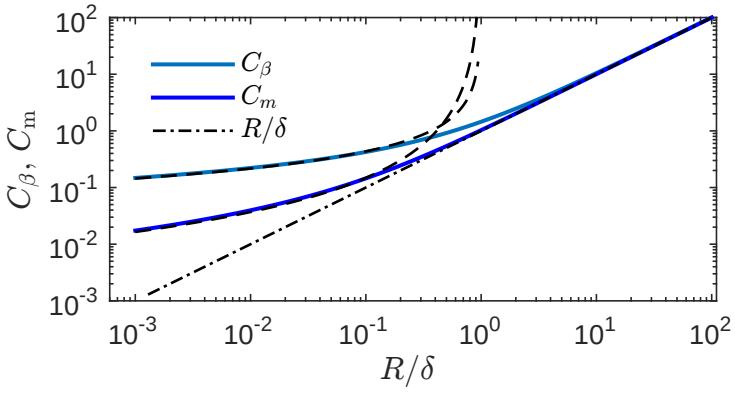


Figure 7.15 – Coefficients normalisés de friction C_β et de masse C_m en fonction du rapport R/δ. Les valeurs exactes de ces courbes maitresses sont données par les Eqs. (7.33) et (7.34) et sont représentées en traits pleins. Les comportements asymptotiques, donnés par Eq. (7.35), sont représentés en pointillés. La droite d'équation R/δ décrit le régime 2D.

7.7.2 Analyse des résultats expérimentaux

La figure 7.16 confronte l'ensemble des mesures expérimentales présentées au début de ce chapitre, aux courbes maitresses C_β et C_m définies par les Eqs. (7.33) et (7.34), respectivement. On rappelle que les données expérimentales sont issues de courbes de spectroscopie FM, réalisées sur quatorze liquides [la famille des glycols (EGs), des alcools à chaine longue (Ols) et des liquides ioniques (Ils)] et trois sondes AFM, excitées à leur mode fondamental où à leur premier mode de résonance (voir tableau 7.1). Les coefficients C_β et C_m sont mesurés pour chaque expérience à partir des courbes de décalage en fréquence Δf et d'amplitude d'excitation A_ex, et sont tracés en fonction du rapport R/δ (voir Fig. 7.16). L'utilisation de différents liquides modèles nous permet ici d'étudier l'influence de la viscosité du liquide μ sur une gamme s'étendant de 8 à 1200 mPa · s. De plus, en effectuant les mesures aux deux premiers modes de résonance de la sonde, la fréquence d'excitation varie sur une plage de 70 à 450 kHz. En définitive, les différentes mesures expérimentales nous permettent de balayer une plage de rapport R/δ de 10^{-2} à 10^{-3}.

On observe sur la figure 7.16 que chaque jeu de données, correspondant aux coefficients C_β et C_m, se rassemble sur une même courbe expérimentale. Ce comportement confirme que

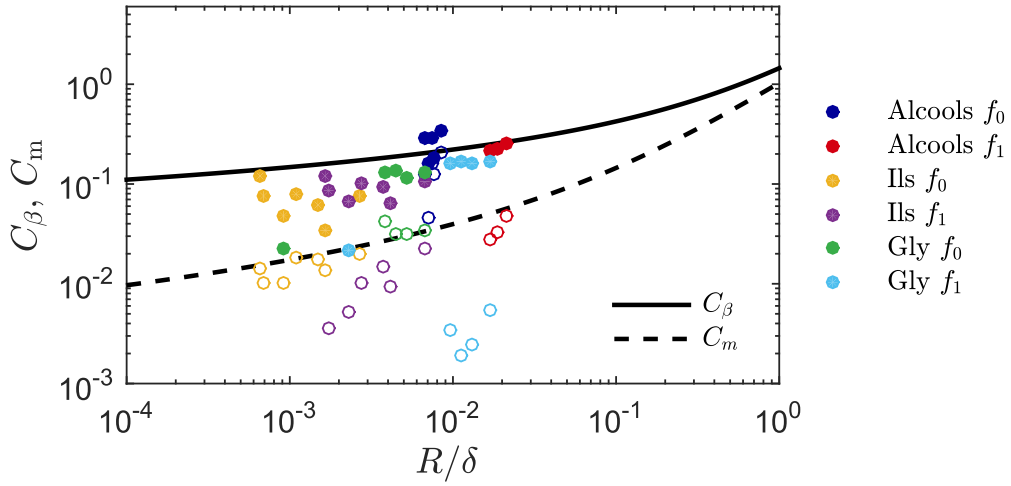


Figure 7.16 – Courbes maitresses C_β (en train plein) et C_m (en pointillés) représentées en fonction du rapport R/δ. Les expressions des courbes maitresses sont données par les Eqs. (7.33) et (7.34). Les données expérimentales sont représentées par des disques pour C_β et des cercles pour C_m. Les valeurs du coefficient C_m de la famille des IL1s sont entourées en noir.

le rapport R/δ est bien le paramètre adapté à l'étude du système et qu'il permet, pour diverses conditions opératoires, de donner une représentation unifiée de l'écoulement du liquide autour de la fibre. On observe un très bon accord entre les mesures expérimentales du terme de masse ajoutée C_m et le modèle théorique donné par l'Eq. (7.34), à l'exception toutefois des mesures réalisées sur le IL12 ($\mu = 92,5$ mPa $\cdot$ s), le IL16 ($\mu = 267$ mPa $\cdot$ s) et le IL18 ($\mu = 468$ mPa $\cdot$ s), au premier mode excité de la sonde. Ces trois liquides sont désignés par le terme de "famille des IL1s" et la valeur de leur coefficient C_m est entourée en noir sur la Fig. 7.16. Le désaccord observé entre les données expérimentales issues de la famille des IL1s et le modèle n'est pas surprenant compte tenu du phénomène de saturation que nous avions observé aux hautes fréquences et hautes viscosités dans la Fig. 7.6. Il se pourrait qu'un effet non linéaire apparaisse dans ces régimes et nous en discuterons ultérieurement. Ainsi, si l'on fait abstraction des valeurs obtenues pour la famille des IL1s à f_1, la déviation standard entre les coefficients C_m mesurés et le modèle théorique est de 40 %. On constate d'autre part qu'il n'y a pas ici d'écart systématique entre le modèle et les données expérimentales, ce qui est remarquable étant donné qu'aucun paramètre ajustable n'est présent dans le modèle.
Un accord satisfaisant est également obtenu pour le terme de dissipation, hormis pour les mesures réalisées sur les liquides les plus visqueux pour lesquelles le rapport R/δ est inférieur à 5×10^{-3}. Dans cette zone, les données expérimentales sont surestimées par le modèle de 30 à 50 %. De manière générale, l'allure prédite par le modèle théorique est en bon accord avec les données expérimentales, sur toute la plage de R/δ observée, mais les valeurs de C_β sont légèrement surestimées par le modèle.

L'origine du désaccord entre les mesures expérimentales et le modèle théorique est encore incertaine à ce jour, et deux pistes de réflexion sont envisagées :

(i) Sur le plan expérimental, il est possible que l'utilisation de liquides relativement visqueux ($\mu \geqslant 100$ mPa $\cdot$ s) provoque un amortissement important des vibrations mécaniques de la sonde dans le liquide et perturbe les asservissements en phase et en amplitude.

(ii) Sur le plan théorique, il est également possible que la condition de non glissement

à la paroi utilisée dans le modèle théorique ne soit plus valide aux échelles micrométriques qui caractérisent notre écoulement [Bocquet and Charlaix, 2010]. Dans ce cas de figure, la vitesse du liquide serait non nulle à la paroi dans le référentiel du cylindre. D'un point de vue théorique, cet effet peut être pris en compte en introduisant une longueur de glissement b, définie avec le formalisme de Navier par l'équation

$$\underline{v}(R,t) = v_0 e^{-i\omega t} + b \left.\frac{\partial \underline{v}}{\partial r}\right|_{r=R} \tag{7.36}$$

L'introduction de la longueur b a pour effet de réduire la contrainte visqueuse pariétale et par conséquent, de diminuer la valeur des coefficients C_β et C_m. Certes, le glissement des liquides standard sur des surfaces hydrophiles est généralement négligeable ($b \sim 1 - 10$ nm) [Bocquet and Charlaix, 2010], mais l'on pourrait envisager que la forte augmentation de la contrainte pariétale observée pour les petits systèmes introduise un glissement à la paroi lorsque $R \ll \delta$ [Sega et al., 2013]. Pour nos systèmes cependant, le taux de cisaillement des liquides est toujours plus petit que 10^6 s^{-1}, ce qui est largement inférieur au seuil critique de 10^{10} s^{-1} déterminé numériquement par Sega *et al.* pour de l'eau. Une autre raison expliquant un éventuel glissement à la paroi proviendrait du fait que les ILs présentent une forte structuration au voisinage des surfaces solides [Chen et al., 2011, Perkin, 2012, Santos and Baldelli, 2010].

D'un point de vue mathématique, l'introduction de la longueur de glissement b a pour simple effet de remplacer les fonctions f et g, données par les Eqs. (7.12) et (7.18), par les fonctions complexes f_b et g_b telles que

$$f_b\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}, \frac{b}{\delta}\right) = \frac{\mathcal{K}_0\left[(1-i)\frac{r}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right] + (1-i)\frac{b}{\delta}\mathcal{K}_1\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right]}, \tag{7.37}$$

et

$$g_b\left(\frac{R}{\delta}, \frac{b}{\delta}\right) = \frac{\mathcal{K}_1\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right]}{\mathcal{K}_0\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right] + (1-i)\frac{b}{\delta}\mathcal{K}_1\left[(1-i)\frac{R}{\delta}\right]}. \tag{7.38}$$

Les coefficients C_β et C_m sont à présent fonction des rapports R/δ et b/δ, où la longueur de glissement b dépend elle même de la nature du liquide et éventuellement de la taille du système. Nous supposerons toutefois dans une première approche qualitative que b est constante pour l'ensemble des mesures expérimentales.

Comme le rayon R de nos sondes varie faiblement pour nos mesures, avec $R \in [20\,;\,30]$ nm, on représente sur la Fig. 7.17 les coefficients C_β et C_m en fonction du rapport R/δ, pour deux valeurs de b/R : $b/R = 1$ (en gris foncé) et $b/R = 2$ (en gris clair). On constate que l'introduction de la longueur de glissement b (i) impacte essentiellement les grands systèmes ($R \gg \delta$) et (ii) affecte davantage le coefficient de masse C_m que le coefficient de friction C_β. Le premier point s'interprète simplement si l'on considère que, pour une taille de sonde R donnée, le rapport $b/\delta = b/R \times R/\delta$, est d'autant plus petit que la valeur de R/δ est faible. Or, l'influence du glissement à la paroi devient négligeable dés le moment où l'extension de l'écoulement est prépondérante devant la longueur de glissement b. Pour notre système, l'extension de l'écoulement est de l'ordre de $0.1\,\delta$ à $1\,\delta$ (voir section 7.11), et l'influence du glissement à la paroi devient négligeable aux petites valeurs du rapport b/δ, c'est à dire du

rapport R/δ.

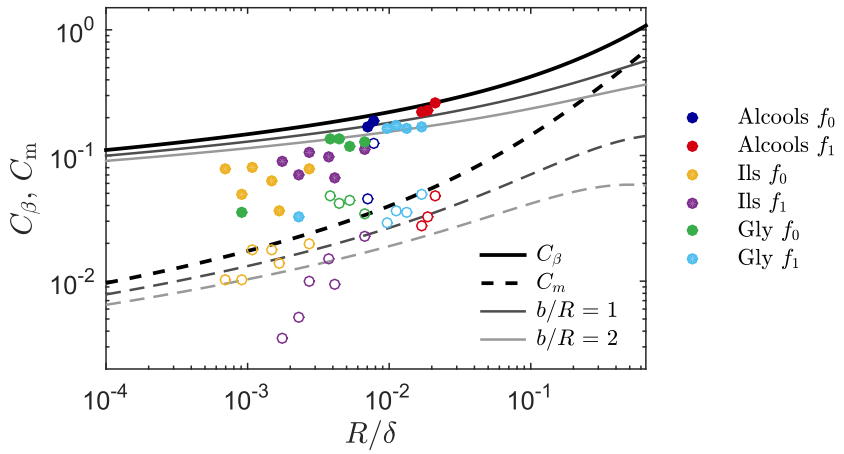


Figure 7.17 – Courbes maitresses C_β (en train plein) et C_m (en pointillés) représentées en fonction du rapport R/δ. Les expressions des courbes maitresses sont données par les Eqs. (7.33) et (7.34) combinées avec Eq. (7.38). Les données expérimentales sont représentées par des disques pour C_β et des cercles pour C_m.

►▷ En définitive, l'introduction d'une longueur de glissement ne permet pas d'interpréter l'écart entre le modèle théorique et les données expérimentales pour les faibles valeurs de R/δ. Pour la gamme de rapport R/δ comprise entre 5×10^{-4} et 5×10^{-3} en effet, une influence significative de la longueur de glissement b ne se produit que pour des longueurs b de l'ordre de la centaine de nanomètres, ce qui est très supérieur aux valeurs couramment admises. Pour les valeurs de R/δ supérieures à 5×10^{-3}, une longueur de glissement de d'environ 25 nm semble donner un bon accord entre les expériences et la théorie (courbe gris foncé correspondant au rapport $b/R = 1$). Notre méthode expérimentale n'est cependant pas suffisamment précise pour conclure qu'un glissement à la surface solide se produise effectivement.

7.8 Mesures à haute fréquence MEMS-AFM

Afin de confronter les mesures expérimentales et le modèle théorique sur une plus grande gamme de rapport R/δ, nous présentons, en conclusion de ce chapitre, deux séries de mesures réalisées avec des AFM non conventionnels. On décrit tout d'abord les mesures réalisées au laboratoire CBMN (Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets) de Bordeaux par Jean-Paul Salvetat et Jean-Pierre Aimé [Dupré de Baubigny et al., 2016] avec un AFM fonctionnant à très haute fréquence (jusqu'à 20 MHz), récemment développé au laboratoire et désigné par l'acronyme MEMS-AFM.

La spécificité de l'appareil réside dans la forme particulière des sondes employées, développées au laboratoire IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie) de Lille [Legrand et al., 2013, Walter et al., 2009]. Les sondes sont composées d'un anneau de silicium micrométrique relié à une pointe AFM pyramidale (voir Fig. 7.18). L'anneau est excité électrostatiquement dans son mode de vibration elliptique et constitue un microsystème

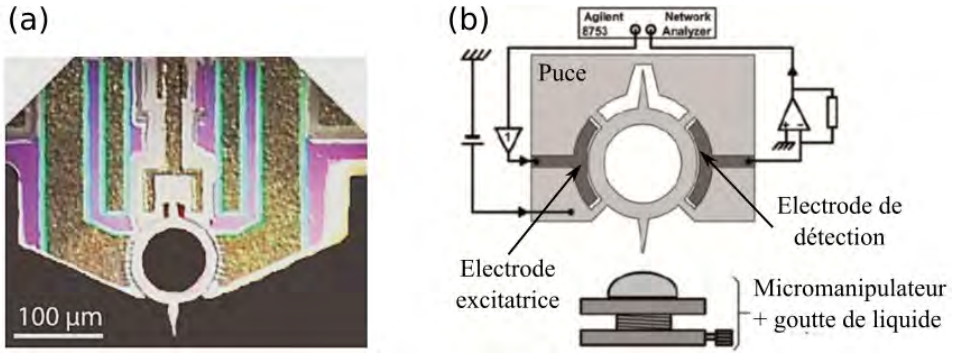


Figure 7.18 – (a) Image optique et (b) représentation schématique de la partie active de l'MEMS-AFM.

électromécanique (MEMS pour Micro ElectroMechanical System). L'oscillation de la sonde s'effectue majoritairement dans le plan de l'anneau (voir Fig. 7.19) et le mode de vibration comporte quatre nœuds, situés aux quatre points cardinaux de l'anneau. Afin de limiter les pertes énergétiques, ces nœuds sont utilisés comme point d'ancrage pour connecter le résonateur à une puce de silicium. Un circuit de détection micro-ondes de haute précision permet alors de mesurer des amplitudes d'oscillation picomètriques. Tout comme pour les mesures FM-AFM décrites précédemment, des courbes de spectroscopie FM sont réalisées à l'interface d'un liquide modèle et les signaux de décalage en fréquence Δf et d'amplitude d'excitation A_{ex} sont enregistrés en fonction de la profondeur d'immersion h.

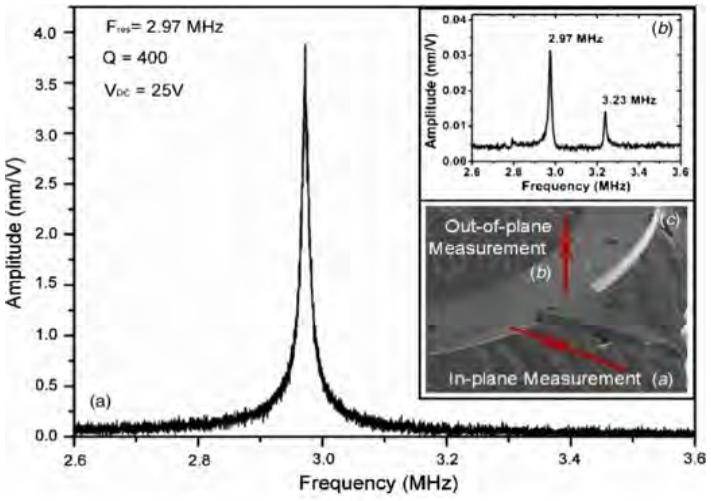


Figure 7.19 – Amplitude normalisée de la vibration dans le plan (a) et hors du plan (b) de l'anneau en fonction de la fréquence d'excitation de la sonde. (c) Image SEM d'une partie du résonateur. Issu de [Walter et al., 2009]

Les résultats d'une expérience classique sont représentés sur la Fig. 7.20. Les mesures sont obtenues avec une sonde en silicium terminée par une pointe pyramidale. La pointe est excitée à la fréquence fondamentale de la sonde ($f_0 = 13,1$ MHz dans l'air) avec une amplitude de 1 nm. Le facteur de qualité de l'oscillateur Q est de l'ordre de 700 et la pointe parcourt une rampe de 3 µm d'amplitude à la vitesse de 0,3 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Les courbes de décalage en fréquence

Δf et de coefficient de friction β (directement issues des mesures de A_{ex}) sont tracées en fonction de la profondeur d'immersion h pour la série des EGs.

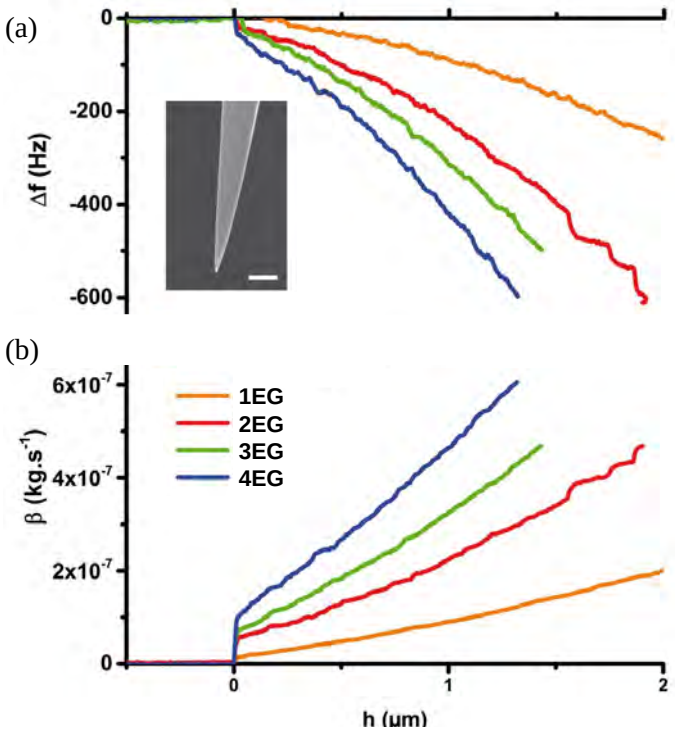


Figure 7.20 – Décalage en fréquence Δf (a) et coefficient de friction β (b) en fonction de la profondeur d'immersion h. Les mesures sont réalisées avec la famille des EGs. Échelle de longueur : 500 nm. Issu de [Dupré de Baubigny et al., 2016]

Lors de la formation du ménisque, en $h = 0$, on observe un petit saut négatif du décalage en fréquence, suivi d'une décroissance monotone de Δf avec la profondeur d'immersion h. Ce dernier point est similaire à la décroissance linéaire observée avec notre dispositif expérimental. Le signal de dissipation présente également un comportement semblable à celui obtenu pour nos mesures, et l'on observe un saut de la dissipation, en $h = 0$, suivi d'une croissance monotone de β lorsque le cylindre s'enfonce dans le liquide. Contrairement à nos expériences cependant, l'évolution de Δf et de β n'est pas linéaire dans la zone immergée ($h > 0$). Ceci s'explique par la forme pyramidale de la pointe AFM. En effet, le volume de fluide V_δ perturbé par l'oscillation de la pointe dépend de la profondeur d'immersion h et s'écrit, en première approximation

$$V_\delta \simeq 2\pi \int_0^h \int_{z\tan(\alpha)}^{z\tan(\alpha)+\delta} r\,\mathrm{d}r\mathrm{d}z = \pi\left[\delta^2 h + \delta h^2 \tan(\alpha)\right], \tag{7.39}$$

où $\alpha \simeq 5$ °est le demi-angle au sommet de la pointe. Les valeurs des paramètres $m_1^*(h)$ et $\beta_1^*(h)$ augmentent donc linéairement de la profondeur d'immersion h. Afin de comparer les résultats de ces expériences à nos mesures, les expérimentateurs ont mesuré les valeurs des paramètres juste après la formation du ménisque (en $h = 0$), ce qui permet de s'affranchir du terme en $\tan(\alpha)$. Quant au rayon équivalent de la sonde R, il est calculé à partir de la taille du ménisque, elle même obtenue en analysant l'hystérésis présente entre les courbes d'approche et de retrait [Yazdanpanah et al., 2008].

7.9 Mesures de bruit thermique à l'ENS de Lyon - HR-AFM

Une dernière série de mesures est réalisée avec un AFM haute résolution (HR-AFM) construit récemment au laboratoire de physique de l'ENS (Ecole Normale Supérieure) de Lyon [Paolino and Bellon, 2009]. Contrairement aux dispositifs précédents, les mesures réalisées sur cet AFM sont passives. Elles se basent sur l'analyse du spectre de densité de puissance (PSD pour Power Spectrum Density) des fluctuations du micro-levier enregistrées pour différentes profondeurs d'immersion h. Les mesures ont été effectuées par Clémence Devailly, Sébastien Kosgodagan Acharige, Justine Laurent et Audrey Steinberger [Dupré de Baubigny et al., 2016].

La déflexion du levier est détectée par un interféromètre à quadrature de phase qui mesure la différence de chemin optique entre un faisceau laser réfléchi sur l'extrémité libre du micro-levier (au niveau de la pointe) et un faisceau de référence réfléchi sur la base du levier [Fig. 7.21(a)]. La spécificité de cette méthode est d'être auto-calibrée. D'autre part, le bruit intrinsèque de l'appareil est très faible (il peut atteindre 10^{-14} m $\cdot \sqrt{\text{Hz}}$) ce qui permet d'acquérir des données sur une gamme de fréquence comprise entre 1 Hz et 1 MHz [Fig. 7.21(b)].

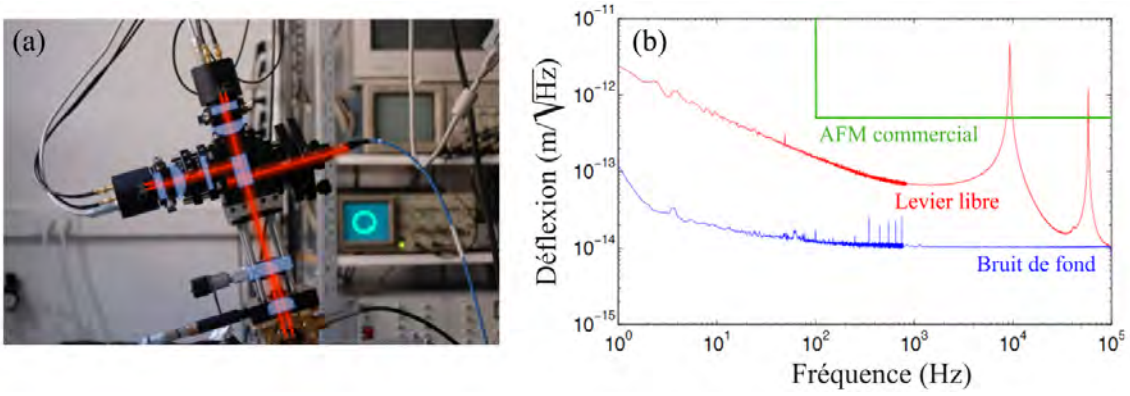


Figure 7.21 – (a) Photographie de l'AFM haute résolution (HR-AFM) développé au LPENSL. Le faisceau laser est séparé en deux par un prisme de Wollastone. Son trajet est représenté schématiquement en rouge. (b) PSD des fluctuations thermiques d'un levier AFM recouvert d'or (en rouge). Le bruit intrinsèque de l'appareil provient essentiellement du bruit de Schottky des photodétecteurs (en bleu). La fenêtre verte représente la plage de données accessible aux AFM commerciaux.

Les sondes utilisées sont fabriquées à partir de fibres optiques monomodes étirées à la flamme d'un chalumeau [Devailly et al., 2014]. La fibre est plongée dans une goutte d'Araldite et collée sur un levier AFM standard AIO de la marque Budget Sensors. Elle est ensuite sectionnée à l'aide d'une pointe en diamant de sorte que ses dimensions soit égales à $150-250$ µm de long pour un diamètre de 1 à 10 µm. Ces cylindres ont donc un diamètre 20 à 400 fois plus grand que ceux de nos mesures FM-AFM. Deux types de micro-leviers sont utilisés ici : des leviers mous A, de fréquence de résonance $f_0 \simeq 8$ kHz, de raideur $k \simeq 0,25$ N $\cdot$m^{-1} et de facteur de qualité $Q \sim 70$, et des leviers raides B pour lesquels $f_0 \simeq 60$ kHz et $k \simeq 4$ N $\cdot$ m^{-1}.

Le PSD des fluctuations thermiques du levier est mesuré pour différentes profondeurs d'immersion h (voir Fig. 7.22). Pour des viscosités inférieures ou égales à 20 mPa $\cdot$ s, la sonde

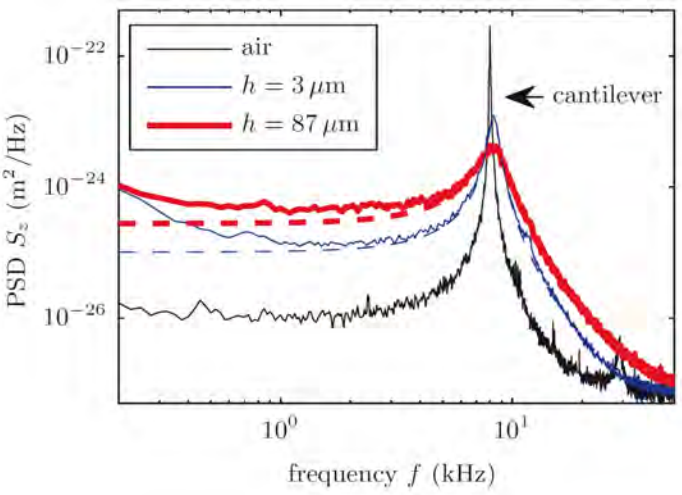


Figure 7.22 – Spectre de densité de puissance (PSD) des fluctuations thermiques d'un levier AIO mou (Budget Sensors). La fibre se trouve dans l'air (en noir) ou partiellement immergée dans de l'hexadecane (traits pleins rouges et bleus). L'ajustement du spectre expérimental avec le modèle théorique (7.40) est représenté en pointillés. Issu de [Devailly et al., 2014].

AFM immergée est modélisée par un oscillateur harmonique amorti par frottements visqueux. Avec ce modèle, le spectre théorique des fluctuations du levier s'écrit à la température T,

$$\phi(f) = \frac{4}{2\pi f_c k} \frac{k_B T}{\left(1 - [f/f_p]^2\right)^2 + (f/f_c)^2}, \tag{7.40}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $f_p = 1/2\pi\sqrt{k/m_{\text{eff}}}$ et $f_c = Q f_p$ est une fréquence de coupure. L'ajustement du spectre autour du pic de résonance f_0 permet alors de mesurer le coefficient de friction β associé à l'interaction pointe-liquide ainsi que le décalage de la fréquence de résonance Δf par rapport à la fréquence de résonance du système libre dans l'air.

Pour les viscosités supérieures à 20 mPa · s, les vibrations mécaniques du levier sont suramorties ($Q \ll 1$) et l'Eq. (7.40) se réduit dans ce régime ($f_c \ll f_0$) à l'expression

$$\phi_{\text{Lorentz}}(f) = \frac{4 k_B T}{2\pi k f_c \left[1 + (f/f_c)^2\right]}. \tag{7.41}$$

L'ajustement du spectre expérimental par la Lorentzienne (7.41) permet alors d'obtenir le coefficient de friction β mais ne donne en revanche aucune information sur le décalage en fréquence Δf ou sur la masse effective du système m_l.

La figure 7.23 présente l'évolution de Δf et de β en fonction de plusieurs profondeurs d'immersion h. Les mesures sont effectuées sur cinq liquides : le décane, le dodécane, l'hexadécane, et deux huiles de silicone de viscosités respectivement égales à 0,85 ; 1,36 ; 3,05 ; 10 et 20 mPa · s, à 25°C. Lorsque $h > 30$ µm, on constate que Δf décroit linéairement avec h tandis que le coefficient de friction β augmente. Pour les profondeurs d'immersion plus faibles, il est probable que des effets de bord entrent en jeu et que la géométrie de la fibre ne soit pas régulière (la procédure de section de la fibre crée une zone de défauts à l'extrémité du levier).

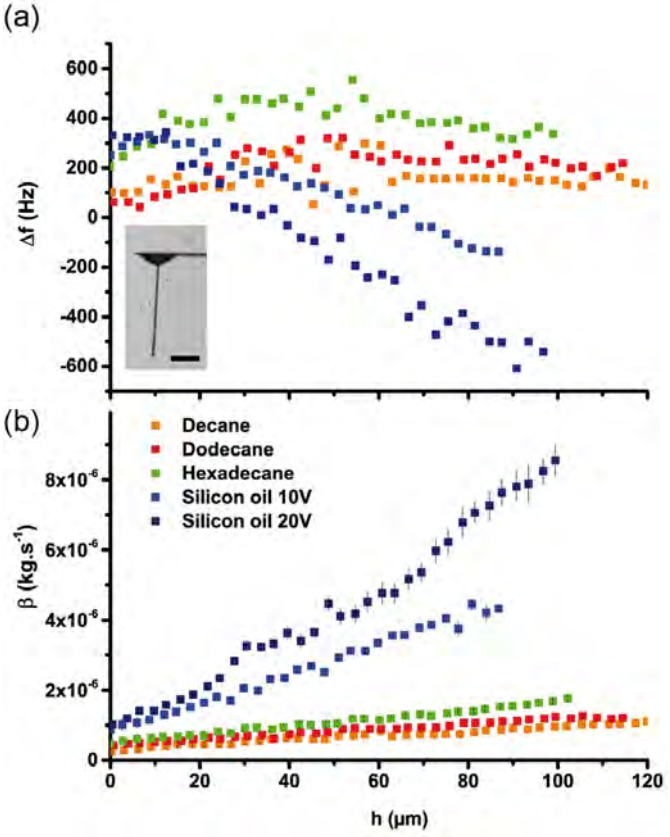


Figure 7.23 – Décalage en fréquence Δf (a) et coefficient de friction β (b) en fonction de la profondeur d'immersion h pour cinq liquides différents. L'inset représente une image optique de la fibre de verre attachée au levier AFM. Échelle de longueur : 50 µm. Issu de [Dupré de Baubigny et al., 2016].

Le comportement des signaux de mesure est ainsi cohérent avec les tendances observées pour les mesures FM-AFM et les mesures MEMS-AFM.

7.10 Bilan des mesures

La figure 7.24 représente l'ensemble des mesures expérimentales obtenues avec les trois techniques AFM présentées précédemment. La collaboration du CEMES, de l'ENS de Lyon et du CBMN a ainsi permis, dans le cadre du projet ANR NanoFluidyn, d'accéder aux mêmes propriétés physiques (C_β et C_m) de manière complémentaire : les mesures FM-AFM et MEMS-AFM sont ainsi capables de suivre en temps réel l'évolution du coefficient de friction et de l'extension du champ de vitesse lors du processus d'immersion. Les mesures de bruit thermique en revanche (HR-AFM), ne peuvent être réalisées qu'à une profondeur d'immersion h fixée. Elles fournissent cependant une réponse fréquentielle complète. De plus, l'association de ces différentes techniques AFM a permis de sonder le comportement de la couche visqueuse pour une grande variété de conditions expérimentales (voir tableau 7.2). Les mesures rassemblées dans ce chapitre couvrent ainsi quatre décades de fréquence d'excitation, cinq décades d'amplitude d'oscillation, trois décades de viscosité et deux décades de rayon R. On note ici que la gamme de viscosité explorée est semblable pour l'ensemble des dispositifs

expérimentaux ($1 \leqslant \nu \leqslant 1000$ mPa · s).

Technique	Forcing	Frequency	Amplitude range	Probe radius R	Liquid viscosity range	Viscous layer thickness δ
FM AFM	yes	60–500 kHz	1–100 nm	20–500 nm	10–1000 mPa s	5–50 μm
MEMS AFM	yes	13 MHz	0.5 pm to 1 nm	100 nm to 1 μm	1–1000 mPa s	0.1–1 μm
HR AFM	no	2–100 kHz	∼Å	500 nm to 5 μm	1–500 mPa s	10–100 μm

TABLE 7.2 – Plages des paramètres f_0, A, R, ν et δ décrites pour les trois techniques AFM. Issu de [Dupré de Baubigny et al., 2016].

►▷ Le modèle théorique décrit précédemment a fourni une description détaillée du comportement hydrodynamique de la couche visqueuse en fonction des différents paramètres expérimentaux. Nous avons ainsi vu que deux régimes d'écoulement se distinguent en fonction de la taille de la sonde R par rapport à l'épaisseur de peau δ. Un régime 2D, où les coefficients de friction et de masse normalisés vérifient $C_\beta = C_\mathrm{m} = R/\delta$, et un régime de petits rayons où la géométrie de la sonde impacte particulièrement la valeur de la contrainte pariétale. Dans ce régime, les coefficients C_β et C_m ne dépendent que faiblement (logarithmiquement) de la dimension de la pointe, de la viscosité du liquide et de la pulsation d'excitation ω. On rappelle que δ est relié aux propriétés du liquide μ et ρ et à la pulsation d'excitation par la relation $\delta = \sqrt{2\mu/(\rho\omega)}$.
Les sondes de petit rayon utilisées au CEMES pour les mesures FM-AFM permettent d'accéder au régime des petits rayons (avec $R/\delta \in [6 \times 10^{-4}\ ;\ 2 \times 10^{-2}]$). Pour les expériences MEMS AFM réalisées à hautes fréquences, les valeurs de δ sont submicroniques et peuvent devenir comparables à la taille de la fibre. Les expériences HR AFM quant à elles, utilisent des sondes de grand rayon ($R = 500$ nm à 5 µm), dont les valeurs peuvent être de l'ordre de δ. Les mesures MEMS AFM et HR AFM permettent ainsi d'accéder à une plage de rapport R/δ comprise entre 10^{-2} et 1, ce qui permet de compléter les mesures réalisées au CEMES et d'étendre la gamme des rapport R/δ vers le domaine 2D. Au total, plus de trois décades du rapport R/δ sont explorées.

Les coefficients de friction normalisés C_β sont représentés sur la Fig. 7.24 en trait pleins (pour le modèle théorique) ou en symboles pleins (pour les valeurs expérimentales). Les valeurs du terme de masse ajoutée C_m sont représentées en pointillés (pour le modèle théorique) ou par des symboles évidés (pour les données expérimentales). Chaque couleur est associée à une technique expérimentale. Le bleu (respectivement le bleu foncé) désigne les mesures FM-AFM réalisées au mode fondamental (respectivement au premier mode excité), le rouge représente les mesures HR-AFM et le vert les mesures MEMS-AFM.
On observe un très bon accord entre le modèle théorique donné par les Eqs. (7.33) et (7.34) et les mesures expérimentales, notamment pour les valeurs de R/δ supérieures à 5×10^{-3}. Pour des rapports $R/\delta < 5 \times 10^{-3}$, le modèle théorique surestime les données expérimentales de 30 à 50 %, ce qui a déjà été discuté dans la section 7.7.2. L'origine de cet écart est encore incertaine et fera l'objet de nos recherches dans le futur. Il pourrait s'agir ici d'un phénomène non linéaire qui se produirait pour les liquides les plus visqueux ou un problème expérimental. Néanmoins, l'accord observé pour les mesures correspondant à $R/\delta > 5 \times 10^{-3}$ est remarquable, d'autant plus qu'aucun paramètre ajustable n'est utilisé dans le modèle

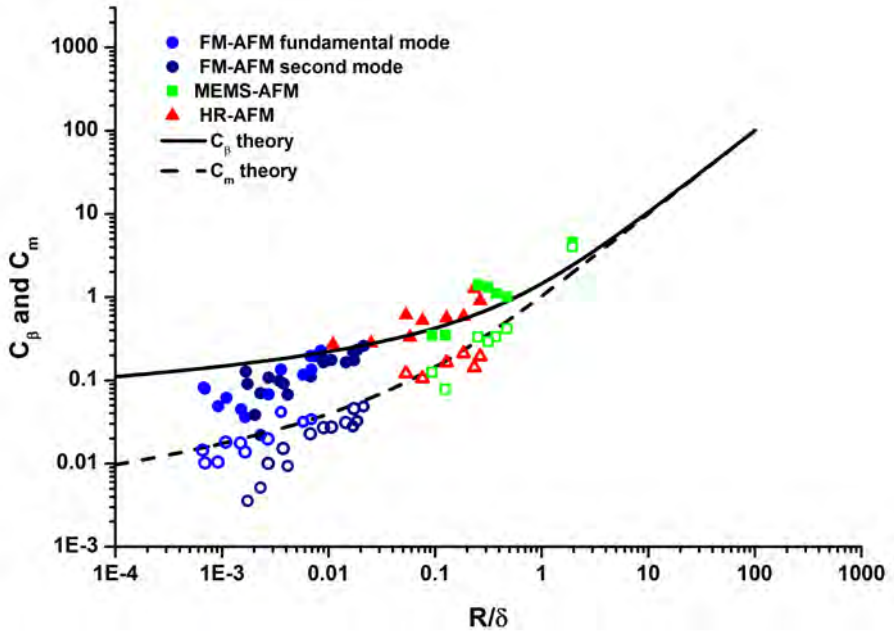


Figure 7.24 – Courbes maîtresses C_β et C_m en fonction du rapport R/δ. Les lignes solides correspondent aux valeurs théoriques données par les Eqs. (7.33) et (7.34). Les données expérimentales sont représentées par des symboles pleins pour C_β et creux pour C_m. En bleu les mesures FM-AFM. En rouge les mesures HR-AFM. En vert les mesures MEMS-AFM. Adapté de [Dupré de Baubigny et al., 2015].

théorique. Les résultats de cette étude valident ainsi le protocole développé ainsi que les méthodes employées pour interpréter les mesures expérimentales.

7.11 Extension de la couche visqueuse

Cherchons maintenant à aller plus loin, et décrivons plus en détail l'écoulement du liquide autour de la sonde. Nous avons évoqué en introduction de ce chapitre, que le mouvement collectif de petites particules (dans le cadre d'expériences de microrhéologie par exemple) est fortement conditionné par leurs interactions hydrodynamiques. Or, la portée des interactions inter-particules est défini par l'extension de l'écoulement du liquide autour de chacune d'elles. Nous cherchons donc, dans cette dernière partie, à caractériser l'épaisseur de la couche visqueuse.

La figure 7.13, qui représente l'enveloppe du champ de vitesse pour différentes valeurs du rapport R/δ, a déjà mis en évidence que la couche visqueuse est d'autant plus confinée que le rayon du cylindre R est faible. Nous avons vu de plus que pour le régime 2D ($R \gg \delta$), l'onde de cisaillement créée par la sonde s'amortit sur une distance radiale de l'ordre de δ [voir Eq. (7.15)]. Dans ce régime, il est ainsi possible d'associer à la couche visqueuse une masse effective m_δ égale à la masse de liquide comprise entre les rayons R et $R+\delta$. Pour une profondeur d'immersion h, cette masse s'écrit

$$m_\delta = \pi\left(R+\delta\right)^2 h\rho - \pi h R^2 \rho,$$

soit, pour $R \gg \delta$

$$m_\delta \simeq 2\pi R\delta h\rho. \tag{7.42}$$

L'équation précédente peut s'écrire sous la forme linéique

$$m_\delta^* \simeq 2\pi R\sqrt{\frac{2\mu\rho}{\omega}}. \tag{7.43}$$

Pour les grands rayons, le terme de masse ajoutée m_1^* est ainsi relié à la masse m_δ^* par une relation géométrique très simple

$$m_1^* \underset{R/\delta\to+\infty}{\sim} 2\pi R\frac{\mu}{\omega\delta} = \pi R\sqrt{\frac{2\mu\rho}{\omega}}$$

$$\boxed{m_1^* \underset{R/\delta\to+\infty}{\sim} \frac{1}{2}m_\delta^*} \tag{7.44}$$

Le coefficient m_1^* est donc proportionnel à l'extension de la couche visqueuse, qui est égale à δ si la taille de la sonde est suffisamment grande.

