



HAL
open science

Coalescence de gouttes dans l'air : du millimètre au nanomètre

Véronique Incerti

► **To cite this version:**

Véronique Incerti. Coalescence de gouttes dans l'air : du millimètre au nanomètre. Autre [cond-mat.other]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2017. Français. NNT : 2017INPT0132 . tel-04279618

HAL Id: tel-04279618

<https://theses.hal.science/tel-04279618v1>

Submitted on 10 Nov 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

Mme VERONIQUE INCERTI

le jeudi 14 décembre 2017

Titre :

Coalescence de gouttes dans l'air: du millimètre au nanomètre

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (I.M.F.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. PHILIPPE TORDJEMAN

M. FREDERIC RISSO

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE CLANET, CNRS PARIS

Mme ISABELLE CANTAT, UNIVERSITE RENNES 1

Membre(s) du jury :

M. OLIVIER MASBERNAT, CNRS TOULOUSE, Président

M. FREDERIC RISSO, CNRS TOULOUSE, Membre

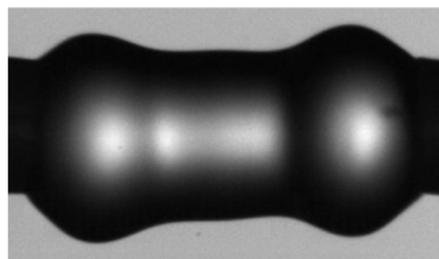
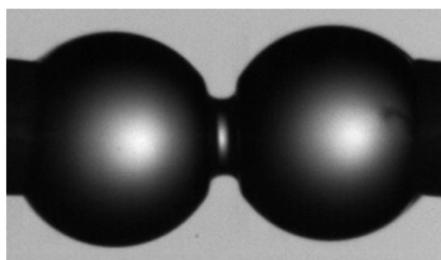
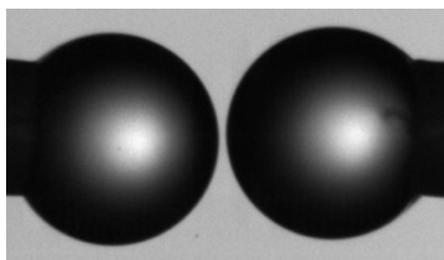
M. JOSE GORDILLO ARIAS DE SAAVEDRA, UNIVERSITE DE SEVILLE, Membre

M. JUAN JOSE SAENZ, DONOSTIA INTERNATIONAL PHYSICS CENTER, Membre

M. PHILIPPE TORDJEMAN, INP TOULOUSE, Membre

*"Pour le doigt de la pluie
Au clavecin de l'étang
Jouant page de lune..."*

Jacques Brel



Résumé

La coalescence intervient dans de nombreuses situations physiques, naturelles ou industrielles, de la microphysique des nuages à la stabilité des émulsions ou l'assèchement des pétroles. Dans toutes ces situations, il est crucial de comprendre les mécanismes physiques en jeu, de manière à pouvoir influencer la coalescence, la favoriser ou au contraire l'inhiber, selon les besoins.

Dans cette thèse, nous étudions la coalescence dans l'air entre deux gouttes attachées et décomposons le processus global en quatre étapes : l'approche avec drainage du film d'air entre les gouttes, le perçage des interfaces, l'ouverture du pont résultant de ce perçage, les oscillations amorties conduisant à l'équilibre de la goutte résultante.

Les théories décrivant les étapes 1, 2 et 4 font intervenir des modèles hydrodynamiques continus, se plaçant à une échelle macroscopique. Cependant, à l'articulation entre les deux premières étapes, intervient le perçage des interfaces, processus gouverné par des forces dont la portée correspond à une échelle de quelques dizaines de nanomètres. Une des difficultés les plus importantes dans l'étude de la coalescence est celle de l'intégration des processus ayant lieu à un niveau moléculaire, dans une théorie du continuum dont l'échelle caractéristique est bien supérieure.

L'objectif est de faire le lien entre les différentes échelles : y a-t-il des interactions entre les processus se produisant à ces différentes échelles ?

Pour répondre à cette question, nous développons trois axes de travail, engageant chacun une échelle caractéristique.

L'un est l'étude, au niveau macroscopique du micromètre, de l'ouverture du pont liquide. Grâce à une caméra rapide, plusieurs régimes d'écoulement sont mis en évidence. Les modèles théoriques existants concernent essentiellement le régime visqueux, et aucun modèle complet ne décrit le régime purement inertiel. Nous explorons expérimentalement ce régime et décrivons la forme et la longueur du pont, à l'aide d'ondes capillaires. Nous mettons en évidence l'existence de deux lignes de très forte courbure, que nous appelons *singularités*, qui naissent sur le lieu de perçage des interfaces et se propagent presque sans déformation de part et d'autre. Ces *singularités*, conditionnées par la tension superficielle, moteur de la coalescence, façonnent la forme du pont liquide et donc l'écoulement dans ce dernier. Nous proposons un modèle simple d'écoulement inertiel, basé sur la forme du pont liée à ces *singularités*. Ce modèle permet de mieux comprendre les rôles des forces hydrodynamiques et de la courbure dans l'évolution temporelle de la largeur du pont.

Un autre axe est une étude expérimentale par Microscope à Force Atomique, qui permet de décrire les forces responsables de la coalescence à l'échelle nanométrique, les déformations des gouttes intervenant à cette échelle et leur rôle dans la rupture des interfaces. Les mesures de forces entre goutte et flaque, puis entre deux gouttes sont effectuées avec un AFM principalement en mode dynamique de Modulation de Fréquence. Elles permettent de mettre en

évidence une distance seuil de déclenchement de l'instabilité hydrodynamique responsable de la coalescence et de mesurer cette distance en fonction des propriétés physiques du liquide et du rayon des gouttes. Un diagramme de coalescence est proposé, qui permet de prévoir la valeur de la distance de déclenchement de la coalescence et le rôle des déformations d'interfaces à l'échelle nanométrique.

Enfin, les oscillations du pont liquide, générées par la coalescence, sont étudiées, les modes et fréquences propres sont calculés numériquement par la méthode des éléments finis, puis comparés aux valeurs expérimentales mesurées à partir des films acquis par caméra rapide.

Abstract

Coalescence is involved in numerous natural or man-made processes, from microphysics of clouds to emulsion stability, or water-crude oil separation processes. In these situations, it is crucial to understand the physics of coalescence of drops or bubbles, in order to influence the phenomenon, to enhance or inhibit the coalescence rate, depending on the needs.

In this thesis, we study coalescence in air of two attached drops. We separate the coalescence process into four stages : the approach and drainage of the film between coalescing bodies, the interface break-up, the expanding of the bridge resulting from this breaking, and the damped oscillations, generated by coalescence, leading to the equilibrium state of the resulting drop. The theoretical description of the stages 1, 2 and 4 are based on continuous hydrodynamic models, at a macroscopic scale. However, the transition between the first two stages is the interface break-up, controlled by short range interactions, at a nanometer scale. One of the most difficult issues is the integration of these nanoscale processes into a continuum hydrodynamic theory which length scale is much bigger.

The purpose of this work is understand how the phenomenons occurring at the different scales are linked.

We first study, at a macroscopic scale, the opening of the liquid bridge between the drops. Thanks to the experimental set-up, involving a high-speed camera, we explore different regimes of flow, by studying the shape and dimensions of the bridge. The existing hydrodynamic models mostly describe the viscous regime, and there exist no complete modeling of the inertial regime. We explore specifically this regime. The bridge shape is described by the mean of capillary waves. We focus on two lines of extremely high curvature on the free surface, that we call *singularities*, generated in the initial site of interface break-up, and propagating merely without deformation towards the extremities of the drops. We propose a model of inertial flow in the expanding bridge, whose shape is linked to these "singularities" due to surface tension. This model allows to have a better understanding of the contribution of the hydrodynamic forces and surface tension regarding the time evolution of the length and radius of the bridge. The second area of investigation is a study at a nanometer scale. Atomic Force Microscopy (AFM) is used to measure van der Waals forces between the coalescing bodies and the nanoscale deformations leading to coalescence. We perform measurements with an AFM, essentially in the Frequency Modulation Mode. Studying the interaction, first between a droplet and a bulk, then between two droplets, we measure the threshold distance below which the coalescence occurs, varying the physical properties of liquids and the drops radius. A coalescence diagram can be built, allowing to predict the threshold distance of coalescence and the part played by the nanoscale deformations in the process.

The third point is the study of the weakly damped oscillations of the whole body, induced by coalescence. The eigenfrequencies and eigenmodes are calculated using the finite elements method, and compared to the experimental results, measured by high speed imaging.

Remerciements

Je tiens à remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse Philippe TORDJEMAN et Frédéric RISSO, pour leur investissement à mes côtés, leur soutien indéfectible, leur patience et leur grande disponibilité.

Un grand merci à Caroline MORTAGNE et Maëlle OGIER, avec qui nous avons passé de longues journées dans l'exploration de l'AFM nouvellement installé à l'IMFT.

Merci à David FABRE pour l'approche théorique des oscillations de ponts liquides et les résolutions numériques par FreeFem++.

Merci à Matthieu PROTAT pour sa précieuse aide expérimentale dans les mesures AFM.

Merci à Sébastien CAZIN de Signaux et Images, pour la gestion des caméras rapides.

Merci à toute l'équipe du Groupe INTERFACE de l'IMFT pour son accueil.

Merci à Nicolas CHIREUX et Yves INCERTI pour leur très attentive relecture.

Table des matières

Abréviations	xi
Symboles	xii
Introduction	1
I Étude de la coalescence à l'échelle macroscopique	6
1 Configuration expérimentale et méthodes de mesure	7
1.1 Dispositif expérimental	7
1.2 Détection des contours	12
1.3 Mesure des vitesses d'approche	13
1.4 Forces hydrodynamiques dues au drainage	16
1.5 Conclusion	17
2 Expansion du pont liquide après rupture des interfaces - Étude expérimentale	19
2.1 Etude bibliographique de la coalescence	20
2.1.1 Etudes de base : Hopper et Eggers	20
2.1.2 Géométrie du pont et notations	21
2.1.3 Temps et longueurs caractéristiques	22
2.1.4 Différents régimes d'écoulement : diagramme de coalescence	24
2.1.5 Vue d'ensemble des différents régimes	26
2.2 Forme du pont - Auto-similarité	28
2.2.1 Cas du régime inertiel	28
2.2.2 Cas du régime ILV	33
2.3 Longueur du pont - Evolution temporelle	35
2.4 Largeur du pont - Evolution temporelle	36
2.4.1 Cas du régime inertiel	37
2.4.2 Cas du régime ILV	41
2.5 Description de la forme de l'interface par développement de Fourier - Vitesse de phase	42
2.5.1 Décomposition spectrale	42
2.5.2 Relation de dispersion	46
2.5.3 Spectre en amplitude	47
2.5.4 Vitesse de phase	49
2.6 Conclusion	51

3	Modèle hydrodynamique d'ouverture du pont	53
3.1	Modélisation du pont par un système de dièdres - Description cinématique . . .	53
3.1.1	Position du problème	53
3.1.2	Écoulement stationnaire autour d'un dièdre	55
3.1.3	Étude cinématique de l'écoulement dans le pont modélisé par 4 dièdres	56
3.2	Étude dynamique de la phase d'expansion	59
3.2.1	Grandeurs physiques prises en compte	59
3.2.2	Équations d'évolution	60
3.2.3	Résultats et discussion du modèle	62
3.3	Conclusion	64
II	Étude de la coalescence à l'échelle du nanomètre	66
4	Le microscope à force atomique	67
4.1	Vue d'ensemble de l'AFM et ses utilisations	67
4.2	Présentation générale du microscope à force atomique	69
4.3	Mouvement du levier - Modèle de la poutre encastree	71
4.3.1	Modélisation géométrique	71
4.3.2	Modes propres d'une poutre encastree	72
4.3.3	Application à l'AFM	73
4.3.3.1	Lien entre déflexion du levier et déplacement de la pointe . . .	73
4.3.3.2	Géométrie du levier	74
4.3.3.3	Prise en compte de la dissipation	75
4.3.3.4	Modélisation mécanique du système {levier + pointe} loin de l'échantillon	76
4.3.3.5	Le système pointe-levier en présence d'un échantillon - Com- portement harmonique	79
4.3.3.6	Vérification expérimentale du comportement harmonique . . .	81
4.4	Procédure de calibration d'une sonde AFM	83
4.4.1	Deflection sensitivity	83
4.4.2	Raideur du cantilever	86
4.5	Le Microscope à Force Atomique en mode FM	88
4.5.1	Intérêt du mode FM-AFM en spectroscopie	88
4.5.2	Principe de fonctionnement en mode FM - Asservissements	90
4.5.3	La boucle à verrouillage de phase PLL	92
4.5.4	L'asservissement en amplitude d'oscillation (AGC)	94
4.6	Le décalage en fréquence en mode FM-AFM	95
4.6.1	Oscillations harmoniques du levier loin de l'échantillon	95
4.6.2	Force pointe-surface	96
4.6.3	Calcul du décalage en fréquence - Méthode d'Hamilton-Jacobi	97
4.7	Conclusion	98
5	Déformation d'un interface liquide sous l'action d'une sonde AFM	100
5.1	Modélisation des interactions d'une sphère avec un film liquide	101
5.1.1	Théorie d'Hamaker - Forces de van der Waals entre corps macroscopiques	101
5.1.2	Force d'interaction entre une sphère et un film liquide épais	103