On définit par analogie avec la situation 2D, une épaisseur effective de la couche visqueuse pour une taille de cylindre R quelconque. La longueur δ_{eff} recherchée est telle que la masse de liquide comprise entre $r = R$ et $r = R + \delta_{eff}$ soit deux fois plus grande que le terme de masse ajoutée m_1. La profondeur de peau δ_{eff} est ainsi solution de l'équation

$$\pi\left(R + \delta_{eff}\right)^2\rho - \pi R^2\rho = 2m_l^* \tag{7.45}$$

d'où l'on obtient en utilisant les Eqs. (7.28) et (7.34),

$$\boxed{\delta_{\text{eff}} = \delta\sqrt{\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 + 2\,C_{\text{m}}\left(\frac{R}{\delta}\right)} - R}\,. \tag{7.46}$$

La figure 7.25 représente l'extension effective normalisée $\delta_{\text{eff}}/\delta$ en fonction du rapport R/δ. Pour les grandes valeurs de R/δ, on retrouve la situation 2D attendue où $\delta_{\text{eff}} = \delta$ (courbe orange). Lorsque R devient comparable ou inférieur à δ en revanche, la profondeur de peau effective diminue et atteint le régime asymptotique des petits rayons (courbe bleue) donné par l'équation

$$\frac{\delta_{\text{eff}}}{\delta} \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \sqrt{2C_{\text{m}}} \underset{R/\delta\to 0}{\sim} \frac{-\sqrt{\pi/2}}{\ln(R/\delta)}. \tag{7.47}$$

L'équation 7.47 donne ainsi une description quantitative de l'extension du champ de vitesse autour du nanocylindre. Conformément aux observations qualitatives de la Fig. 7.13, on constate que l'épaisseur de la couche visqueuse est considérablement réduite lorsque le rayon de la fibre devient comparable à l'épaisseur δ. A titre d'exemple, pour $R = \delta$, la profondeur de peau δ_{eff} chute de 25 % par rapport au cas 2D ($\delta_{\text{eff}} = 0.75\ \delta$). La diminution du rapport $\delta_{\text{eff}}/\delta$ est particulièrement importante lorsque le facteur R/δ décroît de 10 à 10^{-2}. Pour les rayons inférieurs à $10^{-2}\delta$, l'impact du rayon de la sonde sur l'épaisseur de la couche

visqueuse n'a plus qu'un effet logarithmique.
Sur le plan expérimental, les mesures AFM effectuées en modes dynamiques correspondent généralement à un rapport R/δ compris entre 10^{-2} et 10^{-3}. La profondeur de peau δ_{eff} varie alors entre $0,2$ et $0,3 \cdot \delta$, ce qui correspond pour nos liquides à $\delta_{\text{eff}} \in [0,5\ ;\ 15]$ µm. Pour les mesures MEMS-AFM et HR-AFM, le confinement dynamique de la couche visqueuse est modéré puisque l'on mesure une épaisseur effective δ_{eff} de l'ordre de 0,5 à $0{,}8 \cdot \delta$, ce qui correspond à $\delta_{\text{eff}} \in [0,05\ ;\ 0,8]$ µm pour les expériences MEMS-AFM et $\delta_{\text{eff}} \in [5\ ;\ 80]$ µm pour les expériences HR-AFM.

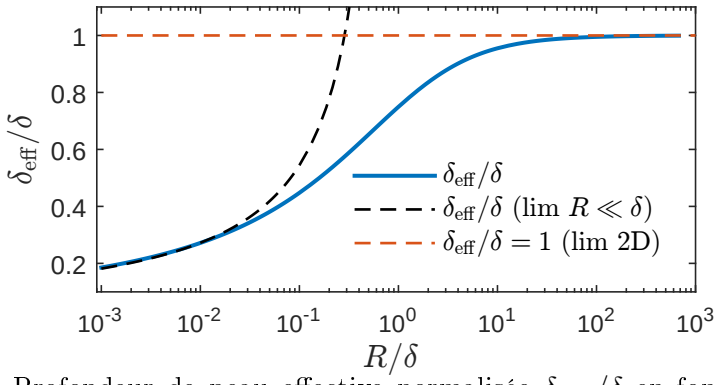


Figure 7.25 – Profondeur de peau effective normalisée δ_{eff}/δ en fonction du rapport R/δ. En trait plein : le modèle théorique donné par Eq. (7.46). Les régimes asymptotiques sont représentés en pointillés orange pour $R \gg \delta$ et noirs pour $R \ll \delta$ [Eq. (7.47)].

Si le terme de coefficient de friction β_{l}^* ne dépend que de la contrainte pariétale, le terme de masse ajoutée m_{l}^* dépend de l'ensemble du profil de vitesse. Ceci explique en particulier, pourquoi le coefficient de friction décroît moins fortement que le terme de masse ajoutée dans la limite où $R \ll \delta$. Pour mieux l'illustrer, la figure 7.26 représente le profil de vitesse en fonction de la variable renormalisée $(r - R)/\delta_{\text{eff}}$. Avec cette représentation, le terme de masse ajoutée ne varie pas puisqu'il désigne (à un facteur 2 près) la masse de liquide située entre les abscisses 0 et 1. Le coefficient de friction renormalisé, en revanche, est lié à la pente du champ de vitesse à l'origine et augmente significativement lorsque le rapport R/δ diminue. On comprend donc mieux la différence de comportement observée pour les paramètres C_β et C_{m} aux petits rayons ($R/\delta \ll 1$) et qui est inhérente à la géométrie cylindrique du système. Lorsque $R/\delta > 1$ les courbes normalisées de Fig. 7.26 se superposent et l'on retrouve la situation 2D où $\beta_{\text{l}} = m_{\text{l}}\,\omega$.

7.12 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, trois techniques AFM différentes permettant d'étudier quantitativement l'hydrodynamique de la couche visqueuse située autour d'une fibre cylindrique de taille submicronique. Les différentes méthodes décrites ici ont permis de mesurer de manière indépendante le terme de masse ajoutée et le coefficient de friction de l'interaction, pour une plage de conditions opératoires couvrant sept décades en nombre de Reynolds, $Re = A\omega R/\nu = 2A/R \times (R/\delta)^2$. Un modèle hydrodynamique de l'écoulement du liquide autour de la fibre a également été développé afin d'interpréter les résultats expérimentaux. Il met en évidence le rôle clef joué par l'épaisseur de peau δ qui caractérise, dans le cas 2D où un plan infini oscille dans le liquide, la distance de propagation des ondes de cisaillement.

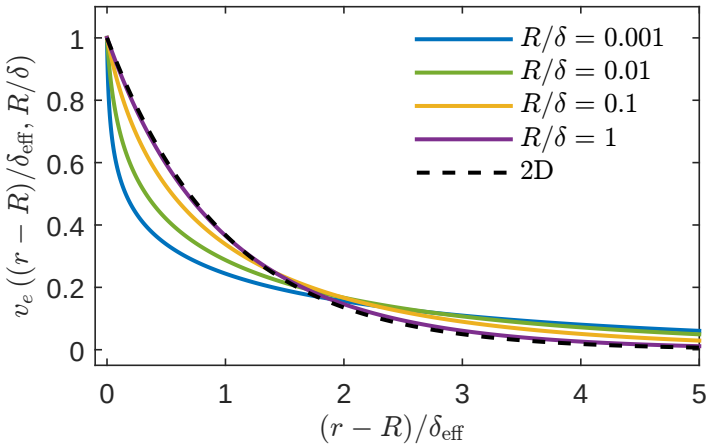


Figure 7.26 – Enveloppe du profil de vitesse v_e en fonction de la distance à la paroi renormalisée $(r-R)/\delta_{\text{eff}}$, pour différentes valeurs de R/δ. La courbe en pointillés noirs correspond à la situation 2D.

Deux régimes d'écoulement apparaissent en fonction de la taille de la sonde par rapport à l'épaisseur de peau δ. Pour les grandes valeurs de R/δ, les caractéristiques de l'écoulement sont similaires au cas 2D et les termes de coefficient de friction β_{l} et de masse ajoutée m_{l} vérifient l'équation $\beta_{\text{l}} = m_{\text{l}}\,\omega$. Pour les petits rayons ($R/\delta \ll 1$), le modèle montre que la couche visqueuse est d'autant plus confinée que la taille du système est petite, ce qui impacte fortement la valeur de la contrainte pariétale. Dans ce régime, $\beta_{\text{l}} \gg m_{\text{l}}\,\omega$. Pour les mesures AFM dynamiques, où le rapport R/δ est typiquement de l'ordre de 10^{-3}, le taux de cisaillement du liquide augmente ainsi d'un facteur cent par rapport à la même situation 2D. La modification de la taille de la fibre permet donc d'atteindre des taux de cisaillement élevés (jusqu'à 10^6 s.$^-1$) pour nos conditions opératoires) ce qui peut expliquer que des ondes sonores puissent entrainer la scission de nanotubes [Lucas et al., 2009].

L'ensemble des mesures expérimentales présentées dans ce chapitre se rassemble sur deux courbes maitresses (C_β et C_{m}) ne dépendant que du rapport R/δ, lequel varie sur plus de trois ordres de grandeur. Un très bon accord entre le modèle théorique et les mesures est trouvé pour les valeurs de R/δ supérieures à 5×10^{-3}. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'aucun paramètre ajustable n'est utilisé dans le modèle théorique. On démontre ainsi le potentiel de l'AFM à sonder les processus de dissipation au sein des liquides, jusqu'à l'échelle submicronique. En particulier, la réalisation de courbes de spectroscopie FM permet de mesurer simultanément et indépendamment la tension de surface du liquide γ (à partir du saut de décalage en fréquence observé à la formation du ménisque [Dupré de Baubigny et al., 2015]) ainsi que sa viscosité μ (à partir de la pente des signaux de Δf ou de A_{ex} dans la zone $h > 0$). Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, simple et d'utiliser de très faibles quantités de liquide (une dizaine de micro-litres suffisent). De plus, elles ne requiert pas que le liquide soit transparent, ce qui pourrait permettre par exemple, d'étudier les propriétés rhéologiques des mélanges binaires au moment de l'opalescence du point critique. Toutefois, le désaccord observé entre le modèle théorique et les mesures expérimentales aux grandes viscosités ($\mu \gtrsim 0,5$ Pa $\cdot$ s) limite les applications de cette méthode.

Ces différents résultats offrent ainsi des perspectives prometteuses pour le développement

de la nanorhéologie, notamment pour les fluides complexes qui peuvent présenter des comportements particuliers aux échelles submicroniques. Pour de tels liquides toutefois, une étude fréquentielle de la réponse du milieu serait nécessaire.

Bibliographie

Amblard, F., Maggs, A. C., Yurke, B., Pargellis, A. N., and Leibler, S. (1996). Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in actin networks. *Physical review letters*, 77(21) :4470.

Batchelor, G. (1954). The skin friction on infinite cylinders moving parallel to their length. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 7(2) :179–192.

Bocquet, L. and Charlaix, E. (2010). Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095.

Chen, G., Warmack, R., Thundat, T., Allison, D., and Huang, A. (1994). Resonance response of scanning force microscopy cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 65(8) :2532–2537.

Chen, S., Kobayashi, K., Kitaura, R., Miyata, Y., and Shinohara, H. (2011). Direct hrtem observation of ultrathin freestanding ionic liquid film on carbon nanotube grid. *ACS nano*, 5(6) :4902–4908.

Crick, F. and Hughes, A. (1950). The physical properties of cytoplasm : A study by means of the magnetic particle method part i. experimental. *Experimental Cell Research*, 1(1) :37–80.

Devailly, C., Laurent, J., Steinberger, A., Bellon, L., and Ciliberto, S. (2014). Mode coupling in a hanging-fiber afm used as a rheological probe. *EPL (Europhysics Letters)*, 106(5) :54005.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Fabié, L., Delmas, M., Aimé, J.-P., Legros, M., and Ondarçuhu, T. (2015). Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : finite size effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Mortagne, C., Devailly, C., Acharige, S. K., Laurent, J., Steinberger, A., Salvetat, J.-P., Aimé, J.-P., and Ondarçuhu, T. (2016). Afm study of hydrodynamics in boundary layers around micro-and nanofibers. *Physical Review Fluids*, 1(4) :044104.

Einstein, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik*, 322(8) :549–560.

Gardel, M. L., Valentine, M. T., and Weitz, D. A. (2005). Microrheology. In *Microscale diagnostic techniques*, pages 1–49. Springer.

Karabacak, D., Yakhot, V., and Ekinci, K. (2007). High-frequency nanofluidics : An experimental study using nanomechanical resonators. *Physical review letters*, 98(25) :254505.

Landau, L. D. and Sykes, J. (1987). *Fluid Mechanics : Vol 6*. Butterworth-Heinemann Ltd.

Lee, I., Park, K., and Lee, J. (2012). Note : Precision viscosity measurement using suspended microchannel resonators. *Review of Scientific Instruments*, 83(11) :116106.

Legrand, B., Ducatteau, D., Théron, D., Walter, B., and Tanbakuchi, H. (2013). Detecting response of microelectromechanical resonators by microwave reflectometry. *Applied Physics Letters*, 103(5) :053124.

Lucas, A., Zakri, C., Maugey, M., Pasquali, M., Van Der Schoot, P., and Poulin, P. (2009). Kinetics of nanotube and microfiber scission under sonication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(48) :20599–20605.

Ma, H., Jimenez, J., and Rajagopalan, R. (2000). Brownian fluctuation spectroscopy using atomic force microscopes. *Langmuir*, 16(5) :2254–2261.

MacKintosh, F. and Schmidt, C. (1999). Microrheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(4) :300–307.

Mason, T., Gang, H., and Weitz, D. (1996). Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering. *Journal of Molecular Structure*, 383(1-3) :81–90.

Mason, T. G., Gang, H., and Weitz, D. A. (1997). Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *JOSA A*, 14(1) :139–149.

Mason, T. G. and Weitz, D. (1995). Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical review letters*, 74(7) :1250.

Paolino, P. and Bellon, L. (2009). Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement. *Nanotechnology*, 20(40) :405705.

Perkin, S. (2012). Ionic liquids in confined geometries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15) :5052–5062.

Quéré, D. (1991). On the minimal velocity of forced spreading in partial wetting. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii*, 313(3) :313–318.

Santos, C. S. and Baldelli, S. (2010). Gas–liquid interface of room-temperature ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(6) :2136–2145.

Schmidt, F. G., Ziemann, F., and Sackmann, E. (1996). Shear field mapping in actin networks by using magnetic tweezers. *European biophysics journal*, 24(5) :348–353.

Sega, M., Sbragaglia, M., Biferale, L., and Succi, S. (2013). Regularization of the slip length divergence in water nanoflows by inhomogeneities at the angstrom scale. *Soft Matter*, 9(35) :8526–8531.

Squires, T. M. and Mason, T. G. (2010). Fluid mechanics of microrheology. *Annual review of fluid mechanics*, 42.

Stickel, J. J. and Powell, R. L. (2005). Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 37 :129–149.

Sutherland, W. (1905). Lxxv. a dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 9(54) :781–785.

Walter, B., Faucher, M., Algré, E., Legrand, B., Boisgard, R., Aimé, J.-P., and Buchaillot, L. (2009). Design and operation of a silicon ring resonator for force sensing applications above 1 mhz. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(11) :115009.

Yazdanpanah, M. M., Harfenist, S. A., Safir, A., and Cohn, R. W. (2005). Selective self-assembly at room temperature of individual freestanding ag 2 ga alloy nanoneedles. *Journal of Applied Physics*, 98(7) :073510.

Yazdanpanah, M. M., Hosseini, M., Pabba, S., Berry, S. M., Dobrokhotov, V. V., Safir, A., Keynton, R. S., and Cohn, R. W. (2008). Micro-wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes. *Langmuir*, 24(23) :13753–13764.

Ziemann, F., Rädler, J., and Sackmann, E. (1994). Local measurements of viscoelastic moduli of entangled actin networks using an oscillating magnetic bead micro-rheometer. *Biophysical Journal*, 66(6) :2210–2216.

Chapitre 8

Dynamique du ménisque oscillant

8.1 Introduction

L'hydrodynamique des liquides confinés joue un rôle déterminant dans de nombreuses applications industrielles, telles que les nanotechnologies, la lubrification, la synthèse des matériaux, ou encore le développement de "laboratoires sur puces", qui visent à réaliser des synthèses et des réactions chimiques en très faibles quantités [Stone et al., 2004]). Elle est également cruciale pour la compréhension de nombreux processus biologiques [Bocquet and Charlaix, 2010, Ondarçuhu and Aimé, 2013]. La connaissance détaillée et le contrôle des écoulements liquides, jusqu'à l'échelle du nanomètre, est ainsi un enjeu majeur de la physique du mouillage. En particulier, la zone de liquide située tout prés de la ligne de contact (où le solide, le liquide et l'air coïncident) suscite un grand intérêt et se trouve au centre de nombreuses interrogations depuis le début des années 1970 [Blake and Haynes, 1969, Cox, 1986, de Gennes, 1985a, Voinov, 1976]. En effet, le mouvement d'une gouttelette de liquide, sur la vitre d'un TGV par exemple, est un processus qui est toujours assez lent par rapport à la vitesse du véhicule en raison de la forte dissipation d'énergie ayant lieu près de la ligne de contact. Cette dissipation est liée au confinement inhérent à cette région.
Sur le plan théorique, l'énergie dissipée par le mouvement d'une ligne de contact a été calculée à partir de modèles hydrodynamiques classiques basés sur l'équation de Stokes [Cox, 1986, de Gennes, 1985a, Voinov, 1976]. Ces modèles aboutissent toutefois à une énergie infinie, ce qui empêche théoriquement tout mouvement de la goutte. Cette singularité peut être enlevée en introduisant des modèles microscopiques qui font intervenir

(i) les interactions solide-liquide à longue distance (telles que les interactions de van der Waals) ; ces modèles introduisent alors un terme de pression de disjonction,
(ii) un glissement du liquide à la paroi,
(iii) l'épaisseur de l'interface liquide, négligée dans les modèles précédents et de l'ordre de quelques couches moléculaires [Snoeijer and Andreotti, 2013].

Les hypothèses employées dans ces différents modèles demeurent cependant difficiles à vérifier expérimentalement.
Dans la majorité des cas, l'étalement d'un liquide est également contrôlé par l'ancrage de la ligne de contact sur les défauts chimiques ou topographiques de la surface [Joanny and De Gennes, 1984, Perrin et al., 2016]. Ces défauts induisent une hystérésis de l'angle de contact, ce qui implique que sa valeur ne dépende pas seulement des propriétés intrinsèques du système mais également de son histoire. Les défauts de surface expliquent, par exemple, qu'une goutte de liquide puisse tenir en équilibre sur un plan incliné (Fig. 8.1). La différence

entre l'angle de contact à l'avant de goutte et à l'arrière permet ainsi de compenser le poids du liquide et de maintenir la goutte en équilibre. Le phénomène d'hystérésis autorise ainsi la déformation de la goutte, quand les lois de la thermodynamique prédisent une forme de calotte sphérique. La relation entre les défauts de surface et l'hystérésis de l'angle de contact est encore une question encore ouverte de la physique du mouillage. De plus, il n'existe pas à l'heure actuelle, de modèle dynamique permettant de modéliser l'étalement d'un liquide sur une surface réelle (c'est à dire avec des défauts). L'influence des défauts de surface sur l'intensité et la localisation de l'énergie dissipée est ainsi une question de première importance.

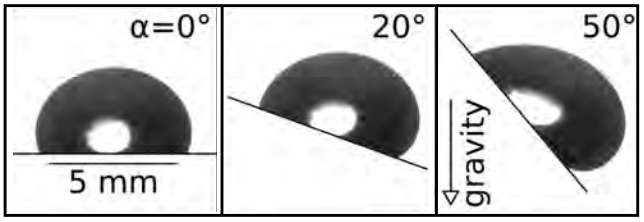


Figure 8.1 – Gouttelette d'eau de 50 µL photographiée pour différents angles d'inclinaison α. Adapté de [Mandsberg and Taboryski, 2017]

Dans ce chapitre, nous développons une méthode FM-AFM permettant de mesurer l'énergie dissipée lors de l'oscillation d'un ménisque ancré sur une fibre cylindrique de rayon inférieur à 100 nm. Des courbes de spectroscopie FM sont ainsi réalisées à l'interface de différents liquides modèles. Dans les chapitres précédents, nous avons vu que l'utilisation de fibres cylindriques rendait la contribution du ménisque quasiment constante tout au long de la phase d'immersion, ou du retrait, de la pointe. Dans ces conditions, une seule courbe de spectroscopie FM ne permet pas d'explorer la dépendance de la dissipation du ménisque avec l'angle de contact. Pour y remédier, nous fabriquons des pointes cylindriques dédiées, recouvertes de défauts topographiques artificiels de taille variable (typiquement 10 nm). Lors des expériences, la ligne de contact s'ancre alors sur les défauts de la surface, ce qui permet de changer l'angle de mouillage et de mesurer son influence sur la dissipation. Les mesures sont ensuite analysées à l'aide d'un modèle hydrodynamique basé sur l'approximation de lubrification.

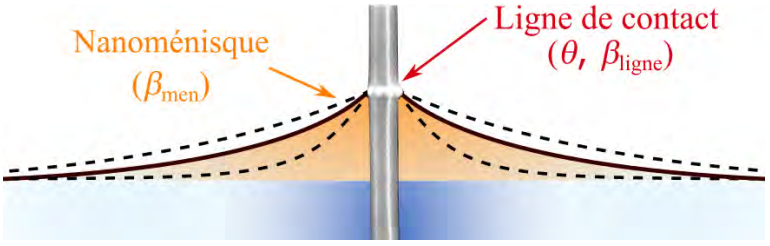


Figure 8.2 – Représentation schématique de la stratégie adoptée dans ce chapitre afin de faire varier l'angle de contact du ménisque au cours de l'oscillation. Ce chapitre se concentre sur l'étude du ménisque oscillant (en orange).

Les objectifs et applications de cette étude sont multiples. En premier lieu, elle fournit une compréhension approfondie du mécanisme de dissipation dans les milieux fortement confinés. Nous constaterons que l'oscillation du ménisque n'induit pas de divergence de la contrainte visqueuse à la ligne de contact. Ce dernier point permet de résoudre le problème sans introduction de longueurs de coupure, contrairement au cas des lignes de contact en mouvement cité précédemment. Nous verrons de plus, que cette étude fournit une estimation

de l'angle de décrochage du ménisque sur des défauts nanométriques. Sa valeur dépend de la tension de surface du liquide, de la géométrie du système ainsi que des conditions d'excitation. Il s'agit donc ici d'un premier pas vers une étude plus complète de l'ancrage de la ligne de contact sur des surfaces réelles. Enfin, l'étude de l'énergie dissipée dans un ménisque oscillant pourrait permettre de mieux interpréter certaines expériences récentes de vibration de gouttes et de bulles [Noblin et al., 2004] ou de réflexion d'ondes capillaires sur une paroi solide [Michel et al., 2016]. Michel *et al.* montrent en effet que le coefficient de réflexion d'ondes de surface gravito-capillaires dépend de l'angle de contact du ménisque. Les auteurs attribuent qualitativement ce phénomène au fait que la dissipation visqueuse du ménisque lors de son oscillation dépend de son angle de contact.

8.2 Méthode expérimentale

8.2.1 Fabrication de sondes dédiées

Les mesures de ce chapitre consistent en des courbes de spectroscopie FM, réalisées avec des pointes spécifiques fabriquées au laboratoire. Un protocole en deux étapes a été développé en collaboration avec Philippe Salles de la plateforme NanoFab du CEMES et Kévin Lippera, alors stagiaire au CEMES et actuellement doctorant au laboratoire LadhyX à Palaiseau.

La première étape du protocole de fabrication consiste à creuser un nanocylindre à l'extrémité d'une pointe AFM conventionnelle. Nous utilisons ici les sondes OLTESPA-R3 en silicium, de la marque Bruker. Les sondes possèdent une raideur $k \sim 2$ N.m^{-1} et un facteur de qualité dans l'air $Q \sim 200$, suffisamment élevé pour que nous puissions confondre la fréquence de résonance de la sonde avec sa fréquence propre. De plus, la pointe AFM des sondes OLTESPA-R3 a la forme d'un prisme à base triangulaire dont l'arête forme un angle droit avec le levier (voir Fig. 8.3). Nous verrons que cette géométrie particulière facilite la découpe du nanocylindre.

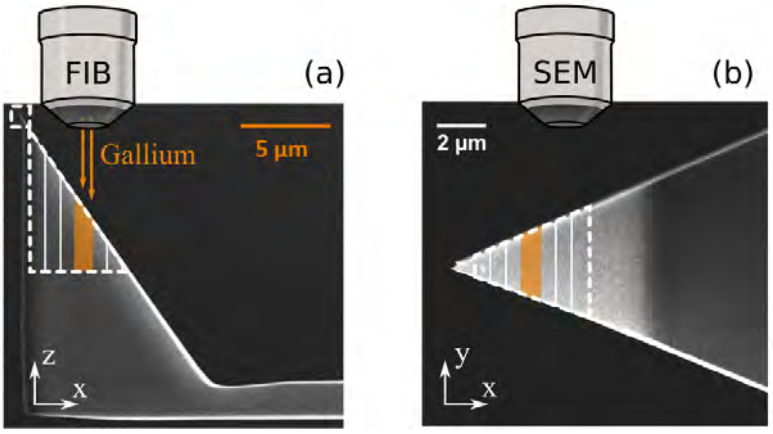


Figure 8.3 – (a) Image SEM d'une sonde AFM OLTESPA-R3 (Bruker). Le domaine hachuré représente la zone enlevée par le FIB afin de creuser le nanocylindre. (b) Le même système observé avec le FIB.

L'usinage de la pointe est réalisé avec un Faisceau d'Ions Localisé (FIB pour Focus Ion Beam) situé dans la chambre d'un Microscope à Balayage Electronique (SEM pour Scanning Electronic Microscopy). L'appareil utilisé est le FIB double faisceau 1540 XB Cross Beam de la marque Zeiss. Le protocole employé est schématisé sur la Fig. 8.3. L'objectif ici est de

découper progressivement la pointe AFM en enlevant des tranches parallélépipédiques de 100 à 500 nm d'épaisseur. On ne garde alors que l'arête de la pyramide, qui constituera la fibre cylindrique. Comme les axes du FIB et du SEM forment un angle de 54°, le processus de découpe peut être observé en vue latérale et en vue de dessus (voir Fig. 8.3).

On commence tout d'abord par enlever l'extrémité de la pointe AFM à l'aide du FIB (Fig. 8.4). Cette étape préliminaire permettra d'avoir une fibre dont l'extrémité est mieux contrôlée. On focalise pour cela le faisceau d'ions sur l'extrémité de la pointe et l'on balaye un rectangle de 200 nm ×200 nm. Le faisceau utilisé ici provient d'une source de gallium liquide soumise à une tension d'extraction de l'ordre de 7 kV. Des ions gallium sont alors émis par effet de champ et focalisés à l'aide de lentilles électrostatiques. Le faisceau est ensuite accéléré par une tension de 30 kV et produit en sortie de canon un courant de 2 µA. On découpe alors l'extrémité de la pointe pyramidale en une dizaine de secondes.

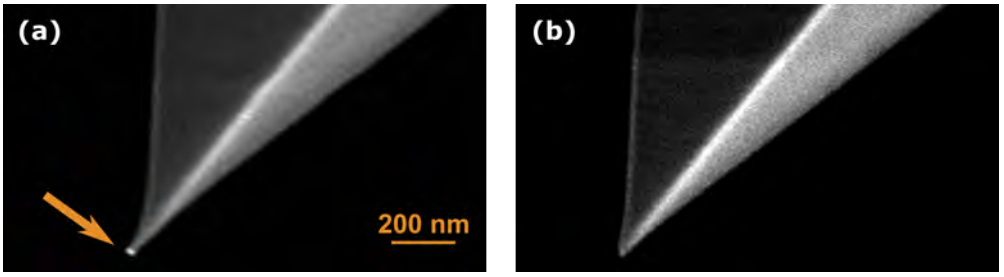


Figure 8.4 – Images FIB d'une sonde AFM OLTESPA-R3 avant, en (a), et après, en (b), que le FIB ait enlevé l'extrémité de la pointe AFM.

Dans un second temps, la pointe est pivotée de 54° afin de placer le faisceau du FIB au dessus de la pyramide (Figs. 8.3 et 8.5). Le faisceau d'ions balaye des plages rectangulaires de 3 µm de long et de 100 à 500 nm de large afin d'enlever progressivement des tranches de la pointe AFM. Les images fournies par le SEM permettent d'observer le processus d'usinage en direct. Il est ainsi possible de l'arrêter si l'on constate que des phénomènes de dérive du faisceau se produisent ou si l'on estime que la zone découpée est suffisamment profonde (généralement au bout d'une minute, ce qui correspond à quelques micromètres).

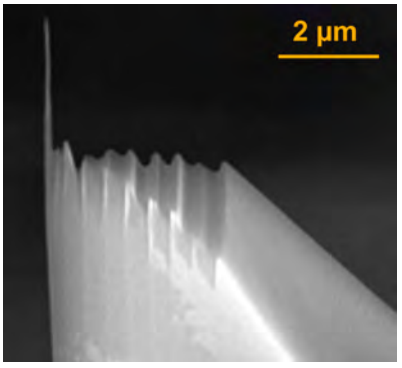


Figure 8.5 – (a) Image SEM d'une sonde AFM OLTESPA-R3 (Bruker) après que le FIB ait enlevé plusieurs tranches parallélépipédiques de 500 nm d'épaisseur.

A l'issue de cette étape, une fibre de base triangulaire arrondie est obtenue (Fig. 8.6). Afin de simplifier la modélisation des mesures expérimentales, nous assimilerons les fibres à des cylindres de rayon effectif R. Notre méthode permet de fabriquer des cylindres de 1 à

4 µm de long avec un rayon supérieur ou égal à 25 nm. Pour ce chapitre, nous utiliserons deux sondes de rayon $R = 80$ nm et $R = 85$ nm (voir tableau 8.1), assez larges pour déposer plusieurs défauts topographiques (voir plus loin).

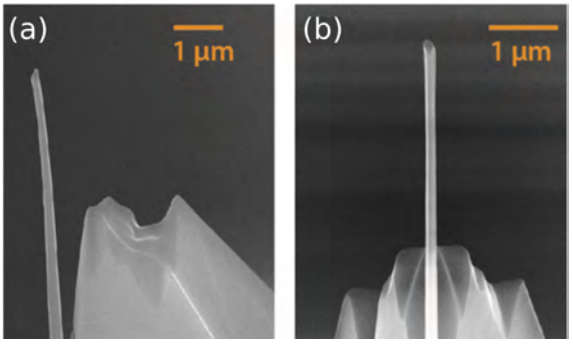


Figure 8.6 – Images SEM d'une nanofibre usinée dans une sonde AFM OLTESPA-R3. En (a) : vue latérale et en (b) vue de face.

Les défauts topographiques permettant l'ancrage du ménisque sont construits, dans une seconde étape, avec la technique de dépôt par faisceau d'électrons localisés (EBID pour Electron Beam Induced Deposition). Ce processus est réalisé avec le module ELPHY MultiBeam de la marque Raith et le système d'injection de gaz du FIB. Un gaz précurseur de platine est tout d'abord envoyé au voisinage de la pointe. Il est ensuite décomposé par le faisceau électronique et laisse un dépôt de platine au niveau du point de focalisation du faisceau (Fig. 8.7). En modifiant la position de ce dernier, il est donc théoriquement possible de dessiner n'importe quel motif sur une surface d'intérêt. Toutefois, cette technique ne permet pas de déposer des anneaux réguliers sur nos fibres car un mouvement continu du faisceau électronique crée une ligne de platine qui n'adhère pas à la surface mais forme une aiguille perpendiculaire à l'axe de la fibre [Fig. 8.9(e)].

Figure 8.7 – Images SEM d'une sonde AFM OLTESPA-R3 positionnée devant le Système d'Injection de Gaz (SIG) du FIB. (b) Représentation schématique du protocole de dépôt des défauts topographiques.

Afin de contourner cette limitation, on dépose sur la fibre de petits défauts hémisphériques qui forment un "collier de perles". Leur diamètre est compris entre 10 et 40 nm et leur distance de séparation est ajustée de sorte que les petites sphères soient les plus resserrées possible sans former d'aiguilles (voir Fig. 8.8). D'un point de vue pratique, un programme a

été développé par Philippe Salles afin de déposer de petites "billes" de platine le long d'une droite horizontale de 1 µm de long. L'expérimentateur peut alors choisir l'espacement entre le centre des billes, la quantité d'électrons envoyé par unité de surface (la "dose", exprimée en $\mathrm{pC \cdot cm^{-1}}$) ainsi que le nombre de passages effectués par le faisceau (c'est à dire le temps d'exposition du faisceau électronique sur chaque bille). Avant chaque série de dépôts, plusieurs tests sont réalisés à la base de la pointe AFM afin de vérifier que l'astigmatisme du SEM, qui conditionne la sphéricité des perles, est bien corrigé. On profite également de cette phase de tests pour trouver les paramètres optimum permettant d'obtenir des lignes de défauts les plus denses possibles sans formation d'aiguille. L'écart entre les défauts est typiquement compris entre 1,5 et 4 nm.

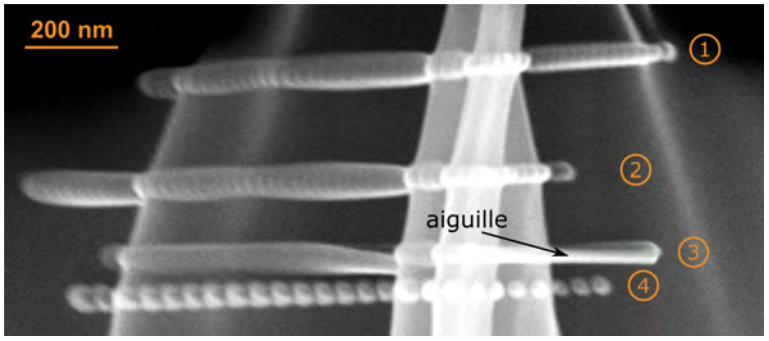


Figure 8.8 – Image SEM de quelques tests de lignes de défauts réalisés à la base de la pointe AFM. En ① et ②, les centres des billes sont espacés de 10 nm et 100 passages du faisceau électronique sont réalisés. En ③, les centres des billes sont espacés de 5 nm et 70 passages du faisceau sont réalisés. On observe la formation d'une aiguille. En ④, les centres des billes sont espacés de 20 nm et 80 passages du faisceau sont réalisés.

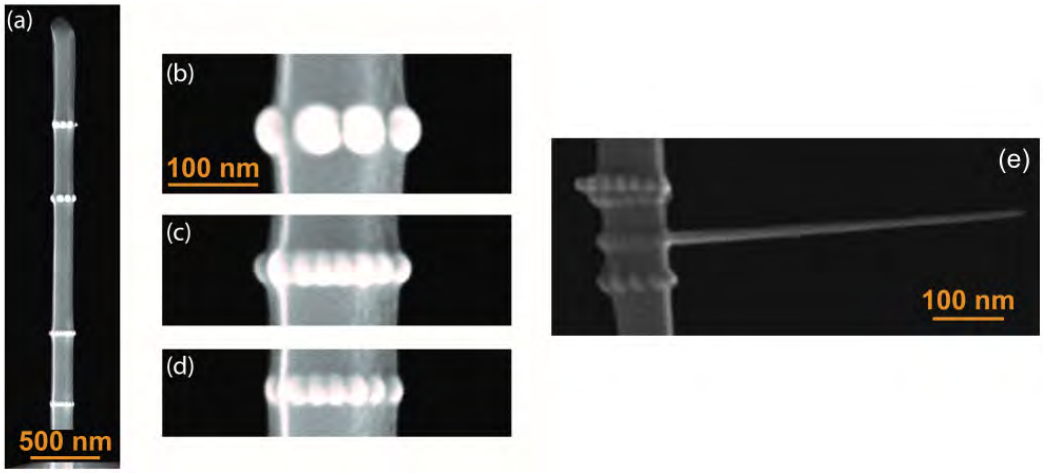


Figure 8.9 – (a) Images SEM de la nanofibre de la Fig. 8.6 sur laquelle quatre défauts annulaires ont été déposés. (b)-(d) zoom des trois défauts les plus bas. (e) Aiguille de platine créée par le dépôt de petits points resserrés.

Du fait de la transparence partielle des nanofibres aux électrons (notamment pour les plus fines d'entre elles) des défauts de platine sont également déposés sur la face arrière de la pointe. Leur diamètre est néanmoins plus petit que pour les défauts de la face avant et l'épaisseur des anneaux de platine n'est donc pas homogène. Nous verrons dans la suite de ce chapitre

que cette inhomogénéité topographique impacte l'ancrage du ménisque sur la nanofibre. Par ailleurs, nous avons veillé à ce que les anneaux de platine forment un angle de 11° par rapport à l'axe de la fibre afin de compenser l'inclinaison de la sonde lors des mesures AFM [1]. On impose de cette manière que l'axe des défauts annulaires soit orthogonal à la surface du liquide. La figure 8.9 montre à titre d'exemple, quatre défauts annulaires déposés sur la fibre de la Fig. 8.6. On distingue clairement les sphères de platine qui composent les anneaux, et l'arête de la fibre en surbrillance [trait vertical blanc Fig. 8.9(b) à (d)]. Les épaisseurs des différents défauts sont estimées à partir du rayon des billes de platine et sont de l'ordre de $r_0 = 50$; 40 ; 15 et 10 nm, respectivement de haut en bas.

8.2.2 Traitement UV/ozone

L'état de surface joue un rôle crucial dans tous les phénomènes de mouillage, c'est pourquoi l'ensemble des mesures expérimentales est réalisé avant et après un traitement UV/O_3 destiné à nettoyer la fibre de ses contaminants surfaciques [Vig, 1985].

Une lampe à décharge à vapeur de mercure sous basse pression génère deux longueurs d'onde ultra-violette d'intérêt : $\lambda_1 = 184,9$ nm et $\lambda_2 = 253,7$ nm. La longueur d'onde λ_1 est absorbée par l'oxygène et conduit à la création d'ozone. La longueur d'onde λ_2, en revanche, n'est pas absorbée par l'oxygène. Elle est cependant absorbée par la majorité des composants organiques et quelques composants inorganiques, qui se décomposent en ions, radicaux libres, molécules excitées et molécules neutres. La longueur λ_2 induit de plus une ozonolyse résultant à la production d'oxygène. De l'ozone est donc continuellement créé et détruit par des réactions photochimiques qui libèrent, au voisinage de la surface, des atomes d'oxygène activé hautement réactifs. Ceux ci réagissent avec les molécules de contaminant excitées par la longueur d'onde λ_2. On obtient finalement des produits volatiles relativement inoffensifs tels que les molécules CO_2, CO, H_2O et N_2. Cette procédure de nettoyage est très efficace, facile d'utilisation et ne requiert aucun solvant. Elle est par ailleurs très rapide et cinq minutes suffisent à rendre une surface mouillante. Juste avant les mesures AFM, la sonde et le porte pointe sont soufflés quelques secondes avec un jet d'air comprimé afin d'enlever les contaminants les plus grossiers que le traitement UV/Ozone ne peut enlever. La sonde est ensuite placée quelques minutes dans l'appareil de nettoyage Jelight 42.

8.2.3 Mesures expérimentales

Les expériences de ce chapitre consistent en des courbes de spectroscopie FM réalisées à la fréquence fondamentale de la sonde. Les liquides utilisés sont le 1EG, le 2EG, le 3EG et le IL22. Les différentes propriétés de ces liquides sont rappelées au chapitre 3. Lors des mesures, les fibres sont immergées et retirées d'une goutte de liquide millimétrique déposée sur un substrat de silicium. L'AFM multimode (Bruker) enregistre alors simultanément le décalage de la fréquence de résonance Δf, le signal d'excitation A_{ex} et le signal de déflexion δ de la sonde. Chaque point de mesure est moyenné sur plusieurs cycles d'oscillation. Deux grandeurs retiennent ici notre intérêt : la force moyenne $F = k\delta$ exercée sur la fibre, et le coefficient de friction β de l'interaction pointe-liquide $\beta = \beta_0\, A_{\text{ex},\,h=0^-}/A_{\text{ex},0}\ \left(A_{\text{ex}}/A_{\text{ex},\,h=0^-} - 1\right)$, où $A_{\text{ex},0}$ et β_0 sont respectivement le signal d'excitation et le coefficient de friction du système dans l'air et $A_{\text{ex},\,h=0^-}$ est la valeur de A_{ex} juste avant la formation du ménisque.