5.1.2.1	Energie d'interaction entre une sphère et une particule dans le liquide	104
5.1.2.2	Force de van der Waals résultante entre une sphère de rayon R et un film liquide	105
5.2	Profil de l'interface liquide-air en interaction quasi-statique avec une sonde AFM	106
5.2.1	Equation de Young-Laplace pour un film épais	106
5.2.2	Ordres de grandeur et variables adimensionnées	107
5.2.3	Profil de l'interface liquide/air	109
5.2.4	Relations géométriques	111
5.3	L'instabilité de <i>jump-to-contact</i> - Loi d'échelle	111
5.3.1	Diagramme de bifurcation	113
5.3.2	Calcul semi-analytique de d_{min}	114
5.4	Interaction d'une sonde AFM oscillante avec un film liquide	115
5.4.1	Position du problème et mise en équation	116
5.4.2	Dynamique d'un film liquide couplé à une pointe AFM oscillante . . .	117
5.5	Conclusion	119
6	Dispositif expérimental de Microscopie à Force Atomique	120
6.1	Le Microscope à Force Atomique JPK Nanowizard 3	121
6.1.1	Caractéristiques de l'instrument	121
6.1.2	Paramètres d'asservissement en mode FM	124
6.1.3	Courbes de spectroscopie	128
6.1.4	Repérage de l'origine des z	128
6.1.5	Correction et redressement des courbes de spectroscopie	129
6.2	Conditions expérimentales	132
6.2.1	Environnement	132
6.2.2	Nature des liquides utilisés en AFM	133
6.2.3	Le réservoir liquide	133
6.2.4	Les gouttelettes sur levier	134
6.2.5	Comportement du levier avec gouttelette	136
6.2.6	Mesure du rayon des gouttelettes	138
6.3	Conclusion	141
7	Interaction de champ proche entre une sonde AFM et un film liquide	142
7.1	Spectroscopie en mode Contact	144
7.1.1	Spécificités expérimentales	144
7.1.2	Exploitation des courbes de spectroscopie	144
7.1.2.1	Géométrie et notations	144
7.1.2.2	Expression des forces de van der Waals	146
7.1.2.3	Exploitation des courbes et détermination de d_{min}	147
7.1.2.4	Limites de la spectroscopie de force en mode Contact	153
7.2	Spectroscopie en mode FM	153
7.2.1	Spécificités expérimentales	154
7.2.2	Exploitation des courbes de spectroscopie	154
7.2.2.1	Expression générale du décalage en fréquence	154
7.2.2.2	Rôle de la déformation de l'interface	155
7.2.2.3	Exploitation des courbes	157

7.2.2.4	Cas des petits rayons	158
7.2.2.5	Détermination de d_{min}	159
7.3	Analyse des résultats	160
7.4	Conclusion	162
8	Coalescence de deux gouttelettes dans l'air	163
8.1	Etude théorique des forces de van der Waals entre deux portions de sphères	164
8.1.1	Expression exacte de la force de van der Waals entre une sphère et une calotte sphérique	165
8.1.2	Cas particulier : force sphère-sphère dans l'approximation de Derjaguin	166
8.1.3	Validité de l'approximation de Derjaguin	166
8.2	Forces de drainage	168
8.3	Courbes de spectroscopie et mesure de d_{min}	170
8.3.1	Spectroscopie en mode Contact	170
8.3.2	Spectroscopie en mode FM	174
8.4	Analyse des résultats	177
8.5	Diagramme de coalescence	180
8.5.1	Compétition entre forces de van der Waals et force hydrodynamique de drainage	182
8.5.2	Diagramme de coalescence	184
8.6	Conclusion	188
III	Oscillations de retour à l'équilibre	190
9	Oscillations libres de retour à l'équilibre	191
9.1	Description de l'état d'équilibre final	193
9.1.1	Conditions et résultats expérimentaux	193
9.1.2	Détermination théorique de la forme d'équilibre	196
9.2	Modes et fréquences propres d'oscillation - Étude théorique dans le cas cylindrique	198
9.2.1	Formulation du problème	198
9.2.2	Forme des modes et fréquences propres théoriques	200
9.3	Mesure des fréquences propres	201
9.3.1	Méthode d'extraction expérimentale des premiers modes propres	202
9.3.2	Méthode de mesure des fréquences propres et amortissements	204
9.3.3	Présentation et analyse des résultats expérimentaux	206
9.4	Résolution numérique	207
9.4.1	Principe de la méthode	208
9.4.2	Validation de la méthode des éléments finis	208
9.4.2.1	Cas d'une goutte sphérique attachée	209
9.4.2.2	Cas des oscillations autour d'une surface moyenne cylindrique	209
9.4.3	Résultats numériques dans le cas non cylindrique	210
9.4.4	Comparaison des résultats et discussion	211
9.4.5	Coefficients d'amortissement	212
9.5	Conclusion	214
	Conclusion	215

A	Champ des vitesses pour l'écoulement entre 4 dièdres	221
B	Méthode de continuation pour le calcul de la forme d'équilibre du pont	224
C	Calcul des modes et fréquences propres pour un pont cylindrique	226
C.1	Équations	226
C.2	Expression de $\xi(r, z)$	227
C.2.1	Expression de A_n	228
C.2.2	Fréquences propres des modes libres	228
C.2.3	Calcul de $C_s(z)$ et $C_a(z)$	229
C.3	Relation de dispersion du mode m	231
C.3.1	Cas $m = 0$	231
C.3.2	Cas $m \geq 2$	232
C.3.3	Cas $m = 1$	232
C.4	Expressions des premiers modes propres	233
C.4.1	Cas $m = 0$	233
C.4.2	Cas $m = 1$	234
D	Expressions de la courbure	235
D.1	Coordonnées cylindriques	235
D.2	Coordonnées curvilignes	236

Abréviations

AFM	A tomic F orce M icroscope
STM	S canning T unneling M icroscope
FM-AFM	F requency M odulation - A tomic F orce M icroscopy
AM-AFM	A mplitude M odulation - A tomic F orce M icroscopy
AGC	A utomatic G ain C ontrol
VCO	V oltage C ontrolled O scillator
PLL	P hase- L ocked L oop

Symboles

Symboles latins

a	rayon des tubes et des capillaires disques d'attache des gouttelettes	m
$a_{exc,0}$	amplitude d'excitation du levier loin de l'échantillon	m
a_{exc}	amplitude d'excitation du levier en présence d'un échantillon	m
A	amplitude des oscillations de la pointe AFM en mode FM	m
B_0	nombre de Bond	
C	constante de dimensionnement du champ des vitesses	S.I
C_0	préfacteur de la loi de modélisation de $R_m(t)$	
d	distance du bas de la pointe AFM à la surface du liquide	m
De	nombre de Deborah	
e	épaisseur du film liquide en interaction avec la pointe AFM	m
f_0	fréquence de résonance du levier-oscillateur forcé loin du support	Hz
F_D	force de drainage	N
F_{exc}	force excitatrice harmonique exercée sur le levier	N
F_{pl}	force exercée par le liquide sur la pointe AFM	N
F_{ps}	force exercée par le support sur la pointe AFM	N
F_{s-p}	force de van der Waals entre une sphère et un plan	J
F_{s-s}	force de van der Waals entre deux sphères	J
H_a	nombre d'Hamaker	
H_{pl}	constante d'Hamaker mixte pointe-liquide	J
H_{ps}	constante d'Hamaker mixte pointe-support	J
k	raideur du levier	N.m ⁻¹
l	longueur de la partie cylindrique du pont en expansion	m
L	longueur du pont complet entre les disques d'attache des gouttes	m
$L^* = L/a$	finesse du pont attaché	

L_c	longueur du pont pour laquelle la forme d'équilibre est cylindrique	m
L	longueur du levier AFM	m
m_{eff}	masse effective du levier-oscillateur	kg
P	champ des pressions dans le fluide	Pa
$p = P - P_{atm}$	surpression algébrique par rapport à la pression de l'air extérieur	Pa
Q	facteur de qualité du levier-oscillateur	
R	rayon de courbure de la pointe AFM ou rayon moyen des gouttes	m
\mathcal{R}	rayon de courbure aux points de <i>singularité</i> A_i	m
R_1	rayon de la gouttelette fixée sur la pointe AFM	m
R_2	rayon de la gouttelette posée sur le support de l' AFM	m
$R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$	rayon équivalent des gouttelettes	m
R_m	rayon du pont entre gouttes formé à la coalescence	m
r_m	rayon du pont en son milieu à l'équilibre final	m
s	<i>deflection sensitivity</i> de la sonde AFM	m.V ⁻¹
T	température	K
U_C	vitesse capillaire inertielle	m.s ⁻¹
U_{vis}	vitesse visqueuse	m.s ⁻¹
V^*	volume du pont complet normalisé par le volume du cylindre	m ³
\vec{v}	champ des vitesses dans le fluide	m.s ⁻¹
v_a	vitesse d'approche	m.s ⁻¹
V_{ps}	potentiel des interactions pointe-support	J
V_z	tension de déflexion verticale du levier	V
w	largeur du levier AFM	m
W_{plans}	potentiel de van der Waals entre deux plans	J
W_{s-p}	potentiel de van der Waals entre une sphère et un plan	J
W_{s-s}	potentiel de van der Waals entre deux sphères	J
z	distance du bas de la pointe AFM par rapport au support	m
z_a	position verticale de la base du levier AFM	m
z_0	position verticale de la base du levier AFM au <i>jump-to-contact</i>	m
$Z = z_a - z_0$	position de la base du levier AFM avec origine au <i>jump-to-contact</i>	m

Symboles grecs

α	angle des dièdres modélisant le pont en expansion	rad
α_0	coefficient de proportionnalité entre l et Δ	
β	coefficient d'amortissement du levier-oscillateur	kg.m.s ⁻¹
γ	tension superficielle	N.m ⁻¹
δ	déplacement de la pointe AFM par rapport à l'équilibre	m
δt_{cam}	temps d'échantillonnage de la caméra rapide	s
Δ	longueur du pont entre gouttes formé à la coalescence	m
Δf	décalage de la fréquence de résonance du levier en mode FM	Hz
λ_C	longueur capillaire	m
λ_F	longueur caractéristique du film liquide	m
μ	viscosité dynamique du liquide	Pa.s
μ_{air}	viscosité dynamique de l'air	Pa.s
μ_p	masse linéique du levier AFM	m
ϕ	déphasage du levier-oscillateur par rapport à l'excitateur	rad
Φ	potentiel des vitesses de l'écoulement dans le pont	m ² .s ⁻¹
τ_C	temps capillaire inertiel	s
τ_e	temps de réponse visqueux d'un film d'épaisseur e	s
τ_{vis}	temps caractéristique du régime capillaire visqueux	s
ω_P	pulsation propre du levier-oscillateur non amorti	rad.s ⁻¹
ω_0	pulsation de résonance du levier-oscillateur forcé	rad.s ⁻¹
ω_1	pulsation de résonance du mode $n = 1$ du levier libre	rad.s ⁻¹

Introduction

La coalescence est un processus au cours duquel deux gouttes ou bulles d'une même substance fusionnent pour n'en former qu'une seule. Le moteur du processus est la tension superficielle, les deux entités évoluent spontanément afin de diminuer leur énergie de surface et atteindre un état plus stable.

La coalescence de gouttes au sein d'un fluide, liquide ou gaz, intervient dans de très nombreuses situations physiques, tant naturelles qu'industrielles. De très nombreuses situations industrielles font intervenir des mélanges diphasiques. Ainsi, dans l'industrie pétrolière, la coalescence et l'électrocoalescence [Raisin et al., 2011] sont utilisées pour séparer l'eau du pétrole. En microphysique des nuages et des brouillards, la distribution en taille des gouttelettes et leur vitesse de croissance au sein du nuage sont conditionnées par le processus de coalescence [Pruppacher and Klett, 2010]. L'interaction entre bulles et la tendance qu'ont ces dernières à coalescer influence la distribution en taille des bulles au sein d'un écoulement diphasique. Cette distribution joue par exemple un rôle déterminant dans les échanges océaniques de CO₂ avec l'atmosphère, dans l'efficacité des échanges dans les réacteurs chimiques ou biochimiques. Il est donc fondamental de maîtriser autant que possible le taux de coalescence et la taille des bulles [Chesters and Hofman, 1982], [Vakarelski et al., 2010].