1. La tête AFM est en effet inclinée d'un angle de 11° par rapport au plan de l'échantillon

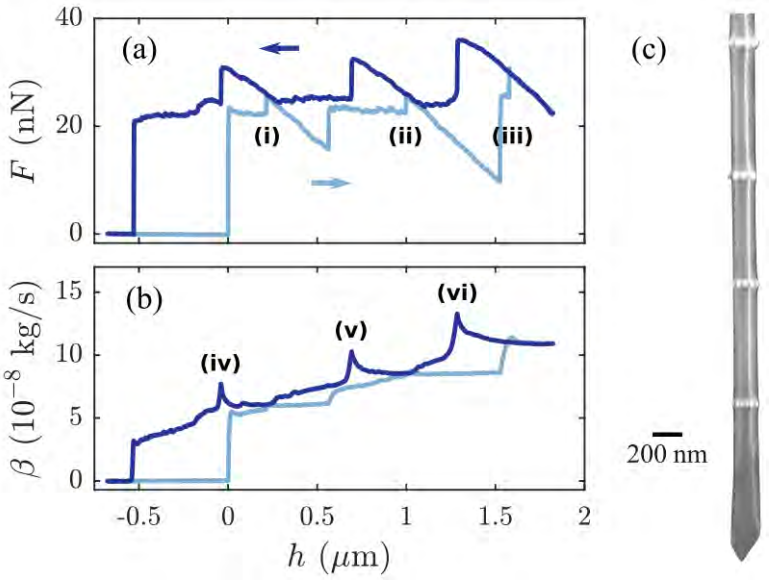


Figure 8.10 – Courbes de spectroscopie FM réalisées sur une goutte de 3EG. (a) Force $F = k\delta$ et (b) coefficient de friction β en fonction de la profondeur d'immersion h. (c) Image SEM de la fibre Ncyl 1 de 3,2 µm de long et de 170 nm de diamètre. La fibre est recouverte de quatre défauts de platine d'épaisseur $r_0 = 10$; 15 ; 40 et 50 nm, de bas en haut respectivement.

La figure 8.10 montre les résultats d'une expérience typique réalisée sur une goutte de 3EG avec une fibre de 3,2 µm de long et de 170 nm de diamètre, appelée par la suite Ncyl 1. La fibre est recouverte de quatre défauts de platine d'épaisseur $r_0 = 10$; 15 ; 40 et 50 nm, de bas en haut respectivement. La force F [Fig. 8.10(a)] et le coefficient de friction β [Fig. 8.10(b)] sont tracés en fonction de la profondeur d'immersion h pour une rampe de 2,5 µm qui ne permet de sonder que les trois premiers défauts. Le cylindre est plongé (courbes bleu claire) puis retiré (courbes bleu foncé) du bain de liquide à une vitesse de 2,5 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. La pointe est excitée à la fréquence de son mode fondamental ($f_0 = 66,82$ kHz dans l'air) avec une amplitude A de 6 nm. La raideur k du levier est égale à $1,5\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ et le facteur de qualité Q de la sonde dans l'air est égal à 150.

La courbe de force expérimentale est interprétée à l'aide de l'expression de la force capillaire [Delmas et al., 2011]

$$F(h) = 2\pi R(h)\gamma \cos\bar{\theta}(h) \tag{8.1}$$

où $\bar{\theta}$ désigne la valeur moyenne de l'angle de contact sur un cycle d'oscillation du ménisque. Suite au mouillage de la pointe, en $h = 0$, la force F et l'angle de contact $\bar{\theta}$ restent constants jusqu'à l'ancrage du ménisque sur le premier défaut annulaire, au point de référence (i) de la Fig. 8.10(a). Chaque fois que le ménisque atteint un défaut de platine, aux points de référence (i), (ii) et (iii), un petit saut positif de la force est observé pour la courbe d'approche. Cette augmentation résulte à la fois de l'augmentation du périmètre de la fibre (qui augmente d'un terme $2\pi r_0$) et de la diminution de l'angle de contact $\bar{\theta}$, qui est liée à la forme du défaut ou au changement de matériau (et donc à la modification des interactions chimiques de la surface et du liquide). Une fois le ménisque ancré sur un défaut, l'angle de contact augmente progressivement lorsque la fibre s'enfonce dans le liquide. On observe alors sur la courbe d'approche

que la force F diminue à droite des points de référence (i), (ii) et (iii). Réciproquement, le retrait de la pointe entraine la diminution de l'angle $\bar{\theta}$ et conduit ainsi à l'augmentation de la force F, à gauche des points (i), (ii) et (iii). Chaque défaut annulaire crée donc un cycle d'hystérésis en forme de nœud papillon, ce qui est caractéristique des défauts topographiques *forts*, selon la nomenclature de Joanny et de Gennes [Joanny and De Gennes, 1984] (voir section 8.2.4).

Différentes contributions permettent de rendre compte de l'évolution du coefficient de friction. Après la formation du ménisque, la croissance globale du coefficient β avec la profondeur d'immersion h provient de la contribution de la couche visqueuse, que nous avons décrite en détails dans le chapitre 7. On rappelle ici que cette contribution est proportionnelle à la profondeur d'immersion [Dupré de Baubigny et al., 2016]. Lors du retrait de la fibre, le coefficient β augmente significativement aux points de référence (iv), (v) et (vi) de la Fig. 8.10(b). La courbe de force en ces mêmes endroits indique par ailleurs, que le ménisque est ancré sur un défaut annulaire. On attribue donc l'augmentation de la dissipation du système à la diminution importante de l'angle $\bar{\theta}$ qui se produit juste avant le décrochage de la ligne de contact.

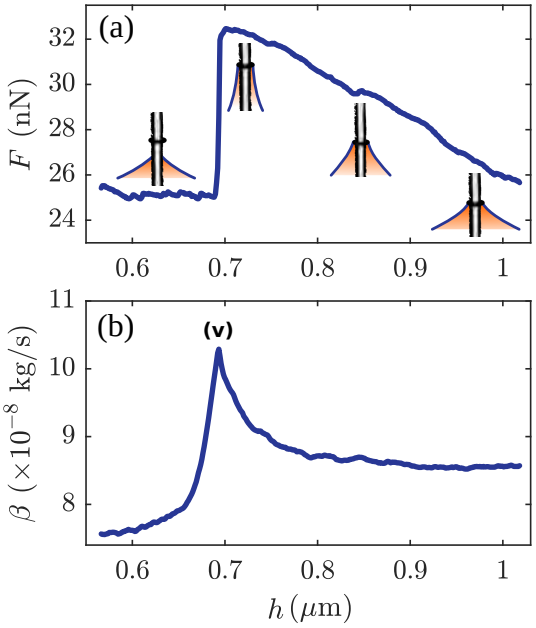


Figure 8.11 – Zooms de la courbe de force F, en (a) et du coefficient de friction β, en (b) de la Fig. 8.10(b) au niveau du 2^{éme} défaut. Des représentations schématiques du ménisque sont montrées en (a).

Une représentation schématique de l'évolution du ménisque est visible sur la Fig. 8.11 qui présente un zoom de la Fig. 8.10(b) au niveau du 2^{éme} défaut de platine. De manière qualitative, on perçoit que l'épaisseur du ménisque est d'autant plus faible que l'angle de contact est petit. Le cisaillement développé au voisinage de la ligne de contact est donc d'autant plus grand que l'angle $\bar{\theta}$ est faible. Cette dépendance du coefficient de friction avec l'angle $\bar{\theta}$ n'est pas sans rappeler celle observée pour le déplacement du bord d'une goutte sur une surface solide. La dépendance de β avec l'angle de mouillage est également importante et les modèles théoriques donnent pour ce cas de figure $\beta \sim 1/\bar{\theta}$ [de Gennes, 1985b].

La figure 8.12 présente les résultats d'une expérience réalisée sur le même système que celui de la Fig. 8.10, mais pour laquelle la sonde AFM a été soumise à un traitement UV/O_3 de quelques minutes. L'amplitude de la rampe est ici de 3 µm (ce qui est supérieur à celle de la Fig. 8.10) et un quatrième défaut annulaire d'épaisseur $r_0 = 50$ nm, est visible sur cet exemple. On constate que le traitement UV/O_3, en enlevant les contaminants organiques de la fibre, a rendu sa surface beaucoup plus mouillante. On observe en effet que la force F, dans la zone immergée où $h > 0$, est 1,2 à 1,3 fois plus élevée après le traitement UV/O_3. Le système étant identique par ailleurs, ce résultat montre que l'angle de contact du ménisque a diminué [Eq. (8.1)]. On s'aperçoit de plus que la hauteur du ménisque $Z_0(\bar{\theta})$ est plus importante après le traitement UV/O_3. En effet, l'ancrage de la ligne de contact sur le premier défaut annulaire s'effectue à une profondeur d'immersion $h = 215$ nm avant le nettoyage de la fibre et $h = 15$ nm après le traitement de surface [voir les points de référence (i) dans les Figs. 8.10(a) et 8.12(a)]. Si la profondeur diminue, cela signifie que la hauteur du ménisque (ou "montée capillaire") augmente. Ce phénomène confirme également que la surface est devenue plus mouillante après le nettoyage de la fibre.

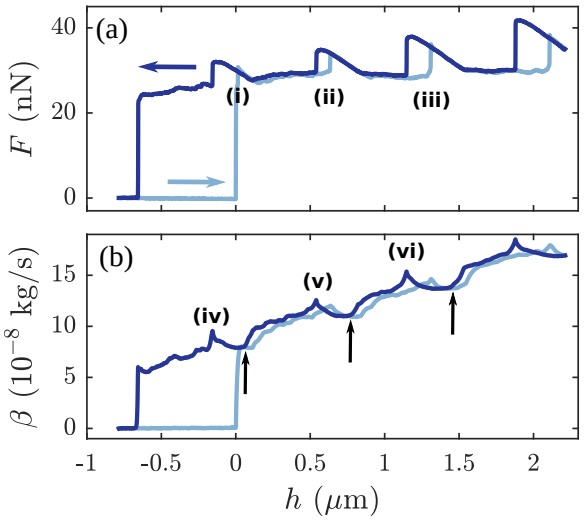


Figure 8.12 – Courbes de spectroscopie FM réalisées sur une goutte de 3EG après traitement UV/O_3 de la sonde. (a) Force F et (b) coefficient de friction β en fonction de la profondeur d'immersion h. Les flèches verticales noires désignent l'ancrage du ménisque sur un défaut annulaire lors du retrait de la pointe.

L'effet le plus notable de la modification de l'état de surface des fibres concerne les cycles d'hystéresis du système. On rappelle que les courbes de force issues d'expériences d'immersion de fibres cylindriques "classiques" (c'est à dire sans défauts topographiques forts) sont composées de deux paliers : un palier pour la courbe d'approche, qui correspond à l'angle d'avancée θ_a, et un palier pour la courbe de retrait, qui correspond à l'angle de reculée θ_r. La présence de ces deux paliers est visible sur la Fig. 8.10(a) (avant le traitement de surface) dans les zones où la ligne de contact n'est pas ancrée sur un défaut annulaire. La différence $\theta_a - \theta_r$ est appelée hystéresis de l'angle de contact. On constate sur la Fig. 8.12(a) que le traitement UV/O_3 a rendu la fibre suffisamment mouillante pour supprimer l'hystérésis de l'angle de contact quand le ménisque n'est pas ancré sur un défaut annulaire. Fait étonnant, on observe de plus que la ligne de contact ne s'ancre pas "à l'arrière" des défauts annulaires, c'est à dire à droite des points de références (i), (ii) ou (iii) de la Fig. 8.12(a), pour la courbe

d'approche (en bleu clair). Ce comportement pourrait avoir des implications intéressantes pour la physique du mouillage et n'est pas encore compris actuellement.

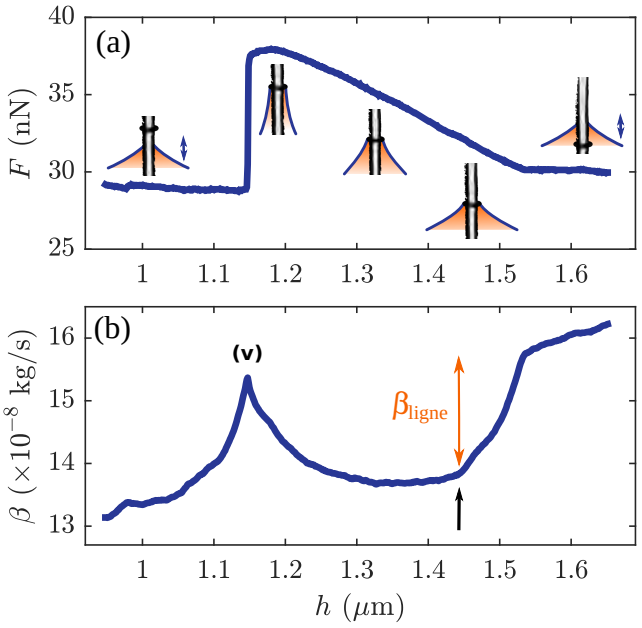


Figure 8.13 – Zooms de la courbe de force F, en (a) et du coefficient de friction β, en (b) de la Fig. 8.12(b) au niveau du 2^{éme} défaut. Des représentations schématiques du ménisque sont montrées en (a). La contribution β_{ligne} de la ligne de contact au signal d'excitation disparait lors de l'ancrage du ménisque (symbolisé par une flèche verticale noire) sur un défaut annulaire.

La figure 8.13 montre des zooms des signaux de force et de coefficient de friction au niveau du 2^{éme} défaut de la Fig. 8.12. Comme pour la Fig. 8.12(b), l'ancrage du ménisque sur le défaut annulaire est repéré à l'aide d'une flèche verticale noire sur la Fig. 8.13(b). On constate que l'allure des courbes de coefficient de friction est assez semblable avant et après le traitement UV/O_3. Dans les deux cas en effet, on observe une augmentation globale de la valeur de β avec la profondeur d'immersion. De plus, on constate que β augmente lorsque $\bar{\theta}$ diminue (à gauche des flèches noires sur la courbe de retrait, par exemple). Ce dernier point explique pourquoi la valeur du coefficient de friction est en moyenne 1,5 à 1,7 fois plus grande après avoir rendu la fibre plus mouillante. Pour les mesures réalisées après le traitement de la surface, on observe que la valeur du coefficient de friction β chute systématiquement lorsque le ménisque s'ancre sur un défaut annulaire. Dans ce cas, l'ancrage du ménisque sur un défaut topographique diminue la dissipation de l'énergie du système. Ce comportement suggère que la ligne de contact n'était pas ancrée *lors de l'oscillation* du ménisque (i.e à une profondeur h fixée), avant que le liquide atteigne un défaut topographique suffisamment fort (ici, un défaut annulaire de platine). Le glissement de la ligne de contact introduisait alors un coefficient de friction supplémentaire, noté β_{ligne}. Cette contribution s'annule lorsque la ligne de contact reste ancrée lors de l'oscillation de la fibre, ce qui correspond pour cet exemple, au moment où le ménisque rencontre un défaut annulaire. Pour les mesures effectuées avant le nettoyage de la surface en revanche, la contamination chimique de la fibre permet d'ancrer la ligne de contact tout au long de la mesure. On n'observe donc pas de chute de la valeur du coefficient de friction au moment de l'ancrage du ménisque sur les défauts annulaires.

►▷ En définitive, la réalisation de courbes de spectroscopie FM nous permet de relier la forme de l'interface liquide, qui est connue grâce aux courbes de force F, à la dissipation d'énergie du ménisque, mesurée grâce au signal d'amplitude d'excitation A_{ex}. Une interprétation plus quantitative des données expérimentales nécessite de recourir à une modélisation théorique de l'écoulement du liquide au sein du ménisque. Ce modèle est présenté dans la section 8.3. Avant cela, une description plus détaillée de la forme des courbes est effectuée à partir du modèle précurseur de Joanny et de Gennes pour l'hystérésis de l'angle de contact [Joanny and De Gennes, 1984].

8.2.4 Le modèle de Joanny et de Gennes

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des expériences de spectroscopie FM, nous analysons les courbes de force à partir du modèle théorique développé par Joanny et de Gennes [Joanny and De Gennes, 1984]. Dans cette étude, les auteurs considèrent la déformation d'une ligne de contact ancrée sur un défaut surfacique de taille mésoscopique. La notion de défaut de surface fait ici référence à une perturbation locale de l'énergie interfaciale du solide qui proviendrait, soit d'une contamination chimique, soit de la présence d'un défaut topographique. La déformation de la ligne de contact génère alors une force de rappel élastique qui s'écrit,

$$F_{\text{élastique}} = -\frac{\pi\gamma \sin^2(\bar{\theta})}{\ln(L/r_0)}\, Z_0, \tag{8.2}$$

où L est une longueur de coupure et Z_0 est la déformation maximale de la ligne de contact. Le modèle développé par Joanny et de Gennes, qui s'applique initialement à une surface solide plane, attribue ainsi à l'interface liquide une raideur effective qui est liée à la déformation de la ligne de contact au niveau du défaut. Pour notre géométrie, cependant, la modélisation du problème est plus complexe. Si la ligne de contact était ancrée sur un défaut annulaire "idéal", c'est à dire homogène et régulier, la force de rappel exercée sur la ligne de contact proviendrait uniquement de la déformation du ménisque. Dans ce cas de figure, la force élastique $F_{\text{élastique}}$ s'écrirait

$$F_{\text{élastique}} = -\frac{2\pi\gamma}{\ln\left(\dfrac{4\, l_{\text{c}}}{[R+r_0]\,[1+\sin\bar{\theta}]}\right) + \dfrac{1}{\sin\bar{\theta}} - \gamma_E - 1}\, Z_0 = -\, k_{\text{l}}\, Z_0, \tag{8.3}$$

où k_{l} est la raideur effective de l'interface liquide et Z_0 correspond ici à la hauteur du ménisque [Dupré de Baubigny et al., 2015]. Il est intéressant de constater que l'expression de la force $F_{\text{élastique}}$ définie dans ce cadre est semblable à celle de Eq. (8.2).
Dans le cadre de nos mesures, les défauts annulaires déposés sur les fibres sont composés de petites billes régulièrement espacées. Par conséquent, la force $F_{\text{élastique}}$ de notre système pourrait contenir un terme provenant de la déformation de l'ensemble du ménisque et un terme lié à la déformation de la ligne de contact entre les billes qui composent les anneaux de platine. Dans tous les cas cependant, on peut attribuer une force de rappel élastique à la ligne de contact et introduire ainsi une raideur effective $k_{\text{élastique}}$.

Le défaut de surface exerce également sur la ligne de contact une force $F_{\text{défaut}}$ qui s'oppose à la force de rappel élastique. Son expression dépend de la nature du défaut (chimique ou topographique), de sa forme et de sa taille. La force $F_{\text{défaut}}$ est une fonction de la distance Z_d entre la base de la fibre et le défaut de surface. Lorsque la ligne de contact est ancrée sur

le défaut, $Z_d = Z_0 + h$ [voir Fig. 8.14(a)], et l'on obtient à l'équilibre mécanique de la ligne de contact

$$k_{\text{élastique}}\, Z_0 = F_{\text{défaut}}(Z_0 + h)\,. \tag{8.4}$$

La figure 8.14 présente une méthode de résolution graphique de l'Eq. (8.4), pour le cas d'un défaut chimique mouillant. La présence de ce défaut introduit une fluctuation de l'énergie de surface du solide qui est modélisée par une gaussienne [Joanny and De Gennes, 1984]. Dans le repère (Z_d, F) [Fig. 8.14(b)], les positions d'équilibre du système se trouvent à l'intersection de la courbe $F_{\text{défaut}}(Z_d)$ et de la droite $F_{\text{ligne}} = k_{\text{élastique}}(Z_d - h)$. Si le défaut est suffisamment fort, i.e s'il existe des valeurs Z_d telles que $k_{\text{élastique}} > \mathrm{d}F_{\text{défaut}}/\mathrm{d}Z_d\,(1 - \mathrm{d}h/\mathrm{d}Z_d)$, trois solutions de l'Eq. (8.4) existent. Seulement deux solutions sont stables et un cycle d'hystérésis se forme lorsque la ligne de contact balaye le défaut [en gris sur la Fig. 8.14(b)]. Expérimentalement, les courbes de spectroscopie FM sont tracées dans le repère (h, F), où la profondeur d'immersion h est obtenue en soustrayant la déflexion δ à la hauteur relative de la base du levier z_l. Dans ce repère [Fig. 8.14(c)], le cycle d'hystérésis a une forme semblable à celles observées sur la courbe de force de la Fig. 8.12(a), obtenue après le nettoyage de la fibre.

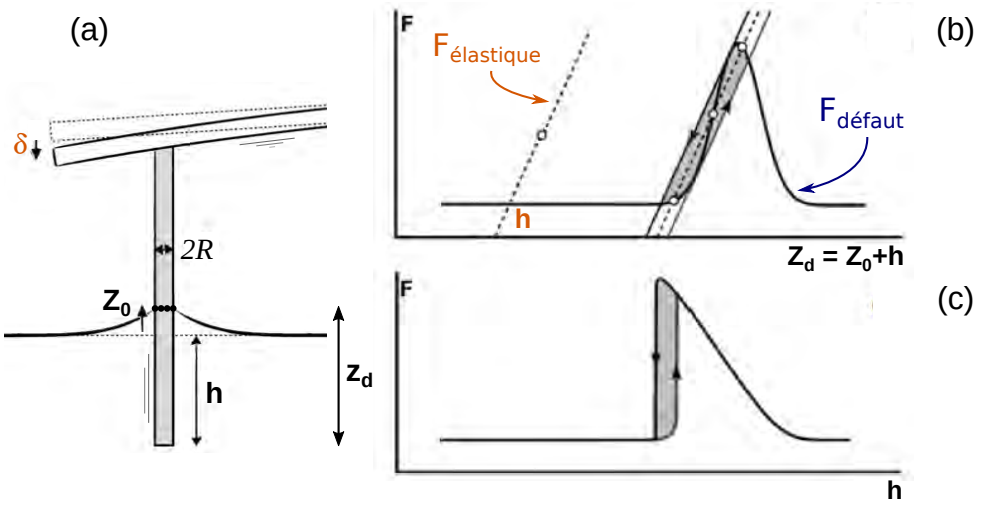


Figure 8.14 – (a) Notations utilisées pour décrire l'ancrage d'un ménisque sur un défaut de surface d'une sonde AFM cylindrique. (b) et (c) : Constructions graphiques permettant de déterminer les positions d'équilibre d'une ligne de contact soumise aux forces $F_{\text{élastique}}$ et $F_{\text{défaut}}$ exercée par un défaut chimique mouillant, dans le repère (Z_d, F), en (b), et dans le repère (h, F), en (c). Adapté de [Delmas et al., 2011].

Joanny et de Gennes montrent que la force $F_{\text{défaut}}$ exercée par un défaut topographique est proportionnelle à la dérivée de son profil [de Gennes, 1985a]. Pour un défaut en forme de "bosse", cette dérivée comporte ainsi une partie positive et une partie négative [Fig. 8.15(a)]. La force $F_{\text{défaut}}$ qui en résulte, peut ainsi être vue comme la juxtaposition d'un défaut chimique mouillant (pour lequel $F_{\text{défaut}} > 0$) et d'un défaut chimique non mouillant (où $F_{\text{défaut}} < 0$). Dans le système de coordonnées (Z_d, F), on obtient ainsi pour les défauts topographiques "suffisamment forts", deux cycles d'hystérésis. Dans le repère (F, h), ces deux cycles se rassemblent et forment un "nœud papillon". La courbe de force au voisinage des défauts a alors une forme similaire à celle observée sur la Fig. 8.10(a), obtenue avant le nettoyage de la fibre.

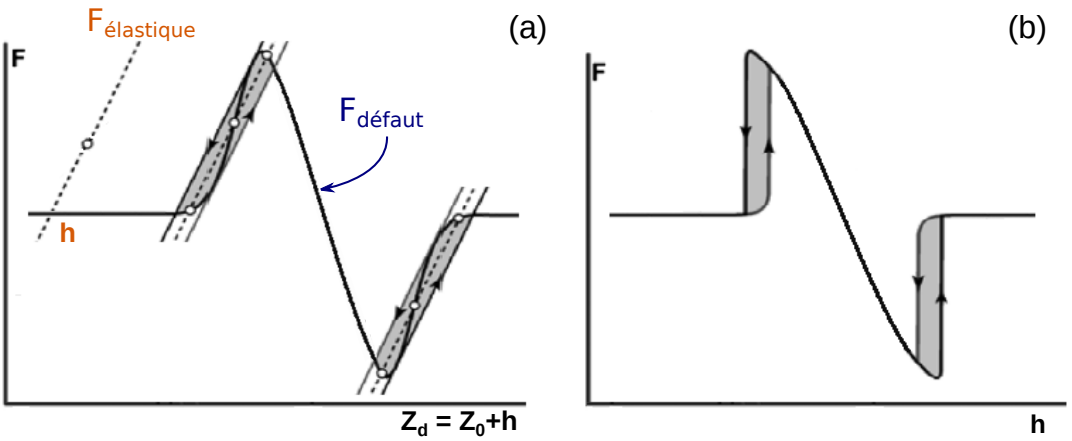


Figure 8.15 – Constructions graphiques permettant de déterminer les positions d'équilibres d'une ligne de contact soumise à la force $F_{\text{défaut}}$ exercée par un défaut topographique, dans le repère (Z_d, F), en (a) et (h, F), en (b).

►▷ En conclusion, le modèle de Joanny et de Gennes permet de rendre compte de l'allure des cycles d'hystérésis observée au voisinage des défauts annulaires pour les expériences de spectroscopie FM réalisées avant le nettoyage de la fibre. Ces défauts topographiques sont suffisamment forts pour créer un cycle d'hystérésis en forme de "nœud papillon". D'un point de vue formel, ces cycles sont composés d'une branche "mouillante", à gauche des points de référence (i), (ii) et (iii) sur les Figs. 8.10(a) et 8.11(a), et d'une branche "non mouillante", à droite de ces mêmes points de référence.
Après le nettoyage de la sonde en revanche, on constate que l'allure des cycles d'hystérésis change considérablement. La moitié des cycles disparait (à droite des points de références (i), (ii) et (iii) sur les Figs. 8.12(a) et 8.13(a)) et les défauts annulaires deviennent alors équivalents à des défauts chimiques mouillants. Nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer ce phénomène, qui pourrait avoir des implications importantes sur la physique du mouillage.

8.3 Modèle théorique

Afin d'apporter une interprétation plus quantitative des résultats expérimentaux, un modèle théorique de l'oscillation du ménisque a été développé en partenariat avec Kévin Lippera et Michael Benzaquen du laboratoire LadhyX à Palaiseau. Le modèle théorique considère l'écoulement induit par l'oscillation d'un ménisque formé autour d'une fibre cylindrique, dans le référentiel de la sonde (Fig. 8.16). L'écoulement dissipe de l'énergie par frottement visqueux et la puissance moyenne $\mathcal{P}$ dissipée lors d'un cycle d'oscillation est reliée au coefficient de friction β_{men} de l'interaction pointe-ménisque par l'équation [Petit et al., 2012]

$$\mathcal{P} = \frac{1}{T}\int_0^T \beta_{\text{men}}\,(A\omega)^2\cos^2(\omega t)\,\mathrm{d}t$$
$$\mathcal{P} = \beta_{\text{men}}\frac{(A\omega)^2}{2}, \tag{8.5}$$

où T est la période et ω la pulsation de l'oscillation. L'objectif ici est donc de déterminer l'expression théorique de la puissance $\mathcal{P}$ dissipée par frottement visqueux.

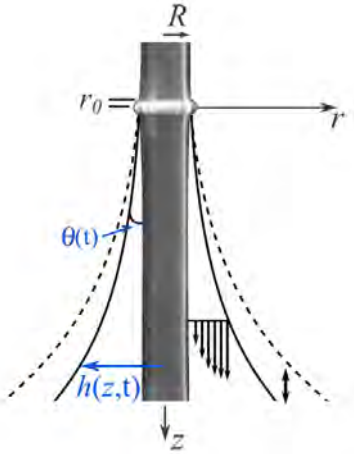


Figure 8.16 – Représentation schématique d'un ménisque oscillant ancré sur un défaut annulaire. Le champ de vitesse du liquide est représenté par les flèches noires verticales.

8.3.1 Détermination du champ de vitesse

La première étape consiste à déterminer le champ de vitesse au sein du liquide. Comme le nombre de Reynolds du système, $Re = A\omega R/\nu$, est très faible ($Re \sim 10^{-8}$) et que la longueur caractéristique de l'écoulement est négligeable devant la longueur capillaire ($l_c \sim 2$ mm), l'inertie et la gravité sont négligées dans ce problème. Le champ de vitesse du liquide (supposé newtonien et incompressible) est donc solution de l'équation de Stokes

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right), \tag{8.6}$$

où P est la pression hydrodynamique, v est la composante du champ de vitesse dans la direction z et μ la viscosité dynamique du liquide. Le temps caractéristique associé au processus de diffusion visqueuse $\tau_\nu = R^2/\nu$ est négligeable devant la période d'oscillation de la fibre ($\tau_\nu/T \sim 10^{-7}$). On peut donc réduire l'équation de Stokes générale à l'équation de Stokes statique, plus simple, qui s'écrit dans le cadre de la lubrification

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu \frac{\partial}{r\partial r}\left(\frac{r\partial v}{\partial r} \right). \tag{8.7}$$

Cette dernière hypothèse n'est valide que pour les interfaces ayant de faibles pentes, ce dont nous discuterons ultérieurement. Les conditions usuelles de non-glissement à la paroi, en $r = R$, et d'absence de contrainte tangentielle à l'interface liquide-air, en $r = h$, permettent de relier le profil de vitesse au gradient de pression de l'écoulement,

$$v(z,r) = \frac{1}{4\mu}\frac{\partial P}{\partial z}\left(r^2 - 2h^2 \ln\left(r/R\right) - R^2 \right). \tag{8.8}$$

On reconnait ici un écoulement de type Poiseuille cylindrique généré par le gradient de pression $\partial P/\partial z$. Ce gradient est créé par l'oscillation de l'interface liquide et peut être relié à la forme du ménisque grâce à l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial(\pi h^2)}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial_z}, \tag{8.9}$$

où q représente le débit au travers d'une section de normale z. On obtient finalement l'expression du champ de vitesse en fonction du profil du ménisque h

$$\int_0^z \partial_t(h^2)\,\mathrm{d}u + 2\int_R^h v\,r\mathrm{d}r = 0\,, \tag{8.10}$$

$$\boxed{v(r,z,t) = \frac{2\left[R^2 + 2\,h^2\,\ln\left(r/R\right) - r^2\right]\displaystyle\int_0^z \partial_t(h^2)\,\mathrm{d}u}{R^4 + 3\,h^4 - 4\,h^2\,R^2 - 4\,h^4\ln\left(h/R\right)}}\,. \tag{8.11}$$

On cherche à présent à déterminer la forme instantanée du ménisque au cours de l'oscillation. Le nombre capillaire $C_\mathrm{a} = A\omega\mu/\gamma$, qui compare l'importance relative des effets visqueux et capillaires, est très faible pour notre système ($C_\mathrm{a} \sim 10^{-3}$). On admet donc que la forme de l'interface liquide n'est pas affectée par les phénomènes visqueux dynamiques. Le profil du ménisque est ainsi solution de l'équation de Laplace résultant de l'équilibre entre les pressions capillaire et hydrostatique

$$\gamma\,\kappa = \rho g Z, \tag{8.12}$$

où γ et ρ sont respectivement la tension de surface et la masse volumique du liquide, κ est la courbure de l'interface et $Z(h)$ est la hauteur du ménisque à la distance radiale h. L'équation (8.12) n'a pas de solution analytique exacte en géométrie cylindrique. Au voisinage de la fibre, néanmoins, la gravité peut être négligée devant les termes capillaires et l'Eq. (8.12) s'écrit

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial r^2} + \frac{\partial Z}{r\partial r}\left(1 + \frac{\partial Z}{\partial r}^2\right) = 0\,. \tag{8.13}$$

Loin de la fibre au contraire, la gravité prédomine et l'Eq. (8.12) devient

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial r^2} + \frac{\partial Z}{r\partial r} = \frac{Z}{(l_\mathrm{c})^2}. \tag{8.14}$$

Le raccordement asymptotique des profils en champs proche et lointain, qui sont solutions des Eqs. (8.13) et (8.14), permet finalement d'obtenir une expression analytique approchée du profil du ménisque. Pour notre système, où la ligne de contact est ancrée sur un défaut annulaire d'épaisseur r_0, on obtient

$$Z(h,\theta) = (R + r_0)\cos\theta\left[\ln\left(\frac{4\,l_\mathrm{c}}{h + \sqrt{h^2 - (R + r_0)^2\cos^2\theta}}\right) - \gamma_E\right], \tag{8.15}$$

où $\gamma_E \simeq 0,57$ est la constante d'Euler [Derjaguin, 1946, Dupré de Baubigny et al., 2015, James, 1974]. La hauteur du ménisque $Z_0(t) = Z(R,\theta)$ est donc d'autant plus grande que le rayon $R + r_0$ est élevé et que l'angle de contact θ est faible. On comprend donc mieux que la hauteur du ménisque augmente après le traitement UV/O_3 qui rend la surface de la fibre plus mouillante (voir commentaires de la Fig. 8.12).

L'inversion de l'équation précédente permet d'aboutir à une expression équivalente (et plus connue) du profil du ménisque

$$\boxed{h(z,\theta) = (R+r_0)\cos\theta\cosh\left(\frac{z}{(R+r_0)\cos\theta} - \ln(\zeta)\right)}\,, \tag{8.16}$$

où $\zeta = \cos\theta/[1+\sin\theta]$. On reconnait ici l'expression d'une caténoïde, ou d'un profil "en chainette", nommé ainsi car il est identique à la forme adoptée par une chainette suspendue en ses deux extrémités.

Il reste enfin à déterminer l'évolution temporelle du profil de l'interface liquide. Comme la ligne de contact est ancrée sur la fibre, la hauteur instantanée du ménisque $Z_0(t)$, est imposée au cours de l'oscillation. Elle varie donc autour d'une valeur moyenne $Z_0(\bar{\theta})$ selon l'équation

$$Z_0(\theta) = Z_0(\bar{\theta}) + A\cos(\omega t). \tag{8.17}$$

Dans la limite des petites angles, où $\cos\theta \simeq 1$, la combinaison des Eqs. (8.15), évaluée en $h = R$, et (8.17) donne l'évolution temporelle de l'angle $\theta(t)$,

$$\boxed{\cos\theta(t) = \cos\bar{\theta} + \frac{A\cos(\omega t)}{(R+r_0)\left[\ln\left(\frac{4l_c}{R+r_0}\right) - \gamma_E\right]}}\,. \tag{8.18}$$

L'équation (8.18) ferme le système d'équations et fournit, avec les Eqs. (8.11) et (8.16), tous les éléments nécessaires au calcul du champ de vitesse $v\,(r,z,t)$.

Un exemple de profil de vitesse est représentée sur la Fig. 8.16 (flèches noires verticales), pour une profondeur z fixée et un instant t donné. On observe que la vitesse du fluide est nulle à la paroi et maximale à l'interface liquide, ce qui est conforme aux conditions aux limites imposées. L'évolution temporelle du champ de vitesse est représenté sur la Fig. 8.17 pour une distance radiale r fixée et différentes profondeurs d'immersion $z = 20$; 60 et 100 nm. La figure compare de plus les profils obtenus pour une amplitude d'oscillation A de 10 nm (à gauche) et $A = 40$ nm (à droite), les autres paramètres du système restant identiques : $R = 100$ nm, $r_0 = 0$ nm, $r = R + 5$ nm et $\bar{\theta} = 20°$. On observe que la valeur maximale du champ de vitesse est d'autant plus grande que la profondeur du liquide z est petite. Ce comportement est une conséquence de la conservation du volume et traduit le fait que l'extension radiale du ménisque h augmente avec la profondeur z. La figure 8.17 montre également que l'oscillation du liquide est quasiment sinusoïdale si l'amplitude A reste suffisamment faible. Dans ce régime, l'oscillation du liquide est en phase avec celle de la fibre et en quadrature de phase avec celle de l'angle de contact $\theta(t)$ (voir Fig. 8.18). Lorsque $\theta(t)$ augmente en effet, la conservation du volume impose que le liquide se déplace du réservoir vers le sommet du ménisque. La vitesse v est alors négative. Lorsque $\partial\theta/\partial t < 0$ en revanche, $v > 0$. Dans le régime des petites amplitudes, les valeurs extrémales de v sont atteintes en $t \simeq f/4$ et $t \simeq 3f/4$ et l'évolution du champ de vitesse peut être approximée par la fonction v_{approx}, telle que

$$v_{\text{approx}}(r,z,t) = v(r,z,t)|_{t=f/4}\,\sin(2\pi f t). \tag{8.19}$$

La figure 8.17 montre qualitativement la validité de l'Eq. (8.19) aux petites amplitudes et compare, pour la profondeur $z = 20$ nm, l'expression exacte du champ de vitesse (en traits pleins) et l'expression approchée v_{approx} (en pointillés noirs). On constate que l'oscillation du liquide est quasi-sinusoïdale pour $A = 10$ nm mais que cette approximation n'est plus valide lorsque $A = 40$ nm. Dans ce dernier cas, des effets non linéaires introduisent des harmoniques supplémentaires et les valeurs extrémales du champ de vitesse sont déphasées par rapport à celles de la fibre.

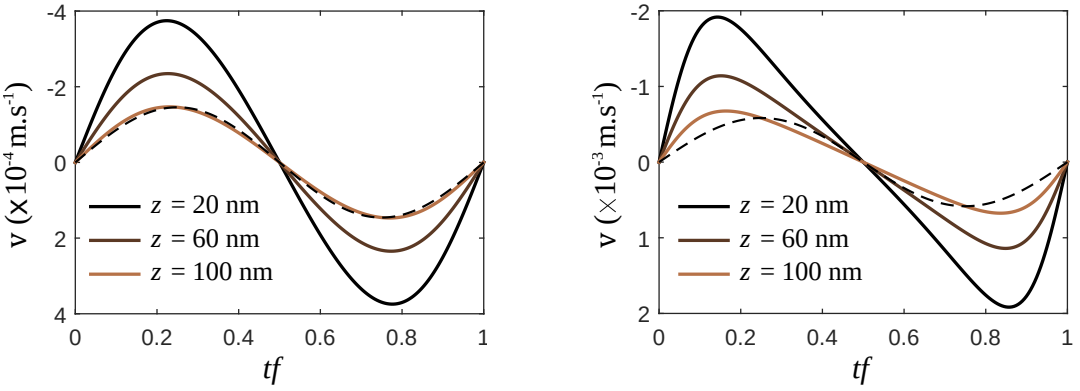


Figure 8.17 – Évolution temporelle du champ de vitesse $v(tf)$, pour une distance radiale r fixée et différentes profondeurs z. En traits pleins : l'expression exacte donnée par Eq. (8.11). En pointillés noirs : l'approximation aux petites amplitudes de l'Eq. (8.19). A gauche, $A = 10$ nm, et à droite $A = 40$ nm, les autres paramètres étant identiques : $R = 100$ nm, $r_0 = 0$ nm, $r = R + 5$ nm et $\bar{\theta} = 20°$.

On précise enfin que le modèle théorique développé jusqu'ici ne s'applique que pour des angles de contact θ positifs (où θ est défini par rapport à l'axe z), même si l'épaisseur r_0 pourrait autoriser l'existence d'angles θ faiblement négatifs. Il émerge donc de l'Eq. (8.18) un angle critique θ_{crit}, défini comme la plus petite valeur de $\bar{\theta}$ autorisée par le modèle, et tel que

$$\cos\theta_{\text{crit}} = 1 - \frac{A}{(R + r_0)\left[\ln\left(\dfrac{4\,l_c}{R + r_0}\right) - \gamma_E\right]} \,. \tag{8.20}$$

L'angle θ_{crit} désigne ici l'angle de décrochage d'un ménisque formé autour d'une surface parfaitement cylindrique, de rayon $R+r_0$. Il est d'autant plus grand que la valeur de $R+r_0$ est petite et que celle de A est élevée (Fig. 8.19). Ce résultat peut s'interpréter qualitativement. En effet, si l'amplitude d'oscillation est grande, la plage des valeurs de l'angle $\theta(t)$, le sera également. On observe ainsi sur la Fig. 8.18 que l'angle $\theta(t)$ oscille autour de la valeur moyenne $\bar{\theta}$ avec une amplitude d'autant plus grande que A est élevé. Or, on suppose que le décrochage de la ligne de contact se produit lorsque l'angle instantané $\theta(t)$ s'annule. A cet instant en effet, le liquide situé au voisinage de la ligne de contact devient très fortement confiné, ce qui conduit à une brusque augmentation de la dissipation. Pour l'exemple de la Fig. 8.18, où $R + r_0 = 100$ nm et $\bar{\theta} = 20°$, le ménisque ne reste donc ancré au cours de l'oscillation que si l'amplitude A est inférieure à 65 nm. Pour toute valeur de A supérieure à cette valeur seuil, le ménisque décroche au premier cycle d'oscillation, dès le moment où l'angle $\theta(t)$ s'annule. Ainsi, plus la valeur de A est faible, plus les variations de θ sont petites, et plus la valeur de θ_{crit} est grande. De la même manière, les variations de $\theta(t)$ sont d'autant plus grandes que la

valeur de $R+r_0$ est petite. Ainsi, le décrochage du ménisque a lieu pour un angle $\bar{\theta}$ d'autant plus grand que le rayon $R+r_0$ est petit.

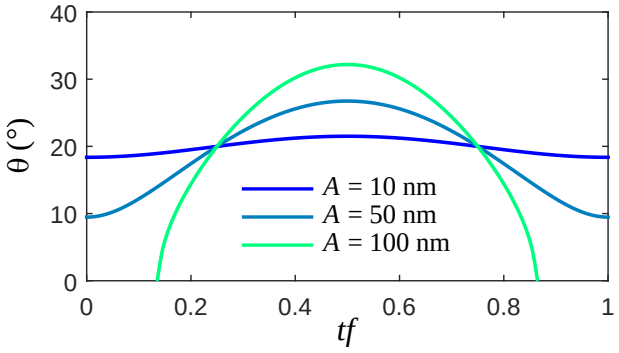


Figure 8.18 – Évolution temporelle de l'angle de contact instantané θ, donnée par Eq. (8.18), en fonction du temps normalisé tf, pour différentes amplitudes d'oscillation A. L'angle de contact $\bar{\theta}$ est de 20° et $R+r_0 = 100$ nm. Pour l'amplitude $A = 100$ nm, $\theta_e < \theta_{crit}$

Il est intéressant de constater que l'angle θ_{crit} est proportionnel à la racine carré de A aux petites amplitudes. Le développement asymptotique de Eq. (8.20) montre en effet, au premier ordre en $A/(R+r_0)\left[\ln\left(\frac{4\ l_c}{R+r_0}\right)-\gamma_E\right]$, que

$$\theta_{\text{crit}} \underset{A\ll R+r_0}{\sim} \sqrt{\frac{2A}{(R+r_0)\left[\ln\left(4l_c/[R+r_0]\right)-\gamma_E\right]}}\ . \tag{8.21}$$

Dans le cadre de nos expériences, où $R+r0 \simeq 100$ nm et $A < 35$ nm, cette hypothèse permet d'obtenir l'expression de l'angle θ_{crit} en très bonne approximation (Fig. 8.19). Seules les fibres de rayon $R < 10$ nm nécessitent d'utiliser l'expression complète donnée par l'Eq. (8.20) si l'amplitude A reste inférieure à 100 nm.