Dans toutes ces situations, il est crucial de comprendre les mécanismes physiques impliqués, leurs échelles caractéristiques et leur champ d'action, de manière à pouvoir influencer la coalescence, la favoriser ou au contraire l'inhiber (ou la retarder) en fonction des contraintes.

Un des aspects importants du processus est le temps de coalescence. Dans l'état actuel des connaissances, on pourrait définir le temps de coalescence comme le temps séparant l'instant où les centres des gouttes ou bulles sont à une distance égale à la somme de leurs rayons et l'instant de perçage des interfaces. Cette définition est liée à une vision macroscopique, et elle ne rend pas compte des phénomènes ayant lieu à très petite échelle, celle de la portée des forces de van der Waals, responsables de la rupture des interfaces.

Au niveau macroscopique, le temps de coalescence est généralement conditionné par la dynamique du drainage du fluide externe et en particulier la vitesse de déformation des interfaces

[Klaseboer et al., 2000]. Cette dynamique dépend des conditions aux limites imposées aux interfaces. Dans des conditions idéales de pureté absolue du liquide de la phase continue et en l'absence totale de contamination des interfaces, les conditions aux limites font intervenir la vitesse des interfaces mobiles, et des contraintes de cisaillement dans la phase dispersée et dans la phase continue. Dans ces conditions, les temps de coalescence sont imprévisibles ([de Malmazet et al., 2015]), distribués sur plusieurs ordres de grandeur. Il en résulte une impossibilité de prévoir et maîtriser la stabilité du mélange diphasique.

En général, les conditions expérimentales, naturelles ou industrielles, sont éloignées de la situation de pureté idéale. La présence de microparticules fait diminuer le temps de coalescence [de Gennes, 2001], et si on maîtrise la taille et la distribution de ces dernières, il est possible de réduire et surtout rendre beaucoup plus prévisible le temps de coalescence, les microparticules tendant à faire baisser la tension de surface et à faciliter la formation du pont liquide (effet de pontage) [de Malmazet et al., 2015]. L'ajout de surfactants ou un effet Marangoni peuvent, au contraire, fortement augmenter le temps de coalescence [Klaseboer et al., 2006], [Amarouchene et al., 2001], et même dans certains cas l'inhiber totalement en induisant, par convection dans les gouttes, des gradients de température ou de forces de cisaillement [Dell'Aversana et al., 1996], [Dell'Aversana et al., 1997].

Les paramètres fondamentaux qui déterminent la dynamique de l'étape de drainage et le temps de coalescence sont les viscosités dynamiques des fluides internes et externes, la tension interfaciale, la vitesse d'approche et l'épaisseur initiale du film à drainer (pour une revue détaillée, on pourra se reporter aux travaux de Chesters [Chesters, 1991], [Chesters and Hoffman, 1982]). Dans le cas d'interfaces entre fluides purs, la dynamique du drainage est assez bien connue et modélisée, mais la présence de tensioactifs ou de particules aux interfaces font de cette étape un processus complexe, dont on ne possède aujourd'hui aucune description unifiée qui permettrait de prévoir le temps de coalescence, même pour un système simplifié de deux gouttes ou bulles.

Situations physiques et objectifs de la thèse :

Dans cette thèse, nous étudions la coalescence, dans l'air, de deux gouttes attachées, approchant l'une de l'autre à vitesse négligeable.

L'ensemble du processus de coalescence peut être décomposé en quatre principales étapes, à des échelles de temps et de longueur différentes :

1. l'approche avec drainage du film d'air entre les gouttes qui coalescent, à l'échelle du micromètre,
2. la rupture du film d'air résiduel accompagnant le perçage des interfaces de chaque goutte, à l'échelle du nanomètre,
3. l'expansion du pont liquide résultant de cette rupture, à l'échelle du micromètre,

4. les oscillations de l'ensemble du volume issu des gouttes initiales, si les fluides mis en jeu sont très peu visqueux. L'échelle de cette dernière est le millimètre.

Dans cette thèse, l'étape de drainage ne jouera aucun rôle significatif, du fait de la faible viscosité de l'air et de la faible valeur imposée à la vitesse d'approche. Lorsque l'épaisseur du film fluide externe devient inférieure à une distance critique, les forces moléculaires attractives deviennent prépondérantes, une instabilité se déclenche et la rupture des interfaces se produit. Une des difficultés les plus importantes dans l'étude de la coalescence est celle de l'intégration des processus ayant lieu à un niveau moléculaire, dans une théorie du continuum dont l'échelle caractéristique est bien supérieure. Ainsi, les critères de rupture des interfaces et la dynamique de l'écoulement immédiatement après le perçage sont encore mal maîtrisés, en particulier lorsque le régime d'écoulement est inertiel.

L'objectif principal de cette thèse est de décrire et modéliser les phénomènes se produisant aux étapes de rupture des interfaces et d'expansion du pont liquide, et faire le lien entre leurs échelles. Quels modèles de coalescence peut-on construire à chaque échelle et quel lien existe-t-il entre les processus se produisant à ces différentes échelles ?

Pour répondre à ces questions, nous développons trois axes principaux de travail, engageant chacun une échelle caractéristique. L'un est l'étude de l'étape d'expansion du pont liquide qui résulte du perçage des interfaces des gouttes, étude qui se situe au niveau macroscopique, basé sur des modèles hydrodynamiques continus. Nous cherchons à décrire l'écoulement du fluide en régime inertiel dans le pont formé, l'évolution temporelle de la forme et des dimensions du pont. Un autre axe est une étude au Microscope à Force Atomique, qui va nous permettre d'explorer et modéliser les forces responsables de la coalescence à l'échelle nanométrique. Enfin, nous reviendrons à l'échelle de l'ensemble du volume engagé dans la coalescence pour étudier les oscillations amorties qui permettent la dissipation de l'excès d'énergie de surface et conduisent vers l'état d'équilibre final d'une goutte unique.

Structure de la thèse :

Cette thèse est organisée en trois parties, chacune explorant une des échelles précédemment évoquées.

Dans la première partie, est étudiée, à l'échelle macroscopique, la phase d'expansion du pont liquide entre gouttes, qui débute au moment du perçage des interfaces. Un dispositif expérimental permet de former deux gouttes de diamètre de l'ordre de $300 \mu\text{m}$, attachées à deux tubes capillaires et approchées l'une de l'autre à vitesse négligeable. La vitesse d'approche est mesurée, l'absence de déformation à l'échelle du rayon des gouttes est constatée, et justifiée théoriquement. L'évolution temporelle de la forme et des dimensions du pont entre gouttes sont étudiées par ombroscopie, et suivies par caméra rapide. Plusieurs types de liquides

sont considérés, de différentes viscosités et tensions superficielles : l'eau pure et des solutions aqueuses salines, une huile de silicone peu visqueuse et une huile de paraffine.

Le chapitre 1 décrit le dispositif expérimental et les méthodes de mesure de la cinétique d'ouverture par détection des contours des gouttes et du pont sur chaque image.

Le chapitre 2 présente l'ensemble des résultats expérimentaux issus de plusieurs dizaines de films de coalescence. L'évolution de la largeur du pont est étudiée expérimentalement et comparée aux résultats issus des modèles théoriques. L'évolution de la longueur du pont est également explorée, étude dont on retrouve très peu de traces dans la littérature. Plusieurs régimes d'écoulement sont mis en évidence, en lien avec les travaux théoriques et expérimentaux publiés précédemment dans la littérature. Les modèles théoriques existants concernent essentiellement les régimes visqueux, et aucun modèle complet ne décrit le cas du régime d'ouverture inertiel. Nous explorons expérimentalement ce régime et décrivons la forme du pont, ainsi que sa longueur, à l'aide du concept d'ondes capillaires se propageant à l'interface après la rupture du film entre gouttes. Nous mettons en évidence l'existence de deux lignes de très forte courbure (rayons de courbure inférieurs à la limite de résolution des caméras), que nous appelons *singularités*, qui prennent naissance sur le lieu de perçage des interfaces des gouttes et se propagent presque sans déformation de part et d'autre. Ces *singularités*, conditionnées par la tension superficielle, moteur de la coalescence, façonnent la forme du pont liquide et donc l'écoulement dans ce dernier.

Le chapitre 3 présente un modèle simple d'écoulement inertiel, basé sur la forme très particulière du pont liquide en relation avec ces *singularités*. Du fait de sa simplicité, ce modèle permet de mieux comprendre quels sont les rôles des forces hydrodynamiques et de ces *singularités* de courbure dans l'évolution temporelle de la largeur du pont.

Dans la deuxième partie, nous utilisons un Microscope à Force Atomique (AFM) pour étudier, à l'échelle du nanomètre, les forces et les déformations qui sont responsables de la déstabilisation des interfaces et de leur perçage.

Le chapitre 4 décrit de manière très générale le fonctionnement d'un AFM, les principes de base et les caractéristiques de deux modes de fonctionnement, l'un statique (Mode Contact) et l'autre dynamique (Mode Modulation de Fréquence) qui permettront de mesurer les forces de van der Waals qui gouvernent le processus à cette échelle.

Le chapitre 5 présente le modèle théorique qui décrit les déformations, dues aux forces attractives de van der Waals, de l'interface d'une flaque liquide sous l'action d'une sphère représentant l'extrémité d'une sonde AFM ou une goutte. Ce modèle prévoit l'existence d'une distance seuil entre l'interface fluide et la sphère, en-deçà de laquelle l'instabilité hydrodynamique dite de *jump-to-contact* se déclenche, provoquant le mouillage irréversible de la sonde AFM, ou la coalescence s'il s'agit d'une goutte. Il permet de calculer cette distance seuil en fonction des propriétés physiques des liquides et du rayon de la sphère, de calculer l'ordre de grandeur des déformations axiales et radiales de l'interface et de comprendre le rôle de ces dernières dans le déclenchement de l'instabilité au coeur du processus de coalescence.

Le chapitre 6 décrit le dispositif AFM particulier utilisé pour ces travaux, les méthodes expérimentales de spectroscopie mises en œuvre, en modes statique et dynamique, ainsi que les mesures optiques associées.

Les chapitres 7 et 8 présentent les résultats expérimentaux dans le cas de la coalescence, d'abord entre une goutte et une flaque puis entre deux gouttes. Nous confrontons ces résultats à ceux issus du modèle, et concluons par une très bonne adéquation entre les deux, validant ainsi le modèle. Enfin, nous proposons un modèle de coalescence à l'échelle nanométrique, basé sur le couplage entre deux critères de coalescence. Il permet de prévoir, en fonction des propriétés physiques des liquides, de la taille des gouttes, de la nature du fluide à drainer et de la vitesse d'approche, la valeur de la distance seuil de coalescence et le rôle des déformations des gouttes à l'échelle du nanomètre.

La troisième partie décrit les oscillations du pont liquide né de la coalescence entre deux gouttes attachées à deux capillaires, dans le cas peu visqueux de l'eau ou des solutions aqueuses salines. Nous calculons numériquement la forme et les fréquences propres des modes de ce système par la méthode des éléments finis, et confrontons ces valeurs à celles obtenues expérimentalement à l'aide du dispositif décrit à la première partie.

En conclusion, après avoir traversé les trois échelles de longueur, nous pourrions nous appuyer sur les modèles développés dans les trois parties pour discuter de la question centrale du couplage entre les échelles.

Première partie

Étude de la coalescence à l'échelle
macroscopique

Chapitre 1

Configuration expérimentale et méthodes de mesure

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter le dispositif expérimental utilisé pour générer des gouttelettes et les pousser l'une vers l'autre pour leur permettre de coalescer. L'ensemble du processus est suivi à l'aide d'une caméra rapide, ce qui permet d'étudier les mécanismes de coalescence de deux gouttelettes dans l'air, à l'échelle macroscopique. Nous décrirons les méthodes d'observation par ombroscopie, ainsi que les méthodes de détection des contours qui permettront de suivre l'évolution temporelle de l'interface et de caractériser les étapes du processus qui seront étudiées à cette échelle : l'approche des deux gouttes puis l'expansion du pont liquide entre les gouttes. Ce même dispositif sera réutilisé dans la partie III pour étudier les oscillations du pont complet qui accompagnent le retour à l'équilibre.

1.1 Dispositif expérimental

L'appareillage est schématisé Fig. 1, et les divers éléments sont retrouvés Fig. 2. Il est constitué de :

1. deux tubes capillaires horizontaux se faisant face, au centre, l'un attaché à un support fixe (celui de droite) et l'autre solidaire d'une plaque verticale ;
2. la plaque verticale est mobile dans trois directions de l'espace, commandée par 3 vis de translation, de manière à aligner les axes des deux tubes capillaires, et à permettre également de modifier la distance entre les extrémités des capillaires ;
3. deux seringues alimentant les deux tubes capillaires par l'intermédiaire de tubes souples, bien plus larges que les capillaires, contenant le liquide étudié. Les seringues peuvent être commandées par un dispositif pousse-seringue muni d'un moteur, ce qui permet de réguler la vitesse maximale d'injection du liquide si nécessaire.

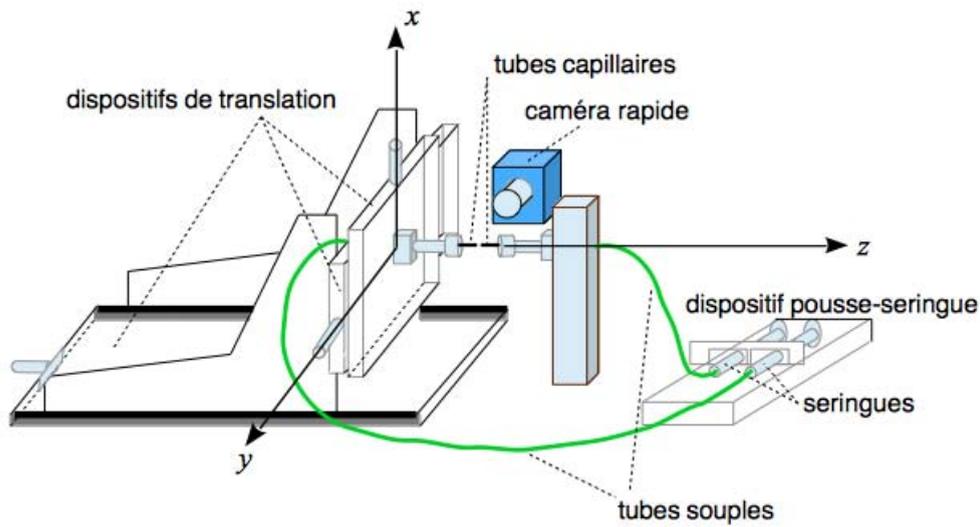


FIGURE 1: Représentation schématique du dispositif de génération des gouttelettes et de suivi optique du processus de coalescence.

Les tubes capillaires :

Deux modèles de tubes différents ont été utilisés, l'un de diamètre externe $2a = 360 \pm 10 \mu\text{m}$ et l'autre de diamètre externe $2a = 610 \pm 10 \mu\text{m}$ et de même diamètre interne $2a_{int} = 50 \mu\text{m}$. Ils sont constitués d'un polymère thermoplastique, le PEEK (PolyEtherEtherKetone). C'est un matériau de basse énergie de surface, ce qui induit un grand angle de contact entre le liquide des gouttelettes formées à leur extrémité et la surface du matériau. Nous avons systématiquement vérifié sur les images que l'interface liquide-air reste attachée sur l'arête externe des capillaires, l'angle de contact étant, de ce fait, libre. La Fig. 3 montre l'attache des gouttelettes sur l'arête externe, à l'extrémité de chaque capillaire.

Un des deux tubes capillaires est solidaire d'une plaque verticale qui peut être translattée dans 3 directions de l'espace, x (axe vertical), y et z (axes horizontaux), de manière à aligner les axes des tubes.

Avec ce dispositif, les gouttes créées demeurent attachées aux extrémités des tubes capillaires durant tout le processus de coalescence. Comme le diamètre interne des capillaires est beaucoup plus faible que le diamètre externe, on pourra considérer que les zones de contact des gouttes avec leur support sont deux disques de rayon a . En effet, le rapport des aires des sections interne et externe vaut $(a_{int}/a)^2 \approx 2.10^{-2}$ pour $a = 180 \mu\text{m}$.

Ce dispositif élémentaire permet d'étudier la coalescence entre deux gouttelettes attachées s'approchant l'une de l'autre dans la direction horizontale. Nous avons donc, du point de vue des conditions géométriques, un problème axisymétrique d'axe z et des conditions aux limites symétriques par rapport à un plan vertical orthogonal à z .

Les gouttelettes formées ont une taille régie par le rayon des capillaires, ici inférieur $500 \mu\text{m}$.

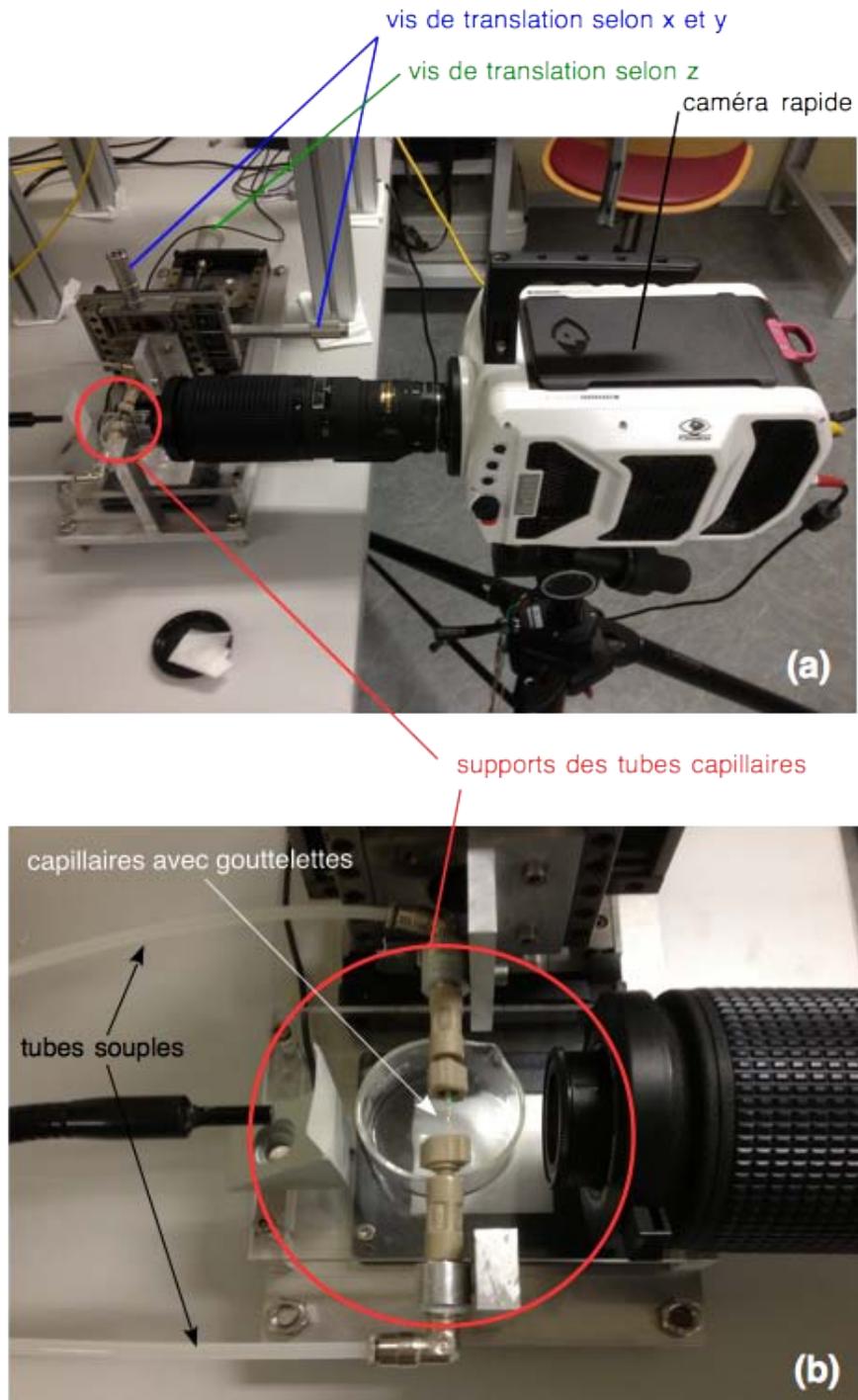


FIGURE 2: (a) Vue d'ensemble du dispositif. La caméra est une Phantom V1210. (b) Détail des capillaires et porte-capillaires. On distingue les arrivées des tubes souples alimentant les capillaires et on peut apercevoir deux gouttelettes (brillantes) aux extrémités des capillaires

Alimentation des capillaires :

Le fluide constituant les gouttelettes est injecté par deux seringues, via deux tubes souples d'une vingtaine de centimètres de longueur, de diamètre beaucoup plus grand que celui des

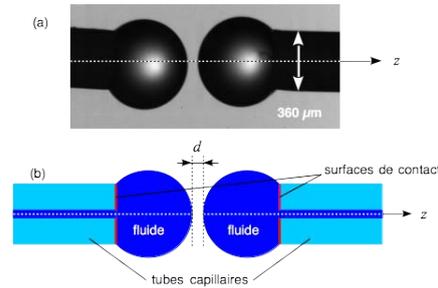


FIGURE 3: Représentation des extrémités des tubes capillaires portant des gouttes. le liquide est ici de l'eau. (a) Image en ombroscopie. (b) Schéma représentant les capillaires et les diamètres externe et interne. En rouge, les surfaces de contact entre le fluide et le solide au niveau des gouttelettes.

capillaires (voir Fig. 2). Un moteur commandant un pousse-seringue permet de maîtriser la vitesse maximale d'injection du liquide dans les capillaires. En effet, la méthode de génération des gouttelettes est très simple, puisqu'il s'agit de pousser les seringues à l'aide du moteur, à débit compris entre 10 et 100 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Lorsque les gouttelettes apparaissent à l'extrémité des capillaires, on stoppe le moteur. Les gouttes continuent à grossir grâce à l'excès de pression résiduel dans les tubes souples et déformables. Ainsi, les volumes des gouttes continuent à croître légèrement et leurs centres de masse s'approchent l'un de l'autre, jusqu'à ce que les gouttelettes arrivent au contact l'une de l'autre et coalescent. Par la mesure de la vitesse d'approche résiduelle (voir 1.3), on s'assure que celle-ci reste inférieure à 100 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Caméras rapides :

Plusieurs types de caméras rapides ont été utilisées pour ces expérimentations. Elles sont munies d'un objectif Nikon 200 mm, fermé à F/32 pour gagner en profondeur de champ et couplé à une bague allonge de grossissement $\times 12$ ou $\times 24$ selon les caméras. Le tableau 1.1 rassemble quelques éléments techniques de ces diverses caméras.

Camera	taille image max.	cadence max. plein champ	pixel physique	taille fenêtre
PCO Dimax	2016 \times 2016	1279 fps	11 μm \times 11 μm	288 \times 188
Photron SAX2	1024 \times 1024	12 500 fps	20 μm \times 20 μm	256 \times 312
Photron RS3000	1024 \times 1024	2 000 fps	17 μm \times 17 μm	256 \times 128
Phantom V1210	1200 \times 800	12 000 fps	28 μm \times 20 μm	512 \times 320

TABLE 1.1: Principales caractéristiques des caméras rapides utilisées.

Pour augmenter la cadence maximale, on n'utilise pas la caméra en plein champ, on opère un fenêtrage, puisque les dimensions des gouttelettes sont assez réduites. La fenêtre sélectionnée a une taille typique de 2.5 mm dans la direction axiale z et 1.6 mm dans la

direction verticale x . Pour ce fenêtrage, la résolution spatiale (taille du pixel image) est de l'ordre de 5 à 10 μm selon les caméras (compte-tenu du grandissement de l'objectif) et la résolution temporelle δt_{cam} varie entre 10 et 20 μs selon les caméras.

Chaque caméra a été préalablement calibrée connaissant le diamètre des tubes capillaires (donné par le constructeur et vérifié par la figure de diffraction générée avec un laser).

Les images obtenues sont codées en niveau de gris, sur 12 bits.

Liquides étudiés :

Toutes les expérimentations ont été menées en salle grise, à température $20 \pm 1^\circ\text{C}$. La plupart des expériences ont été conduites avec de l'eau distillée. Diverses solutions aqueuses de MgSO_4 ont également été testées. Le sulfate de manganèse, comme divers autres sels, est connu pour retarder la coalescence de bulles d'air dans l'eau [Tsao and Koch, 1994]. Les concentrations utilisées sont de 0.4 g.L^{-1} , 0.8 g.L^{-1} et 4 g.L^{-1} . A ces concentrations, les propriétés physiques de la solution telles que viscosité, masse volumique et tension superficielle ne sont pas significativement différentes de celles de l'eau pure. Comme la présence de sels influence le temps de coalescence de bulles d'air dans l'eau, on peut s'interroger sur leurs effets sur la coalescence de gouttes dans l'air.

Deux autres fluides ont été expérimentés : un PDMS très peu visqueux (PolyDiMéthylSiloxane) et une huile de paraffine (mélange d'alcane à longue chaîne $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec $8 \leq n \leq 19$).

Le tableau 2.1 du chapitre 2 rassemble les propriétés physiques de ces liquides qui nous seront utiles dans ce travail : la masse volumique ρ , la viscosité dynamique μ et la tension superficielle γ .