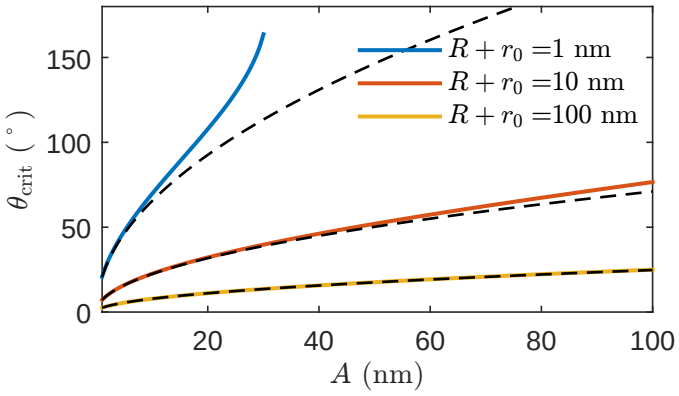


Figure 8.19 – Angle de décrochage θ_{crit} en fonction de l'amplitude d'oscillation A, pour différentes tailles du système $R+r_0$. En traits pleins : l'expression donnée par l'Eq. (8.20). En pointillés noirs : limite asymptotique des petites amplitudes ($A \ll R+r_0$) donnée par l'Eq. (8.21). Le calcul est effectué avec $l_c = 2$ mm, $\mu = 50$ mPa $\cdot$ s et $f = 75$ kHz.

8.3.2 Champ de contrainte à l'intérieur du ménisque

La figure 8.20 montre un exemple de champ de contrainte visqueuse $\mu\partial v/\partial r$ (en gradient de couleur) à l'intérieur d'un ménisque ancré sur un défaut d'épaisseur $r_0 = 40$ nm. Les paramètres du système correspondent à des conditions opératoire usuelles, à savoir R=100 nm, l_c=2 mm, A=10 nm, $f = 65$ kHz et $\mu = 30$ mPa $\cdot$ s.

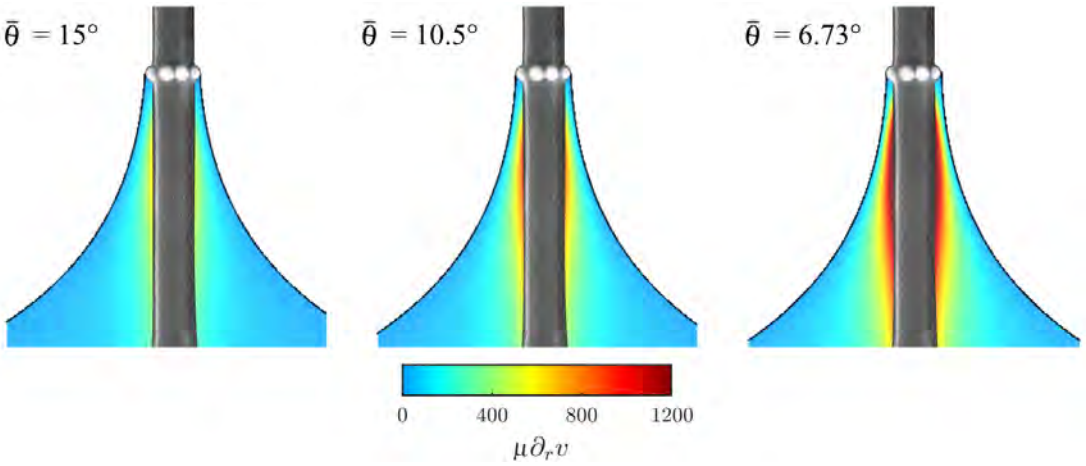


Figure 8.20 – Champ de contrainte visqueuse $\mu\partial_r v$ (gradient de couleur) induit par l'oscillation d'un ménisque ancré sur un défaut annulaire d'épaisseur $r_0 = 40$ nm, pour trois valeurs de l'angle de contact $\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}} = 6,73°$; $\bar{\theta} = 10,5$ et $\bar{\theta} = 15°$. Paramètres : R=100 nm, l_c=2 mm, A=10 nm, $f = 65$ kHz et $\mu = 30$ mPa $\cdot$ s. Échelle de couleur en Pa.

Le champ de contrainte est essentiellement localisé à la paroi de la fibre et son intensité décroît fortement avec la profondeur z. Elle est ainsi presque nulle lorsque z atteint quelques rayons R. Ce comportement renforce l'approximation de lubrification, qui n'est valide que lorsque la pente de l'interface liquide reste faible ($\partial_z h \ll 1$). Pour notre système, $\partial_z h$ est donné par l'équation

$$\frac{\partial h}{\partial z} = \sinh\left(\frac{z}{[R + r_0]\cos\theta} - \ln(\zeta)\right), \tag{8.22}$$

et est représentée sur la Fig. 8.21 en fonction de la profondeur normalisée $z/(R + r_0)$, pour $\bar{\theta} = 10°$. On constate sur cette figure que l'approximation de lubrification n'est plus valable lorsque $z \gtrsim R$. Or, pour ces profondeurs, l'intensité du champ de contrainte s'annule quasiment, ce qui valide la démarche théorique développée précédemment.

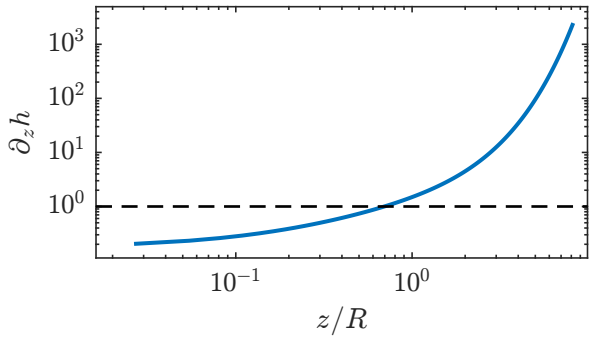


Figure 8.21 – Pente de l'interface liquide $\partial_z h \ll 1$ donnée par l'Eq. (8.22), en fonction de la profondeur normalisée $z/(R + r_0)$ pour un angle de contact $\bar{\theta} = 10°$.

La figure 8.20 compare en particulier l'évolution du champ de contrainte lorsque l'angle de contact $\bar{\theta}$ diminue de 15° à $\theta_{\text{crit}} = 6,73°$ pour ce système. La contrainte maximale est obtenue pour l'angle le plus faible ($\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}}$) à une profondeur $z \simeq 2,5\, r_0$. Nous n'avons pas, à ce jour, d'explication simple permettant de comprendre la position de ce maximum. On observe de plus que la décroissance de $\bar{\theta}$ entraine une augmentation significative de la valeur du champ de contrainte, sans modification notable de sa localisation à l'intérieur du ménisque.

L'évolution du champ de contrainte avec l'épaisseur du défaut de platine est moins intuitive. En effet, pour les angles de contact proches de la valeur critique θ_{crit}, on constate que la diminution de l'épaisseur r_0 entraine non seulement une croissance importante de la contrainte visqueuse mais qu'elle affecte également sa localisation dans le ménisque. La valeur maximale de la contrainte est ainsi d'autant plus proche de la ligne de contact que la valeur de r_0 est faible (Fig. 8.22). Cet effet n'a rien d'évident et pourrait avoir d'importantes conséquences sur la physique du mouillage des surfaces rugueuses.

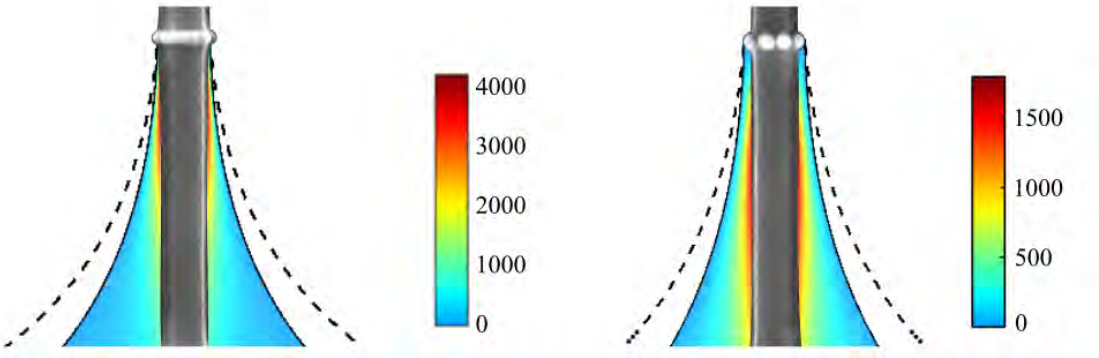


Figure 8.22 – Champ de contrainte visqueuse $\mu\partial_r v$ (gradient de couleur) induit par l'oscillation d'un ménisque ancré sur un défaut annulaire d'épaisseur $r_0 = 10$ nm, à gauche, et $r_0 = 40$ nm, à droite. Les calculs sont menées avec R=100 nm, l_c=2 mm, A=10 nm, $f = 65$ kHz, $\mu = 30$ mPa·s et $\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}} = 6{,}73°$, à gauche, et $\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}} = 7{,}5°$, à droite. Échelle de couleur en Pa.

8.3.3 Coefficient de friction

La puissance dissipée au sein du ménisque est directement reliée au cisaillement du liquide. Elle s'écrit, dans le cadre de l'approximation de lubrification,

$$\mathcal{P} = \left\langle 2\pi\mu \int_0^{Z_0} \int_R^h \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 r\mathrm{d}r\mathrm{d}z \right\rangle_t , \tag{8.23}$$

où $< >_t$, désigne la moyenne temporelle sur un cycle d'oscillation. La relation précédente, combinée avec l'expression du champ de vitesse [Eq. (8.5)] permet alors d'obtenir la valeur du coefficient de friction β_{men}

$$\boxed{\beta_{\text{men}}(\bar{\theta}) = \left\langle \frac{4\pi\mu}{A^2\omega^2} \int_0^{Z_0} \int_R^h \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 r\mathrm{d}r\mathrm{d}z \right\rangle_t} . \tag{8.24}$$

La figure 8.23 montre deux exemples de courbes de coefficient de friction β_{men} tracées en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$, en l'absence de défaut (en trait plein bleu) et pour un défaut de surface $r_0 = 100$ nm (en trait plein orange). On constate sur ce graphe, que le coefficient de friction augmente lorsque l'angle $\bar{\theta}$ diminue. Pour cet exemple, où $R = 100$ nm, $A = 7$ nm, $\mu = 37$ mPa $\cdot$ s et $l_c = 2$ mm, le coefficient β_{men} est multiplié par 5 lorsque $\bar{\theta}$ passe de 30° à $\theta_{\text{crit}} = 6,5$ °, pour le défaut $r_0 = 100$ nm. En l'absence de défaut ($r_0 = 0$), β_{men} est multiplié par un facteur 150 lorsque $\bar{\theta}$ passe de 30° à $\theta_{\text{crit}} = 4,8$ °. Ce comportement est une conséquence du confinement du liquide. L'écoulement, en effet, exerce une contrainte visqueuse sur la paroi qui est liée aux gradients du champ de vitesse. Elle est donc d'autant plus grande que la valeur de l'angle de contact $\bar{\theta}$ et que l'épaisseur du défaut r_0 sont petites. L'allure des courbes de β_{men} est ainsi cohérente avec les observations de la section précédente, où nous avions vu que l'intensité de la contrainte visqueuse augmente lorsque l'angle $\bar{\theta}$ diminue [Fig. 8.20] ou que l'épaisseur r_0 du défaut décroît [Fig. 8.22].
On remarque également sur la Fig. 8.23 que la valeur de β_{men} aux grands angles de contact est supérieure en présence d'un défaut ($\beta_{\text{men}} = 2,5 \times 10^{-8}$ kg $\cdot$ s^{-1} pour $r_0 = 100$ nm et $\bar{\theta} = 30°$) qu'en son absence ($\beta_{\text{men}} = 1,5 \times 10^{-8}$ kg $\cdot$ s^{-1} pour $r_0 = 0$ et $\bar{\theta} = 30°$). Ce comportement est ici lié à un effet de volume. En effet, plus le périmètre de la ligne de contact sera grand, plus le ménisque sera gros et plus grande sera la dissipation d'énergie. L'évolution du coefficient de friction β_{men} avec l'épaisseur r_0 dépend donc de la valeur de l'angle $\bar{\theta}$.

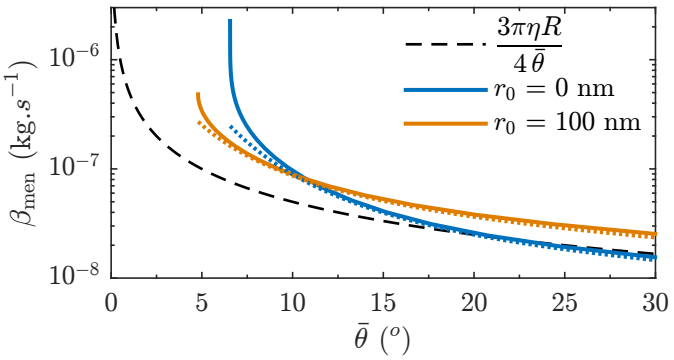


Figure 8.23 – Coefficient de friction β_{men} en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$ pour des conditions opératoires classiques : $R = 100$ nm, $A = 7$ nm, $\mu = 37$ mPa $\cdot$ s, $f = 75$ kHz, $l_c = 2$ mm et $r_0 = 0$ (en bleu) ou $r_0 = 100$ nm (en orange). En traits pleins : l'expression exacte donnée par Eq. (8.24). En pointillés colorés : l'approximation pour les petites amplitudes donnée par Eq. (8.31). En traits discontinus noirs : l'expression issue du modèle 2D et donnée par Eq. (8.26).

L'équation (8.24) permet d'obtenir la valeur du coefficient de friction β_{men} pour n'importe quelle condition opératoire. Toutefois, cette équation ne fait pas apparaitre clairement la dépendance de β_{men} avec les différents paramètres du système (taille de la sonde R, amplitude et fréquence de l'oscillation, épaisseur du défaut r_0 etc...). Afin de mieux appréhender l'impact de ces paramètres, nous considérons maintenant deux cas particuliers : le cas des petites amplitudes et le cas 2D où un coin de liquide oscille sur une surface plane. L'objectif ici est d'obtenir des expressions approchées du coefficient de friction qui seraient plus simples et plus transparentes.

Modèle 2D simplifié

On commence par considérer le cas 2D où un coin de liquide oscille sur une surface plane. On suppose ici que l'interface liquide-air est rectiligne et que l'oscillation de la surface solide ne perturbe la forme du ménisque que sur une distance Z_0. Aux petits angles, l'évolution de l'angle de contact instantané $\dot{\theta}$ est donnée par l'équation, $\dot{\theta} = \theta A\omega/Z_0$, où nous considérons que Z_0 est la hauteur du ménisque donnée par l'Eq. (8.15).

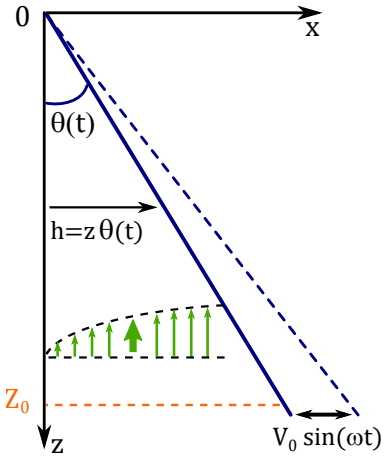


Figure 8.24 – Représentation schématique de la situation 2D où un coin de liquide d'équation $h = z\theta$, oscille sur une surface plane. Un exemple de profil de vitesse est représenté dans le référentiel de la fibre pour une profondeur z fixée (flèches verticales vertes).

En appliquant la même démarche que précédemment, on montre que l'écoulement au sein du ménisque est un écoulement de Poiseuille, dont un exemple est représenté sur la Fig. 8.24 pour une profondeur z fixée (flèches verticales vertes). Pour cette géométrie, le coefficient de friction linéique $\beta^*_{\text{men,2D}}$ s'écrit alors

$$\beta^*_{\text{men,2D}} = \frac{3\,\mu}{8\,\bar{\theta}}\ . \tag{8.25}$$

Afin d'adapter ce modèle à notre géométrie cylindrique, on multiplie l'équation précédente par le périmètre de la sonde, d'où l'on obtient, en l'absence de défaut

$$\boxed{\beta_{\text{men,2D}} = \frac{3\pi\mu R}{4\bar{\theta}}}\ . \tag{8.26}$$

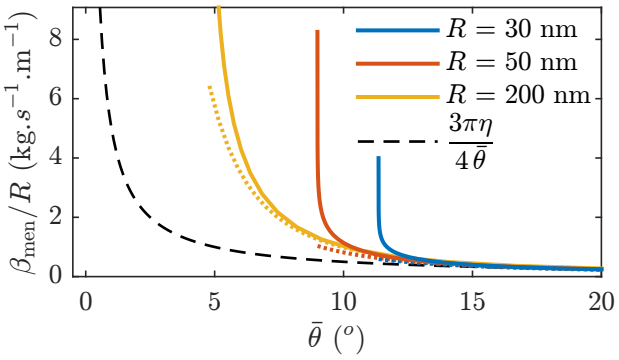


Figure 8.25 – Coefficient de friction normalisé β_{men}/R en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$ pour des conditions opératoires usuelles : $A = 7$ nm, $\mu = 37$ mPa $\cdot$ s, $f = 75$ kHz, $l_c = 2$ mm, avec $r_0 = 0$. En traits pleins : l'expression exacte donnée par Eq. (8.24). En pointillés colorés : l'approximation pour les petites amplitudes donnée par Eq. (8.31). En traits discontinus noirs : l'expression issue du modèle 2D.

►▷ Le développement d'un modèle 2D simplifié permet donc de trouver une divergence du coefficient de friction avec l'angle de contact $\bar{\theta}$. La loi de puissance obtenue ici est d'ailleurs identique à celle trouvée lorsqu'un coin de liquide se déplace sur une surface solide [Cox, 1986, de Gennes, 1985a, Voinov, 1976]. Toutefois, le modèle 2D simplifié ne considère pas l'ancrage du défaut sur la surface et ne fait donc pas intervenir d'angle critique. On constate néanmoins sur les Figs. 8.23 et 8.25 qu'il permet d'approximer la valeur du coefficient de friction pour les grands angles de contact (soit $\bar{\theta} \gtrsim 15°$ pour des conditions opératoires standards). Dans ce régime, le coefficient de friction β_{men} est indépendant de l'amplitude et de la fréquence d'oscillation de la fibre. Il est proportionnel en revanche, à la viscosité μ et au rayon R de la sonde, en l'absence de défaut de surface.

Le cas des petites amplitudes

Si l'amplitude A est suffisamment faible, à savoir $A \ll \sin^2(\bar{\theta})(R+r_0)\left[\ln\left(\frac{4\,l_c}{R+r_0}\right)-\gamma_E\right]$, la variation temporelle de l'angle $\theta(t)$ est sinusoïdale. La dérivation de l'Eq. (8.18) donne en effet au premier ordre en A, et avec ces hypothèses,

$$\dot{\theta}(t) = \frac{A\omega\sin(\omega t)}{\sin(\bar{\theta})(R+r_0)\left[\ln\left(\dfrac{4\,l_c}{R+r_0}\right)-\gamma_E\right]} = \dot{\theta}\big|_{\max}\sin(\omega t)\,. \tag{8.27}$$

Dans ce régime, le champ de vitesse à l'intérieur du fluide s'écrit

$$v(r,z,t) = \left(R^2 + 2\,h^2\ln\left(\frac{r}{R}\right) - r^2\right)\dot{\theta}(t)\;\Omega(z), \tag{8.28}$$

où l'on suppose que $h(\theta) \simeq h(\bar{\theta})$ et où l'on introduit la fonction $\Omega(z)$ telle que

$$\Omega(z) = \frac{2\displaystyle\int_0^z \partial_{\bar{\theta}}\,h(\bar{\theta})^2\,\mathrm{d}u}{R^4 + 3\,h^4 - 4\;h^2\,R^2 - 4\,h^4\ln\left(\frac{h}{R}\right)}\,. \tag{8.29}$$

L'intérêt de l'Eq. (8.28) est de pouvoir séparer les variables r, z et t. La combinaison de l'équation précédente avec l'Eq. (8.24) donne alors, au premier ordre en A,

$$\beta_{\text{men}} = \left\langle \frac{4\pi\mu}{A^2\omega^2}\;\dot{\theta}\big|^2_{\max}\sin^2(\omega t)\;f(\bar{\theta})\right\rangle_t, \tag{8.30}$$

$$\boxed{\beta_{\text{men,ap}} = \frac{2\pi\mu}{A^2\omega^2}\;\dot{\theta}\big|^2_{\max}\;f(\bar{\theta})}\,, \tag{8.31}$$

où la fonction $f(\bar{\theta})$ est définie par l'équation

$$f(\bar{\theta}) = \int_0^{Z_0} -\,\Omega^2(z)\left[R^4 + 3h^4 - 4\;h^2R^2 - 4h^4\ln\left(h/R\right)\right]\mathrm{d}z. \tag{8.32}$$

Il est important de remarquer que la fonction $f(\bar{\theta})$ ne dépend, dans le régime des petites amplitudes, ni du temps t, ni de l'amplitude d'oscillation A. On rappelle également que la variation maximale de l'angle de contact $\dot{\theta}\big|_{\max}$ est proportionnelle à l'amplitude A.

►▷ En conclusion, on trouve que le coefficient de friction $\beta_{\text{men,ap}}$ ne dépend pas de l'amplitude d'oscillation A lorsque $A \ll \sin^2(\bar{\theta})(R+r_0)\left[\ln\left(\frac{4\,l_c}{R+r_0}\right)-\gamma_E\right]$. On rappelle en revanche

que l'angle θ_{crit} (pour lequel le ménisque décroche) dépend de la racine carrée de A. Ainsi, si la forme des courbes $\beta_{\text{men,ap}}(\bar{\theta})$ ne dépend pas de l'amplitude A, la plage des valeurs explorée par l'angle de contact $\bar{\theta}$ est plus importante si l'amplitude A est faible.

La figure 8.26 représente le coefficient de friction β_{men} en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$ pour des conditions opératoires typiques : $R = 100$ nm, $\mu = 37$ mPa $\cdot$ s, $f = 75$ kHz et $l_c = 2$ mm. Pour cet exemple, $r_0 = 0$ et l'amplitude d'oscillation A varie entre 5 et 50 nm. Le graphe montre que pour nos conditions opératoires, où $A < 35$ nm, le coefficient de friction β_{men} (en traits pleins) peut être approximé avec un bon accord par l'expression $\beta_{\text{men,ap}}$ de l'Eq. (8.31) (en pointillés colorés). Les deux modèles se séparent toutefois lorsque l'angle de contact $\bar{\theta}$ s'approche de l'angle critique θ_{crit} et la valeur de β_{men} devient significativement supérieure à celle de $\beta_{\text{men,ap}}$.

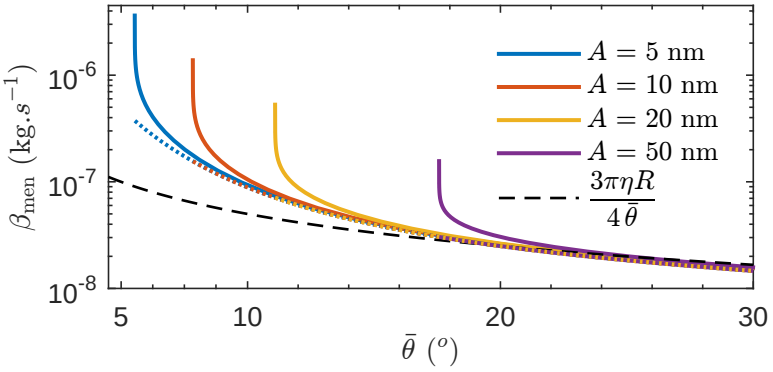


Figure 8.26 – Coefficient de friction β_{men} en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$ pour des conditions opératoires typiques : $R = 100$ nm, $\mu = 37$ mPa $\cdot$ s et $l_c = 2$ mm. En traits pleins : l'expression exacte donnée par (8.24). En pointillés colorés : l'approximation pour les petites amplitudes de Eq. (8.31). En traits discontinus noirs : l'expression issue du modèle 2D.

8.4 Résultats et discussion

On cherche à présent à confronter le modèle théorique aux mesures expérimentales. On réalise dans cette optique, plus de quatre-vingt dix expériences de spectroscopie FM sur l'ensemble des liquides présentés en début de ce chapitre. Les mesures sont faites sur deux sondes fabriquées au laboratoire, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 8.1. L'amplitude d'oscillation est variée de 5 à 35 nm et les expériences sont menées avant et après un traitement UV/O_3 qui permet de tester l'influence de l'état de surface.

La comparaison quantitative des mesures FM-AFM et du modèle théorique donné par l'Eq. (8.24) nécessite de connaître la valeur de l'angle de contact $\bar{\theta}$ expérimental. On utilise pour cela le signal de force F. On suppose que l'inhomogénéité des défauts annulaires entraine le décrochage du ménisque pour un angle de contact θ_{claq} supérieur à la valeur θ_{crit} attendue pour un défaut idéal. L'angle θ_{claq} correspond donc à la plus faible valeur de $\bar{\theta}$ que l'on puisse obtenir avant que la ligne de contact décroche du défaut. Lors du décrochage, la force F passe alors par un maximum local [voir Fig. 8.11(a)] dont l'expression est obtenue à partir de la

force capillaire

$$F_{\max} = 2\pi\gamma\,(R + r_0)\cos\theta_{\text{claq}}. \tag{8.33}$$

On obtient à partir de cette équation, la valeur expérimentale de l'angle $\bar{\theta}$ pour une profondeur d'immersion h quelconque

$$\boxed{\cos\bar{\theta}(h) = \frac{F(h)}{F_{\max}}\cos\theta_{\text{claq}}}\,. \tag{8.34}$$

L'équation (8.34) a l'avantage de permettre de déterminer l'angle $\bar{\theta}$ expérimental à partir du signal brut de la photodiode quatre cadrans (voir chapitre 2) sans utiliser le facteur de conversion de *deflection sensitivity*, ni la raideur du levier, dont l'incertitude de mesure est de 20 %. L'angle θ_{claq} constitue ici un paramètre ajustable du modèle que nous déterminons dans un second temps.

Caractéristiques de la sonde		Ncyl 1	Ncyl 2
Longueur de la fibre	[µm]	3,2	3,5
Rayon R	[nm]	85	80
Épaisseur (de haut en r_0 (bas respectivement)	[nm]	10 ; 15 ; 40 ; 50	50 ; 40 ; 30
Mode fondamental		**Ncyl 1**	**Ncyl 2**
Raideur k	[$\mathrm{N\cdot m^{-1}}$]	1,5	1,2
Fréquence de résonance f_0	[kKz]	66,82	68,43
Facteur de qualité Q	[1]	150	150
Masse effective m_{eff}	[kg]	$5{,}7\times10^{-12}$	$5{,}4\times10^{-12}$
Coefficient de friction β_0	[$\mathrm{kg\cdot s^{-1}}$]	$1{,}6\times10^{-8}$	$1{,}6\times10^{-8}$
Amplitude A	[nm]	6 ; 18 ; 30	6,7 ; 20 ; 34

TABLE 8.1 – Propriétés des sondes utilisées pour les mesures de ce chapitre.

Afin d'enlever la contribution β_l provenant de la couche visqueuse (voir chapitre 7), chaque courbe expérimentale $\beta(h)$ est ajustée par une droite dans la zone où $h > 0$. L'ajustement linéaire ne tient pas compte des régions influencées par les défauts de platine (voir Fig. 8.27).

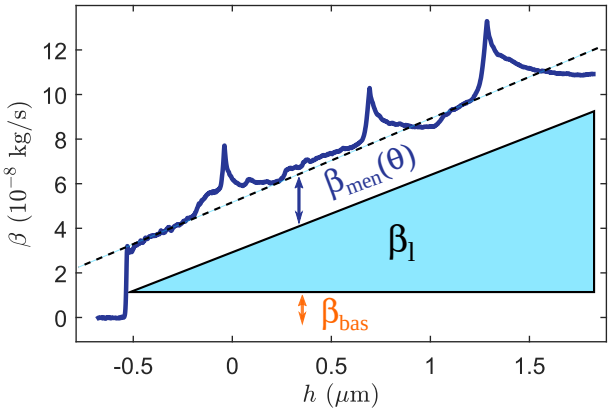


Figure 8.27 – Schéma des différentes contributions du système au coefficient de friction β pour la courbe de retrait de la Fig. 8.12(b). En pointillés : l'ajustement linéaire de la zone $h > 0$ permettant de soustraire la contribution de la couche visqueuse.

Suite à la soustraction de la pente de l'ajustement, la courbe de coefficient de friction n'est maintenant la somme que de deux contributions : β_{men} provenant du ménisque et β_{bas} provenant du bas de la fibre (et qui est constante). Pour les mesures réalisées après le traitement UV/O_3, une contribution β_{ligne}, liée au glissement du ménisque au cours de l'oscillation, est susceptible d'apparaitre. Cependant, cette contribution disparait dès l'instant où le ménisque s'ancre sur un défaut annulaire [voir Fig. 8.12(b)] et ne nous intéresse pas dans ce chapitre.
Les données expérimentales sont ajustées par le modèle Eq. (8.24) en déterminant numériquement les valeurs de β_{bas} et de θ_{claq} qui minimisent l'écart quadratique entre les courbes expérimentales et la courbe théorique. Les valeurs de R et de r_0 utilisées pour cette étape correspondent aux valeurs effectives obtenues à partir des images SEM.

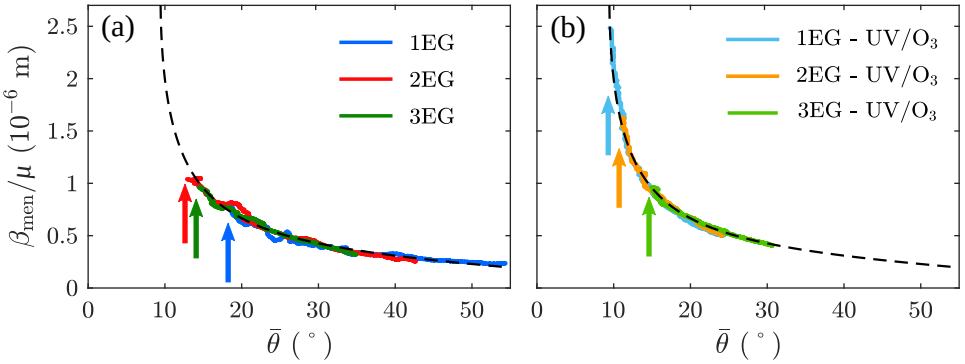


Figure 8.28 – Coefficient de friction normalisé β_{men}/μ en fonction de l'angle $\bar{\theta}$ pour différents liquides. En traits pointillés : le modèle théorique donné par Eq. (8.24) pour $R = 85$ nm, $A = 18$ nm et $r_0 = 40$ nm. En traits pleins : courbes expérimentales obtenues sur Ncyl 1 avant, en (a), et après, en(b), traitement UV/O_3. Les flèches verticales indiquent les valeurs de θ_{crit}.

La figure 8.28 montre, à titre d'exemple, six courbes expérimentales réalisées sur trois liquides différents, avant et après un traitement UV/O_3 de cinq minutes. Les mesures sont acquises avec une amplitude A de 18 nm sur le même défaut d'épaisseur $r_0 = 40$ nm de la sonde Ncyl 1. L'accord entre le modèle théorique (en pointillés) et les courbes expérimentales (en traits pleins) est remarquable. On précise d'ailleurs que la courbe théorique des Figs. 8.28(a) et 8.28(b) est identique. Ainsi, on observe qu'un traitement UV/O_3 de quelques minutes n'affecte pas la nature du processus de dissipation, car l'ensemble des courbes expérimentales se rassemble sur une même courbe maitresse. On observe néanmoins que le nettoyage de la surface impacte fortement les valeurs de θ_{claq}. Les surfaces hydrophiles, obtenues après le traitement UV/O_3, ancrent ainsi plus fortement le ménisque et permettent d'atteindre des valeurs de θ_{claq} beaucoup plus faibles qu'avant le nettoyage. Pour les mesures sur le 1EG par exemple, la valeur de θ_{claq} passe de 18,5° avant le nettoyage à 9,5° après le traitement UV/O_3, ce qui est très proche de la valeur théorique $\theta_{\text{crit}} = 9,4°$ attendue pour un défaut homogène et parfaitement symétrique. Les valeurs de θ_{crit} sont repérées sur les Figs. 8.28(a) et 8.28(b) par des flèches verticales colorées. Comme le traitement ozone diminue les valeurs de l'angle de contact, la dissipation globale du système augmente après le nettoyage de la fibre. Cette tendance est visible sur l'ensemble des mesures.
Pour les expériences menées sur des fibres plus hydrophobes, la valeur de l'angle de contact peut atteindre des valeurs assez importantes (jusqu'à 50). Il est vrai que le modèle théorique ne s'applique, en toute rigueur, qu'aux petits angles de contact. Néanmoins, la confrontation

du modèle avec les expériences montre que l'approximation de lubrification continue de donner de bonnes prédictions pour des angles de contact modérés, ce que d'autres études ont également pu constater [Bonn et al., 2009]. Les grandes valeurs du paramètre θ_{claq} obtenues pour ces surfaces s'interprètent si l'on suppose que la ligne de contact lâche entre les sphères de platine qui composent les défauts annulaires avant que l'angle de contact n'atteigne la valeur θ_{crit}.

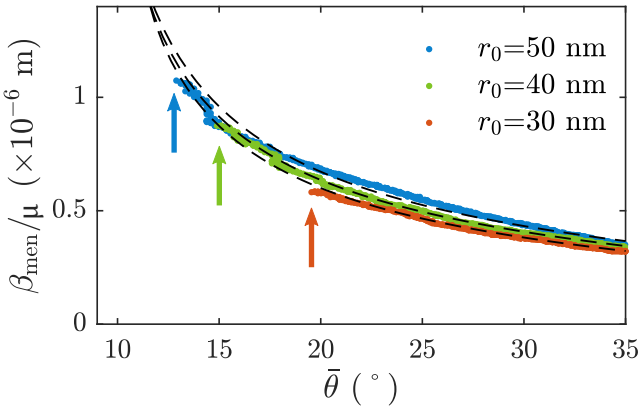


Figure 8.29 – Coefficient de friction normalisé β_{men}/μ en fonction de l'angle de contact $\bar{\theta}$ pour les différents défauts de la pointe Ncyl 2, qui est immergée dans du 2EG. Les flèches verticales indiquent la valeur de θ_{claq}.

La figure 8.29 s'intéresse à l'influence de l'épaisseur r_0 sur la dissipation du système et compare les courbes expérimentales acquises sur trois défauts de la sonde Ncyl 2. Les mesures sont réalisées sur le 2EG, avec une amplitude $A = 7$ nm, après que la sonde ait été soumise à un traitement UV/O_3. Le graphe montre que la valeur de l'épaisseur r_0 impacte faiblement la forme de la courbe de coefficient de friction pour 30 nm $\leq r_0 \leq$ 50 nm. On observe néanmoins un effet notable sur l'angle θ_{claq}, qui est repéré sur la Fig. 8.29 par les flèches verticales : les défauts les plus larges, qui ancrent plus fortement la ligne de contact, sont ainsi associés à de plus petites valeurs de θ_{claq}.

On constate également que l'amplitude d'oscillation A ne joue de rôle significatif que pour les angles de contact proches de θ_{crit}. Ce résultat est en accord avec le modèle théorique donné par l'Eq. (8.31) et l'on observe sur l'exemple de la Fig. 8.30, que toutes les courbes expérimentales et théoriques se rassemblent pour $\bar{\theta} > 15°$. Expérimentalement, l'impact de l'amplitude A n'est donc visible que si les mesures sont réalisées après un traitement UV/O_3 de la sonde qui la rend plus mouillante. On observe alors que le modèle théorique reproduit bien l'influence de l'amplitude observée pour les angles de contact inférieurs à 15° [Fig. 8.30(a)]. Dans ce domaine, le coefficient de friction β_{men} et l'angle de décrochage θ_{claq} sont ainsi d'autant plus grands que l'amplitude A est élevée.
On observe de plus que les valeurs de θ_{claq} obtenues sur les fibres hydrophiles sont assez proches de l'angle théorique θ_{crit}. L'angle de décrochage augmente ainsi avec l'amplitude d'oscillation A et suit une tendance similaire à celle de θ_{crit}. Par ailleurs, la valeur de θ_{claq} est d'autant plus proche de θ_{crit} que l'amplitude d'oscillation est élevée [Fig. 8.30(b)]. Ce comportement est intéressant et n'est pas encore pleinement compris.

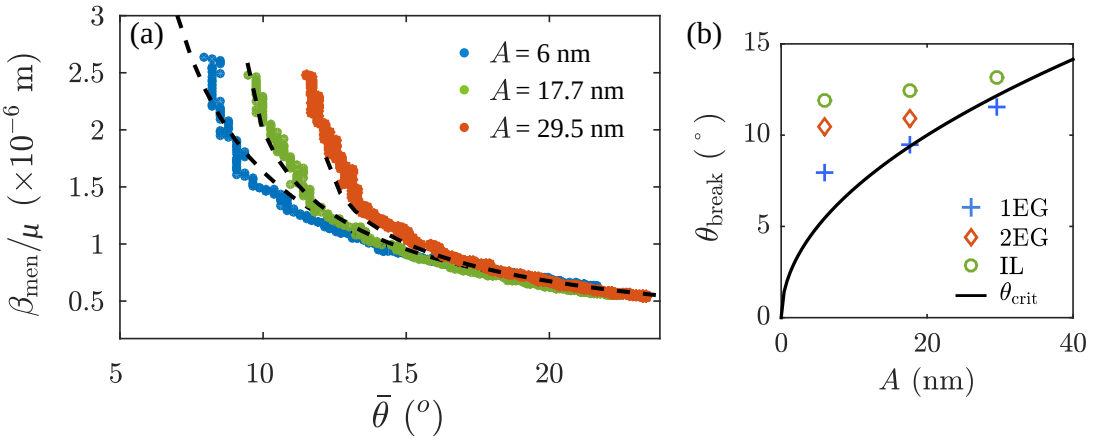


Figure 8.30 – Influence de l'amplitude d'oscillation A sur le coefficient de friction β_{men}. (a) Coefficient de friction normalisé β_{men}/μ en fonction de l'angle de contact moyen $\bar{\theta}$ pour trois amplitudes d'oscillation $A = 6$ nm, 18 nm et 30 nm, lors de l'immersion de la sonde Ncyl 1 dans le 1EG ($r_0 = 40$ nm). Le modèle théorique donné par Eq. (8.24) est représenté en traits pointillés. (b) Angle de décrochage θ_{claq} (symboles) et θ_{crit} (en trait plein) en fonction de A.

Les résultats précédents montrent que l'épaisseur du défaut r_0, l'amplitude d'oscillation A et la mouillabilité de la surface, n'ont qu'une faible influence sur la forme de la courbe du coefficient de friction $\beta_{\text{men}}(h)$. On représente donc sur un même graphe trente courbes expérimentales obtenues pour différentes pointes, défauts, liquides et amplitude d'oscillation [Fig. 8.31]. Toutes les mesures se rassemblent dans un domaine assez restreint qui est délimité par les courbes théoriques correspondant aux valeurs extrêmes de nos conditions expérimentales (10 nm $\leqslant r_0 \leqslant$ 50 nm et 6 nm $\leqslant A \leqslant$ 34 nm). La dissipation la plus grande correspond au plus petit défaut et à la plus grande amplitude d'excitation ($r_0 = 10$ nm et $A = 33$ nm).

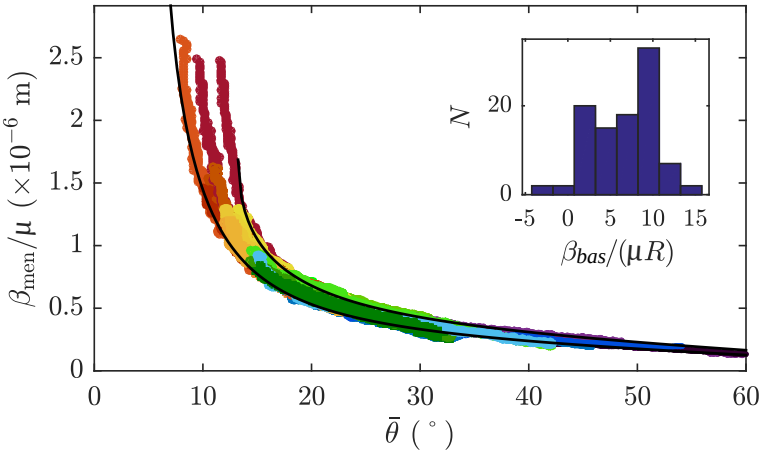


Figure 8.31 – Superposition de trente mesures expérimentales du coefficient de friction normalisé β_{men}/μ en fonction de l'angle $\bar{\theta}$. La couleur des différentes courbes est reliée à la valeur de l'angle θ_{claq}. En noir : courbes théoriques correspondant aux valeurs extrêmes des conditions opératoires ($r_0 = 10$ nm, A= 34 nm pour la plus haute et $r_0 = 50$ nm, A=6 nm pour la plus basse). Inset : Histogramme des valeurs de β_{bas} obtenues pour l'ensemble des mesures expérimentales.

Nous avons par ailleurs déterminé les valeurs des deux paramètres ajustables θ_{claq} et β_{bas} (correspondant à la contribution du bas de la pointe) pour l'ensemble des mesures. Les valeurs de θ_{claq} constituent une mesure de la "force" de l'ancrage du ménisque sur le défaut, qui est d'autant plus grande que la valeur de θ_{claq} est faible. Or, les valeurs de θ_{claq} les plus faibles sont obtenues pour les défauts les plus larges des pointes hydrophiles soumises à une faible amplitude d'excitation. Dans la situation optimale, la valeur de l'angle de décrochage est égale à θ_{crit}. Nous avons pu approcher cette valeur pour les pointes hydrophiles excitées à une grande amplitude d'oscillation [voir Fig. 8.30(b)]. Avant le traitement UV/O_3 en revanche, l'écart entre θ_{crit} et θ_{claq} peut être aussi grand que 30° pour les défauts les plus fins.
Enfin, la Fig. 8.30b montre que des effets dynamiques sont probablement à l'œuvre puisque trois liquides de tensions de surface et d'angles de contact semblables, mais de viscosités différentes, présentent des comportements d'ancrage différents. Ce phénomène n'est pas expliqué par notre modèle mais pourrait offrir des perspectives intéressantes pour une meilleure compréhension des mécanismes de l'hystérésis de l'angle de contact.

Contrairement à l'angle θ_{claq}, le coefficient de friction β_{bas} ne montre pas de dépendance systématique vis à vis de l'amplitude, de la taille du défaut ou de l'état de surface. La statistique des valeurs obtenues pour l'ensemble des mesures (voir l'inset de Fig. 8.31) montre en effet que le coefficient β_{bas} est proportionnel à la viscosité du liquide μ et au rayon R de la fibre selon la loi $\beta_{\text{bas}}/(\mu R) = 7 \pm 3,5$. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les valeurs théoriques correspondant à un disque ($\beta_{\text{bas}} = 8\mu R$ [Zhang and Stone, 1998]) ou une demi-sphère ($\beta_{\text{bas}} = 3\pi\mu R$). L'importante dispersion des données provient du fait que la géométrie du bout de la fibre est mal contrôlée lors du processus de découpe de la fibre.

8.5 Conclusion

Ce dernier chapitre a fourni une étude complète de la dissipation visqueuse se produisant au sein d'un ménisque oscillant ancré sur un défaut topographique. L'accord entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique développé pour décrire l'écoulement au sein du ménisque est excellent. Le modèle montre que le confinement induit par l'élongation du ménisque entraine une augmentation significative de la contrainte visqueuse, ce qui explique la forte augmentation de la dissipation d'énergie observée aux petits angles de contact. L'augmentation de la dissipation du ménisque est amplifiée pour les défauts de petite taille où la contrainte visqueuse est essentiellement localisée près de la ligne de contact. Pour des conditions opératoires classiques ($R < 100$ nm, $A < 50$ nm et $r_0 < 50$ nm), cette dissipation d'énergie est proportionnelle au rayon de la sonde et ne dépend pas de l'amplitude d'oscillation, pour les angles de contact supérieurs à 20°. Pour les angles plus petits, la dissipation d'énergie est d'autant plus grande que l'amplitude A est élevée.
Par ailleurs, la fabrication de défauts topographiques de taille nanométrique a permis de s'intéresser au décrochage du ménisque lorsque l'angle de contact atteint la valeur θ_{claq}. Cette valeur seuil est généralement supérieure à la valeur théorique θ_{crit} obtenue pour un ancrage parfait. Nous avons pu approcher cette valeur en utilisant des pointes hydrophiles, obtenues après un traitement UV/O_3 de la surface. Dans ce cas, nous avons pu expérimenter que l'ancrage du ménisque est d'autant plus fort que l'amplitude d'oscillation A est faible et que l'épaisseur du défaut r_0 est élevée.

Les conclusions de cette étude permettent de plus de mieux comprendre les résultats obtenus récemment dans la référence [Michel et al., 2016]. Michel *et al.* constatent en effet que le coefficient de réflexion R d'ondes capillaires envoyées vers une paroi solide dépend de la hauteur h de la paroi qui est émergée. Lorsque h est supérieur à quelques millimètres, le coefficient de réflexion $R(h)^2$ ne dépend pas de h et atteint un palier noté $R(\infty)^2$ (voir Fig. 8.32). Pour les hauteurs $0 \leqslant h \leqslant 10$ mm en revanche, les auteurs constatent que le coefficient de réflexion est d'autant plus grand que la valeur de h est faible. Ils supposent alors que l'ancrage du ménisque a lieu au sommet de la plaque solide, et que l'angle de contact est d'autant plus grand que la hauteur h est petite. Or, nous avons vu dans ce chapitre que l'énergie dissipée dans le ménisque augmente avec l'angle de contact. Par conséquent, si h augmente, l'angle de contact diminue, et l'énergie dissipée dans le ménisque augmente : l'énergie réfléchie sera donc plus faible. Au delà d'une certaine hauteur cependant, l'angle de contact atteint la valeur de l'angle de reculée et la ligne de contact se détache du sommet de la plaque solide. Si la valeur de h augmente, l'angle de contact reste identique et le coefficient de réflexion R ne varie donc plus.

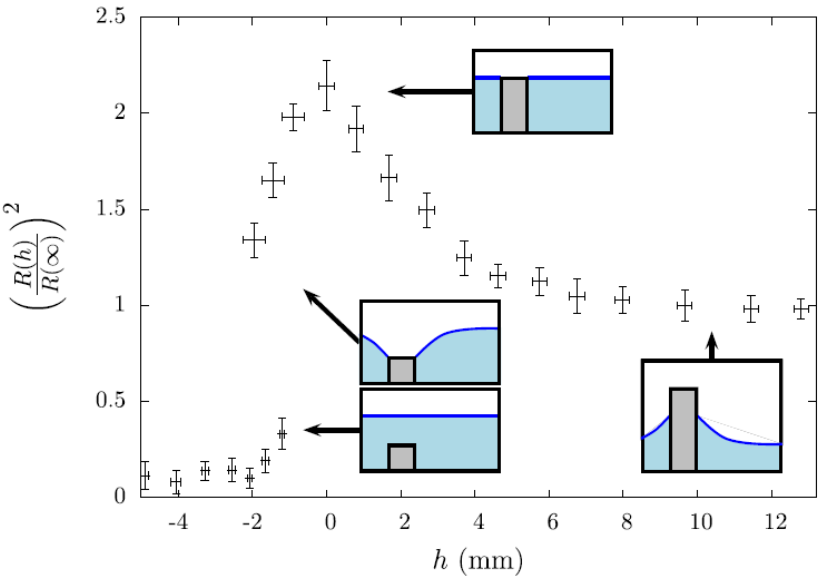


Figure 8.32 – Évolution du coefficient de réflexion $R(h)^2$ normalisé par sa valeur $R(\infty)$ obtenue pour h >10 mm, en fonction de la hauteur h de la barrière émergée. Issu de [Michel et al., 2016].

En conclusion, cette étude démontre encore une fois que le mode FM-AFM, utilisé avec des sondes dédiées composées de défauts nanométriques, est un outil puissant permettant d'accéder quantitativement à la dissipation d'énergie au sein de liquides confinés. Ces travaux ouvrent ainsi des perspectives intéressantes quant aux questions concernant l'énergie dissipée par le mouvement de la ligne de contact.

Bibliographie

Blake, T. and Haynes, J. (1969). Kinetics of liquidliquid displacement. *Journal of colloid and interface science*, 30(3) :421–423.

Bocquet, L. and Charlaix, E. (2010). Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095.

Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J., and Rolley, E. (2009). Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys*, 81(2) :739.

Cox, R. (1986). The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168 :169–194.

de Gennes, P. G. (1985a). Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863.

de Gennes, P. G. (1985b). Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863.

Delmas, M., Monthioux, M., and Ondarçuhu, T. (2011). Contact angle hysteresis at the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :136102.

Derjaguin, B. (1946). Theory of the distortion of a plane surface of a liquid by small objects and its application to the measurement of the contact angle of the wetting of thin filaments and fibres. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 51(7) :517–520.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Fabié, L., Delmas, M., Aimé, J.-P., Legros, M., and Ondarçuhu, T. (2015). Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : finite size effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798.

Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Mortagne, C., Devailly, C., Kosgodagan Acharige, S., Laurent, J., Steinberger, A., Salvetat, J.-P., Aimé, J.-P., and Ondarçuhu, T. (2016). Afm study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers. *Phys. Rev. Fluids*, 1 :044104.

James, D. F. (1974). The meniscus on the outside of a small circular cylinder. *Journal of Fluid Mechanics*, 63(4) :657–664.

Joanny, J. and De Gennes, P.-G. (1984). A model for contact angle hysteresis. *The journal of chemical physics*, 81(1) :552–562.

Mandsberg, N. K. and Taboryski, R. (2017). The rose petal effect and the role of advancing water contact angles for drop confinement. *Surface Topography : Metrology and Properties*, 5(2) :024001.

Michel, G., Pétrélis, F. m. c., and Fauve, S. (2016). Acoustic measurement of surface wave damping by a meniscus. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :174301.

Noblin, X., Buguin, A., and Brochard-Wyart, F. (2004). Vibrated sessile drops : Transition between pinned and mobile contact line oscillations. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, 14(4) :395–404.

Ondarçuhu, T. and Aimé, J.-P. (2013). *Nanoscale liquid interfaces : wetting, patterning and force microscopy at the molecular scale.* Pan Stanford Publishing.

Perrin, H., Lhermerout, R., Davitt, K., Rolley, E., and Andreotti, B. (2016). Defects at the nanoscale impact contact line motion at all scales. *Physical review letters*, 116(18) :184502.

Petit, L., Hulin, J.-P., and Guyon, É. (2012). *Hydrodynamique physique 3e édition (2012).* EDP sciences.

Snoeijer, J. H. and Andreotti, B. (2013). Moving contact lines : scales, regimes, and dynamical transitions. *Annual review of fluid mechanics*, 45 :269–292.

Stone, H. A., Stroock, A. D., and Ajdari, A. (2004). Engineering flows in small devices : microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 36 :381–411.

Vig, J. R. (1985). Uv/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(3) :1027–1034.

Voinov, O. (1976). Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11(5) :714–721.

Zhang, W. and Stone, H. A. (1998). Oscillatory motions of circular disks and nearly spherical particles in viscous flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 367 :329–358.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement différents aspects de la dynamique des liquides à l'échelle submicronique. Pour ce faire, différentes techniques de microscopie à force atomique ont été utilisées, couplées à l'utilisation de nanosondes de géométrie spécifique (sondes colloïdales, sondes liquides, nanocylindres etc. . .).

Dans un premier temps, nous avons étudié expérimentalement la déformation d'une interface liquide située au voisinage d'une sonde micronique ou submicronique. Cette déformation peut être modélisée par une équation de Young-Laplace modifiée, faisant intervenir, outre les termes "traditionnels" de gravité et de tension de surface, une contribution résultant de l'interaction de van der Waals entre la sonde et le liquide. On constate alors que deux nombres sans dimension gouvernent toute la déformation de l'interface liquide : le nombre d'Hamaker normalisé $H_\mathrm{a} = H_\mathrm{pl}/(3\pi\gamma R^2)$, qui compare le potentiel de l'interaction sonde-liquide à l'énergie capillaire, et le nombre de Bond $B_\mathrm{o} = \Delta\rho g R^2/\gamma$, qui compare l'importance relative de la gravité et des effets capillaires. Pour nos systèmes, où H_pl, γ et ρ varient faiblement, la déformation de l'interface liquide est donc essentiellement gouvernée par la valeur du rayon R de la sonde. Pour une distance pointe-liquide d donnée, deux positions d'équilibre de l'interface liquide existent si la sonde est suffisamment éloignée du liquide. Une position d'équilibre stable, qui est accessible expérimentalement, et une solution métastable. Lorsque la sonde AFM est approchée de la surface liquide en dessous d'une distance seuil d_min, l'interface liquide se déstabilise et mouille la pointe : c'est le jump-to-contact. Les calculs numériques, ainsi qu'un modèle analytique simple, permettent d'obtenir une loi d'échelle pour d_min lorsque la gravité est négligeable : $d^*_\mathrm{min} \propto H_\mathrm{a}^{1/3}$. Ainsi, le jump-to-contact se produit à une distance d_min de l'ordre de R lorsque $R \sim 1$ nm et à une distance mille fois plus petite que R lorsque $R \simeq 1$ µm.
Afin d'étudier expérimentalement le jump-to-contact et dans le but de confronter le modèle théorique aux mesures, des courbes de spectroscopie de force et de modulation de fréquence ont été réalisées à l'IMFT, sur un dispositif couplant un AFM commercial classique à une caméra ultra-rapide. Le couplage entre les mesures AFM et l'observation latérale de la zone d'interaction de la sonde et du liquide permet de positionner la sonde au dessus du sommet de la goutte, de mesurer le rayon de la sonde et d'observer l'éventuelle présence d'évaporation au cours de l'expérience. Il est à noter que ce dispositif pourrait trouver de nombreuses applications dans d'autres domaines de la physique ou de la biologie et il est actuellement employé par notre équipe afin d'étudier la coalescence de gouttes. Nous pourrions également envisager d'utiliser ce dispositif pour observer la dynamique du mouillage de la sonde après le jump-to-contact. En revanche, le temps caractéristique du jump-to-contact est trop faible pour que nous puissions suivre la formation du pont capillaire précédant le mouillage de la sonde.
Le rayon R de la sonde, qui contrôle la portée et l'intensité de l'interaction sonde-liquide,

a été modifié grâce à un protocole que nous avons développé et qui permet de déposer des gouttelettes de liquide micrométriques à l'extrémité du micro-levier. Ces gouttelettes peuvent être assimilées à des sphères rigides si leur rayon est inférieur à une dizaine de micromètres. Les mesures expérimentales mettent en évidence la grande sensibilité du mode FM par rapport au mode contact. Un très bon accord est ainsi trouvé entre les mesures expérimentales réalisées en mode FM et le modèle théorique développé par René Ledesma-Alonso, notamment pour les sondes submicroniques. Par ailleurs, les mesures montrent qu'au regard de la sensibilité de l'instrument, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la déformation de l'interface liquide lorsque le rayon de la sonde est inférieur au micromètre. La procédure développée permet alors d'extraire des mesures AFM la valeur du rayon R avec une incertitude inférieure à 50%. Toutefois, il semblerait que le confinement de la couche d'air située entre la surface liquide et la sonde AFM limite l'application de cette méthode pour les gouttelettes de rayon R supérieur au micromètre. Pour des expériences menées en milieu liquide, où l'effet de ce confinement serait encore plus important, de nouvelles simulations prenant en compte ce facteur doivent être envisagées.
Pour finir, nous avons étudié expérimentalement la dépendance de la distance critique d_{min} aux différentes conditions opératoires. En négligeant la déformation de l'interface liquide pour les sondes de petite taille, nous avons montré qu'il était possible de construire une courbe maîtresse rassemblant l'ensemble des mesures acquises avec des sondes de rayon, de raideur et d'amplitude différents. L'accord entre les mesures expérimentales et le modèle théorique étant remarquable. L'ajustement des courbes de décalage en fréquence expérimentales par un modèle théorique simplifié, qui néglige notamment la déformation de l'interface liquide, a alors permis de valider les lois d'échelle prédites théoriquement : $d_{\mathrm{min}} \propto R^{1/3}$ et $d^*_{\mathrm{min}} \propto H_{\mathrm{a}}^{1/3}$, où les valeurs expérimentales de H_{a} s'étendent sur huit décades, comprises entre 10^{-8} et 1. Cette étude offre ainsi une meilleure compréhension du phénomène du jump-to-contact et montre que des expériences de spectroscopie FM réalisées sur un même liquide pourraient permettre de mesurer la constante d'Hamaker du système ou encore la tension de surface du liquide.

Dans la suite de cette thèse, nous avons vu que l'analyse simultanée des différents signaux de mesure fournis en mode FM, permettait de distinguer les différentes contributions de l'interaction de la sonde avec son environnement. L'oscillation d'une sonde cylindrique partiellement immergée dans un liquide permet ainsi de sonder quantitativement les propriétés rhéologiques de la couche visqueuse entourant la sonde ainsi que les processus dissipatifs se produisant au sein du ménisque oscillant. La méthode de la fibre pendante offre par ailleurs des perspectives prometteuses quant à l'étude expérimentale de certaines questions ouvertes de la physique du mouillage, telles que les conditions d'ancrage de la ligne de contact sur des défauts topographiques de surface ou l'énergie dissipée par la mise en mouvement d'une ligne de contact. L'hydrodynamique de la couche visqueuse située autour de la fibre a tout d'abord été étudiée. Les signaux de décalage en fréquence et d'amplitude d'excitation ont été utilisés afin de mesurer le terme de masse ajoutée et le coefficient de friction de la couche visqueuse. Un modèle hydrodynamique, basé sur l'équation de Stokes, a été développé afin de décrire l'écoulement du liquide autour de la fibre. Nous avons montré en particulier que les propriétés de la couche visqueuse, telles que son extension radiale ou sa dissipation, sont gouvernées par un seul paramètre physique : le rapport R/δ. Lorsque $R \ll \delta$, un confinement dynamique de la couche visqueuse se produit et la contrainte exercée sur la paroi de la sonde augmente en conséquence. Il est d'ailleurs possible de construire deux courbes maitresses rassemblant la totalité des mesures expérimentales. Afin d'étendre la gamme de rapport R/δ accessible, des

mesures complémentaires ont été effectuées sur deux AFM non conventionnels : un AFM basé sur la mesure du bruit thermique et un AFM haute fréquence. L'accord entre les mesures expérimentales et le modèle théorique est remarquable, d'autant plus qu'aucun paramètre ajustable n'est utilisé dans la modélisation de l'écoulement. Un écart au modèle est toutefois visible pour les faibles valeurs de R/δ. Au final, une description complète du champ de vitesse autour d'objets cylindriques a été apportée, ce qui est essentiel pour déterminer la portée des interactions hydrodynamiques dans les écoulements de systèmes colloïdaux par exemple. De plus, la réalisation de courbes de spectroscopie FM permet de mesurer indépendamment et quantitativement la tension de surface du liquide γ (à partir du saut de décalage en fréquence à la formation du ménisque) ainsi que la viscosité (à partir de la pente des signaux de Δf ou de A_{ex} mesurées dans la zone immergée). Cette méthode relativement simple et rapide constitue, à notre connaissance, la première technique de micro-rhéologie permettant d'accéder simultanément à ces deux grandeurs. Par ailleurs, la méthode de la fibre pendante ne requiert pas que le liquide soit transparent, ce qui étend le champ des possibles offert par cette méthode. Il est nécessaire toutefois d'améliorer la précision de nos mesures qui est actuellement bien moins bonne que celle des viscosimètres et des tensiomètres commerciaux.
Pour finir, nous avons abordé les processus de dissipation se produisant au sein de nanoménisques oscillants ancrés sur des défauts topographiques. Les mesures expérimentales ont montré que l'énergie dissipée augmente fortement lorsque l'angle de contact du ménisque diminue, tout comme pour les situations où un coin de liquide se déplace sur une surface solide. Il s'agit ici d'une conséquence du confinement du liquide situé au voisinage de la ligne de contact. Afin de quantifier ce phénomène, nous avons développé un protocole de fabrication de pointes dédiées permettant d'ancrer le ménisque lors des mesures de spectroscopie FM. Un modèle théorique, basé sur l'approximation de lubrification, a permis de décrire l'écoulement généré par l'oscillation de l'interface liquide et de rendre compte quantitativement des mesures expérimentales pour différentes conditions opératoires. La localisation de la contrainte visqueuse au sein du ménisque a également pu être observée. De manière assez surprenante, nous avons vu que la localisation de la contrainte maximale dépendait de la taille du défaut topographique. L'augmentation de la dissipation est ainsi amplifiée pour les défauts de petite taille où la contrainte visqueuse est essentiellement localisée près de la ligne de contact. Une estimation de la valeur de l'angle de contact à laquelle s'effectue le décrochage du ménisque a également été apportée. Les mesures montrent que l'ancrage du ménisque est d'autant plus fort que l'amplitude d'oscillation est faible et que l'épaisseur du défaut est élevée.

En conclusion, l'ensemble de ces travaux démontre la capacité de l'AFM, et en particulier du mode FM-AFM, à sonder les propriétés rhéologiques des liquides et à étudier les processus de dissipation visqueuse aux petites échelles. L'utilisation de ce mode dynamique, couplé à la fabrication de défauts nanométriques artificiels permet également d'étudier l'ancrage dynamique d'une ligne de contact. Ces travaux ouvrent de grandes perspectives pour l'élucidation de la dynamique de la ligne de contact en présence de défauts, qui reste l'une des grandes questions de la physique du mouillage. Des expériences préliminaires ont en effet montré que lorsque l'amplitude d'oscillation de la sonde augmente, l'angle de contact du ménisque peut varier suffisamment pour provoquer un décrochage du ménisque lors de chaque cycle d'oscillation. Le ménisque glisse lors de l'oscillation et une dissipation d'énergie supplémentaire apparait, provenant du mouvement de la ligne de contact. Ce phénomène est clairement visible pour la Fig. 8.33 où une nette augmentation du coefficient de friction est visible lorsque l'amplitude d'oscillation A de la sonde est supérieure à 42 nm. On observe de plus, pour ces grandes amplitudes, que les courbes de coefficient de friction fluctuent fortement, ce qui

provient certainement du passage de la ligne de contact sur des défauts topographiques de la surface. Il serait intéressant, pour une meilleure compréhension du mouillage sur les surfaces réelles, d'observer ce phénomène de manière plus systématique, de quantifier l'énergie dissipée lors du déplacement de la ligne de contact sur la surface, et de corréler les signaux de dissipation à la taille et à la densité des défauts topographiques.

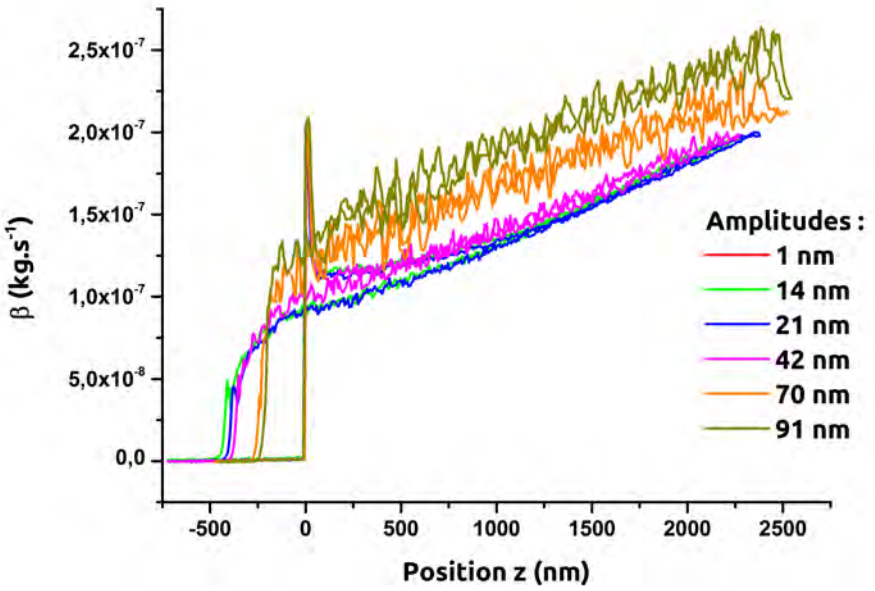


Figure 8.33 – Coefficient de friction mesuré lors de l'immersion et du retrait d'une pointe NaugaNeedles dans du IL22, pour six amplitude d'oscillation différentes.

Publications

— Dupré de Baubigny, J., Benzaquen, M., Mortagne, C., Devailly, C., Kosgodagan Acharige, S., Laurent, J., Steinberger, A., Salvetat, J.-P., Aimé, J.-P., and Ondarçuhu, T. (2016). AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers. *Phys. Rev. Fluids,* 1 :044104.

— Mortagne, C., Chireux, V., Ledesma-Alonso, R., Ogier, M., Risso, F., Ondarçuhu, T., Legendre, D., and Tordjeman, P. (2017). Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy. *Physical Review E*, 96(1) :012802.

— Mortagne, C.,Lippera, K., Tordjeman, P., Benzaquen, M., and Ondarçuhu, T. (2017). Dynamics of anchored oscillating nanomenisci. *Phys. Rev. Fluids,* 2 : 102201.

PHYSICAL REVIEW FLUIDS **1**, 044104 (2016)

AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers

Julien Dupré de Baubigny,[1,2] Michael Benzaquen,[3,*] Caroline Mortagne,[1,2] Clémence Devailly,[4] Sébastien Kosgodagan Acharige,[4] Justine Laurent,[4] Audrey Steinberger,[4] Jean-Paul Salvetat,[5] Jean-Pierre Aimé,[6] and Thierry Ondarçuhu[1,†]

[1]*Nanosciences Group, CEMES, CNRS, UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse cedex 4, France*

[2]*Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse cedex 4, France*

[3]*Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, CNRS, UMR 7083 Gulliver, ESPCI ParisTech, PSL Research University, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 5, France*

[4]*Laboratoire de Physique, Université de Lyon, Ens de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, 69342 Lyon, France*

[5]*CRPP, CNRS, UPR 8641, 115 avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France*

[6]*CBMN, CNRS, UMR 5248, 2 rue Escarpit, 33600 Pessac, France*

(Received 29 February 2016; published 22 August 2016)

The description of hydrodynamic interactions between a particle and the surrounding liquid, down to the nanometer scale, is of primary importance since confined liquids are ubiquitous in many natural and technological situations. In this paper we combine three nonconventional atomic force microscopes to study hydrodynamics around micro- and nanocylinders. These complementary methods allow the independent measurement of the added mass and friction terms over a large range of probe sizes, fluid viscosities, and solicitation conditions. A theoretical model based on an analytical description of the velocity field around the probe shows that the friction force depends on a unique parameter, the ratio of the probe radius to the thickness of the viscous boundary layer. We demonstrate that the whole range of experimental data can be gathered in a master curve, which is well reproduced by the model. This validates the use of these atomic force microscopy modes for a quantitative study of hydrodynamics and opens the way to the investigation of other sources of dissipation in simple and complex fluids down to the submicron scale.

DOI: 10.1103/PhysRevFluids.1.044104

I. INTRODUCTION

The design of multiscale functional networks with microfluidic channels produces a wealth of new experiments and concepts in which the attempt to understand and control the flow of heterogeneous fluids bearing microparticles and nanoparticles is of primary interest. There are now many possible ways to study properties at a microscopic level [1], giving new insight into phenomena that often exhibit features at the macroscopic scale. Applications are numerous in many transversal domains of major interest where the behavior of confined fluid is of primary importance. Within this framework, determining the relevant lengths and scaling laws that govern hydrodynamic interactions is a major goal. The flow around particles is essential to interpret dynamic light scattering experiments [2] or to understand the rheological properties of colloidal dispersions [3]. In particular, the transport properties of rodlike particles [2] have known a renewed interest due to the development of carbon nanotubes suspensions [4]. The control of flow inside channels is also of primary importance for the further development of micro- and nanofluidics. Indeed, many digital fluidic networks are elaborated for screening purposes where spatially localized chemical reactions are planned to operate as a

*Present address: Capital Fund Management, 23 rue de l'Université, 75007 Paris, France.
†ondar@cemes.fr

 ©2016 American Physical Society

hierarchically organized set of logical gate functions [5]. In the case of flow of suspensions confined inside microchannels, the hydrodynamic interactions mediated by the embedding liquid lead to anomalous diffusion of the particles [6]. Confined complex fluids are also ubiquitous in life sciences since many biological processes involve biofluids inside vascular systems [7] or, at a smaller scale, in aquaporin [8]. A fine understanding of the microscopic hydrodynamic coupling between particles is also crucial for the controlled collective motion [9–11] of assemblies of motile particles such as micro- or nanoswimmers [12]. The hydrodynamic interaction can also be used to manipulate nano-objects as, for example, the flow-induced structuring of colloidal suspensions [13] or the translocation and stretching of polymers in nanochannels for ultrafiltration [14]. The stress resulting from the fluid velocity field gradient at the wall can even induce the scission of nanotubes under sonication [15].

In all these systems one has to carefully manage the boundary constraints that determine the fluid mechanical properties and flow behavior. This includes the issue of slip at the solid wall, which has been intensely debated [16], but geometry and size effects of the system, whether a channel or a particle, also matter.

In the present work we use three different atomic force microscopy (AFM) modes to extract the conservative and dissipative contributions of a small volume of fluid surrounding an oscillating nano-object. The aim is to quantify to what extent the surrounding fluid is perturbed by a nanoparticle motion. A quantitative knowledge of the fluid contribution, as well as of the extension of the velocity field upon the action of a unique moving nano-object, first provides information on the energy one has to supply to ensure a stationary state and second gives a length that determines the range of the hydrodynamic interactions.

Few techniques are available to probe locally the flow behavior around probes with micro- or nanometer scale. Microrheology techniques have been developed to address some of the above-mentioned issues [17,18]. They usually rely on the monitoring of the Brownian motion of micron-sized beads or on the measurement of their interaction with the fluid when manipulated by optical tweezers [19]. The results of these passive or active methods are related through the fluctuation-dissipation theorem. This can be downscaled by monitoring the dynamic response of magnetic nanoparticles to an oscillating magnetic field [20]. Several miniaturized sensors based on micromechanical devices [21] or piezoelastic vibrators [22] have also been developed to measure the viscosity down to dimensions of the order of 10 μm. The mechanical response of microfabricated cantilevers immersed in the fluid under study has also been used but is limited to gases [23] or liquids of low viscosities ($<$10 mPa s) because of the strong damping of the cantilever oscillation [24,25]. Interaction with polymer layers has also been studied by such techniques [26]. An alternative is to use a cantilever with a hanging fiber partially dipped in the fluid [27–29]. The advantage is that the cantilever itself is not damped by the liquid, allowing a precise measurement of the interaction of the fiber with the liquid. Quartz microbalances can also be used to probe liquids at interfaces at MHz frequencies [30], while pump-probe optical spectroscopy methods provide a way to reach GHz frequencies [31].

In this paper we use the hanging-fiber geometry (Fig. 1) with three different AFM setups: (i) a commercial AFM setup operated in the frequency-modulation (FM) mode giving the response of the liquid to an oscillatory excitation in the 50–500 kHz range, (ii) a recently developed AFM based on a microelectromechanical system (MEMS) working at high frequency around 10–50 MHz [32,33], and (iii) a homemade high-resolution (HR) AFM [34] used to measure the influence of the liquid interaction on the thermal fluctuations of the cantilever [27,28]. All methods allow the independent monitoring of the conservative and dissipative contributions of the interaction with the tip. In order to reach precise quantitative information we chose a simple geometry consisting in probes with a micro- or nanocylindrical fiber tailored at the extremity of an AFM cantilever.

In the following we show that this geometry associated with nonconventional AFM setups allows for quantitative study of the hydrodynamic interaction of a micro- or nanosized probe with liquids. A hydrodynamic model is proposed to interpret the whole set of data covering a large range of solicitations and experimental conditions (probe size and liquid properties) to give a unified picture of the phenomena at stake.

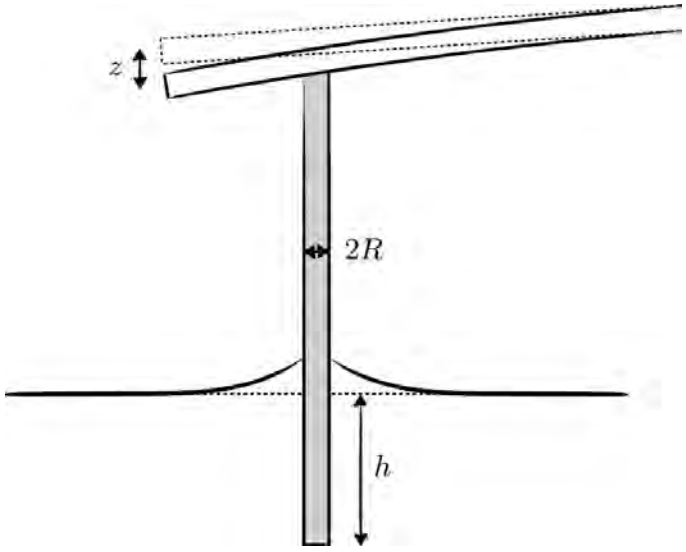


FIG. 1. Schematic representation of the experiment. The extremity of a fiber with radius R is dipped over a height h with respect to the reference level of the liquid interface while monitoring the z deflection of the cantilever.

In Sec. II we describe the experimental conditions, the different instruments and operating AFM modes, and the raw data that are monitored during the immersion of the probe in the liquid. In Sec. III we show how physical quantities can be extracted from the raw data. In Sec. IV a theoretical model is presented and compared to the experimental results.

II. EXPERIMENTAL METHODS AND RAW DATA

The tips were dipped in a container drilled in an aluminum or copper sample holder filled with the liquid under study or in a droplet supported by a silicon substrate, both with diameter $\geqslant$5 mm and depth $\geqslant$1 mm. We used a large series of liquids including alkanes, long-chain alcohols, glycols, silicon oils, and ionic liquids. These liquids were chosen to cover a large range of viscosities (from 1 to 1000 mPa s), but they also differ by their surface tension and consequently by the contact angle on the fibers. The chemical nature of the liquid may also come into play, in particular for ionic liquids which lead to strong structuration at solid interfaces [35]. The relevant parameters (volumic mass ρ and viscosity η) of the liquids used are listed in the Supplemental Material [36]. The experiments were performed by using three complementary AFM setups operated in two different modes with micro- and nanosized probes.

A. Frequency-modulation FM AFM measurements

The first series of measurements were performed on a PicoForce AFM (Bruker) operated in the FM AFM mode using a phase-locked loop device (HF2PLL, Zurich Instruments). In this mode, the cantilever oscillates at one of its resonance frequencies (fundamental mode f_0 or second mode f_1) and the frequency shift Δf compared to the oscillation in air is monitored. A proportional-integral-differential closed loop was used to modulate the excitation signal A_{ex} (in volts) sent to the piezoelectric element in order to maintain the amplitude of oscillation of the tip constant. The monitoring of the A_{ex} signal gives access to the dissipation of the system. The advantage of the FM AFM mode compared to the standard amplitude modulation (AM AFM) mode is that it allows measuring independently the conservative and dissipative parts of the interaction while maintaining the oscillation amplitude constant.

We used two types of AFM tips terminated by a nanocylinder with diameter below 60 nm. These tips are made by focused ion beam milling of a silicon tip (CDP55 by Team Nanotec, Germany) or by growth of an Ag_2Ga nanoneedle at the tip extremity (Nauga Needles, USA). Both types of

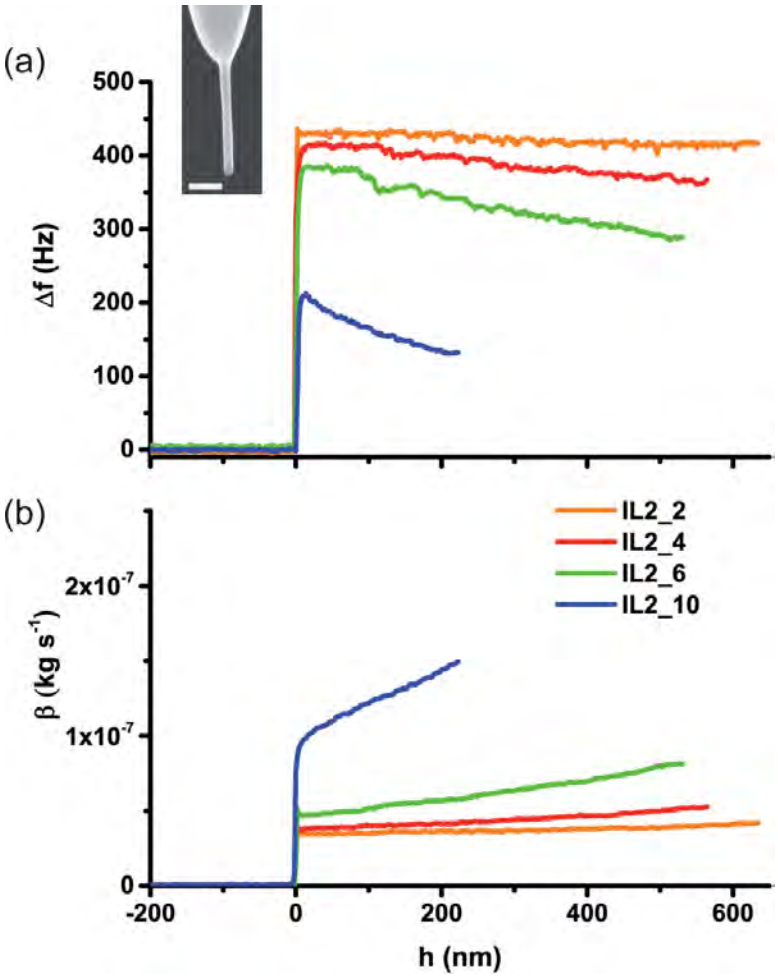


FIG. 2. (a) Frequency shift and (b) friction coefficient β as a function of the immersion depth h for a series of four ionic liquids with viscosities of 36.5, 110, 200, and 500 mPa s from IL2_2 to IL2_10. The inset shows a SEM image of the tip used with a diameter of 55 nm and length 680 nm; the scale bar is 200 nm.

tips were mounted on cantilevers with a static spring constant of the order of 2 N/m, soft enough to perform static deflection measurements while being adapted for dynamic AFM studies. Quality factors Q were of the order of 200–300. Measurements were performed both on the fundamental mode with a resonance frequency of the order of $f_0 \sim 70$ kHz and on the second mode with a resonance frequency $f_1 = 6.25 f_0 \sim 440$ kHz. The associated spring constants, measured using the thermal noise spectrum, are $k_0 \sim 2$ N/m and $k_1 = 40\ k_0 \sim 80$ N/m [37].

The results of a typical experiment are plotted in Fig. 2. They are obtained with a silicon tip ended by a nanocylinder with radius 27.5 nm and length 680 nm (see the inset in Fig. 2) oscillating at its resonance frequency ($f_0 = 72\,450$ Hz in air) with an amplitude of 7 nm. The tip was dipped in and withdrawn from the liquid bath with a ramp amplitude of 1 μm and a velocity of 2 μm/s. The frequency shift Δf and friction coefficient β (deduced from A_{ex} as explained below) are reported as a function of the immersion depth h for one series of ionic liquids.

The following three different signals were monitored during this process:

(i) The deflection of the cantilever measures the capillary force F_{cap}, which gives information about the wetting properties of the nanocylinder. Note that buoyancy forces F_b are negligible in the range of probe sizes used ($\frac{F_b}{F_{\text{cap}}} < 10^{-3}$). Since in this paper we do not consider the effects of the meniscus close to the contact line, this curve is not shown. Two plateaus are observed when the tip is dipped in and then withdrawn from the liquid bath, corresponding to the advancing and receding contact angles as already discussed in several papers [38–40].

(ii) The frequency shift Δf compared to the oscillation in air [Fig. 2(a)] exhibits a large positive jump when the meniscus is formed. When the tip is dipped further into the liquid a linear decrease of the resonance frequency is observed with a slope all the stronger that the liquid is viscous. Since the frequency of the cantilever is given by $f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_c}{m_c}}$, where k_c and m_c are, respectively, the spring constant and the effective mass of the cantilever, the frequency shift may have two origins: a change of the spring constant Δk or a change of mass Δm according to $\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2}\frac{\Delta k}{k_c} - \frac{1}{2}\frac{\Delta m}{m_c}$. The positive jump of Δf observed at the meniscus formation can be attributed to the meniscus effective spring constant k_{men} [41], which depends on the geometrical shape of the meniscus related to the surface tension and the contact angle [39,41], whereas the decrease may be a mass effect due to the liquid around the fiber.

(iii) The normalized excitation $\frac{A_{ex}-A_0}{A_0}$ gives the relative change in excitation A_{ex} required to maintain the amplitude constant compared to the situation in air A_0 [Fig. 2(b)]. In order to obtain quantitative information, the dissipation is characterized by the friction coefficient $\beta = \beta_0(\frac{A_{ex}-A_0}{A_0})$, where $\beta_0 = \frac{k_c}{\omega Q}$ is the friction coefficient in air far from the surface [42] with $\omega = 2\pi f$ the angular frequency and Q the quality factor of the cantilever. A jump of dissipation in the $\beta(h)$ curve is observed when the meniscus is formed and a linear increase with the immersion depth h is obtained when dipping the fiber further into the liquid. Again, this slope increases significantly with the liquid viscosity. The same signals can also be recorded on the very same system using the second mode of the cantilever of frequency $f_1 = 455\,400$ Hz, which allows assessing the influence of excitation rate.