Technique d'éclairage :

L'utilisation des caméras rapides nécessite un éclairage très puissant. Il est assuré par une LED blanche (non représentée sur le schéma de la Fig. 1), munie d'un filtre IR pour limiter l'échauffement du liquide et les effets Marangoni à l'interface. Le faisceau lumineux est guidé par fibre optique jusqu'au dispositif. On enregistre les images des gouttelettes par ombroscopie. Ainsi, le système optique de détection permet de visualiser le processus dans un plan vertical $y = 0$, perpendiculaire à l'axe optique de l'objectif de la caméra.

Le dispositif développé ici est élémentaire, mais présente deux inconvénients importants :

- il ne permet pas de corriger un éventuel défaut d'alignement des capillaires dans le plan horizontal. Dans un tel plan, l'alignement est effectué à l'œil nu et donc peu précis.
- il ne permet de repérer l'instant de coalescence qu'au temps inter-images δt_{cam} près, contrairement aux expérimentations dans le domaine macroscopique décrites par Menchaca-Rocha [Menchaca-Rocha et al., 2001] ou Paulsen [Paulsen, 2013], qui utilisent des techniques électriques de détection de l'instant de coalescence.

1.2 Détection des contours

On enregistre l'ensemble du processus à l'aide de la caméra rapide et on emploie ensuite une méthode de détection du contour des gouttelettes, pour étudier d'abord les vitesses d'approche, puis le profil du ménisque formé entre les gouttelettes au moment de la coalescence et enfin les oscillations libres du pont liquide généré par la coalescence. Nous allons dans cette section, décrire la méthode de détection des contours d'ombroscopie.

Les images obtenues sont très contrastées car les rayons de courbure des gouttelettes, des tubes capillaires et du ménisque, perpendiculairement au plan d'observation de l'objectif de la caméra, sont très petits par rapport à la profondeur de champ de l'objectif : ils sont au maximum de l'ordre du millimètre alors que la profondeur de champ de l'objectif est de l'ordre d'une dizaine de centimètres. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'employer des méthodes très complexes de détection de contours. Nous emploierons une méthode de binarisation des images avec un seuil simple : on affecte à la matrice image un 1 lorsque l'intensité sur le pixel est supérieure au seuil et un 0 sinon.

La valeur du seuil dépend de l'éclairage et surtout de la caméra utilisée. La méthode de détermination du seuil optimal est celle du gradient maximal. On trace selon une ligne ou une colonne donnée de l'image, l'intensité affectée à chaque pixel, en fonction de l'abscisse du pixel. On repère ensuite la valeur de l'intensité correspondant au maximum du gradient d'intensité. Cette valeur définit le seuil utilisé pour une campagne de mesures donnée. Un exemple est fourni Fig. 4.

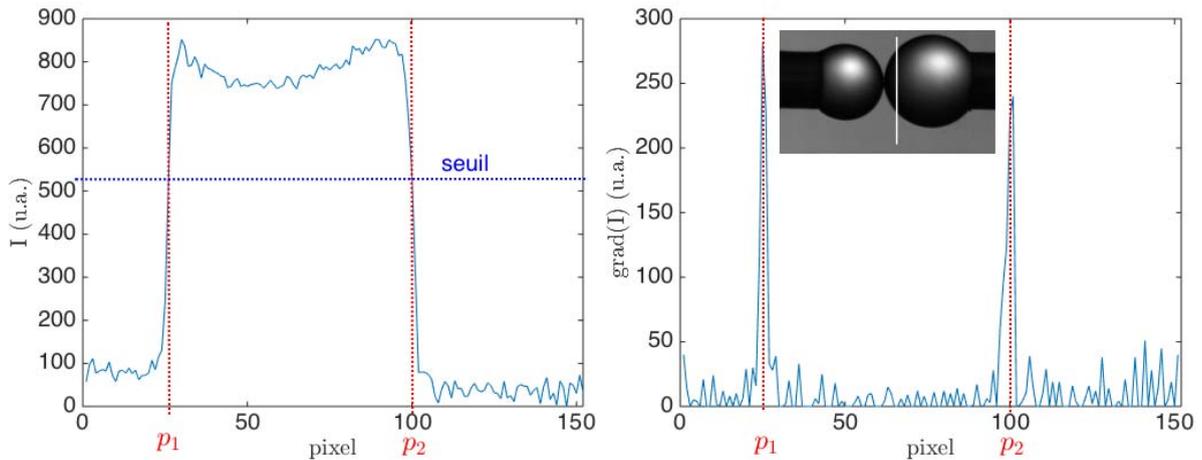


FIGURE 4: Profil d'intensité (graphe de gauche) et norme du gradient (à droite) sur une colonne donnée de la matrice image, celle indiquée par le trait blanc sur l'image dans l'insert. Le seuil est déterminé en cherchant les abscisses en pixel (p_1 et p_2) correspondant au maximum du gradient d'intensité. Dans le cas présent, pour la caméra Photron SA – X2, on choisit un seuil égal à $I_{max} - 300$.

Vue la forme très simple des gouttelettes à détecter et le très grand contraste des images d'ombroscopie, une binarisation par seuil est suffisante. Le contour externe est ensuite détecté par un programme spécifique de Matlab. On utilise en outre l'option *no hole* qui permet d'éliminer les zones claires des gouttes, qui correspondent aux régions des gouttes à travers lesquelles les rayons lumineux ne sont que peu déviés.

Pour chaque image, on peut ainsi tracer les contours externes des gouttelettes et des capillaires, comme représenté Fig. 5.

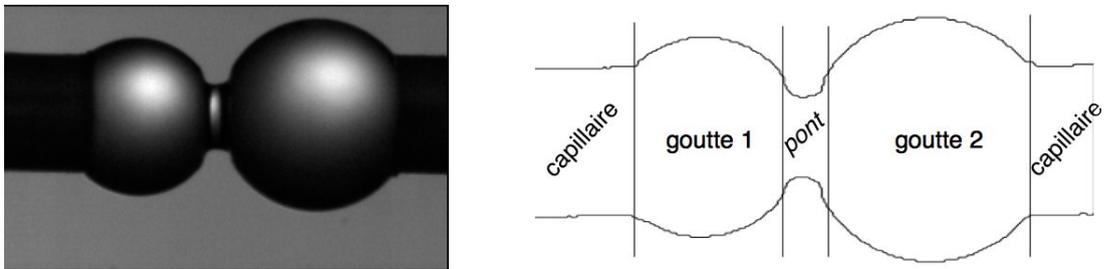


FIGURE 5: Exemple de gouttelettes en coalescence, image et contour détecté. Le liquide est de l'eau, l'image réalisée par la caméra Photron SA – X2. On distingue les capillaires, les 2 gouttes et le pont formé entre les gouttes à la coalescence.

1.3 Mesure des vitesses d'approche

Comme il a été dit précédemment, ce dispositif expérimental ne permet pas de détecter précisément l'instant de coalescence. La mesure de temps est assez précise pour avoir une référence pertinente lors de l'étude de l'ouverture du pont liquide à l'échelle macroscopique. Mais cela ne permet pas d'étudier le régime initial de déclenchement de la coalescence, qui implique de très petites échelles et qui sera étudié dans la partie II à l'aide de l'AFM. Nous mesurons dans cette section, uniquement les vitesses d'approche afin d'estimer l'ordre de grandeur des forces hydrodynamiques de drainage du film d'air entre gouttelettes. En les comparant aux forces capillaires, il sera possible de prévoir si les gouttelettes se déforment à l'échelle macroscopique lors de l'approche.

Pour mesurer la vitesse d'approche, on utilise une méthode optique, basée sur la détection des contours. Pour chaque image durant l'approche, on détecte le contour de chaque gouttelette, comme décrit au 1.2. On effectue ensuite sur chaque goutte une régression circulaire qui permet de calculer, à chaque instant avant la coalescence (sur chaque image), les coordonnées des centres C_1 et C_2 des gouttes, ainsi que leurs rayons (voir Fig. 6).

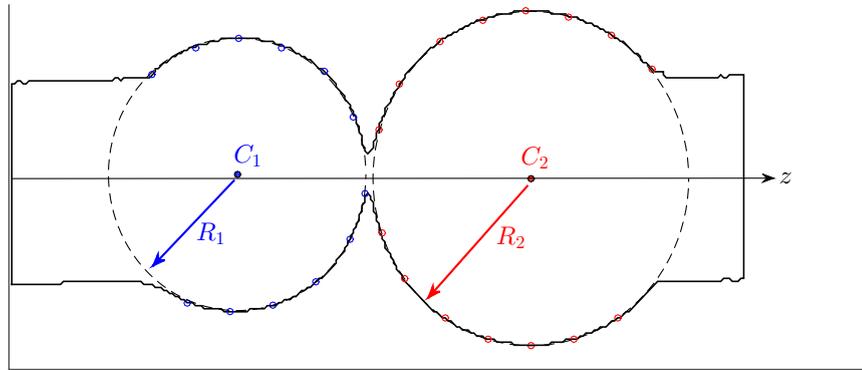


FIGURE 6: Exemple de régression circulaire effectuée sur une image avant coalescence, pour le même film qu'à la Fig. 5. Les cercles de régression sont tracés en pointillés et les contours détectés sont en trait plein. Les points rouges ou bleus sont les points utilisés pour effectuer la régression pour chaque goutte. Ici, les deux gouttes semblent en contact, en réalité elles ne le sont pas, l'illusion est due à un léger défaut d'alignement dans le plan horizontal.

On distingue sur le contour détecté Fig. 6, les deux tubes capillaires, qui ne sont pas pris en compte dans la régression circulaire. Le graphe semble laisser apparaître une communication entre les gouttes, cela est dû à un défaut d'alignement des deux capillaires de quelques micromètres dans le plan horizontal. En réalité, la coalescence n'a pas encore eu lieu.

La vitesse d'approche est calculée à partir de ces régressions par la méthode suivante : on détermine la distance d_{opt} entre les surfaces en regard des deux gouttes en soustrayant les rayons des gouttes à la distance entre leurs centres :

$$d_{opt} = C_1C_2 - R_1 - R_2 \quad (1.1)$$

Pendant la durée de l'approche, environ 1s, les rayons des gouttes varient de 5% environ, et les centres des gouttes s'approchent l'un de l'autre.

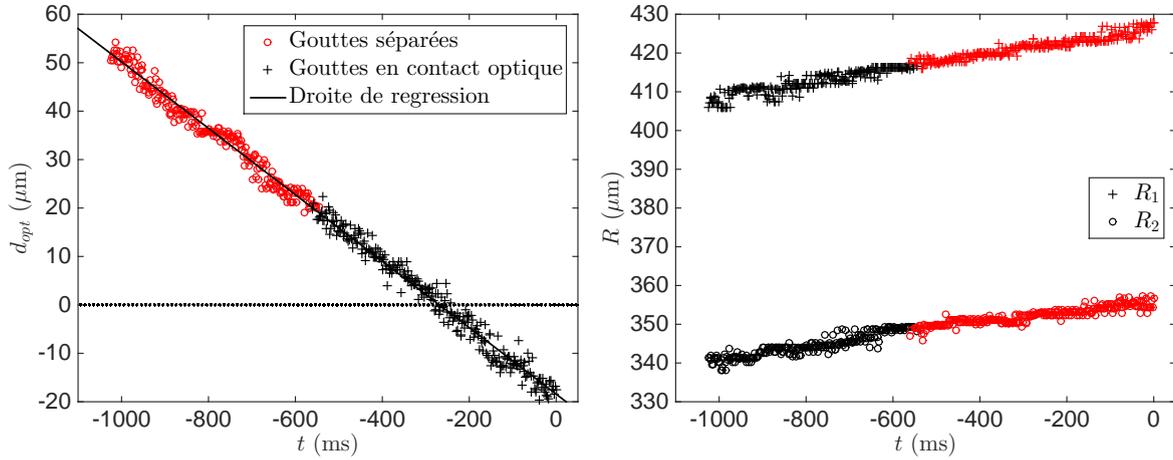


FIGURE 7: Graphe donnant la distance d_{opt} mesurée (à gauche) pendant l'approche, ainsi que l'évolution des rayons des gouttes. Pour cet exemple, $\epsilon_0 = -d_{opt}(t = 0) = 18 \mu\text{m}$, où $t = 0$ correspond à l'instant de la coalescence.

Pour le cas de la Fig. 7, on constate un chevauchement des gouttes vers la fin de l'approche, traduisant un défaut d'alignement. La distance d_{opt} devient négative bien avant la coalescence. Le défaut d'alignement est caractérisé par le paramètre d'impact b (voir Fig. 8) qui peut être évalué par la mesure de la distance $d_{opt} = -\epsilon_0$ au moment de la coalescence (voir Fig. 7).