B. High-frequency MEMS AFM measurements

The microelectromechanical resonators used for the high-frequency measurements were designed and fabricated by Walter and co-workers at IEMN (Lille, France). Details are reported elsewhere [32,33]. The resonating element is a ring anchored by four points located at vibration nodes [Fig. 3(a)] and is equipped with a sharp pyramidal tip of 5° half angle [Fig. 3(b)]. The MEMS device was integrated in a specifically designed homemade AFM microscope (see Supplemental Material [36] for further details on the setup). The periodic forcing of the resonator and signal acquisition from the microwave detection circuit were performed with a lock-in amplifier including a phase-locked loop (HF2LI-PLL from Zurich Instrument). Since the MEMS AFM was operated in frequency modulation mode, we monitored the same signals, frequency shift Δf, and excitation amplitude A_{ex} as for the FM AFM described in the previous section.

The results of a typical experiment are plotted in Figs. 3(c) and 3(d). They were obtained with a silicon tip with a pyramidal tip oscillating at its resonance frequency ($f_0 = 13.1$ MHz in air) with an amplitude of 1 nm. The quality factor of the oscillator is of the order of 700. The tip was dipped in and withdrawn from the liquid droplet with a ramp amplitude of 3 μm and a velocity of 0.3 μm/s. The graphs of frequency shift Δf [Fig. 3(c)] and friction β (deduced from A_{ex}) [Fig. 3(d)] are reported as a function of the immersion depth h for a series of ethyleneglycols.

At the meniscus formation, a small negative-frequency shift is observed followed by a monotonic decrease of the frequency shift upon further dipping of the tip. This latter point is similar to the negative slope observed by FM AFM. Note that, due to the large value of the resonator spring constant compared to the meniscus spring constant ($\frac{k_{\text{men}}}{k_c} \sim 10^{-7}$), no positive jump is observed at $h = 0$. The dissipation signal also follows similar trends as for FM AFM with a jump in dissipation at the contact with liquid and an increase for positive h values. As discussed in the next section the nonlinear behavior can be attributed to the pyramidal shape of the tip.

C. High-resolution HR AFM measurements

The thermal noise spectrum of the deflection z of the cantilever was recorded using a home-built high-resolution quadrature phase interferometer, which measures the optical path difference between a laser beam reflecting on the free end of the cantilever above the location of the fiber and a reference

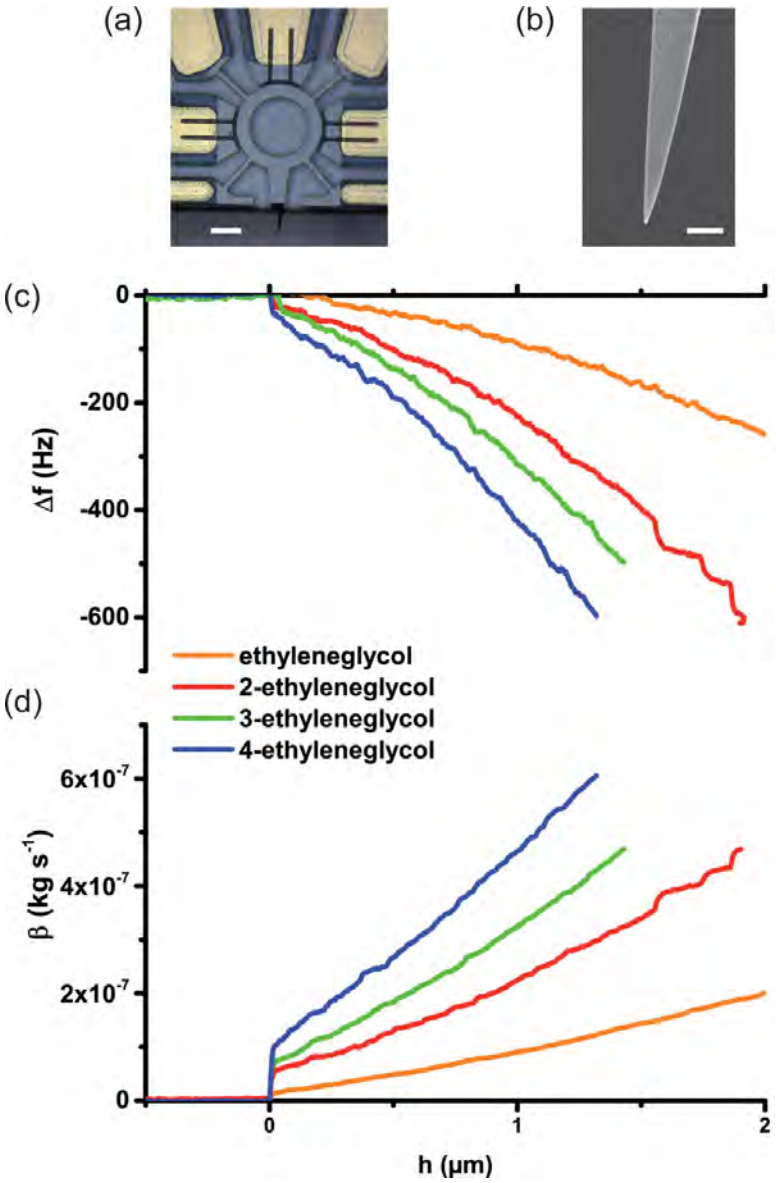


FIG. 3. (a) Optical micrograph of the resonating element; the scale bar is 20 μm. (b) SEM image of the tip extremity; the scale bar is 500 nm. (c) Frequency shift Δf as a function of the depth h of immersion of the tip for a series of four polyethyleneglycols. (d) Same as (c) but for the friction coefficient β. The viscosities of the liquids used are 16, 37, 49 and 58 mPa s from ethyleneglycol to tetraethylene glycol.

beam reflecting on the base of the cantilever [34]. This technique offers a very low detection noise [down to 10^{-14} m/(Hz)$^{1/2}$] and is intrinsically calibrated against the laser wavelength. As probes we used elongated micrometer-sized glass cylinders glued on standard AFM cantilevers (Budget Sensors AIO, levers A and B) and cut between a sharp tweezers and a diamond tool, as described in Ref. [27]. These cylinders, typically 1–10 μm in diameter and 150–250 μm long are glued on a cantilever having a resonant frequency in air $f_0 \sim 10$ kHz (spring constant $k_0 \sim 0.25$ N/m) and a quality factor of the order of $Q \sim 70$. The power spectral density (PSD) of the thermal fluctuations of the cantilever was measured as a function of the dipping depth h, which was varied by 3- or 5-μm steps, allowing the system to relax prior to measurement [27]. For viscosities below or equal to 20 mPa s, the experimental *PSD* is fitted around the fundamental resonance peak using a model of simple harmonic oscillator. The data analysis gives access to the frequency shift Δf and to the dissipation coefficient β associated with the interaction of the tip with the liquid. For viscosities higher than 20 mPa s, the thermal fluctuations of the cantilever are overdamped. The dissipation

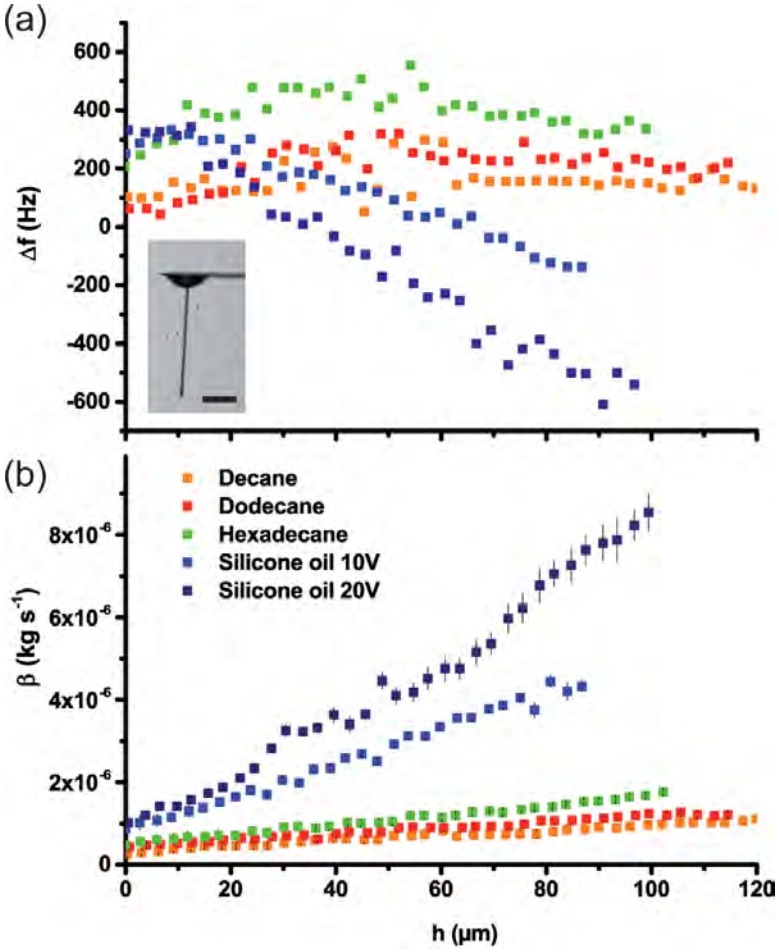


FIG. 4. (a) Frequency shift and (b) friction coefficient β as a function of the immersion depth h for five different liquids. The inset shows the optical micrograph of the glass fiber attached to an AFM cantilever; the scale bar is 50 μm. The viscosities of the liquids used are 0.85, 1.36, and 3.05 mPa s from decane to hexadecane and 10 and 20 mPa s for silicone oils of 10 V and 20 V, respectively.

coefficient β can still be obtained by fitting the experimental PSD by a Lorentzian around the cutoff frequency. However, no information can be obtained on the resonant frequency shift Δf in this overdamped regime. More details on the data analysis procedure are given in the Supplemental Material [36], including a discussion about the related measurement uncertainty.

The frequency shift Δf with respect to the resonant frequency f_0 in air is plotted as a function of the dipping depth h for the same probe in several liquids in Fig. 4(a). A negative slope is clearly seen for dipping depths larger than 30 μm, that is to say, deep enough for the meniscus to be above the sharp defects created close to the cylinder's end by the cutting procedure (which could be responsible for a local change in the meniscus spring constant). The friction coefficient $\beta(z)$ plotted in Fig. 4(b) for the same series of liquids shows a positive slope. These behaviors are similar to the ones observed for FM AFM and MEMS AFM, the general trend being an increase of the slopes with the liquid viscosity.

The three AFM techniques therefore give access to similar quantities, namely, the frequency shift Δf and the friction coefficient β obtained in different but complementary conditions: The FM AFM and MEMS AFM use nanoprobes with radius in the 20–500 nm range with a variable forcing (1–100 nm for FM AFM and 0.5 pm to 1 nm for MEMS AFM), whereas thermal noise is a passive method that applies better for micron-sized probes. FM AFM and MEMS AFM monitor in real time both frequency shift and excitation quantities and therefore the precise evolution of these quantities during the dipping process. On the contrary, thermal noise PSD can be recorded only at given heights h but yields a complete noise spectrum response. Indeed, FM AFM and MEMS AFM are

TABLE I. Range of parameters for the three AFM techniques.

Technique	Forcing	Frequency	Amplitude range	Probe radius R	Liquid viscosity range	Viscous layer thickness δ
FM AFM	yes	60–500 kHz	1–100 nm	20–500 nm	10–1000 mPa s	5–50 μm
MEMS AFM	yes	13 MHz	0.5 pm to 1 nm	100 nm to 1 μm	1–1000 mPa s	0.1–1 μm
HR AFM	no	2–100 kHz	$\sim$Å	500 nm to 5 μm	1–500 mPa s	10–100 μm

well adapted to small variations of quality factor Q on narrow resonance peaks, whereas thermal noise is better adapted to strong dissipation leading to small-Q values. The association of these techniques gives access to a large range of conditions in terms of solicitation, probe size, and liquid viscosity summarized in Table I. Interestingly, the behavior of the liquid can be probed over four decades of frequency and five decades of amplitude. The radius of the probe can also be changed over two orders of magnitude, whereas the different techniques have rather similar limitations in terms of measurable liquid viscosities. For FM AFM and MEMS AFM modes, we did not observe any influence of the oscillation amplitude in the range from 1 pm to 20 nm on the measurements of Δf and β, which indicates that all measurements were performed in the linear regime (see the Supplemental Material [36]).

III. RESULTS: ADDED MASS AND DISSIPATION COEFFICIENT

This article focuses on the behavior of the liquid around the immersed part of the fiber. With that aim, the choice of cylindrical tips is of primary importance: It ensures that as the tip is dipped into the liquid, the meniscus slips on the cylinder without a notable change of its geometry. As a consequence, the meniscus, like the end of the fiber, has a constant effect during the immersion or the withdrawal phase. Therefore, considering the slope of the experimental curves in their linear domain [$h > 0$ for the nanoneedles and $h > 25$ μm for the glass microfiber (see Figs. 2–4)] unambiguously allows us to probe the influence of the liquid around the fiber.

In order to relate the raw data to physical quantities, we consider the drag force F_l exerted by the surrounding liquid (fiber end excepted) on the fiber surface. Such force is generically written as the sum of a friction term and an added mass term [43], which qualitatively explains the shape of the aforementioned experimental curves.

(i) If the positive jump of the resonance frequency at the meniscus formation is induced by an additional stiffness to the system [41], the decrease observed for positive h results from a mass effect according to $\frac{\Delta f}{f} = \underbrace{\frac{1}{2}\frac{k_{\text{men}}}{k_c}}_{\text{constant}} - \frac{1}{2}\frac{\Delta m}{m_c}$. The oscillating fiber drags a layer of liquid that increases with the immersed length. This corresponding added mass, per unit length, can be calculated using $m^* = -2\, m_c(\frac{\Delta f}{f})^*$, where $(\frac{\Delta f}{f})^*$ is the relative frequency shift per unit length h.

(ii) Accordingly, the shape of the dissipation curves $\beta(h)$ can be interpreted by a jump due to the dissipation in the meniscus and at the end of the tip, followed by a positive slope resulting from the increase of the friction coefficient with the immersed length of the fiber. The friction coefficient per unit length β^* is therefore directly measured as the slope of the friction coefficient β for positive h.

Note that for MEMS AFM, the tips are not cylindrical but have the shape of a sharp pyramid (half angle $\alpha = 5^\circ$). The linear increase of the radius with the immersion h leads to an increase of the slopes with h. In a rough approximation, the volume of fluid involved with the oscillating motion scales as $\delta h^2 \tan\alpha$, where δ is the thickness of the liquid layer dragged by the probe. In the following, we therefore measured the slope of the $m^*(h)$ and $\beta^*(h)$ curves, just after the meniscus formation ($h = 0$). The corresponding wetted radius R was deduced from the meniscus height, which is obtained from the hysteresis between advancing and retracting curves [40].

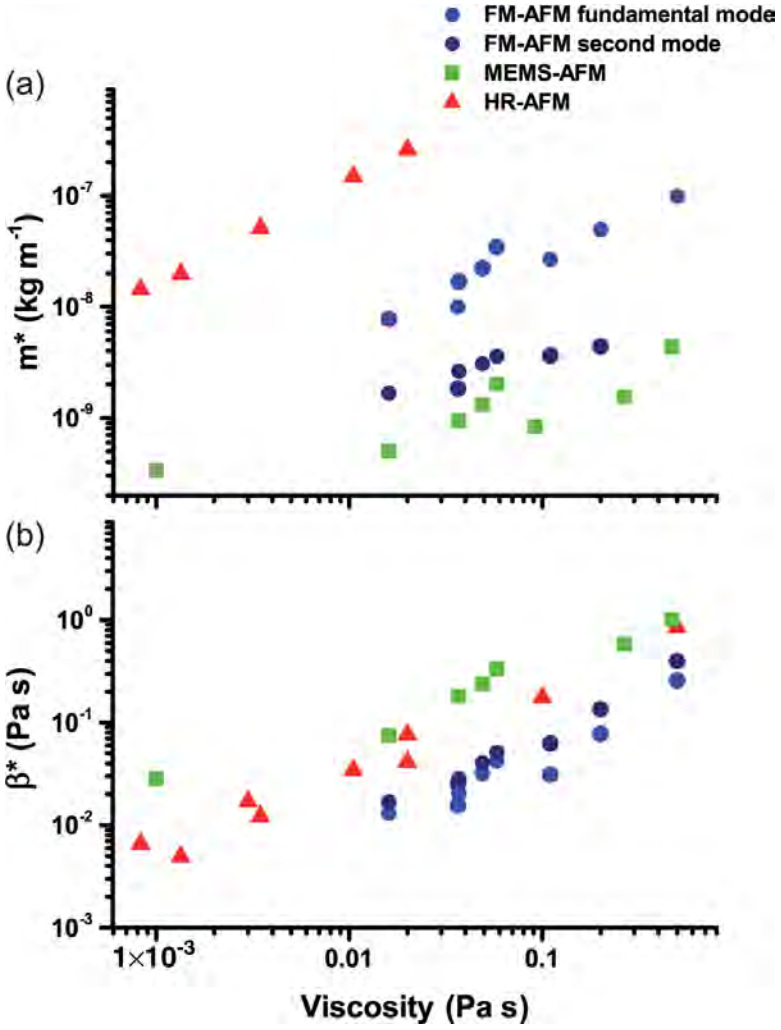


FIG. 5. (a) Added mass m^* and (b) friction coefficient β^* extracted from the three types of experiments, reported as a function of the liquid viscosity.

The added mass m^* and friction coefficient β^* were deduced from the FM AFM (for both fundamental and second modes), MEMS AFM, and HR AFM experiments on a large number of liquids. Examples of results are reported in Fig. 5. For clarity, we only reported several series of liquids. The whole set of measurements will be presented in Sec. V.

A general trend observed in Fig. 5 is that, for a given experiment, i.e., for fixed probe radius and excitation frequency, both quantities m^* and β^* increase with the liquid viscosity. The results also demonstrate that the values strongly depend on the type of AFM experiment. Since both probe radius R and excitation angular frequency ω vary from experiment to experiment, their respective influences on the measurements are not straightforward. However, FM AFM can give an indication of the influence of frequency by comparing the response of the very same system (tip plus liquid) to excitations at the fundamental and second modes, which differs by a factor 6.25 in frequency. It appears that frequency has a small effect on the friction coefficient β^*, whereas the added mass term m^* decreases by a factor of the order of 7 when increasing the frequency. This influence of excitation frequency may also explain the difference of three orders of magnitude between m^* values obtained by MEMS AFM and HR AFM. On the contrary, these two techniques lead to similar β^* values, significantly larger than the ones deduced from the FM AFM experiment. In order to interpret these results and give a unified vision of the whole data by disentangling the influence of the different parameters, we developed a model that is presented in the next section.

IV. THEORETICAL MODEL

In this section we establish the theoretical framework in which the hydrodynamic problem at stake can be understood. The hydrodynamics of rodlike particles has attracted a great deal of attention due to its implication in many important issues such as the rheological properties of solutions of such objects (polymers and nanotubes) or in size measurements from light scattering experiments [2,4]. Approximate solutions have been proposed for ellipsoids and cylinders of given aspect ratio totally immersed in an infinite liquid bath [4,44]. Since in our case the effects of the meniscus and of the immersed end may be considered as constant during the dipping process, we considered the case of an infinite cylinder oscillating longitudinally in an infinite liquid bath. The latter assumption is justified since in the experiments the diameter of the liquid vessel or droplet (6 mm for FM AFM and MEMS AFM and 14 mm for HR AFM) is much larger than the penetration depth of the shear waves in the liquids (of the order of 5–50 μm). With that aim we revisited the model established by Batchelor for a cylinder moving steadily in a viscous liquid [45].

In order to compute the longitudinal drag force, we considered the flow induced by an infinite cylindrical rod oscillating along its axis in a purely viscous Newtonian liquid. The rod's radius is denoted by R (see Fig. 1) and its speed, assumed to be harmonic (with no lack of generality due to the linearity of the equations), reads $v_0\, e^{-i\omega t}$. The velocity field $v(r,t)$ in the liquid is obtained by solving the cylindrical Stokes equation [43] $\varrho\partial_t v = \eta(\partial_r^2 v + \frac{\partial_r v}{r})$ together with a no-slip boundary condition at the rod's surface $v(R,t) = v_0 e^{-i\omega t}$ and a vanishing-speed boundary condition at infinity $\lim_{r\to\infty} v(r,t) = 0$. The solution reads, for all $r \geqslant R$,

$$v(r,t) = v_0\, e^{-i\omega t}\, f\left(\frac{r}{\delta}, \frac{R}{\delta}\right), \tag{1}$$

where $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$ is the skin thickness of the well-known two-dimensional (2D) case of a viscous flow induced by an oscillating plate in a liquid [43] and the function of two variables f reads

$$f(u_1,u_2) = \frac{\mathcal{K}_0[(1-i)u_1]}{\mathcal{K}_0[(1-i)u_2]}, \tag{2}$$

where $\mathcal{K}_n$ denotes the modified Bessel function of the second kind of order n [46]. The real velocity field thus oscillates in an envelope $v_e(r)$ (see Fig. 6), whose derivation and expression are given in

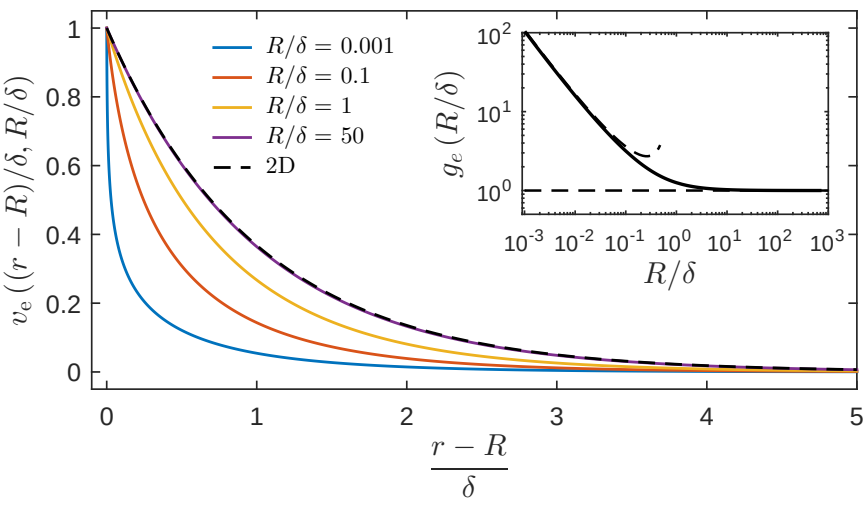


FIG. 6. Plot of the velocity envelope $v_e[(r-R)/\delta, R/\delta]$ as a function of $(r-R)/\delta$ for different values of R/δ. The black dashed curve corresponds to the well-known 2D viscous flow induced by an oscillating plane [43]. The inset shows a plot of $g_e(\frac{R}{\delta})$, the envelope of the normalized shear stress $g(\frac{R}{\delta})$, given by Eq. (4). Dashed lines correspond to the asymptotic solutions for $R \gg \delta$ and $R \ll \delta$ [Eq. (5)].

[36]. When the radius R is of order of or smaller than δ, the velocity field becomes more confined than in the 2D solution leading to an effective skin smaller than δ. This effective skin depth δ_{eff} will be evaluated quantitatively in the following. When $R \gg \delta$, the velocity profiles match that of the aforementioned 2D case. In the latter limit, the influence of the cylindrical geometry can thus be safely neglected.

The frictional force on the rod per unit area is given by the shear stress at the rod's surface

$$\sigma = -\sigma_{rz}|_{r=R} = -\eta\, \partial_r v|_{r=R} = \frac{\eta}{\delta}(1-i)\, g\left(\frac{R}{\delta}\right) v_0 e^{-i\omega t}, \tag{3}$$

where the function g reads [46]

$$g(u) = \frac{\mathcal{K}_1[(1-i)u]}{\mathcal{K}_0[(1-i)u]} = g_1(u) + i\, g_2(u), \tag{4}$$

with g_1 and g_2 being, respectively, the real and imaginary parts of the function g. In Fig. 6 one can notice that as the radius R becomes small compared to the 2D skin thickness δ, the velocity gradient at the rod's surface increases dramatically. The shear stress oscillates with an amplitude $\sigma_e(\frac{R}{\delta}) = \sqrt{2}\frac{\eta}{\delta} v_0 g_e(\frac{R}{\delta})$. The stress enhancement factor $g_e(\frac{R}{\delta})$ plotted in the inset of Fig. 6 (expression given in the Supplemental Material [36]) diverges for small R/δ as

$$R/\delta \to 0, \quad g_e\left(\frac{R}{\delta}\right) \sim \frac{-1}{\sqrt{2}\frac{R}{\delta}\ln\left(\frac{R}{\delta}\right)}. \tag{5}$$

In the case of the FM AFM experiments for which the ratio R/δ is of order 10^{-3}, an enhancement of the stress by a factor 100 is found with respect to a planar situation. This leads to large shear rates of the order of $10^5 - 10^6\ \text{s}^{-1}$ in standard conditions.

Finally, the frictional force per unit length along the rod axis reads $F^* = 2\pi R\sigma$. Using Eq. (3), the force can be written in a temporal form as

$$F^* = -\,\beta^*\, v|_{r=R} - m^*\, \partial_t v|_{r=R}, \tag{6}$$

where β^* and m^* are, respectively, a friction coefficient and a mass term, both per unit length. They read

$$\beta^* = 2\pi\eta\, \frac{R}{\delta}(g_1(R/\delta) + g_2(R/\delta)) = 2\pi\eta C_\beta \tag{7}$$

and

$$m^* = 2\pi\frac{\eta}{\omega}\frac{R}{\delta}(g_1(R/\delta) - g_2(R/\delta)) = 2\pi\frac{\eta}{\omega}C_m. \tag{8}$$

For high values of R/δ the friction coefficient and added mass are related through a simple expression, which is, as one might expect, that of the 2D situation

$$R/\delta \to +\infty, \quad \beta^* \sim m^*\omega. \tag{9}$$

The coefficients C_β and C_m are represented in Fig. 7 as a function of R/δ. For large R/δ values, C_β and C_m meet the same asymptotic behavior $C_\beta \sim C_m \sim R/\delta$. The friction coefficient in this regime reads $\beta^* \sim m^*\omega \sim \pi R\sqrt{2\eta\rho\omega}$. For small R/δ, the asymptotic behavior of C_β and C_m reads

$$R/\delta \to 0 \quad C_\beta \sim \frac{-1}{\ln\left(\frac{R}{\delta}\right)} \quad \text{and} \quad C_m \sim \frac{\pi/4}{\left[\ln\left(\frac{R}{\delta}\right)\right]^2} \tag{10}$$

In this regime, the coefficient C_β is weakly dependent on the probe size, liquid viscosity η, and excitation frequency ω leading to $\beta^* \sim -2\pi\eta/\ln(R/\delta)$. The mass term reads $m^* \sim \frac{\pi^2}{2}\frac{\eta}{\omega}\frac{1}{[\ln(R/\delta)]^2}$.

We may now use the previous results to evaluate the aforementioned effective skin depth δ_{eff}, by analogy with the 2D situation. In the latter case indeed, the added mass is half the mass of the

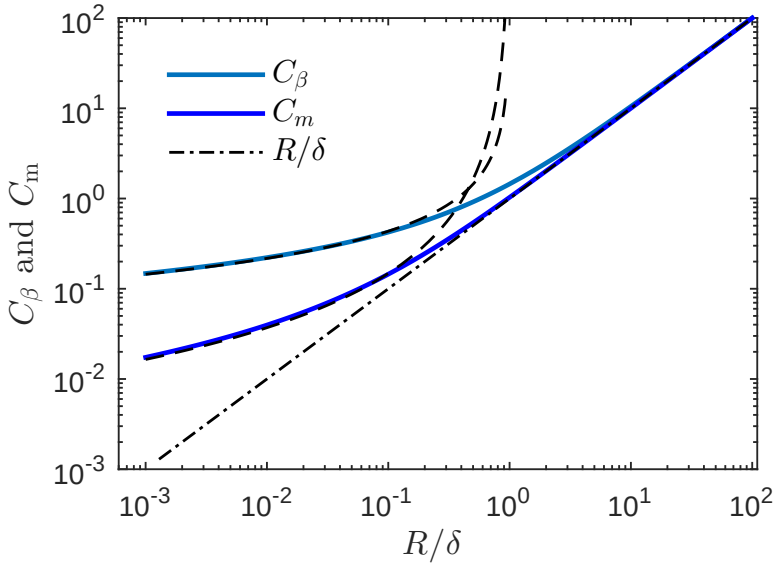


FIG. 7. Plot of C_β and C_m [see Eqs. (7) and (8)] as a function of R/δ (solid curves). The dashed black curves display the asymptotic regime as given by Eq. (10) and the dash-dotted black curve displays the 2D regime.

fluid localized in the viscous layer of depth δ. We take therefore δ_{eff} such that the mass per unit length of an annular section of liquid with inner radius R and outer radius $R + \delta_{\text{eff}}$ is equal to $2m^*$. Identifying with Eq. (8), one has

$$\frac{\delta_{\text{eff}}}{\delta} = -\frac{R}{\delta} + \sqrt{\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 + 2C_m}. \tag{11}$$

Figure 8 represents the ratio $\delta_{\text{eff}}/\delta$ as a function of R/δ. For large values of R/δ, one recovers, as expected, the 2D regime for which $\delta_{\text{eff}} = \delta$ (dashed red curve). When R is of order of or smaller than δ, the effective skin length δ_{eff} decreases and reaches the small radius asymptotic regime (dashed

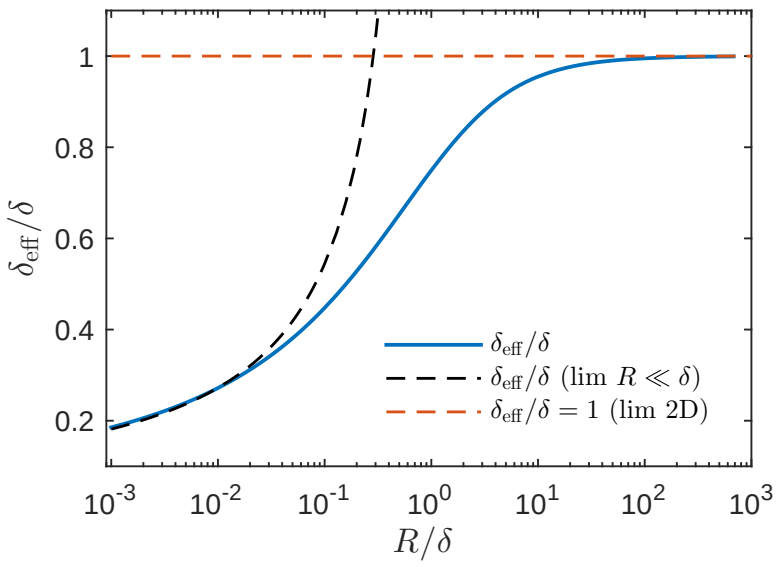


FIG. 8. Plot of $\delta_{\text{eff}}/\delta$ as given by Eq. (11) as a function of R/δ (solid blue curve). The dashed red line displays the 2D regime for which $\delta_{\text{eff}} = \delta$ and the dashed black curve displays the small radius asymptotic regime as given by Eq. (12).

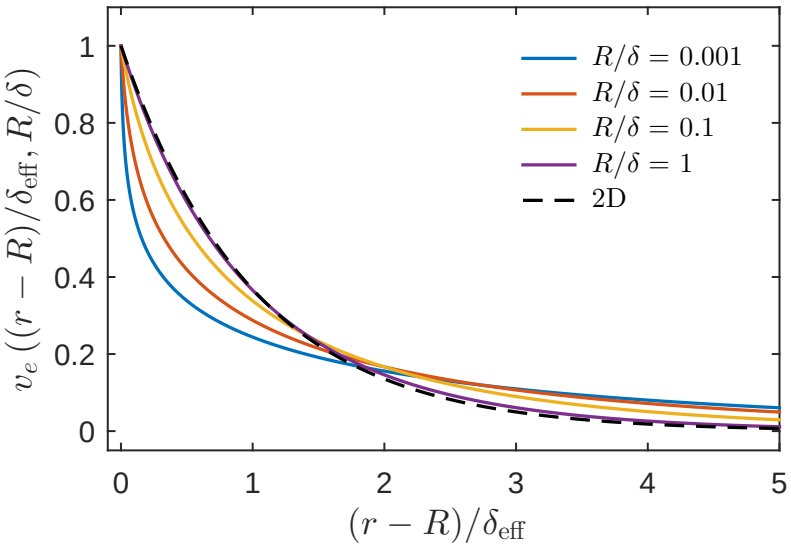


FIG. 9. Plot of the velocity envelope $v_{\rm e}[(r-R)/\delta_{\rm eff}, {\rm R}/\delta]$ as a function of the rescaled variable $(r-R)/\delta_{\rm eff}$ for different values of R/δ. The black dashed curve corresponds to the 2D viscous flow induced by an oscillating plane.

black curve), for which R can be neglected in the calculation of the annular section area, leading to

$$R/\delta \to 0, \quad \frac{\delta_{\rm eff}}{\delta} \sim \sqrt{2C_m} \sim \frac{-\sqrt{\pi/2}}{\ln\left(\frac{R}{\delta}\right)}. \tag{12}$$

Equation (11) gives a quantitative description of the extension of the velocity field around a nanocylinder. For probes with cylinder radius much smaller than the thickness of the 2D viscous layer δ, the extension of the viscous layer is significantly reduced. One observes that $\delta_{\rm eff}/\delta$ decreases dramatically when R/δ decreases from 10 to 10^{-2} (with a drop of approximately 80%). A further decrease of the probe size has a small (logarithmic) effect.

Contrary to the friction coefficient β^*, which is only sensitive to the shear stress at the solid-liquid boundary, the added mass takes into account the whole velocity profile. In particular, in the limit $R/\delta \to 0$ the friction coefficient decreases less strongly than the added mass. This can be understood using a simple argument. Figure 9 displays the velocity profiles as a function of the rescaled variable $(r-R)/\delta_{\rm eff}$. In this representation, the rescaled added mass does not vary with R/δ, while the rescaled shear stress at the solid-liquid boundary still significantly increases in amplitude as R/δ is decreased. This interesting feature that explains the difference between C_β and C_m for $R/\delta \ll 1$ is inherent to the cylindrical geometry of the system. When $R/\delta > 1$ the normalized curves of Fig. 9 are superposed and one regains a quasi-2D geometry and recovers the well-known relation $\beta = m\omega$.

V. DISCUSSION

The model described above provides a comprehensive description of the behavior of the viscous layer as a function of the experimental conditions. It was shown that different regimes may occur as a function of the relative values of the probe size R and the relevant length scale δ of the problem, which depends on the liquid properties η and ρ and the excitation angular frequency ω through $\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$. Typical values of R and δ are reported in Table I. It shows that the small probe diameters used in FM AFM, significantly smaller than the thickness δ, provide a way to assess the regime of small $\frac{R}{\delta}$ ($\frac{R}{\delta} \sim 6\times10^{-4} - 2\times10^{-2}$) where geometrical aspects are important. In MEMS AFM, the high frequencies lead to small submicrometric δ values that may be comparable to the probe size.

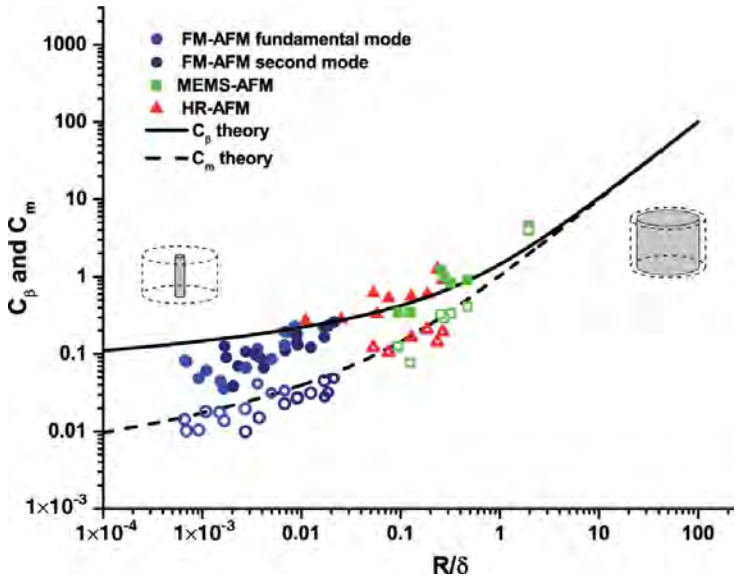


FIG. 10. Master curve of the C coefficient determined as $C_\beta = \frac{\beta^*}{2\pi\eta}$ (closed symbols) or $C_m = \frac{m^*\omega}{2\pi\eta}$ (open symbols) as a function of R/δ for the whole set of experiments with the FM AFM (fundamental mode in light blue circles, second mode in dark blue circles), MEMS AFM (green squares), and HR AFM (red triangles). The solid line corresponds to the theoretical value values of C_β expressed in Eq. (7), the dashed line to the one of C_m expressed in Eq. (8).

HR AFM uses large probes whose radius is also of the same order as δ. These last cases therefore allow one to access an intermediate regime approaching the 2D case ($\frac{R}{\delta} \sim 1 \times 10^{-2}-1$).

The fact that MEMS AFM and HR AFM give access to the same range of R/δ values explains that these techniques lead to similar values of the friction coefficient β^*. Since C_β is an increasing function of R/δ, these values are also expected to be larger than the ones from FM AFM as observed in Fig. 5. The same trends are expected for $m^*\omega$, which is consistent with the strong influence of the excitation frequency on the added mass term discussed in Sec. III.

In order to assess more quantitatively the model, the whole set of experimental results was compared to the model using the master curves defined by Eqs. (7) and (8) and represented in Fig. 10. In this representation, we plotted for each experimental data point the value of the coefficient C_β and C_m defined as $C_\beta = \frac{\beta^*}{2\pi\eta}$ and $C_m = \frac{m^*\omega}{2\pi\eta}$ as a function of the ratio R/δ. Large values of R/δ correspond to the 2D situation, whereas the cylindrical geometry needs to be taken into account for $\frac{R}{\delta} \ll 1$, as sketched in the insets of Fig. 10. Interestingly, the large range of probe sizes, solicitation conditions, and liquid viscosities provided by the combination of all AFM techniques allows us to vary the R/δ parameter over more than three orders of magnitude, which corresponds to six orders of magnitude in Reynolds number.

The whole set of experimental data points is reported in Fig. 10, where closed symbols and the solid line correspond to experimental and theoretical values of the dissipation C_β parameter, whereas open symbols and the dashed line represent the mass C_m parameter. The colors are associated with the measurement techniques, namely, blue (dark blue) for the fundamental (second) mode in FM AFM, red for HR AFM, and green for MEMS AFM. We observe that each series of points (C_β and C_m) gathers well on a single curve, demonstrating the pertinence of the R/δ parameter to describe the liquid behavior. All data also show good agreement with the model. More precisely, the mass term is very well reproduced by the model. This is also the case for the dissipation data, except for the points corresponding to $R/\delta < 5 \times 10^{-3}$, which were obtained by FM AFM on the most viscous liquids. In this case, the experimental data are overestimated by about 30%–50% by the model. The origin of this discrepancy remains unclear. No particular issue can be anticipated from the measurement side. Some assumptions such as the no-slip boundary condition could potentially be invalidated at the nanoscale. The calculations can be revised with a Navier-like slip boundary

condition, which has the effect of reducing the shear stress and thus reducing the friction coefficient. While for simple liquids on hydrophilic surfaces it is commonly assumed that slippage can be safely neglected [16], interestingly, the points that correspond to low-R/δ values were obtained with ionic liquids, which exhibit a strong structuration at the solid surface as demonstrated by surface force apparatus [35]. The strong stress enhancement due to geometrical aspects discussed in the previous section may induce a slip in this particular case.

It is worth noting that MEMS AFM is based on a purely vertical motion of the tip and therefore avoids any sideways motion of the fiber inherent to cantilever based oscillation. The latter effect, which depends on the ratio of the fiber to cantilever lengths, can be safely neglected for FM AFM but can lead to overestimation of the C_β coefficient up to 20% for HR AFM, which remains within the uncertainty of the measurement (see the Supplemental Material [36]).

Since no adjustable parameter is present in the theory, this study demonstrates that the experimental protocol together with the methods used to interpret the data and obtain physical parameters such as added mass and friction coefficient is robust. It establishes that FM AFM, MEMS AFM, and HR AFM are techniques that can be used with confidence for quantitative investigation of dissipation processes at micro- and nanoscales.

According to the description in terms of the effective thickness of the viscous layer discussed above [Eq. (11) and Fig. 8], the experiments performed in FM AFM mode correspond to values of the effective thickness of the order of $\delta_{\text{eff}} \sim 0.2\delta$, whereas for MEMS AFM and HR AFM the dynamic confinement is moderate with $\delta_{\text{eff}} \sim 0.5\delta - 0.8\delta$. This quantifies the intuitive fact that, for a small tip radius, the velocity field extends less in the liquid than for the 2D situation of an oscillating plane. Even if the reduction of the probe dimension limits the extension of the velocity field compared to the 2D situation, this reduction remains rather small even for a tip radius 1000 times smaller than the thickness of the viscous layer. The fact that the velocity field extends over several microns may have important implications for the collective motion of passive or active nanoparticles in a liquid environment. The effective thicknesses of the viscous layer are therefore of the order of $\delta_{\text{eff}} \sim 1-10\ \mu$m, $\delta_{\text{eff}} \sim 0.1-1\ \mu$m, and $\delta_{\text{eff}} \sim 5-50\ \mu$m for FM AFM, MEMS AFM, and HR AFM, respectively.