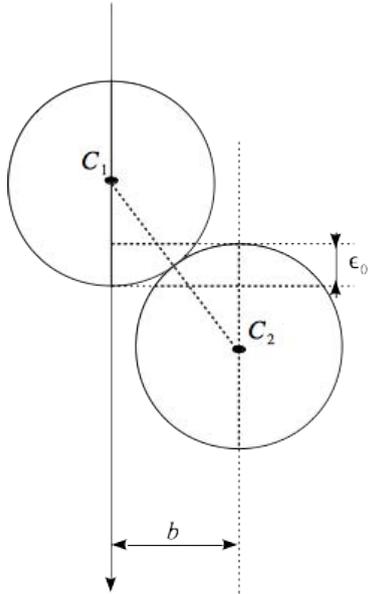


FIGURE 8: Schéma définissant le paramètre d'impact b

Par de simples considérations géométriques, on peut relier le paramètre d'impact aux rayons des gouttes et à ϵ_0 par :

$$b = \sqrt{\epsilon_0^2 + 2\epsilon_0(R_1 + R_2)} \approx \sqrt{2\epsilon_0(R_1 + R_2)} \quad (1.2)$$

car $\epsilon_0 \ll R_{1,2}$.

La distance réelle d entre les surfaces en regard des gouttes est donnée par :

$$d = \sqrt{(R_1 + R_2 + d_{opt})^2 - \epsilon_0^2 - 2\epsilon_0(R_1 + R_2)} - R_1 - R_2 \approx d_{opt} - \epsilon_0 \quad (1.3)$$

car $d_{opt} \ll R_{1,2}$. Ainsi, on peut corriger systématiquement ce défaut d'alignement, mais le plus important est que ce défaut ne modifie pas significativement la valeur de la vitesse d'approche, il agit comme un simple décalage, sous l'hypothèse (toujours vérifiée pour nous) que ϵ_0 et d_{opt} restent beaucoup plus petits que le rayon des gouttes. Et en effet il y a au moins un rapport de 10 entre ces grandeurs.

La Fig. 9 montre la distance d corrigée du défaut d'alignement. La droite de régression est de même pente que celle de la Fig. 7.

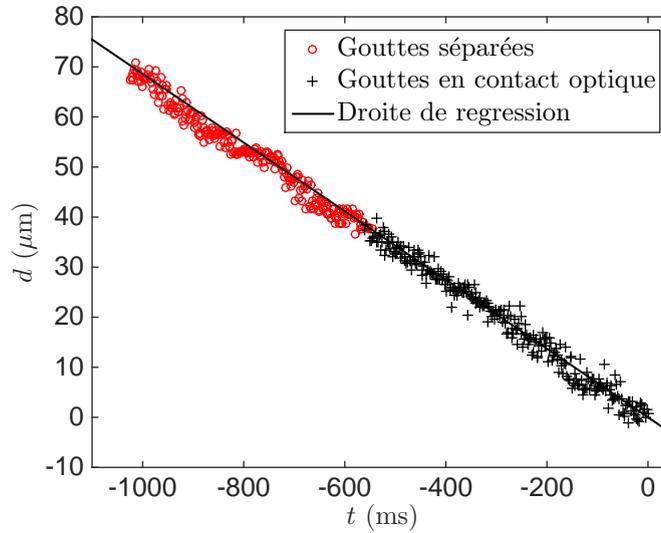


FIGURE 9: Distance réelle entre gouttes d , en fonction du temps. L'origine des temps est choisie à la coalescence. La pente donne la vitesse d'approche des deux gouttes $v_a = 69 \pm 1 \mu\text{m/s}$.

Pour chaque film de coalescence enregistré par la caméra rapide, on peut ainsi mesurer l'évolution de la vitesse d'approche $v_a = -\dot{d}$. Celle-ci est constante, sur une durée de quelques centaines de millisecondes avant la coalescence (voir Fig. 7 et Fig. 9).

Environ 80 films de coalescence ont été enregistrés, avec les liquides mentionnés précédemment. Les vitesses d'approche pour l'eau et les solutions aqueuses sont comprises entre 10 et 100 $\mu\text{m/s}$, pour les fluides plus visqueux (PDMS et paraffine) v_a est inférieure à 10 $\mu\text{m/s}$.

Avec ces ordres de grandeur, nous allons étudier la possibilité de déformation des gouttelettes à grande échelle.

1.4 Forces hydrodynamiques dues au drainage

Lorsque les gouttes s'approchent l'une de l'autre avant la coalescence, le film de fluide entre elles est drainé vers l'extérieur et exerce sur les interfaces des gouttelettes des forces hydrodynamiques. Le calcul de ces forces sera effectué en détail au chapitre 7 section 8.2.

Nous donnons simplement ici le résultat.

On se place dans l'approximation de lubrification pour le fluide drainé, car la distance entre les gouttes est bien inférieure à leur rayon. L'équation 1.4 donne l'expression de la force de pression exercée par le fluide externe entre les gouttes, drainé par le mouvement relatif de ces dernières. Les gouttes sont assimilées à deux demi-sphères de rayons R_1 et R_2 , dont les surfaces en regard sont distantes de D .

$$F_D = \frac{6\pi\mu_{air}v_a R_e^2}{d} \quad \text{avec} \quad R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.4)$$

où v_a est la vitesse relative des sphères en approche et μ_{air} la viscosité dynamique du fluide à drainer, ici de l'air.

D'autre part, la force capillaire résistant à la déformation des gouttes est :

$$F_\gamma = \frac{\gamma}{R_e} \times 2\pi R_e^2 = 2\pi\gamma R_e \quad (1.5)$$

Plus la vitesse d'approche est élevée, plus tôt les gouttelettes se déformeront lors de l'approche. D'autre part, plus les gouttes sont grosses, plus elles ont tendance à se déformer, car la force capillaire est proportionnelle à R_e mais la force hydrodynamique responsable de la déformation (aplatissement) est quadratique en R_e . La distance au-dessous de laquelle les forces hydrodynamiques sont plus intenses que la force capillaire vérifie :

$$d = R_e \frac{3}{2} \frac{v_a}{(\gamma/\mu_{air})} \quad (1.6)$$

γ/μ_{air} est la vitesse visqueuse, pour l'interface air/eau, elle vaut environ 7.10^3 m/s.

Pour $R = 500 \mu\text{m}$ et $v_a = 100 \mu\text{m/s}$, la distance à laquelle les deux forces sont égales est de moins de 0.1 nm. Ainsi, pour des valeurs de vitesse d'approche et les tailles de gouttes que nous avons dans les présentes expérimentations, les forces hydrodynamiques dans l'air ne sont pas capables de déformer les gouttelettes à l'échelle de leur rayon. A l'échelle macroscopique, les gouttes restent sphériques jusqu'à la coalescence, ce qui n'exclut pas des déformations localisées, à l'échelle nanométrique, dues aux forces de van der Waals, comme nous le verrons dans la partie II.

1.5 Conclusion

Nous avons présenté le dispositif expérimental permettant de créer et de pousser l'une vers l'autre deux gouttelettes de taille submillimétrique, afin d'étudier la dynamique d'ouverture du pont liquide qui résultera de leur coalescence. Nous avons aussi présenté la méthode de détection du contour des gouttes et du pont. Nous avons mesuré systématiquement la vitesse d'approche et montré qu'elle est insuffisante pour que les forces hydrodynamiques de

drainage du film d'air entre les gouttes ne déforment les interfaces à grande échelle [Paulsen, 2013]. De plus, comme le perçage des interfaces est un phénomène très rapide, on pourra considérer que la vitesse d'approche est négligeable vis-à-vis de la coalescence, puisque celle-ci se produit lorsque les deux interfaces sont très proches (à une distance de l'ordre de la portée des forces de van der Waals, quelques dizaines de nanomètres).

Chapitre 2

Expansion du pont liquide après rupture des interfaces - Étude expérimentale

Lorsque deux gouttelettes s'approchent l'une de l'autre à une distance suffisamment faible, le processus de coalescence est déclenché par l'amplification d'une instabilité à l'interface, provoquée par les forces de van der Waals. La singularité hydrodynamique qui prend naissance à l'échelle du nanomètre se développe ensuite à l'échelle microscopique grâce à l'inversion d'un des deux rayons de courbure au niveau du pont joignant les deux gouttes. Le phénomène est très rapide, et c'est pour cela que très peu d'études expérimentales ont considéré les premiers instants de l'expansion du pont liquide [Aarts et al., 2005].

Des études théoriques fondamentales ont été conduites par Hopper, sur la coalescence entre deux films plans [Hopper, 1990], puis entre deux cylindres infinis [Hopper, 1993a], [Hopper, 1993b]. Les modèles concernant la coalescence de deux gouttes, étendant à 3 dimensions les résultats de Hopper, ont été développés dans le cas visqueux par Eggers et Lister [Eggers et al., 1999] et ces études ont été prolongées dans le cas non visqueux par Eggers et Duchemin [Duchemin et al., 2003]. Des lois d'évolution des dimensions et de la forme du pont entre les gouttelettes ont été démontrées, des lois d'échelle approchées ont été dégagées et comparées avec les évolutions obtenues dans le cas de la rétractation d'un film plan, étudiées par Savva et Bush [Savva and Bush, 2008].

Ces études ont été complétées par Paulsen [Paulsen, 2013], à la fois du point de vue théorique et expérimental, et il s'en dégage un diagramme de coalescence à l'échelle macroscopique, permettant de prévoir le type de régime auquel on a affaire selon les conditions expérimentales.

Nous allons dans ce chapitre situer notre étude expérimentale par rapport à ces considérations théoriques. Nous étudierons expérimentalement, à l'échelle macroscopique, l'évolution

temporelle de la forme et des dimensions du pont entre les gouttes et comparerons ces résultats aux prévisions théoriques et aux données expérimentales disponibles dans la littérature. Nous nous intéresserons aux *singularités* apparaissant lors de l'ouverture des interfaces à l'instant de la coalescence, et décrirons la forme du pont liquide à l'aide d'une décomposition de Fourier spatiale. Cela nous permettra d'évaluer expérimentalement les vitesses de phase des ondes capillaires nées de la coalescence [Aarts et al., 2005], [Savva and Bush, 2008] et d'expliquer qualitativement la forme très particulière du pont dans le cas de gouttes constituées d'un liquide très peu visqueux comme l'eau, dans un fluide externe de viscosité et de masse volumique négligeable, tel que l'air.

2.1 Etude bibliographique de la coalescence

Lorsque les interfaces de deux gouttelettes en contact sont déstabilisées sous l'effet des forces de van der Waals, un très fin pont liquide se forme, dont les dimensions et les rayons de courbure sont très faibles par rapport aux rayons des gouttes. L'énorme dépression générée au niveau de cette zone par la très forte courbure négative entraîne la création d'un flux entrant dans le pont depuis le réservoir que constituent les gouttes. Cette région fournit la contribution dominante au champ des vitesses dans l'ensemble du liquide [Eggers et al., 1999]. Aux tout premiers instants après la rupture des interfaces, seule une très petite région, celle du pont, est concernée par une modification de forme. La dynamique d'ouverture est gouvernée par les forces de tension superficielle, très grandes à cause de la très grande courbure locale ($\kappa R_e \gg 1$) et c'est l'excès d'énergie de surface qui est le moteur de la coalescence une fois les interfaces rompues.

2.1.1 Etudes de base : Hopper et Eggers

Les premiers travaux théoriques complets visant à décrire les mécanismes physiques en jeu dans le processus d'expansion du pont créé entre deux volumes de liquide sont dus à Hopper. Ce dernier fournit une solution analytique exacte au problème de la coalescence entre deux couches planes [Hopper, 1990], puis entre deux cylindres infinis [Hopper, 1993a], [Hopper, 1993b], dans le cas de volumes fluides internes visqueux, qui coalescent dans un milieu externe très peu visqueux. Le but est de prévoir l'évolution temporelle de la forme et des dimensions du pont liquide généré entre ces volumes en coalescence. Le problème est non linéaire, compte-tenu de l'amplitude des déformations, mais sous certaines hypothèses (écoulements à 2 dimensions, incompressibles, purement visqueux, pour lesquels l'inertie et la pesanteur sont négligées) des solutions analytiques existent.

Cette étude théorique à 2 dimensions est reprise par Eggers [Eggers et al., 1999] à 3 dimensions dans le cas purement visqueux. Le problème à 3 dimensions [Eggers et al., 1999] a la même solution asymptotique que le problème à 2 dimensions traité par Hopper [Hopper,

1993a], pour les premiers stades du processus $t < \tau_{vis}$ (voir 2.1.2). La dynamique du fluide dans le pont est alors régie par un écoulement de Stokes.

Pour le cas non visqueux, une loi d'échelle est proposée par Eggers et Duchemin [Duchemin et al., 2003] et il est prédit une transition entre un régime de Stokes aux premiers stades du processus, et un régime purement inertiel par la suite. La transition entre les deux régimes se manifestant par un changement dans la dépendance temporelle des dimensions du pont, en particulier sa largeur radiale R_m (voir 2.1.2).

En tout état de cause, aucun modèle complet n'a été élaboré dans le cas d'un écoulement purement inertiel, et assez peu d'études expérimentales ont été réalisées [Thoroddsen et al., 2004],[Aarts et al., 2005],[Paulsen, 2013]. Pourtant, c'est une situation très courante puisqu'elle concerne par exemple la coalescence de gouttelettes d'eau dans l'air.

2.1.2 Géométrie du pont et notations

La Fig. 1 décrit la forme et définit les notations concernant les dimensions du pont, à un instant donné lors de l'expansion.

Dans toute la suite, on notera R_1 et R_2 les rayons des deux gouttes, qui sont du même ordre de grandeur, et $R = \frac{2R_1R_2}{R_1+R_2}$, le rayon moyen. On définit le pont comme étant la partie du liquide dont la surface est perturbée par la coalescence. Au-delà du front de déformation, représenté sur le schéma de la Fig. 1 par les deux lignes passant par B_1 et B_2 , l'interface liquide-air garde la forme sphérique des gouttes initiales. On note Δ la longueur du pont selon l'axe z , et R_m le rayon à l'endroit le plus étroit du ménisque. La largeur radiale du ménisque est donc $2R_m$. La longueur Δ correspond à la distance sur laquelle agissent les forces de tension superficielle qui tirent le pont vers l'extérieur et sont responsables de l'expansion de ce dernier. Un des objectifs majeurs des théories citées ci-dessus est de prévoir l'évolution temporelle de $R_m(t)$. Pour les expérimentations que nous conduirons ici, nous nous intéressons principalement à $R_m(t)$ et à $\Delta(t)$.

Dans les cas où le liquide est très peu visqueux (comme l'eau ou les solutions aqueuses), le front d'onde de déformation apparaît clairement comme une ligne de singularité, définie par une discontinuité de courbure à l'échelle du micromètre.

A l'aide de ces définitions, nous allons décrire les principaux résultats théoriques que nous confronterons aux expérimentations.

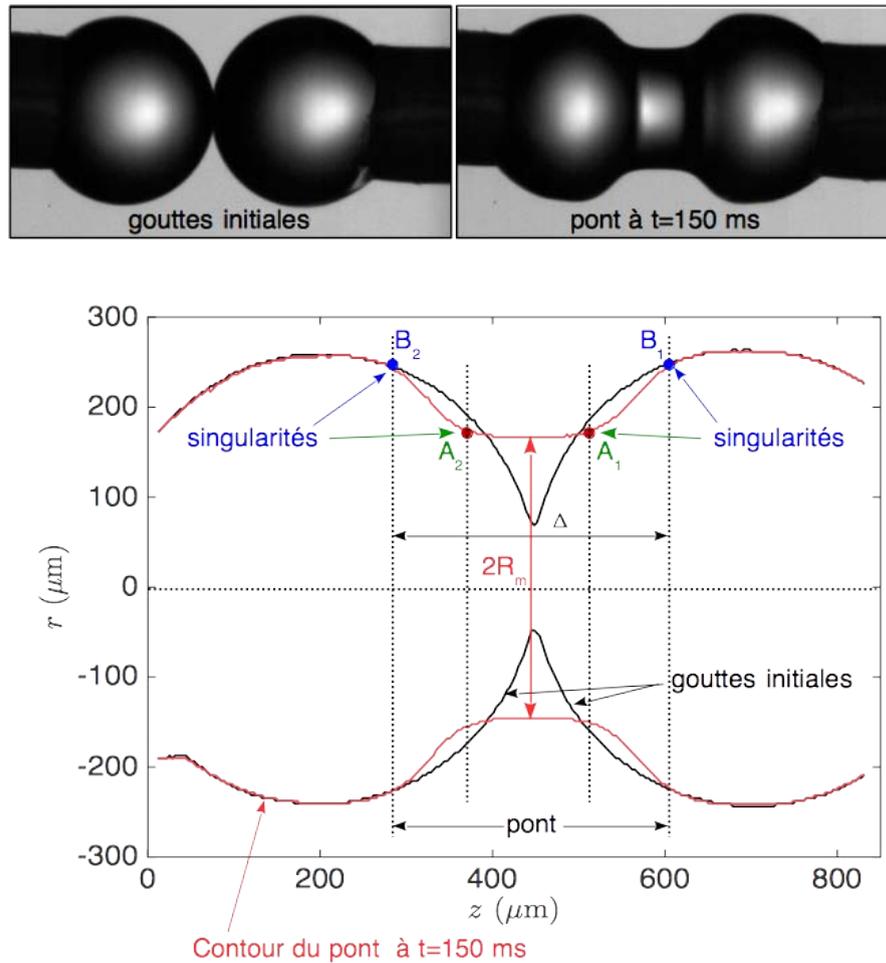


FIGURE 1: Image et contour correspondant détecté, à $t = 0$ juste avant la rupture des interfaces (contour en noir), et à $t = 150$ ms, pendant la phase d'expansion du pont (contour en rouge). Définition de la longueur du pont Δ et de sa largeur radiale $2R_m$ et des points de *singularité*.

2.1.3 Temps et longueurs caractéristiques

Pour les études théoriques et pour dégager des lois d'échelle, cherchons tout d'abord des temps et longueurs caractéristiques de l'écoulement.

Longueurs caractéristiques :

- La plus naturelle est le rayon des gouttes initiales, ou le rayon moyen R si les gouttes sont légèrement dissemblables. Cette dimension sera utilisée pour normaliser toutes les longueurs dont on suit l'évolution au cours du temps, comme le largeur $2R_m$ et la longueur Δ du pont entre gouttes, ou les rayons de courbure.
- Pour décrire la géométrie du pont à un instant donné, on peut utiliser des échelles de longueur adaptées pour normaliser les coordonnées axiale z et radiale r de l'interface liquide/air. Pour la coordonnée radiale, la demi-largeur R_m du ménisque se présente naturellement. Pour la coordonnée axiale, Hopper [Hopper, 1990] et Eggers [Eggers et al., 1999] suggèrent d'utiliser

R , et Paulsen [Paulsen, 2013] propose de modéliser par une parabole la forme du pont et de normaliser la coordonnée radiale par R_m^2/R . Une autre longueur semble aussi très pertinente, mais non suggérée par ces auteurs : la longueur du ménisque Δ . Nous verrons au 2.2 quelles échelles de longueur sont les mieux adaptées à la description de la forme du pont, selon le type de régime.

Temps et vitesses caractéristiques :

Selon que l'écoulement est dominé par la viscosité ou l'inertie, se dégagent deux temps et deux vitesses caractéristiques :

- Lorsque la viscosité domine (aux premiers stades de la coalescence ou pour les fluides assez visqueux), on définit la vitesse visqueuse $U_{vis} = \gamma/\mu$. C'est la vitesse pour laquelle les forces visqueuses et les forces de tension superficielle s'équilibrent [Thoroddsen et al., 2004]. U_{vis} et le temps visqueux correspondant $\tau_{vis} = \mu R/\gamma$ seront choisis pour normaliser respectivement le champ des vitesses et le temps dans les calculs théoriques effectués par Hopper [Hopper, 1993a] et repris par Eggers [Eggers et al., 1999].

- Lorsque l'inertie domine, la vitesse pour laquelle il y a équilibre entre forces inertielles et tension superficielle est la vitesse capillaire inertielle. Elle correspond à un nombre de Weber égal à 1 :

$$We = \frac{\text{forces inertielles}}{\text{forces capillaires}} = \frac{\rho U^2 R}{\gamma} \quad (2.1)$$

et a pour expression :

$$U_C = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R}} \quad (2.2)$$

Cette vitesse est similaire à la vitesse caractéristique apparaissant dans la rétractation d'un film plan d'épaisseur e [Savva and Bush, 2008], la vitesse de Taylor-Culick $\sqrt{\frac{2\gamma}{\rho e}}$.

Le temps caractéristique qui lui est associé est le temps capillaire inertielle défini par :

$$\tau_C = \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}} \quad (2.3)$$

L'ordre de grandeur des rayons moyens rencontrés dans les expérimentations est de $R \approx 400 \mu\text{m}$. Pour cette valeur de R et pour les trois types de fluides utilisés, le tableau 2.1 donne les ordres de grandeur de ces paramètres caractéristiques.

liquide	ρ (kg/m ³)	γ (N/m)	μ (Pa.s)	τ_C (ms)	τ_{vis} (μs)	U_C (m/s)
eau	$1.000 \cdot 10^3$	$72 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1	5	0.4
PDMS	$0.965 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2	100	0.2
paraffine	$0.865 \cdot 10^3$	$33 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-3}$	1.5	1000	0.3

TABLE 2.1: Temps caractéristiques des liquides étudiés

Nombre d'Ohnesorge :

Pour caractériser les cas d'écoulements visqueux et non visqueux, lorsque les phénomènes capillaires interviennent, on calcule le nombre d'Ohnesorge de l'écoulement. Il s'agit de l'inverse d'un nombre de Reynolds \mathcal{Re} calculé avec une vitesse égale à la vitesse visqueuse U_{vis} :

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\gamma R}} = \frac{1}{\mathcal{Re}} \quad (2.4)$$

Un écoulement à très faible nombre d'Ohnesorge est un écoulement gouverné par les forces capillaires et les forces hydrodynamiques inertielles. Au contraire, à grand nombre d'Ohnesorge, on pourra négliger l'inertie et considérer un écoulement de Stokes prenant en compte les forces capillaires au niveau des conditions aux interfaces entre fluides.

2.1.4 Différents régimes d'écoulement : diagramme de coalescence

Lorsqu'on étudie l'évolution dans le temps du processus de coalescence entre deux gouttes de liquide dans un fluide de viscosité négligeable comme l'air, la succession des régimes d'écoulement rencontrés est susceptible de changer, selon la viscosité dynamique du fluide considéré et le stade d'évolution du pont. Les différents régimes sont caractérisés par le nombre d'Ohnesorge et la valeur de R_m .

Jusqu'aux travaux de Paulsen (2011), un consensus se dégagait autour du scénario d'expansion du pont entre deux gouttes situées dans l'air ou le vide. Deux phases se succèdent :

- d'abord un régime visqueux, bien décrit par les travaux de Hopper et Eggers, pour lequel la forme du ménisque et l'écoulement sont décrits par des solutions exactes bi-dimensionnelles, et asymptotiques aux temps courts (Eggers) pour le cas de sphères. La durée de cette phase est de l'ordre du temps visqueux τ_{vis} .
- ensuite un écoulement inertiel, caractérisé par une forte amplitude des déformations de la surface au niveau du ménisque. Cette phase est gouvernée par le temps capillaire τ_C .

Un diagramme de phase de coalescence peut être construit, avec comme paramètres la largeur adimensionnée R_m/R du pont capillaire et le nombre d'Ohnesorge Oh (voir Fig. 2 (a)).

En 2011, cependant, un très important travail numérique et expérimental effectué par Paulsen explore différents domaines de nombres d'Ohnesorge et de valeurs de R_m [Paulsen et al., 2012], [Paulsen et al., 2011]. Il met en évidence un troisième régime, et démontre expérimentalement que les premiers instants de l'ouverture du pont liquide ne peuvent pas être décrits par le régime de Stokes, pour des fluides peu visqueux. A des temps très précoces, un autre régime intervient, dans lequel on ne peut négliger les effets inertiels, ce régime, appelé Inertially Limited Viscous regime (ILV) est caractérisé par une contribution similaire des forces visqueuses, inertielles et de tension superficielle.

Ce régime des temps très précoces cède ensuite la place à un régime purement inertiel si le

fluide est peu visqueux, ou à un régime de Stokes pour des fluides très visqueux. Cela modifie donc fondamentalement le diagramme de phase de coalescence (voir Fig. 2 (b)). Et les résultats trouvés ne sont pas totalement en accord avec les prévisions issues des modèles à 2 et 3 dimensions de Hopper et Eggers.

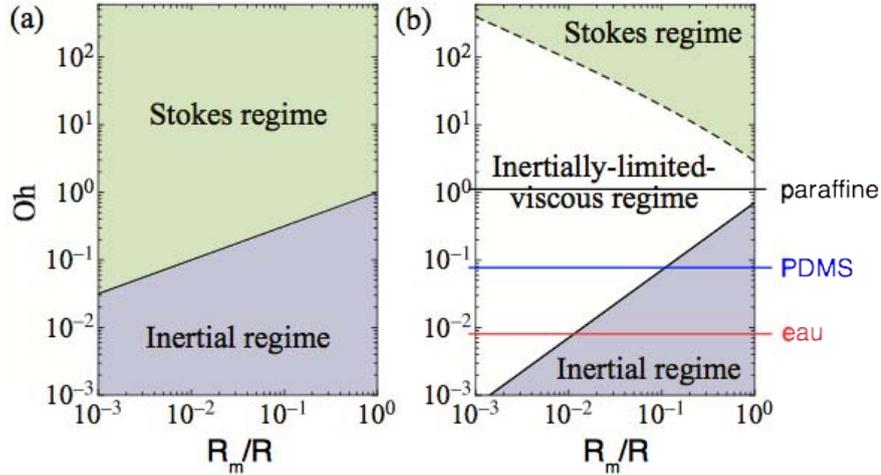


FIGURE 2: Fig (a) : Ancien diagramme, faisant apparaître deux régimes selon le nombre d'Ohnesorge, l'un gouverné par les forces visqueuses (régime de Stokes) à haut nombre d'Ohnesorge et l'autre purement inertiel, à faible valeur de Oh . Fig (b) : En réalité, l'expérience permet de montrer qu'il existe une large plage de valeurs de la viscosité et du rayon du pont pour laquelle forces visqueuses, inertielles et capillaires participent de manière équitable à l'écoulement. Ce régime est dénommé Inertially Limited Viscous (régime ILV). Diagramme extrait de [Paulsen, 2013].