VI. CONCLUSION

In this article we have shown that AFM techniques, combined with a model tip geometry, are powerful tools for the quantitative study of hydrodynamics in a viscous layer around a micro- or nanocylindrical probe. We implemented three different methods and defined protocols allowing the independent measurement of the added mass and friction terms over a large range of probe size, fluid viscosity, and excitation frequency. A model was developed to account for the experimental observations. It shows that the relevant parameter is the ratio R/δ of the probe size R to the 2D viscous layer thickness δ. All experimental data can be gathered on two master curves, one for added mass and one for the friction coefficient, using the R/δ ratio as the single control parameter spanning over three orders of magnitude. They are quantitatively reproduced by the theoretical model without any adjustable parameter, showing the potential of AFM to measure dissipation processes in liquids down to the nanometer scale.

The theoretical model allows quantifying the extension of the velocity field around the nanoprobe and shows that it is significantly lower than the thickness of a 2D viscous layer δ. This confinement is associated with a strong enhancement of the surface stress as the probe size is decreased. The scaling laws provided by the model are of interest for the development of nanorheology, in particular for complex fluids that may exhibit nano- to microscale characteristic lengths. In this context, the MEMS AFM experiment allows probing small liquid volumes with characteristic length in the 100 nm range and is also relevant in the recent field of high-frequency nanofluidics [23,31,47].

The quantitative measurement of dissipation processes in liquid around a nanometer scale probe provided by this study may also open the way for systematic investigation of dissipation

in intrinsically small liquid volumes such as nanomenisci or at contact lines, issues that are not fully understood despite their great importance in wetting science [48].

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Elie Raphaël and Sergio Ciliberto for fruitful discussions, Philippe Demont for his help in the measurements of ionic liquid viscosity, and Christopher Madec for contribution to the HR AFM experiment. This study was partially supported through the ANR by the NANOFLUIDYN project (Grant No. ANR-13-BS10-0009) and Laboratory of Excellence NEXT (Grant No. ANR-10-LABX-0037) in the framework of the "Programme des Investissements d'Avenir." Financial support from the ERC project OutEFLUCOP (Grant No. 267687) is also acknowledged.

---

[1] *Nanoscale Liquid Interfaces: Wetting, Patterning and Force Microscopy at the Molecular Scale*, edited by T. Ondarcuhu and J. P. Aime (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2013).

[2] M. A. Tracy and R. Pecora, Dynamics of rigid and semirigid rodlike polymers, Ann. Rev. Phys. Chem. **43**, 525 (1992).

[3] J. J. Stickel and R. L. Powell, Fluid mechanics and rheology of dense suspensions, Annu. Rev. Fluid Mech. **37**, 129 (2005).

[4] M. L. Mansfield and J. F. Douglas, Transport properties of rodlike particles, Macromolecules **41**, 5422 (2008).

[5] D. A. Sessoms, A. Amon, L. Courbin, and P. Panizza, Complex Dynamics of Droplet Traffic in a Bifurcating Microfluidic Channel: Periodicity, Multistability, and Selection Rules, Phys. Rev. Lett. **105**, 154501 (2010).

[6] J. Bleibel, A. Dominguez, F. Gunther, J. Harting, and M. Oettel, Hydrodynamic interactions induce anomalous diffusion under partial confinement, Soft Matter **10**, 2945 (2014).

[7] D. M. Wootton and D. N. Ku, Fluid mechanics of vascular systems, diseases, and thrombosis, Annu. Rev. Biomed. Eng. **1**, 299 (1999).

[8] S. Gravelle, L. Joly, F. Detcheverry, C. Ybert, C. Cottin-Bizonne, and L. Bocquet, Optimizing water permeability through the hourglass shape of aquaporins, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **110**, 16367 (2013).

[9] A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, and D. Bartolo, Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids, Nature (London) **503**, 95 (2013).

[10] I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert, and L. Bocquet, Dynamic Clustering in Active Colloidal Suspensions with Chemical Signaling, Phys. Rev. Lett. **108**, 268303 (2012).

[11] A. Zoettl and H. Stark, Hydrodynamics Determines Collective Motion and Phase Behavior of Active Colloids in Quasi-Two-Dimensional Confinement, Phys. Rev. Lett. **112**, 118101 (2014).

[12] G. Loget and A. Kuhn, Propulsion of microobjects by dynamic bipolar self-regeneration, J. Am. Chem. Soc. **132**, 15918 (2010).

[13] J. Vermant and M. J. Solomon, Flow-induced structure in colloidal suspensions, J. Phys.: Condens. Matter **17**, R187 (2005).

[14] F. Jin and C. Wu, Observation of the First-Order Transition in Ultrafiltration of Flexible Linear Polymer Chains, Phys. Rev. Lett. **96**, 237801 (2006).

[15] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot, and P. Poulin, Kinetics of nanotube and microfiber scission under sonication, J. Phys. Chem. C **113**, 20599 (2009).

[16] L. Bocquet and E. Charlaix, Nanofluidics, from bulk to interfaces, Chem. Soc. Rev. **39**, 1073 (2010).

[17] T. M. Squires and T. G. Mason, Fluid mechanics of microrheology, Annu. Rev. Fluid Mech. **42**, 413 (2010).

[18] T. A. Waigh, Microrheology of complex fluids, Rep. Prog. Phys. **68**, 685 (2005).

[19] M. Atakhorrami, D. Mizuno, G. H. Koenderink, T. B. Liverpool, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt, Short-time inertial response of viscoelastic fluids measured with Brownian motion and with active probes, Phys. Rev. E **77**, 061508 (2008).

[20] E. Roeben, L. Roeder, S. Teusch, M. Effertz, U. K. Deiters, and A. M. Schmidt, Magnetic particle nanorheology, Colloid Polymer Sci. **292**, 2013 (2014).

[21] B. Jakoby, R. Beigelbeck, F. Keplinger, F. Lucklum, A. Niedermayer, E. K. Reichel, C. Riesch, T. Voglhuber-Brunnmaier, and B. Weiss, Miniaturized sensors for the viscosity and density of liquids—Performance and issues, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **57**, 111 (2010).
[22] J. J. Crassous, R. Regisser, M. Ballauff, and N. Willenbacher, Characterization of the viscoelastic behavior of complex fluids using the piezoelastic axial vibrator, J. Rheol. **49**, 851 (2005).
[23] D. M. Karabacak, V. Yakhot, and K. L. Ekinci, High-Frequency Nanofluidics: An Experimental Study using Nanomechanical Resonators, Phys. Rev. Lett. **98**, 254505 (2007).
[24] I. Lee, K. Park, and J. Lee, Precision viscosity measurement using suspended microchannel resonators, Rev. Sci. Instrum. **83**, 116106 (2012).
[25] H. L. Ma, J. Jimenez, and R. Rajagopalan, Brownian fluctuation spectroscopy using atomic force microscopes, Langmuir **16**, 2254 (2000).
[26] A. Roters, M. Schimmel, J. Ruhe, and D. Johannsmann, Collapse of a polymer brush in a poor solvent probed by noise analysis of a scanning force microscope cantilever, Langmuir **14**, 3999 (1998).
[27] C. Devailly, J. Laurent, A. Steinberger, L. Bellon, and S. Ciliberto, Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe, Europhys. Lett. **106**, 54005 (2014).
[28] X. M. Xiong, S. O. Guo, Z. L. Xu, P. Sheng, and P. Tong, Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology, Phys. Rev. E **80**, 061604 (2009).
[29] C. Jai, J. P. Aime, D. Mariolle, R. Boisgard, and F. Bertin, Wetting an oscillating nanoneedle to image an air-liquid interface at the nanometer scale: Dynamical behavior of a nanomeniscus, Nano Lett. **6**, 2554 (2006).
[30] D. Johannsmann, Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4516 (2008).
[31] M. Pelton, D. Chakraborty, E. Malachosky, P. Guyot-Sionnest, and J. E. Sader, Viscoelastic Flows in Simple Liquids Generated by Vibrating Nanostructures, Phys. Rev. Lett. **111**, 244502 (2013).
[32] B. Legrand, D. Ducatteau, D. Theron, B. Walter, and H. Tanbakuchi, Detecting response of microelectromechanical resonators by microwave reflectometry, Appl. Phys. Lett. **103**, 053124 (2013).
[33] B. Walter, M. Faucher, E. Algre, B. Legrand, R. Boisgard, J. P. Aime, and L. Buchaillot, Design and operation of a silicon ring resonator for force sensing applications above 1 MHz, J. Micromech. Microeng. **19**, 115009 (2009).
[34] P. Paolino, F. A. A. Sandoval, and L. Bellon, Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy, Rev. Sci. Instrum. **84**, 095001 (2013).
[35] S. Perkin, Ionic liquids in confined geometries, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 5052 (2012).
[36] See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevFluids.1.044104 for chemical structure and characteristic properties of the liquids used, MEMS AFM description, HR AFM on viscous liquids, effect of oscillation amplitude on FM AFM and MEMS AFM, velocity profile and shear stress, and sideway motion of the fiber on an AFM cantilever.
[37] H. J. Butt and M. Jaschke, Calculation of thermal noise in atomic-force microscopy, Nanotechnology **6**, 1 (1995).
[38] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. **92**, 186103 (2004).
[39] M. Delmas, M. Monthioux, and T. Ondarçuhu, Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale, Phys. Rev. Lett. **106**, 136102 (2011).
[40] M. M. Yazdanpanah, M. Hosseini, S. Pabba, S. M. Berry, V. V. Dobrokhotov, A. Safir, R. S. Keynton, and R. W. Cohn, Micro-Wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes, Langmuir **24**, 13753 (2008).
[41] J. Dupré de Baubigny, M. Benzaquen, L. Fabie, M. Delmas, J.-P. Aime, M. Legros, and T. Ondarcuhu, Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale: Finite size effects, Langmuir **31**, 9790 (2015).
[42] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
[43] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics: Fluid Mechanics* (Elsevier, Oxford, 1987).
[44] S. Broersma, Viscous force constant for a closed cylinder, J. Chem. Phys. **32**, 1632 (1960).

[45] G. K. Batchelor, The skin friction on infinite cylinders moving parallel to their length, Q. J. Mech. Appl. Math. **7**, 179 (1954).

[46] *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun (Courier Dover, New York, 1972).

[47] S. Kheifets, A. Simha, K. Melin, T. Li, and M. G. Raizen, Observation of Brownian motion in liquids at short times: Instantaneous velocity and memory loss, Science **343**, 1493 (2014).

[48] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, Moving contact lines: Scales, regimes, and dynamical transitions, Ann. Rev. Fluid. Mech. **45**, 269 (2013).

Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy

C. Mortagne,[1,2] V. Chireux,[1] R. Ledesma-Alonso,[3] M. Ogier,[1] F. Risso,[1] T. Ondarçuhu,[2] D. Legendre,[1] and Ph. Tordjeman[1,*]
[1]*IMFT - Université de Toulouse, CNRS-INPT-UPS, UMR 5502, 1 allée du Professeur Camille Soula, 31400 Toulouse, France*
[2]*Nanosciences Group, CEMES-CNRS, UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse cedex 4, France*
[3]*CONACYT -Universidad de Quitana Roo, Boulevar Bahía s/n,Chetumal, 77019, Quitana Roo, México*
(Received 3 April 2017; published 5 July 2017)

We experiment the interaction between a liquid puddle and a spherical probe by Atomic Force Microscopy (AFM) for a probe radius R ranging from 10 nm to 30 μm. We have developed a new experimental setup by coupling an AFM with a high-speed camera and an inverted optical microscope. Interaction force-distance curves (in contact mode) and frequency shift–distance curves (in frequency modulation mode) are measured for different bulk model liquids for which the probe-liquid Hamaker constant H_{pl} is known. The experimental results, analyzed in the frame of the theoretical model developed in Phys. Rev. Lett. **108**, 106104 (2012) and Phys. Rev. E **85**, 061602 (2012), allow to determine the "jump-to-contact" critical distance $d_{\min}$ below which the liquid jumps and wets the probe. Comparison between theory and experiments shows that the probe-liquid interaction at nanoscale is controlled by the liquid interface deformation. This work shows a very good agreement between the theoretical model and the experiments and paves the way to experimental studies of liquids at the nanoscale.

DOI: 10.1103/PhysRevE.96.012802

I. INTRODUCTION

When a liquid encounters a solid or another liquid, it undergoes a jump-to-contact instability due to van der Waals (vdW) interactions between the two media. This phenomenon is crucial in coalescence of drops and in many situations where liquids are projected on solid surfaces. The jump-to-contact instability occurs at the nanoscale and results of the local liquid deformation. It is characterized by a threshold distance $d_{\min}$ below which the liquid wets the solid surface or forms an irreversible capillary bridge with a second liquid. To experiment the jump-to-contact instability, a nanoscale technique is necessary to probe the near field interaction force and to determine the $d_{\min}$ length. While Atomic Force Microscopy (AFM) has been developed to perform experiments in air [1] with unprecedented resolution for the characterization of solids, the study of liquids with AFM is still not often addressed in the literature [2–4] and provides new advances in particular in biophysics [5,6] and wetting [7,8].

Evaporation-condensation, electrical charges at the liquid surface, and liquid spreading during experiments may restrict the use of AFM. In particular, the study of liquids with low viscosity is challenging because the tip undergoes the liquid attraction and the jump-to-contact instability is uncontrolled. To study the near field interaction between a liquid and a probe with a nanoscale resolution, a new experimental setup must be developed to achieve AFM experiments. The AFM can be operated in two modes, the contact mode and the intermittent mode [9,10]. In the first one, the cantilever deflection is measured when the probe approaches the sample. After calibration, the probe-sample interaction force can be plotted versus the displacement. In the intermittent mode, two typical experiments called Amplitude Modulation-AFM (AM-AFM) and Frequency Modulation-AFM (FM-AFM) can be conducted: in the first experiments, the cantilever is vibrated close to the resonance frequency and the amplitude is measured versus the probe-sample displacement; in the second, the cantilever oscillates at a fixed resonance amplitude and the shift resonance frequency is measured versus the probe-sample displacement. A Phase Lock Loop (PLL) is used to maintain the oscillation phase of the cantilever at the resonance when the probe approaches the sample, the probe-sample interaction force being responsible of a decreasing of the resonance frequency. In all modes, the analysis of the results requires a theoretical model, in particular to determine the origin of the probe displacement, which is initially unknown.

In this paper, we study experimentally the interaction between a spherical probe and model liquids at the nanoscale. The paper is organized as follows. In Sec. II, we recall the theoretical model that is used to analyze the AFM experiments. In Sec. III, we describe the experimental setup and the procedure to perform AFM measurements in contact and FM modes. In particular, a lateral observation of the probe-liquid system with a high-speed camera was implemented in the AFM for *in situ* optical observations. The results are presented and analyzed in Sec. IV. Taking into account the liquid deformation, we observe a very good agreement between experiments and numerical simulations. This work shows that the jump-to-contact threshold $d_{\min}$ can thus be determined by FM-AFM with good accuracy.

II. THEORETICAL MODEL

Recently, we have developed a nano-hydrodynamic model that predicts the surface deformation of a liquid film in interaction with a nano-probe [11–14]. Liquid and probe interact through non-retarded vdW forces. The model determines the threshold distance $d_{\min}$ between the undeformed liquid surface and the bottom surface of a spherical probe, below which the jump-to-contact instability arises. This distance, which is a characteristic of the probe-liquid static interaction, depends mainly on the probe-liquid Hamaker constant H_{pl} and on the probe radius R. It is calculated by solving numerically the modified Young-Laplace equation [11,15]

$$\Delta P \simeq 2\,\gamma\,\kappa + \Pi_{pl}, \tag{1}$$

*philippe.tordjeman@imft.fr

 ©2017 American Physical Society

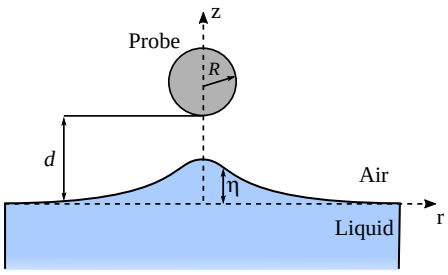


FIG. 1. Schema of the liquid deformation in interaction with a spherical probe. Parameters defined in the text.

where ΔP is the pressure difference across the liquid interface, γ is the liquid-air surface tension, κ is the local mean curvature, Π_{pl} is the disjoining pressure associated with the probe-liquid interaction. The local mean curvature, expressed in axisymmetric cylindrical coordinates, takes the form

$$\kappa = -\frac{\partial}{2r\,\partial r}\left(r\frac{\partial \eta}{\partial r}\left[1+\left(\frac{\partial \eta}{\partial r}\right)^2\right]^{-1/2}\right), \tag{2}$$

where $\eta(r)$ is the local surface position (Fig. 1). The interaction potential corresponds to the potential energy difference between the perturbed state and the undisturbed original state. The disjoining pressure Π_{pl} between the spherical probe and a given point of the liquid surface at $z = \eta$ is given by

$$\Pi_{pl} = -\frac{4H_{pl}R^3}{3\pi}\frac{1}{[(d+R-\eta)^2+r^2-R^2]^3}. \tag{3}$$

Here, d is the separation distance between the unperturbed liquid interface and the probe bottom (Fig. 1). In this approach, the effects of gravity can be neglected due to the very low value of the Bond number, $B_o = R^2 g\Delta\rho/\gamma \simeq 10^{-7}$–$10^{-12}$, where g and $\Delta\rho$ are the acceleration of gravity and the air/liquid density difference, respectively.

The theoretical value of $d_{\min}$ is obtained from the relationship between the probe displacement d and the deformation η_0 of the liquid interface at $r = 0$ [12]:

$$d^* \simeq \eta_0^* + \sqrt{1+\left(\frac{H_a}{2C\,(\eta_0^*)^{3/2}}\right)^{1/3}} - 1, \tag{4}$$

where $d^* = d/R$ and $\eta_0^* = \eta_0/R$, $C = 0.4\,B_o^{0.06}/\sqrt{H_a}$, where $H_a = 4H_{pl}/(3\pi\gamma R^2)$ is the normalized Hamaker constant. At $d_{\min}$ the deformation is maximum and $\partial\eta_0^*/\partial d^* \to \infty$. In practice, we determine the maximum of η_0 by solving numerically $\partial d^*/\partial\eta_0^* = 0$, and $d_{\min}$ from Eq. (4) for the maximum of η_0. Typically, for a spherical probe in interaction with a bulk liquid with a Hamaker constant $H_{pl} \simeq 6\times10^{-20}$ J, $d_{\min}$ is found to vary between 2 and 30 nm when R varies between 1 nm and 30 μm. The theoretical study of the liquid deformation in interaction with an oscillating spherical probe points out that the jump-to-contact instability occurs at a lower distance than $d_{\min}$ when the oscillation frequency is very large (of the order of 10^8 Hz). On the other hand, for typical frequency of AM-AFM or FM-AFM experiments (between 1 and 500 kHz), the jump-to-contact instability occurs at distance close to $d_{\min}$ [14].

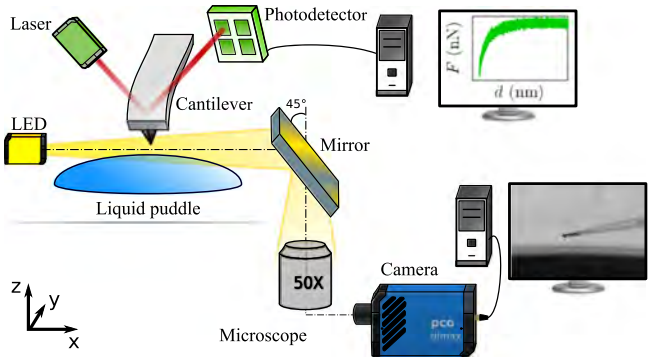


FIG. 2. Schema of the experimental setup: AFM coupled with a high-speed camera and an inverted optical microscope.

III. AFM EXPERIMENTS

We investigate the interaction between spherical probes and model liquids at the nanoscale by means of an AFM. In this study, we consider four different model fluids, which are characterized by a same Hamaker constant $H_{pl} \simeq 6\times10^{-20}$ J [16,17]: diethylene glycol (2EG), triethylene glycol (3EG), tetraethylene glycol (4EG), and glycerine (Gly). The liquids are purchased from Sigma-Aldrich and are used as received. Their dynamic viscosity and surface tension are $\mu = 30, 40, 50$, and 910 mPa s and $\gamma = 50, 48, 46$, and 63 mN/m, respectively. As a consequence, the jump-to-contact instability involves a characteristic velocity $\gamma/\mu = 1.7, 1.2, 0.9$, and 7×10^{-2} m/s, respectively. The time to wet the probe $d_{\min}\,\mu/\gamma$ is close to 8×10^{-9} s for 2EG, 3EG and 4EG and 1×10^{-7} s for Gly. Puddles of liquids are deposited on a glass slide that is cleaned just before AFM experiments.

A JPK Nanowizard 3 AFM is employed in contact and FM modes to measure the force curves and the frequency shift curves over a liquid puddle (Fig. 2). For FM experiments, the PLL device of the signal access module Vortis JPK operates the phase feedback. A specific cantilever holder has been built by JPK to perform experiments with liquids. It consists of a 45° gold mirror (NA 0.3) to observe the side view of the cantilever and a "direct drive" piezo transducer to vibrate the cantilever at a given amplitude and frequency. An inverted optical microscope Nikon Eclipse Ti is placed under the AFM. A $50\times/0.6$ long distance objective is employed to visualize the liquid puddle-cantilever system before and during the experimental runs. A high-speed PCO Dimax Camera is coupled to the optical microscope. The camera is mounted with an air gap to prevent vibrations of the AFM. During the AFM experiments, the optical image is focused at the interface between the liquid and the probe. The maximum frame rate of the camera is 1279 fps for image size of 2016×2016 pixels. When the size is reduced to 300×300 pixels, the camera frame rate can reach 45 000 fps. The lighting is provided via an optical fiber bundle by a LED light source equipped with an infrared filter. The images are calibrated by means of a micron ruler. AFM and camera are synchronized via the signal access module. The coupling between AFM measurements and high-speed camera observations allows to ensure positioning of the probe over the puddle, to assess possible evaporation, and to observe the dynamics of the wetting process of the

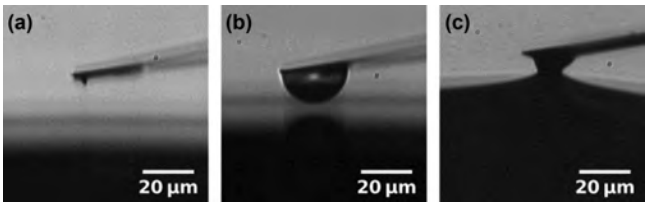


FIG. 3. Images of probes recorded by a high-speed camera over a Gly puddle: (a) Nanometric probe (AppNano Hydra); (b) Gly droplet probe; (c) Wetting of a probe (PPP Nanosensors) after jump-to-contact.

cantilever-probe system after the jump-to-contact (Fig. 3). We verified from the camera images that no evaporation takes place during the AFM measurements.

Whereas the Hamaker constant of standard liquids belongs to a single decade (10^{-19} J $\leqslant H_{pl} \leqslant 10^{-20}$ J), the probe radius R may spread over several decades. R is therefore the main parameter that controls the amplitude of the probe-liquid interaction forces and thus that determines the range of interaction. In this study, we use different cantilevers with different tip radii, which varies over five decades, from 10^{-9} to 10^{-4} m. The tip radii are measured by SEM observations, after the usual cantilever calibration procedure carried out before each AFM measurement. To obtain probes with a radius larger than 1 μm, we have developed a method to deposit a small drop at the cantilever extremity. The droplet is maintained by the wetting force between the liquid and the cantilever, and its size depends on the liquid volume that has been transferred to the cantilever. The droplet is small enough to remain spherical by surface tension, so that it can be considered as a rigid spherical probe. The probe radius is measured on microscopy camera images just before each AFM experiment. It has been checked that the values of R measured by optical microscopy are closed to those calculated with the resonance frequency shift resulting of the additional mass induced by the liquid at the extremity of the cantilever.

For contact mode experiments, two different cantilevers are used: (1) Hydra 6V-200WG AppNano with a $k = 0.12$ N/m and a radius $R \simeq 25$ nm; (2) colloïdal PT-SiO2.Si.1 Novascan with $k = 0.58$ N/m and $R \simeq 450$ nm. For FM-AFM experiments, three different cantilevers are used: (1) PPP-NCHAuD Nanosensors with $k = 31$ N/m and $R = 12$ nm; (2) the same model with $k = 31$ N/m and $R = 45$ nm; (3) PT-SiO2.Si.1 Novascan with $k = 19.5$ N/m and $R = 450$ nm. The cantilever stiffnesses are characterized by thermal noise using the deflection sensitivity derived from contact mode experiments on a silicon wafer substrate [18]. Note that the stiffness of all the present cantilevers is at least four times larger than the effective spring constant of the interface, which is of the order of $\gamma/2$ [19]. Therefore, the jump-to-contact is not a consequence of a mechanical instability of the cantilever, but is the result of an hydrodynamic instability of the liquid interface. This is confirmed by the inspection of the video records. In contact and FM-AFM modes the force F and the frequency shift Δf are plotted versus the probe-liquid distance d. The latter is calculated by the difference between the piezo elevation z and the cantilever deflection.

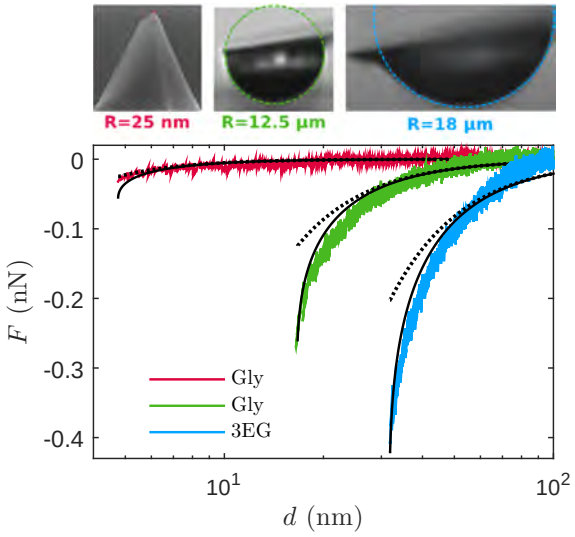


FIG. 4. Probe-liquid interaction force vs probe displacement. The experimental curves (solid colored lines) are fitted with Eq. (6) (solid black lines) and Eq. (7) (dotted lines).

More than 100 experimental runs have been performed. However, a quantitative assessment of the reproducibility of the experiments was not possible since the probe-liquid system is modified after each AFM experiment due to the irreversible wetting of the probe. Nevertheless, it has been checked that experiments realized with probes having similar characteristics yielded to similar results. All the AFM experiments are realized in a gray room maintained at a constant temperature of $23 \pm 1\,^{\circ}$C.

Figure 3 displays three images of cantilevers in interaction with a Gly puddle, before and after the jump-to-contact instability. In Fig. 3(a), the probe consists of the tip of a Hydra cantilever whereas, Fig. 3(b) shows a probe that consists of a small Gly droplet attached to the tip. With the present lighting conditions, interference fringes are observed at the puddle surface. For instance, Fig. 3(c) displays an image extracted from a high-speed movie during the wetting of a PPP tip. In Figs. 4 and 6, equivalent spheres estimated by SEM and optical microscopy (dashed lines) are superimposed onto images of some probes.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Experiments in contact mode

In a first set of experiments, we carried out force-displacement curves in contact mode. As an example, three typical curves are shown in Fig. 4 for $R \simeq 25$ nm, 12 μm, and 18 μm with Gly and 3EG. The probe velocity is 100 nm/s^{-1}. For a nanometer-sized probe, the results point out that the probe-liquid interaction is characterized by small magnitude and a short range. The maximum force, which is obtained for $d \simeq d_{\min}$, is of the order of 5×10^{-11} N, close to the limit of detection of the AFM. For a micrometer-sized probe, a much larger maximum force is measured, in between 2 to 4×10^{-10} N.

Following the approach of [20], the experimental curves can be fitted with the vdW force F_{vdW} between a deformable

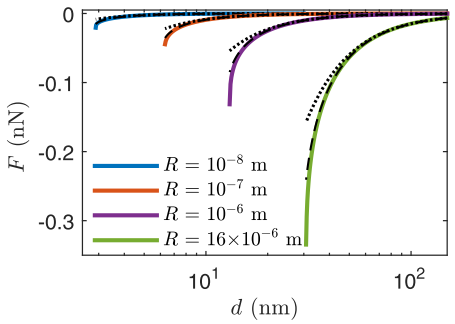


FIG. 5. Theoretical probe-liquid interaction force vs probe displacement calculated with Eq. (5) (solid lines), Eq. (6) (dashed line), and Eq. (7) (dotted lines) for four different probe radii.

liquid interface and a sphere of radius R:

$$F_{\mathrm{vdW}} = \frac{8\,H_{pl}R^3}{3}\int_0^{\infty}\frac{r\,dr}{([d+R-\eta(r)]^2+r^2-R^2)^3}. \quad (5)$$

The force takes into account the interface deformation $\eta(r)$, which can be calculated numerically from the model recalled in Sec. II. Considering that most of the interaction force comes from the region around $r = 0$, we can assume that

$$F_{\mathrm{vdW}} \simeq \frac{4H_{pl}R^3}{6[d-\eta_0(d)]^2[d-\eta_0(d)+2R]^2}, \quad (6)$$

where $\eta_0(d)$ is calculated from Eq. (4). Figure 5 compares the exact expression of F_{vdW} [Eq. (5)] with its approximate expression [Eq. (6)] for four different probe radii.

It is clear that the force mainly depends upon the maximum liquid deformation at $r = 0$ and that it is therefore relevant to fit the experimental results by Eq. (6) in order to determine the value of R. However, even though Eq. (6) predicts the correct shape of the interaction force, it underestimates the value of the maximum force compared to the result obtained with the exact expression of F_{vdW}.

Figure 5 also compares Eq. (5) to the vdW force calculated by neglecting the surface deformation,

$$F'_{\mathrm{vdW}} \simeq \frac{4H_{pl}R^3}{6d^2(d+2R)^2}. \quad (7)$$

These results show that the interface deformation plays a crucial role in the probe-liquid interaction and hence cannot be neglected. The magnitude of the exact interaction force F_{vdW} indeed becomes significantly larger than F'_{vdW} when the probe-liquid distance approaches $d_{\min}$.

The experimental curves are fitted by adjusting the sphere radius R which minimizes the standard deviation between the experimental curves and Eq. (6). Then, the value of $d_{\min}$ is calculated from Eq. (4), which allows to determine the origin of the probe displacement. We observe that $d_{\min}$ increases by more than one order of magnitude when the radius increases from 25 nm to 16 μm. For all experiments, the Hamaker constant is fixed to $H_{pl} = 6\times10^{-20}$ J, which is a reasonable value for the present probes and liquids. Using the model of Israelachvili of composition of Hamaker constants [17], we checked that H_{pl} is indeed in between 5×10^{-20} J and 1×10^{-19}J whatever the probe composition [21].

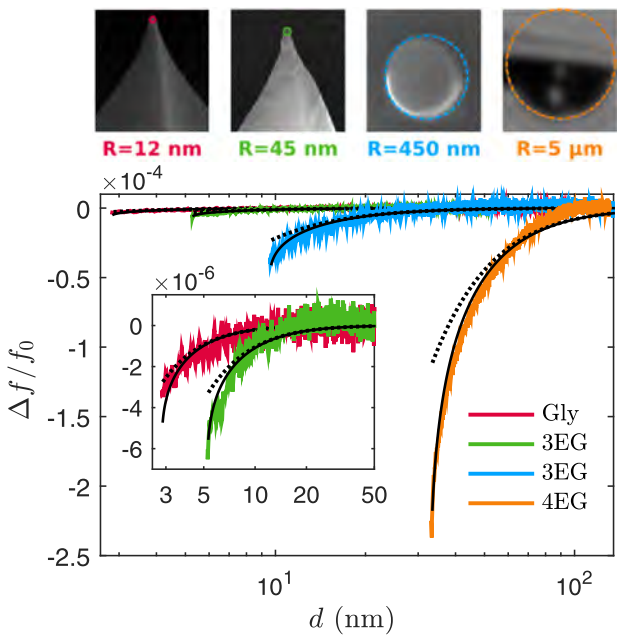


FIG. 6. Normalized frequency shift $\Delta f/f_0$ vs probe displacement d. The experimental curves (solid colored lines) are fitted with Eq. (8) combined with Eq. (6) (solid black lines) and Eq. (7) (dotted lines).

The fits obtained in Fig. 4 give $R \simeq 55$ nm, 3 μm, and 22 μm compared to $R \simeq 25$ nm, 12 μm, and 18 μm measured by SEM and optical microscopy. We observe a satisfactory agreement between the experimental curves and the model Eq. (6). In Fig. 4, F'_{vdW} is also plotted for the same fitted radii. The comparison with the experimental results shows clearly that the interface deformation has to be taken into account, which is consistent with the conclusions drawn from Fig. 5. The discrepancy between the values of R fitted by means of the theory and those measured by microscopy is mainly due to the fact that the value of H_{pl} is not known with a sufficient accuracy. Also, the values of R measured by microscopy have been obtained by assuming that the probe is spherical. This assumption does not take into account the real tip and cantilever geometries. Moreover, for large values of R, the droplets may slightly deform during the experiments, which can induce a change in the probe curvature.

B. Experiments in FM mode

In a second time, FM-AFM experiments are performed with 2EG, 3EG, 4EG, and Gly. Figure 6 presents selected shift-frequency curves obtained with $R \simeq 12$ nm, 45 nm, 450 nm, and 12 μm. This mode is able to make a clear distinction between the probe-liquid interactions for $R \simeq 12$ nm and $R \simeq 45$ nm. In contrast with contact mode, FM-AFM is accurate enough to characterize the interaction for $R < 100$ nm. This is made possible thanks to the PPL control and to the great sensitivity of the frequency shift to the probe-liquid distance, which is related to the force gradient. In this mode, $d_{\min}$ is detected when the phase of the cantilever oscillations and the gain of the AFM actuator both diverge. As in contact mode, the value of R is obtained by fitting the experimental curves with a theoretical model by the least square method.

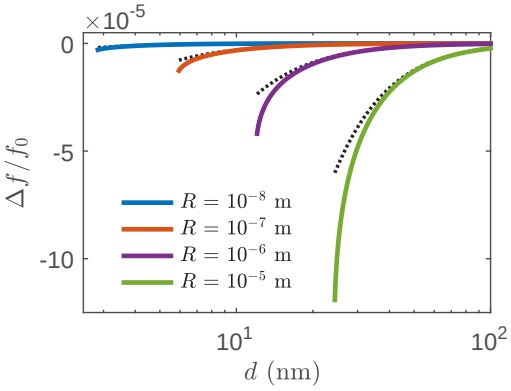


FIG. 7. Theoretical normalized frequency shift vs probe displacement, calculated with Eq. (8) combined with Eqs. (6) (solid line) and (7) (dotted lines) for five different probe radii.

Following the approach of Giessibl [22] and Hölscher [23] for FM-AFM experiments on solid surfaces, the theoretical expression of Δf is given by

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2\pi k A}\int_0^{2\pi} F_{vdW}(x)\cos(x)\,\mathrm{d}x, \tag{8}$$

where f_0 is the cantilever eigenfrequency and A is the oscillation amplitude. In this relationship, Δf is a function of the liquid deformation $\eta_0(d)$. Now, d is the minimum distance between the probe and the undeformed liquid surface that is reached during an oscillation, and $d + A$ is the mean position of the cantilever. Here, $d_{\min}$ is calculated by means of Eq. (4) from the fitted value of R. The fitting curves are presented in Fig. 6. The fitted values are $R \simeq 12$ nm, 66 nm, 470 nm, and 27 μm compared to $R \simeq 12$ nm, 45 nm, 450 nm, and 12 μm measured by microscopy. The corresponding values of $d_{\min}$, calculated by numerical simulations, are $d_{\min} = 2.8$ nm, 5.3 nm, 9.6 nm, and 33.1 nm, respectively.

In the limit of accuracy of the method, we observe a remarkable agreement between the experiments and the model that takes into account the maximal deformation of the liquid interface [Eqs. (6) and (8)]. The results obtained in the FM-AFM mode confirm that the liquid deformation plays a crucial role, especially when the distance of the oscillating probe approaches $d_{\min}$.

C. Liquid deformation for $R \lesssim 1$ μm

Figure 7 compares the theoretical frequency shift obtained by accounting for the liquid deformation [Eqs. (6) and (8)] and without accounting for the liquid deformation [Eqs. (7) and (8)] for R ranging from 10^{-9} m to 10^{-5} m. It turns out that the deformation plays a significant role only for R larger than 1 μm.

Neglecting the deformation and assuming $d \lesssim R$, an explicit analytic expression of the frequency shift can be derived from Eqs. (7) and (8),

$$\frac{\Delta f}{f_0}\frac{kA^3}{H_{pl}R} = -\frac{1}{6\,[(d/A+1)^2-1]^{3/2}}. \tag{9}$$

Hence, for $R \lesssim 1$ μm, the normalized experimental frequency shifts of all systems should gather on a master curve according to Eq. (9). Figure 8 presents the evolution of the experimental normalized frequency, $\frac{\Delta f}{f_0}\frac{kA^3}{H_{pl}R}$, as a function of the normalized distance, d/A, for five different systems with R ranging from 4 to 920 nm and A ranging from 12 to 27 nm. The master curve of Fig. 8 confirms that the liquid deformation can be neglected in FM mode for $R < 1$ μm. Note that the apparent noise in the master curve comes from the normalization in A^3/R, which exacerbates the experimental noise for small radii.

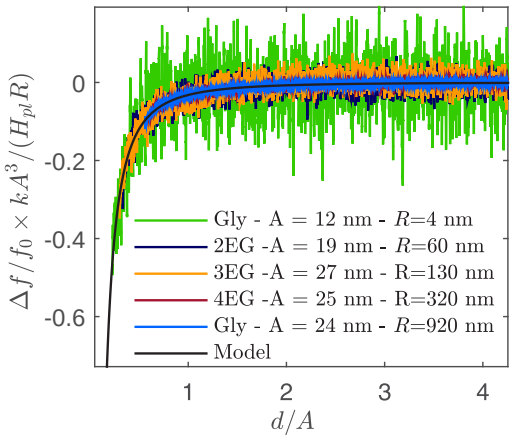


FIG. 8. Master curve of the normalized frequency shift as a function of the normalized displacement for five experimental conditions. R and $d_{\min}$ are obtained by fitting the experimental results with Eq. (9)

Finally, we consider the relationship between $d_{\min}$ and R. We have carried out more than 100 experiments in FM-AFM with all the liquids. As we dispose of a limited number of cantilevers, we developed a protocol to change the probe radius by successive wetting of AFM tips. In this way, we produced probes with radii ranging from 10^{-9} to 10^{-5} m. R and $d_{\min}$ are determined by fitting the experimental curves with Eq. (9). Note that $d_{\min}$ and R are two parameters that are adjusted when fitting by Eq. (9), $d_{\min}$ is thus not derived from R by using Eq. (4). It is worth mentioning that the liquid deformation is not taken into account since most of the experiments are performed with probes with radii smaller than 1 μm. This approximation is strengthened by the results presented in Fig. 9.

The symbols in Fig. 9(a) show the experimental evolution of $d_{\min}$ over four decades of R for the four studied liquids. It turns out that the jump-to-contact instability occurs at a distance of the order of R for $R \sim 10^{-9}$ m, but at a distance a thousand times smaller than R when R is of the order of one micrometer. The theoretical predictions derived from Eq. (4) are represented by plain lines. The agreement between the measurements and the theory is satisfactory if we consider that a single approximate value of the Hamaker constant has been used for all the liquids, which however have different surface tensions. The log-log representation puts into light a simple scaling, $d_{\min} \sim R^{1/3}$, which can be understood by assuming that the mechanical instability occurs when the gradient of the interaction force $H_{pl}R/d^3$ exceeds the interface stiffness $\gamma/2$.

Figure 9(b) presents the same results in an adimensional form, $d^*_{\min}$ vs H_a. Thanks to the normalization, the experimental values of $d^*_{\min}$, obtained for a range of H_a that covers height decades from 10^{-8} to 1, all nicely gather on the master curve

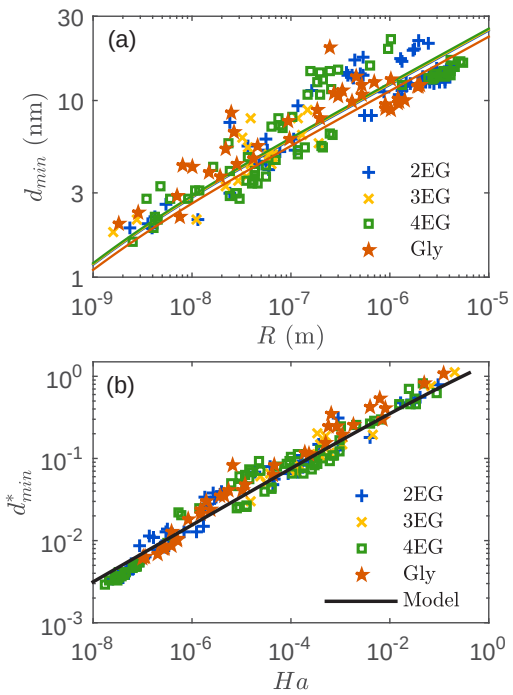


FIG. 9. Experimental and theoretical jump-to-contact threshold distance. (a) $d_{\min}$ vs probe radius R. The colored lines correspond to the model calculated for the different liquids (see Sec. II). (b) Non-dimensional distance $d^*_{\min}$ vs normalized Hamaker constant H_a. The data follow the empirical relation $d^*_{\min} \simeq 1.53 \times H_a^{1/3}$.

predicted by the model. From a practical point of view, the value of $d_{\min}$ for any liquids and sphere radii can be estimated with an error smaller than 7% by the following empirical correlation: $d^*_{\min} \simeq 1.53 \times H_a^{1/3}$.

V. CONCLUSION

In this work, we have investigated the interaction between a spherical probe and a liquid puddle composed of several model liquids by means of AFM for probe radii spreading over five decades. The development of a new experimental AFM setup enables the study of the interaction between a liquid and a probe at nanoscale. The coupling between AFM measurements and side-view observations with a high-speed camera permits the positioning of the probe over the puddle, the measurement of the probe radius just before AFM experiments, and the description of the wetting dynamics of the cantilever-probe system after the jump-to-contact. Moreover, monitoring with a fast camera allows to check whether the probe radius is affected by evaporation just before AFM experiments.

We found that the van der Waals interaction can be probed by FM-AFM experiments with a good accuracy. In particular, our technique allows to measure the jump-to-contact threshold distance $d_{\min}$. We found a remarkable agreement between the present experimental results and the theory that describes the interface deformation by a balance between vdW, capillary forces and gravity. We also showed that the liquid deformation has to be taken into account for large probe radii but can be neglected for $R \lesssim 1\,\mu$m. FM-AFM experiments allow to quantify the range of interaction between a liquid and a solid or between two liquids, and yield a simultaneous and independent determination of H_{pl} and R.

In the continuation of this work, AFM can be used to characterize liquids properties and to study the liquid dynamics at the nanoscale. This requires to conduct AFM experiments in non-contact mode at distance larger than $d_{\min}$. Surface migration of surfactants, topography of nanostructured liquids, nucleation and growth of instabilities, nucleation of vortex structures, and surface charge distribution of conducting liquids are example of phenomena that could be investigated.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the JPK Company which has accepted to develop a new cantilever holder with a lateral side view mirror for FM-AFM experiments. The authors also thank S. Cazin and M. Marchal for their implication in the setup development. This study has been partially supported through the ANR by the NANOFLUIDYN project (grant no. ANR-13-BS10-0009).

[1] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
[2] A. Checco, H. Schollmeyer, J. Daillant, P. Guenoun, and R. Boukherroub, Langmuir **22**, 116 (2006).
[3] A. Checco, Y. Cai, O. Gang, and B. M. Ocko, Ultramicroscopy **106**, 703 (2006).
[4] T. Ondarçuhu and J.-P. Aimé, *Nanoscale Liquid Interfaces: Wetting, Patterning and Force Microscopy at the Molecular Scale* (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2013).
[5] E. Canetta, A. Duperray, A. Leyrat, and C. Verdier, Biorheology **42**, 321 (2005).
[6] O. Chaudhuri, S. H. Parekh, W. A. Lam, and D. A. Fletcher, Nature Methods **6**, 383 (2009).
[7] T. Pompe and S. Herminghaus, Phys. Rev. Lett. **85**, 1930 (2000).
[8] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K. R. Mecke, and R. Blossey, Nat. Mater. **2**, 59 (2003).
[9] F. J. Giessibl, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
[10] R. Garcıa and R. Perez, Surf. Sci. Rep. **47**, 197 (2002).
[11] R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, and P. Tordjeman, Phys. Rev. Lett. **108**, 106104 (2012).
[12] R. Ledesma-Alonso, P. Tordjeman, and D. Legendre, Phys. Rev. E **85**, 061602 (2012).
[13] R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, and P. Tordjeman, Langmuir **29**, 7749 (2013).
[14] R. Ledesma-Alonso, P. Tordjeman, and D. Legendre, Soft Matter **10**, 7736 (2014).
[15] D. B. Quinn, J. Feng, and H. A. Stone, Langmuir **29**, 1427 (2013).
[16] J. Visser, Adv. Colloid Interface Sci. **3**, 331 (1972).

[17] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York, 2011).

[18] N. Burnham, X. Chen, C. Hodges, G. Matei, E. Thoreson, C. Roberts, M. Davies, and S. Tendler, Nanotechnology **14**, 1 (2002).

[19] J. Dupre de Baubigny, M. Benzaquen, L. Fabié, M. Delmas, J.-P. Aimé, M. Legros, and T. Ondarçuhu, Langmuir **31**, 9790 (2015).

[20] H. Hamaker, Physica **4**, 1058 (1937).

[21] Note, according to Israelachvili [17], the Hamaker constant H_{132} of media 1 and media 2 interacting across medium 3 reads $H_{132} \sim (\sqrt{H_1} - \sqrt{H_3})(\sqrt{H_2} - \sqrt{H_3})$ where H_i is the Hamaker constant of the media i. Considering that the Hamaker constant of air can be neglected compared to the Hamaker constants of the probe H_p, and the liquid H_l, H_{pl} is simply given by $H_{pl} = \sqrt{H_p H_l}$. In this study we take $H_p = 1.9 \times 10^{-19}$ J for Si probes (Hydra and PPP), $H_p = 6.5 \times 10^{-20}$ J for SiO_2 probes (Novascan) and H_l is comprised between 5 and 7×10^{-20} J for liquids.

[22] F. J. Giessibl, Phys. Rev. B **56**, 16010 (1997).

[23] H. Hölscher, U. Schwarz, and R. Wiesendanger, Appl. Surf. Sci. **140**, 344 (1999).

PHYSICAL REVIEW FLUIDS **2**, 102201(R) (2017)

Dynamics of anchored oscillating nanomenisci

Caroline Mortagne,[1,2] Kevin Lippera,[1,3] Philippe Tordjeman,[2]
Michael Benzaquen,[3] and Thierry Ondarçuhu[1,*]
[1]*CEMES-CNRS, UPR 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France*
[2]*IMFT-Université de Toulouse, CNRS-INPT-UPS, UMR 5502,*
1 allée du Professeur Camille Soula, 31400 Toulouse, France
[3]*LadHyX-UMR CNRS 7646, École Polytechnique, Boulevard des Maréchaux, 91120 Palaiseau, France*
(Received 8 June 2017; published 24 October 2017)

We present a self-contained study of the dynamics of oscillating nanomenisci anchored on nanometric topographical defects around a cylindrical nanofiber with a radius below 100 nm. Using frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM), we show that the friction coefficient surges as the contact angle is decreased. We propose a theoretical model within the lubrification approximation that reproduces the experimental data and provides a comprehensive description of the dynamics of the nanomeniscus. The dissipation pattern in the vicinity of the contact line and the anchoring properties are discussed as a function of liquid and surface properties in addition to the forcing conditions.

DOI: 10.1103/PhysRevFluids.2.102201

I. INTRODUCTION

The study of liquid dynamics in the close vicinity of the contact line is fundamental to understanding the physics of wetting [1,2]. The strong confinement inherent to this region leads, in the case of a moving contact line, to a divergence of the energy dissipation. This singularity can be released by the introduction of microscopic models based on long-range interactions, wall slippage, or diffuse interface [3], which are still difficult to determine experimentally. In most cases, the spreading is also controlled by the pinning of the contact line on surface defects [4,5]. For nanometric defects, the intensity and localization of the viscous energy dissipation is crucial to understanding the wetting dynamics. The aim of this paper is to study the hydrodynamics of a nanomeniscus anchored on nanometric topographic defects and subjected to an external periodic forcing. This configuration allows one to investigate the viscous dissipation in a meniscus down to the very close vicinity of the fixed contact line and to assess the dynamics of the pinning of nanometric defects. In addition to being an important step towards the elucidation of the wetting dynamics on rough surfaces, this issue is relevant for vibrated droplets or bubbles [6] and for the reflection of capillary waves on a solid wall [7].

Atomic force microscopy (AFM) has proven to be a unique tool to carry out measurements on liquids down to the nanometer scale: liquid structuration [8] or slippage [9] at solid interfaces was evidenced, while the use of specific tips fitted with either micro- or nanocylinders allowed quantitative measurements in viscous boundary layers [10] and at the contact line [11]. In this study, we have developed an AFM experiment based on the frequency modulation mode (FM-AFM) to monitor, simultaneously, the mean force and the energy dissipation experienced by an anchored nanomeniscus. Artificial defects with adjustable size are deposited on cylindrical fibers (radius below 100 nm) to control the pinning of the contact line and the meniscus stretching during the oscillation. The experiments are analyzed in the frame of a nanohydrodynamics model based on the lubrification approximation. Interestingly, the meniscus oscillation does not lead to any stress divergence at the contact line allowing a full resolution without the use of cutoff lengths in contrast with the case of a moving contact line. This study thus provides a comprehensive description of

*ondar@cemes.fr

 ©2017 American Physical Society

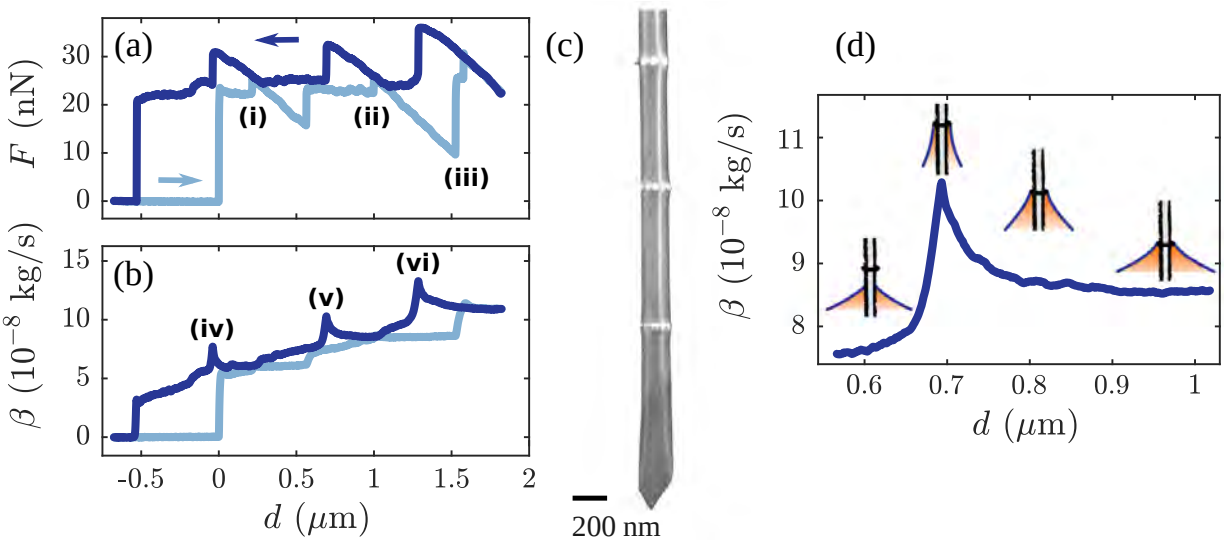


FIG. 1. FM-AFM spectroscopy curves performed on a 3EG liquid drop. (a) Force F and (b) friction coefficient β as a function of the immersion depth d. (c) SEM image of the 3.2 μm long and 170 nm diameter probe, covered by three platinum rings of thicknesses $r_0 = 10$, 15, and 40 nm, from bottom to top. (d) Zoom on the friction coefficient curve on the second defect with sketches of the meniscus.

dissipation mechanisms in highly confined menisci and an estimate of the critical depinning contact angle for nanometric defects.

II. EXPERIMENTAL METHODS

The fibers used in the experimental study were carved with a dual beam FIB (1540 XB Cross Beam, Zeiss) from conventional silicon AFM probes (OLTESPA, Bruker). Using a beam of Ga ions, a 2 to 3 μm long cylinder of radius $R \sim 80$ nm is milled at the end of a classical AFM tip. An ELPHY MultiBeam (Raith) device allows to manufacture nanometric spots of platinum by electron beam induced deposition (EBID) in order to create ring defect of controlled thickness around the cylinders (see Supplemental Material [12]). An example of a homemade cylinder with three annular rings is displayed in Fig. 1(d). The liquids used are ethylene glycol (1EG), diethylene glycol (2EG), triethylene glycol (3EG), and an ionic liquid, namely, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. The liquids have a low volatility at room temperature. Their dynamic viscosities are $\eta = 19.5$, 34.5, 46.5, and 44 mPa $\cdot$ s, and their surface tensions are $\gamma = 49.5$, 49.5, 48, and 56 mN $\cdot$ m^{-1} at 20°, respectively. As surface conditions play a crucial role in wetting, measurements are made before and after a 5 min UV/O_3 treatment aimed at removing contaminants and making the surface more hydrophilic [13].

Using a PicoForce AFM (Bruker), the tips are dipped in and withdrawn from a millimetric liquid drop deposited on a silicon substrate. Prior to any experiment series, the cantilever quality factor Q and deflection sensitivity are measured, and its spring constant k is determined using standard calibration technique[14]. The experiments are performed in frequency modulation (FM-AFM) mode using a phase-lock loop device (HF2LI, Zurich Instrument) which oscillates the cantilever at its resonance frequency f. A proportional-integral-derivative controller is used to adjust the excitation signal A_{ex} in order to maintain the tip oscillation amplitude A constant. The excitation signal A_{ex} is therefore a direct indication of the system dissipation. In particular, it is linearly related to the friction coefficient of the interaction through $\beta = \beta_0\,(A_{\mathrm{ex}}/A_{\mathrm{ex},0} - 1)$, where $A_{\mathrm{ex},0}$ and $\beta_0 = k/(\omega_0 Q)$ are, respectively, the excitation signal and the friction coefficient of the free system in air, measured far from the liquid interface [15]. We used cantilevers with quality factor $Q \sim 200$ high enough to ensure that the resonant frequency is related to the natural angular frequency through $\omega_0 = 2\pi f$. We showed recently that this procedure, and the appropriate calibration used, gives quantitative

measurements of dissipation in the viscous layer around the tip [10]. In the present case, it allows us to monitor, during the whole process, both the capillary force F and the friction coefficient β, which are related to the shape of the meniscus and to the viscous dissipation, respectively. Note that both values are obtained with a 20% accuracy mainly coming from the uncertainty in the determination of k.

III. RESULTS

Figure 1 shows the results of a typical experiment performed on a 3EG drop. The measured force F [Fig. 1(a)] and friction coefficient β [Fig. 1(b)] are plotted as a function of the immersion depth d for a ramp of 2.5 μm. The cylinder is dipped in (light blue curves) and withdrawn (dark blue curves) from the liquid bath at $2.5\,\mu\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$. The tip oscillates at its resonance frequency (66 820 Hz in air) with an amplitude of 6 nm. The cantilever stiffness is $k = 1.5\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}$, soft enough to perform deflection measurements while being adapted for the dynamic mode. The force curve can be interpreted using the expression of the capillary force [16]: $F = 2\pi R\gamma\cos\bar{\theta}$, where R is the fiber radius and $\bar{\theta}$ is the mean contact angle during the oscillation. After the meniscus formation at $d = 0$, and until the contact line anchors on the first ring [at reference (i)] F and $\bar{\theta}$ remain constant, consistent with Refs. [16–18]. A small jump of the force is observed when the contact line reaches a platinum ring on reference points (i), (ii), or (iii). Once the meniscus is pinned, the contact angle increases as the cylinder goes deeper into the liquid, leading to a decrease of the force F. Conversely, the withdrawal leads to a decrease of $\bar{\theta}$ and an increase of the force F on the left of (i), (ii), and (iii). Hence, each ring induces two hysteresis cycles characteristic of strong topographic defects [4].

Different contributions to the probe-liquid system account for the friction coefficient behavior. The global increase of β with d observed on Fig. 1(b) results from the contribution of the viscous layer around the tip which is proportional to the immersion depth [10]. At withdrawal, β increases dramatically when the probe reaches the reference points (iv), (v), and (vi) of Fig. 1(b). In those regions, the force curve indicates that the meniscus is pinned on a defect. The dissipation growth is therefore attributed to the decrease of the contact angle before depinning as schematized on the zoom on the friction coefficient curve [Fig. 1(c)]. This large effect can be qualitatively understood considering that small contact angles—corresponding to reduced film thickness—generate strong velocity gradients in the meniscus and thus a large dissipation. Note that a similar behavior is observed on a moving contact line for which the friction coefficient also displays a strong dependance upon the contact angle $\beta \sim 1/\bar{\theta}$ [1].

IV. THEORETICAL MODEL

In order to account for the experimental results, we developed a theoretical model for the oscillation of a liquid meniscus in cylindrical geometry (see the Supplemental Material [12]). We consider the problem in the frame of reference attached to the cylinder (see Fig. 2). The flow induced by the interface motion leads to a friction coefficient β_{men}. The latter is related to the mean energy loss $\mathcal{P}$ during an oscillation cycle, through $\mathcal{P} = \beta_{\mathrm{men}}(A\omega)^2/2$ [19]. Since the capillary number is small (see Ref. [20]) we may safely state that viscous effects do not affect the shape of the liquid interface. Therefore, the meniscus profile is solution of the Laplace equation resulting from the balance between capillary and hydrostatic pressures, which in turn yields the well-known catenary shape [21–23]:

$$h = (R + r_0)\cos\theta\cosh\left[\frac{z}{(R + r_0)\cos\theta} - \ln(\zeta)\right] \tag{1}$$

were $\zeta = \cos\theta/(1 + \sin\theta)$. The meniscus height Z_0 is given, in the limit of small contact angles, by

$$Z_0 = (R + r_0)\cos\theta\left[\ln\left(\frac{4\,l_c}{R + r_0}\right) - \gamma_E\right] \tag{2}$$

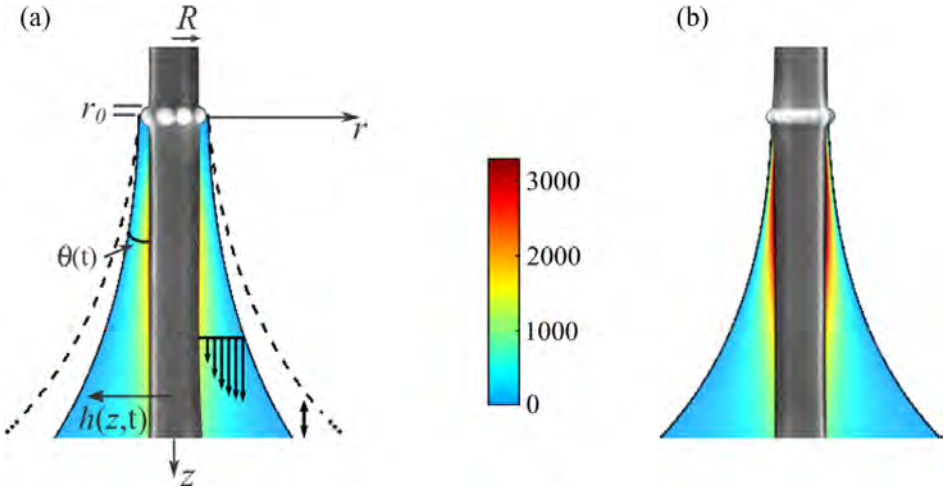


FIG. 2. (a) Oscillating meniscus anchored on a defect, displayed in the frame of reference of the fiber. The velocity profile (black arrows) is calculated from Eq. (4). The stress field $\eta\partial_r v$ (color gradient) is computed for $R = 100$ nm, $r_0 = 40$ nm, $l_c = 2$ mm, $A = 10$ nm, $f = 65$ kHz, $\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}} = 6.73°$, and $\eta = 30$ mPa · s. Color bar in Pa. (b) Same with $r_0 = 10$ nm and $\bar{\theta} = \theta_{\text{crit}} = 7.5°$.

with $\gamma_E \simeq 0.577$ the Euler constant and l_c the capillary length. Since $Z_0(t)$ oscillates around its mean position as $Z_0[\theta(t)] = Z_0(\bar{\theta}) + A\cos(\omega t)$, we can derive the temporal evolution of the contact angle:

$$\cos\theta(t) = \cos\bar{\theta} + \frac{A\cos(\omega t)}{(R + r_0)\left[\ln\left(\frac{4l_c}{R+r_0}\right) - \gamma_E\right]}. \tag{3}$$

Note that our model is meant to deal with positive contact angles only, even if the defect thickness could in principle allow slightly negative ones. This defines a critical contact angle θ_{crit} related to the minimum value of $\bar{\theta}$ allowed by the model. One has $\cos\theta_{\text{crit}} = 1 - A/((R + r_0)\{\ln[4\,l_c/(R + r_0)] - \gamma_E\})$. This critical depinning angle on an ideally strong defect increases with respect to A and decreases with respect to $R + r_0$. The interface motion being known, the velocity field is derived using the Stokes equation. Indeed, gravity and inertia can be safely neglected (Re $\sim 10^{-8}$ and $l_c \simeq 2$ mm). Moreover, the viscous diffusion time scale $\tau_\nu = R^2/\nu$ is much smaller than the oscillation period ($\tau_\nu f \sim 10^{-7}$), such that the Stokes equation reduces to the simplest steady Stokes equation. Using the lubrication approximation, we have finally $\partial_z P = \eta\Delta_r v$ where P is the hydrodynamic pressure and v is the velocity component in the z direction. Finally, combining the mass conservation equation, $\partial_t(\pi h^2) + \partial_z q = 0$, where q is the local flow rate through a liquid section of normal z, the no-slip (at $r = R$), and free interface (at $r = h$) boundary conditions yields the velocity profile:

$$v(r,z,t) = \frac{2[R^2 + 2\,h^2\ln(r/R) - r^2]\int_0^z du\,\partial_t(h^2)}{R^4 + 3\,h^4 - 4\,h^2\,R^2 - 4\,h^4\ln(h/R)}. \tag{4}$$

From Eq. (4) we derive the expression of β_{men}:

$$\beta_{\text{men}}(\bar{\theta}) = \left\langle \frac{4\pi\eta}{A^2\omega^2}\int_0^{Z_0}\int_R^h (\partial_r v)^2 r\,dr\,dz \right\rangle_t, \tag{5}$$

where $\langle\,\rangle_t$, designates the temporal average over an oscillation cycle (see the Supplemental Material [12]). Figure 2 displays an example of viscous stress field (color gradient) and velocity profile (vertical dark arrows) inside a nanomeniscus. The latter are computed from Eqs. (1), (3), and (4) for a fiber of radius $R = 85$ nm and a defect with $r_0 = 10$ nm, for typical operating conditions ($f = 65$ kHz and $A = 10$ nm). We observe that the stress is essentially localized at the fiber wall and is at maximum at a distance of the order of R beneath the contact line. Interestingly, the

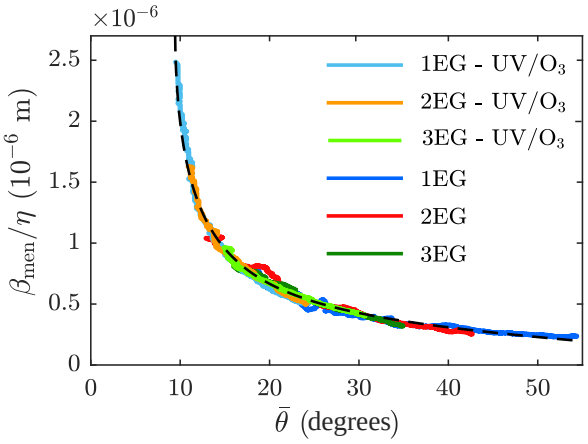


FIG. 3. Normalized friction coefficient β_{men}/η plotted as a function of $\bar{\theta}$ [see Eq. (5)]. The dashed line signifies the theoretical model, and the experimental dotted curves are performed over all the studied liquids, before and after UV/O_3 treatment, with $R = 85\,\text{nm}$, $A = 18\,\text{nm}$, and $r_0 = 40\,\text{nm}$. The values of the free parameters used are $\theta_{\text{break}} = 18.5^\circ$, 12.6°, 15.1°, 9.5°, 10.9° and 14.9° and $\beta_{\text{bottom}}/\eta R = 8.7$, 4.5, 10.2, 8.9, 13.2, 9.1 for 1EG, 2EG and 3EG, before and after UV/O_3 treatment, respectively.

meniscus oscillation does not lead to any stress singularity at the contact line. It does not require the introduction of a slippage in the vicinity of the (moving) contact line as in the case of wetting dynamics [24,25]. We therefore used the standard no-slip boundary condition, validated by the molecular scale values of slip lengths measured on hydrophilic surfaces [26]. The viscous stress maps also allow one to check *a posteriori* the interface profile hypothesis. The local capillary number is $\text{Ca}_{\text{local}} = \eta\partial_z v/\Delta P$ where $\Delta P \simeq \gamma/R - \gamma/(R+A) \simeq A\gamma/R^2$. Taking a maximum value of $\eta\partial_z v = 3000\,\text{Pa}$ obtained for 10 nm defects [see Fig. 2(b)] we find that $\text{Ca} \leqslant 5 \times 10^{-2}$, thus validating the hypothesis. The fact that the viscous stress strongly decays when z becomes of the order of a few probe radii also strengthens the lubrication approximation, only valid for small surface gradients ($\partial_z h \ll 1$).

When the mean contact angle $\bar{\theta}$ is decreased, a strong increase of the viscous stress is observed but its localization remains mostly unchanged (see the Supplemental Material [12]). Another striking result is the influence of the defect height r_0: for contact angles close to the critical one, a reduction in size of the defect increases significantly the viscous stress but also affects its localization, which becomes concentrated closer from the contact line as r_0 is decreased (Fig. 2). This effect is not straightforward and may have important consequences on the wetting on surfaces with defects. Finally, the integration of the stress according to Eq. (5) leads to the normalized friction coefficient β_{men}/η as a function of $\bar{\theta}$, an example of which is plotted in Fig. 3 (dashed line). A significant increase of β_{men} is observed for decreasing contact angles in agreement with the experimental observations.

V. DISCUSSION

To quantitatively confront the FM-AFM experiments to the theoretical model, we use the force signal to determine the experimental contact angles $\bar{\theta}$. We assume that, due to the inhomogeneous thickness of the platinum rings, the meniscus depins from the defect for a contact angle θ_{break} larger than θ_{crit} value expected for an ideal defect. The maximum force before depinning then reads $F_{\text{max}} = 2\pi\gamma(R + r_0)\cos\theta_{\text{break}}$, which allows one to calculate the experimental contact angle for any d values using $\cos\theta = (F/F_{\text{max}})\cos\theta_{\text{break}}$. The latter equation enables us to determine the contact angle for each d position without using the cantilever stiffness k only known within 20% error. For each experiment, we make a linear fit of the friction coefficient curve only taking into account the regions which are not influenced by the defects such as, for example, the portion between points (iv) and (v) in Fig. 1(b). The subtraction of this fit allows one to dispose of the viscous layer

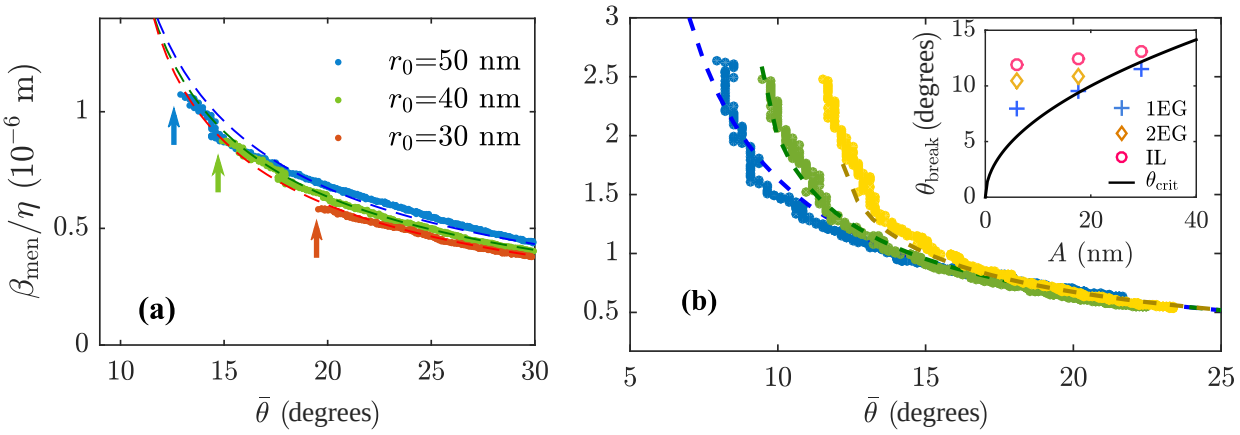


FIG. 4. Normalized friction coefficient $\beta_{\rm men}/\eta$ vs mean contact angle $\bar{\theta}$ for different operating conditions. The dashed lines are plots of the theoretical model [Eq. (5)]. (a) Influence of ring thickness r_0 on 2EG for $A = 6$ nm. The arrows indicate the value of $\theta_{\rm break}$. The values of the free parameters used are $\theta_{\rm break} = 19.6°$, 15°, and 12.5° and $\beta_{\rm bottom}/\eta R = 8.6$, 8.2, and 7 for $r_0 = 30$, 40, and 50 nm, respectively. (b) Influence of oscillation amplitude A for 1EG on a defect with $r_0 = 40$ nm: $A = 6$ nm, 17.7 nm, and 29.5 nm are plotted in blue, green, and yellow, respectively. The values of the free parameters used are $\theta_{\rm break} = 7.9°$, 9.5°, and 11.5° and $\beta_{\rm bottom}/\eta R = 0.13$, 0.89, and 2.7 for $A = 6$ nm, 17.7 nm, and 29.5 nm, respectively. Inset: plot of $\theta_{\rm break}$ (symbols) and $\theta_{\rm crit}$ (solid line) as a function of the oscillation amplitude for a defect of thickness $r_0 = 40$ nm. Symbol size corresponds to the error bar in $\theta_{\rm break}$ measurements.

contribution on the side of the fiber, leaving only $\beta_{\rm men}$ and a constant term induced by the dissipation associated with the bottom of the tip, called $\beta_{\rm bottom}$. The data are then fitted by computing the two free parameters $\beta_{\rm bottom}$ and $\theta_{\rm break}$ which minimize the standard deviation between the experimental data and the theoretical curve [Eq. (5)]. The routine is performed with MATLAB, using the Curve Fitting toolbox. It (independently) determines the values of the adjusting parameters $\beta_{\rm bottom}$ and $\theta_{\rm break}$ using the nonlinear least squares method. As for R and r_0, we use effective values measured by SEM. FM experiments were then performed over all the studied liquids. More than 90 experiments were carried out with two different home-made probes ($R = 80$ nm and 85 nm), defect thicknesses r_0 between 10 and 50 nm and oscillation amplitudes A ranging from 5 to 35 nm. Additionally, experiments were performed before and after surface cleaning by UV/O_3 treatment to assess the influence of tip wettability.

As an example, Fig. 3 displays six curves performed with three different liquids, before and after UV/O_3 treatment, on the same defect ($R = 85$ nm and $r_0 = 40$ nm) with an amplitude $A = 18$ nm. The agreement between the experimental data and the theoretical model is remarkable. A 10-fold enhancement of dissipation is observed when the contact angle is decreased from 50° to 10°. As expected, the 5 min surface cleaning does not affect the dissipation process since all curves superpose on a same master curve. Yet ozone cleaning has a strong impact on the $\theta_{\rm break}$ values. The hydrophilic surfaces obtained after UV/O_3 treatment lead to a strong pinning which allows to reach smaller contact angle values. For example, for 1EG $\theta_{\rm break}$ decreases from 18.5° to 9.5°, the latter value being very close to the value of $\theta_{\rm crit} = 9.4°$. Consequently, the dissipation can reach larger values after ozone treatment. This is a common observation on all the measurements. When the tip is more hydrophobic, the liquid may detach between the dots forming the defect before the $\theta_{\rm crit}$ value is reached. Note that, while the model is developed for small contact angles, confrontation with experiments demonstrates that it remains valid until $\theta_{\rm break} \sim 50°$, values giving a weak dissipation. This is consistent with previous observations that the lubrication approximation yields good predictions for moderately large contact angles [2].

In order to discuss further the influence of the various parameters and the resulting values of the fitting variables $\theta_{\rm break}$ and $\beta_{\rm bottom}$, we report in Fi. 4(a) a comparison between the theoretical model and FM experiments performed on 3EG for (a) different defect thicknesses and (b) various

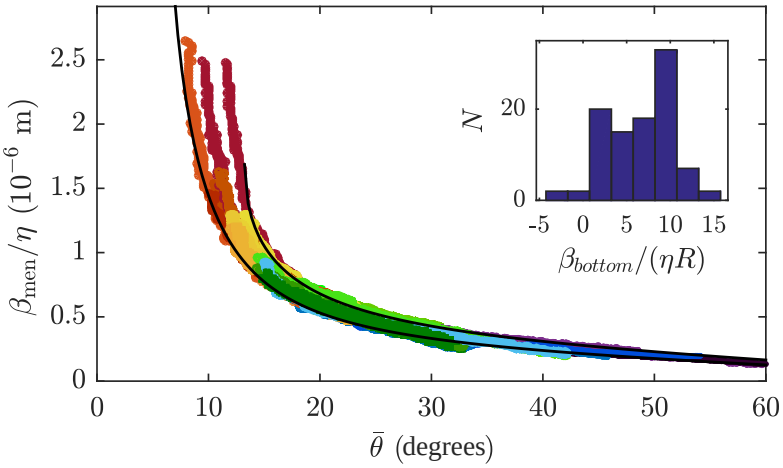


FIG. 5. Superposition of 30 experimental curves. In order to visualize different curves, the color is related to the θ_{break} value. The range of theoretical values is limited by two solid lines ($r_0 = 5$ nm, $A = 33$ nm for the higher one and $r_0 = 50$ nm, $A = 6$ nm for the lower one); Inset: Histogram of the β_{bottom} values extracted from the experimental data.

oscillation amplitudes. Figure 4(a) shows that the ring thickness r_0 has a low impact on the friction coefficient curve for 30 nm $\leqslant r_0 \leqslant$ 50 nm. Nevertheless, a systematic evolution of θ_{break} is observed: larger defect thicknesses lead to a stronger pinning of the defect, which results in a smaller θ_{break} value, as marked by the arrows on the curves. We also found that the oscillation amplitude plays a significant role only for contact angles close to θ_{crit}. Therefore its influence can be noticed only after the UV/O_3 treatment. The theoretical model reproduces well the influence of amplitude observed for contact angles smaller than 15° [see Fig. 4(b)]. A larger amplitude increases the value β_{men} at low $\bar{\theta}$ and also leads to an increase of the θ_{break} value, a general trend observed on all experiments.

These results show that the experimental conditions, namely, the defect size r_0, the oscillation amplitude A, and the surface wettability, have a small influence on the shape of the friction coefficient as a function of the contact angle. We therefore report in Fig. 5 30 curves obtained using different tips, defects, liquids, and amplitudes. All curves superimpose in a rather thin zone which is nicely bounded by the theoretical curves giving the extreme cases within the range of experimental conditions (10 nm $\leqslant r_0 \leqslant$ 50 nm and 6 nm $\leqslant$ A $\leqslant$ 33 nm). The highest dissipation is obtained for small defect and high amplitude ($r_0 = 5$ nm and $A = 33$ nm). From all the measurements (more than 90), we extracted values of the two adjustable parameters, namely, θ_{break} and β_{bottom}. The value of θ_{break} gives an indication of the pinning behavior. Strong pinning, which corresponds to low θ_{break} values, is reached for large defects on hydrophilic tips under weak forcing. This trend, consistent with macroscopic expectation, therefore remains valid down to nanometer-scale defects. In the optimal case, the θ_{crit} value expected for an ideal defect could be approached [see Fig. 4(c)]. Dynamic effects are also probably involved in the depinning transition since three liquids with similar surface tension and contact angle but varying viscosities show different pinning behaviors. This result, which has important consequences for the description of wetting dynamics on real surfaces, requires further investigations. Unlike θ_{break}, β_{bottom} does not show any systematic influence of amplitude, defect size, and wettability as expected from the model. Statistics over all experiments (see inset of Fig. 5) show that β_{bottom} is proportional to the liquid viscosity and is centered around a mean value $\beta_{\text{bottom}}/(\eta R) = 7$. This is consistent with expected values for a either a flat end or an hemispherical end leading to $\beta_{\text{bottom}} = 8\eta\ R$ [27] or $\beta_{\text{bottom}} = 3\pi\eta\ R$. This large dispersion comes from the fact that the tip end is ill-defined and moreover may evolve with time since measurements on hard surfaces are required, after each series of measurements, for calibration purposes. This hinders a more quantitative comparison with the theory.

VI. CONCLUSION

In conclusion, this work provides a comprehensive investigation of the viscous dissipation in anchored oscillating menisci. We find an excellent agreement between the experimental results and our lubrication-based theoretical model describing the flow pattern inside the oscillating meniscus. The confinement induced by the stretching of the meniscus leads to a strong increase of viscous stress which accounts for the surge of dissipated energy observed at a small angle. Note that this effect is amplified for small defect sizes, in which case the stress is strongly localized at the contact line with important consequences for the wetting dynamics on surfaces with defects. The fabrication of artificial nanometric defects also gives new insights on the depinning of the contact line which appears for a contact angle value θ_{break} larger than the theoretical one θ_{crit} obtained for a perfect pinning. The latter value could be approached using hydrophilic tips showing that the pinning is all the stronger that the oscillation amplitude A is small and the defect size r_0 is large. This study demonstrates that FM-AFM combined with the nanofabrication of dedicated probes with controlled defects is a unique tool for quantitative measurements of dissipation in confined liquids, down to the nanometer scale, and paves the way for a systematic study of open questions in wetting science regarding the extra dissipation which occurs when the contact line starts to move. In particular, our approach brings new insights for the role of surface defects, their pinning behavior, and the associated induced dissipation, down to the nanometer scale.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank P. Salles for his help in the development of tip fabrication procedures, Dominique Anne-Archard for viscosity measurements, and J.-P. Aimé, D. Legendre, and E. Raphaël for fruitful discussions. This study has been partially supporter through the ANR by the NANOFLUIDYN project (Grant No. ANR-13-BS10-0009).

---

[1] P. G. de Gennes, Wetting: Statics and dynamics, Rev. Mod. Phys. **57**, 827 (1985).

[2] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, Wetting and spreading, Rev. Mod. Phys. **81**, 739 (2009).

[3] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, Moving contact lines: Scales, regimes, and dynamical transitions, Ann. Rev. Fluid Mech. **45**, 269 (2013).

[4] J. F. Joanny and P.-G. De Gennes, A model for contact angle hysteresis, J. Chem. Phys. **81**, 552 (1984).

[5] H. Perrin, R. Lhermerout, K. Davitt, E. Rolley, and B. Andreotti, Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales, Phys. Rev. Lett. **116**, 184502 (2016).

[6] X. Noblin, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations, Eur. Phys. J. E **14**, 395 (2004).

[7] G. Michel, F. Pétrélis, and S. Fauve, Acoustic Measurement of Surface Wave Damping by a Meniscus, Phys. Rev. Lett. **116**, 174301 (2016).

[8] T. Fukuma, Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy, Sci. Technol. Adv. Mater. **11**, 033003 (2010).

[9] A. Maali, T. Cohen-Bouhacina, and H. Kellay, Measurement of the slip length of water flow on graphite surface, Appl. Phys. Lett. **92**, 053101 (2008).

[10] J. Dupré de Baubigny, M. Benzaquen, C. Mortagne, C. Devailly, S. Kosgodagan Acharige, J. Laurent, A. Steinberger, J.-P. Salvetat, J.-P. Aimé, and T. Ondarçuhu, AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers, Phys. Rev. Fluids **1**, 044104 (2016).

[11] S. Guo, M. Gao, X. Xiong, Y. J. Wang, X. Wang, P. Sheng, and P. Tong, Direct Measurement of Friction of a Fluctuating Contact Line, Phys. Rev. Lett. **111**, 026101 (2013).

[12] See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevFluids.2.102201 for tip fabrication, velocity profile and friction, and low patterns inside the meniscus.
[13] J. R. Vig, UV/ozone cleaning of surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1027 (1985).
[14] H.-J. Butt and M. Jaschke, Calculation of thermal noise in atomic force microscopy, Nanotechnology **6**, 1 (1995).
[15] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
[16] M. Delmas, M. Monthioux, and T. Ondarcuhu, Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale, Phys. Rev. Lett. **106**, 136102 (2011).
[17] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. **92**, 186103 (2004).
[18] M. M. Yazdanpanah, M. Hosseini, S. Pabba, S. M. Berry, V. V. Dobrokhotov, A. Safir, R. S. Keynton, and R. W. Cohn, Micro-Wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes, Langmuir **24**, 13753 (2008).
[19] J. Pérez, *Mécanique: fondements et applications: avec 300 exercices et problèmes résolus* (Dunod, Paris, 2001).
[20] The global capillary number can be evaluated to $\mathrm{Ca} = A\omega\eta/\gamma \sim 10^{-3}$. However, this general criterion is not rigorously sufficient. It must be completed by its local counterpart (see the end of the theoretical model section for an *a posteriori* consistency check).
[21] B. V. Derjaguin, Theory of the distortion of a plane surface of a liquid by small objects and its application to the measurement of the contact angle of the wetting of thin filaments and fibres, Dokl. Akad. Nauk SSSR **51**, 517 (1946).
[22] D. F. James, The meniscus on the outside of a small circular cylinder, J. Fluid Mech. **63**, 657 (1974).
[23] J. Dupré de Baubigny, M. Benzaquen, L. Fabié, M. Delmas, J.-P. Aimé, M. Legros, and T. Ondarçuhu, Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale: finite size effects, Langmuir **31**, 9790 (2015).
[24] E. Kirkinis and S. H. Davis, Hydrodynamic Theory of Liquid Slippage on a Solid Substrate Near a Moving Contact Line, Phys. Rev. Lett. **110**, 234503 (2013).
[25] P. A. Thompson and M. O. Robbins, Simulations of Contact-Line Motion: Slip and the Dynamic Contact Angle, Phys. Rev. Lett. **63**, 766 (1989).
[26] L. Bocquet and E. Charlaix, Nanofluidics, from bulk to interfaces, Chem. Soc. Rev. **39**, 1073 (2010).
[27] W. Zhang and H. A. Stone, Oscillatory motions of circular disks and nearly spherical particles in viscous flows, J. Fluid Mech. **367**, 329 (1998).