Les expériences de Paulsen permettent de montrer qu'il n'y a pas de transition entre un régime de Stokes et un régime inertiel, quel que soit le fluide. Le passage de 2 dimensions à 3 dimensions, apporte donc un champ nouveau de comportements pour l'écoulement du fluide dans le ménisque et l'évolution de $R_m(t)$.

Les expérimentations menées dans cette thèse avec l'eau, le PDMS et la paraffine peuvent être situées sur le diagramme de coalescence en fonction de leur nombre d'Ohnesorge, calculé pour un rayon de goutte $R = 400 \mu\text{m}$. Le tableau 2.2 donne les ordres de grandeur de Oh pour ces fluides, pour $R = 400 \mu\text{m}$:

eau	PDMS 5cP	paraffine
6.10^{-3}	6.10^{-2}	≈ 1

TABLE 2.2: Nombres d'Ohnesorge des liquides étudiés, pour $R = 400 \mu\text{m}$.

Les lignes représentatives de l'évolution du régime pour ces divers liquides sont tracées sur le diagramme Fig. 2(b). Au fur et à mesure de l'ouverture du pont, R_m augmente :

pour un fluide donné on se déplace à R_m croissant et Oh constant. Il s'ensuit que pour l'eau et le PDMS (qui est ici peu visqueux) on n'observe pas de régime de Stokes. D'autre part, la transition entre les régimes ILV et inertiel a lieu pour des valeurs de R_m de l'ordre de $10^{-2} \times R < 5 \mu\text{m}$ pour l'eau, ce qui reste au-dessous de la limite de résolution spatiale des caméras utilisées. Pour le PDMS, la transition entre les régimes a lieu pour $R_m \approx 0.1R$ ce qui peut à peine être observé, et reste en limite de résolution, à la fois spatiale et temporelle.

2.1.5 Vue d'ensemble des différents régimes

Nous allons balayer rapidement les résultats théoriques, numériques et expérimentaux disponibles dans la littérature, pour les différents régimes.

Régime visqueux $Oh \gg 1$:

Dans le cas d'un régime purement visqueux, les calculs analytiques effectués par Hopper puis Eggers conduisent à un rayon de ménisque évoluant en $t \ln(t)$ lorsque le fluide externe est de viscosité négligeable.

$$R_m = -\frac{\gamma t}{\pi \mu} \ln\left(\frac{\gamma t}{\mu R}\right) \quad (2.5)$$

Ce régime est contrôlé par la vitesse visqueuse U_{vis} et son temps caractéristique est le temps visqueux $\tau_{vis} = \mu R / \gamma$. Après une durée de l'ordre de τ_{vis} à partir de l'instant de déclenchement de la coalescence, ce régime se termine et les forces inertielles deviennent dominantes. En ce qui concerne la forme du pont, elle peut être modélisée par une simple parabole dans le cas où le fluide externe est très peu visqueux [Eggers et al., 1999].

De nombreuses vérifications expérimentales de cette loi ont été tentées, mais la difficulté d'accéder à des nombres d'Ohnesorge assez grands limite le champ d'investigation. Il faut non seulement procéder avec des fluides très visqueux (jusqu'à 1 Pa.s) mais aussi diminuer drastiquement la tension superficielle ($\gamma = 0.1 \mu\text{N/m}$, en utilisant des polymères spécifiques [Aarts et al., 2005]). Aucune loi d'évolution en $t \ln(t)$ pour R_m n'a pu être mise en évidence, ce qui confirme les études de Paulsen : le régime purement visqueux est quasiment inexistant, en tous cas très difficile à observer expérimentalement, tant du point de vue de la résolution temporelle que de la résolution spatiale.

Le diagramme de coalescence du 2 indique que nous ne devons pas nous attendre à observer le régime visqueux dans nos expériences.

Régime intermédiaire Inertially-limited viscous (régime ILV) $Oh \approx 1$:

Il intervient après une durée de l'ordre de τ_{vis} à partir de la rupture des interfaces. Les forces visqueuses et inertielles participent de manière équivalente à l'écoulement.

Les résultats expérimentaux de Paulsen conduisent à une évolution de $R_m(t)$ quasi-linéaire, donnée par la relation empirique :

$$R_m = C_0 U_{vis} \times t \quad \text{avec le préfacteur empirique } C_0 \approx 1 \quad (2.6)$$

Nous étudierons expérimentalement ce régime dans le cas de la paraffine au 2.2.

La forme du pont, quant à elle, est largement gouvernée par les forces visqueuses et peut être approchée de manière satisfaisante par une parabole [Paulsen, 2013], joignant sans rupture de pente les surfaces sphériques des deux gouttelettes .

Régime inertiel $Oh \ll 1$:

Pour ce régime, Eggers [Duchemin et al., 2003] propose, à l'aide d'un argument qualitatif, une loi approchée donnant le rayon du pont en fonction du temps. En admettant une forme parabolique pour la géométrie du pont [Paulsen, 2013] de la forme $z \approx r^2/R$, et en faisant l'hypothèse que le comportement local du fluide est régi essentiellement par la largeur du pont, sachant que la courbure maximale dans un plan méridien a pour ordre de grandeur $\kappa \approx R/R_m^2$. Cette courbure est beaucoup plus grande que celle dans le plan perpendiculaire à z , qui est de l'ordre de $1/R_m$. La dépression, moteur de l'expansion, est donc : $\Delta P \approx -\gamma/(R_m^2/R)$. Elle est compensée par la composante hydrodynamique inertielle correspondant à l'ouverture radiale du pont ρv^2 avec $v = \dot{R}_m$. On peut donc écrire, en ordres de grandeur :

$$\begin{aligned} \rho \dot{R}_m^2 &\approx \frac{\gamma R}{R_m^2} \\ \Rightarrow \dot{R}_m R_m &\approx \left(\frac{\gamma R}{\rho} \right)^{1/2} \\ \text{soit } R_m &\approx \left(\frac{\gamma R}{\rho} \right)^{1/4} t^{1/2} \\ \text{ou encore } R_m^* &\approx \sqrt{t^*} \quad \text{avec } R_m^* = \frac{R_m}{R} \text{ et } t^* = \frac{t}{\tau_C} = \frac{t}{\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

D'autre part, les arguments avancés pour aboutir à cette loi d'échelle conduisent également à une énergie cinétique de croissance radiale du ménisque \dot{R}_m , au tout premier stade de l'ouverture du pont, égale à la moitié de l'énergie de surface disponible à cet instant. On retrouve là le même argument que celui développé par Savva et Bush [Savva and Bush, 2008] pour la rétractation d'un film liquide (vitesse de Taylor-Culick). Nous retrouverons les analogies entre la coalescence et la rétractation d'un film liquide en ce qui concerne les ondes capillaires nées de la coalescence.

Quelques vérifications expérimentales de la loi d'échelle 2.7 ont été effectuées, dans le cas de coalescence entre deux gouttes posées [Menchaca-Rocha et al., 2001], ou entre une goutte posée et une goutte suspendue [Thoroddsen et al., 2004],[Aarts et al., 2005], ou encore

entre deux gouttes attachées [Wu et al., 2004]. La dépendance de R_m en \sqrt{t} semble confirmée, au moins de manière approchée, les préfacteurs variant d'un liquide à l'autre. Au paragraphe 2.4, nous confronterons nos résultats à ceux proposés ici.

Nous allons maintenant décrire les résultats expérimentaux obtenus pour 3 types de liquides de viscosités assez différentes mais de tensions superficielles assez voisines : l'eau et les solutions aqueuses, un PDMS peu visqueux et une huile de paraffine, beaucoup plus visqueuse. Nous avons indiqué leurs propriétés physiques et calculé les temps caractéristiques, ainsi que les vitesses capillaires. A partir du diagramme de coalescence nous nous attendons à ce que le régime de coalescence pour l'eau et le PDMS soit un régime inertiel, et pour la paraffine, un régime intermédiaire ILV. Nous comparerons ensuite nos mesures de $R_m(t)$ aux résultats issus de la littérature évoqués ci-dessus, afin de confirmer le type de régime pour chaque liquide.

2.2 Forme du pont - Auto-similarité

La forme du pont liquide entre les gouttes et son évolution au cours du processus sont une signature du type d'écoulement et de régime qui se met en place lorsque les fluides des deux gouttes entrent en contact après rupture des interfaces. C'est donc en première étude, à la forme du pont que nous allons nous intéresser. En particulier, en suivant la démarche adoptée par Paulsen [Paulsen, 2013], on peut chercher une échelle de longueur caractéristique (comme proposé au 2.1.3) qui rende auto-similaire le profil $r(z)$ du pont. Nous avons vu que pour la coordonnée radiale r , l'échelle naturelle est le rayon du pont R_m à son endroit le plus étroit. Selon le type de régime, la coordonnée z pourra être normalisée par différentes longueurs.

2.2.1 Cas du régime inertiel

La Fig. 3 présente une série d'images, caractérisant l'évolution du pont liquide entre les deux gouttes après la rupture de l'interface. Il s'agit de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 de concentration 0.4 g.L^{-1} , de rayons identiques $R_1 = R_2 = R = 250 \mu\text{m}$.

L'observation du profil du pont entre les deux gouttes, créé au moment de la rupture des interfaces, montre plusieurs caractéristiques importantes.

Le rayon R_m du ménisque augmente au cours du temps, de même que sa longueur Δ . Le moteur de cette évolution est la forte dépression engendrée par l'inversion de courbure à l'endroit de la rupture des interfaces. Les forces de tension superficielle allongent le pont dans la direction z , de part et d'autre de la zone centrale, lieu de la singularité initiale.

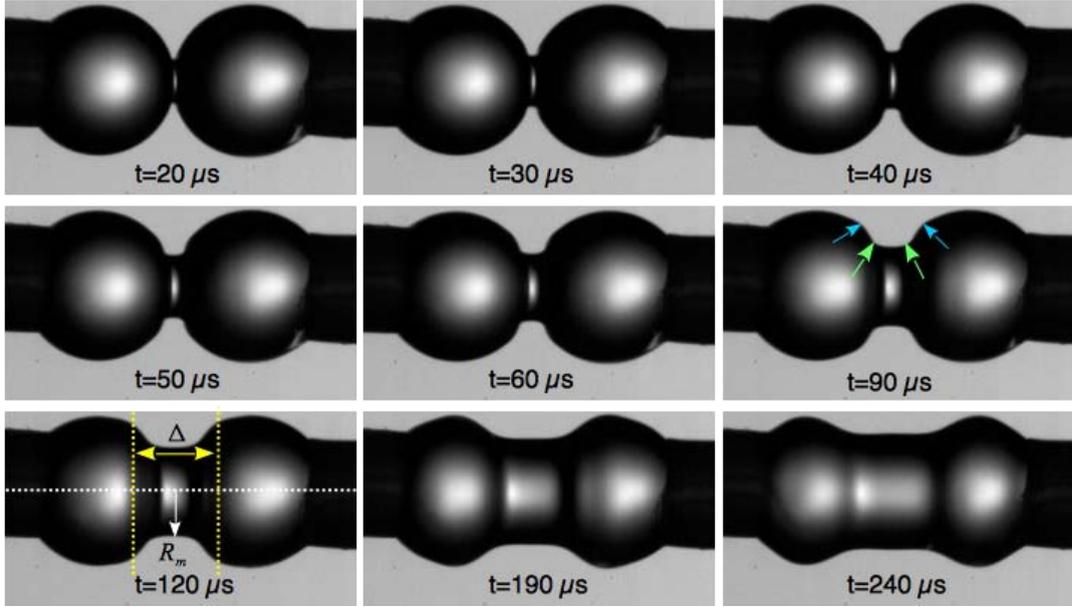


FIGURE 3: Images extraites d'un film de coalescence entre deux gouttelettes de solution aqueuse de MgSO_4 , de rayons $R_1 = R_2 = R = 250 \mu\text{m}$. Les flèches bleues indiquent les positions des lignes de *singularité* correspondant au front d'onde de déformation (points B_1 et B_2 de la Fig. 1) et les flèches vertes les points correspondant aux deux autres lignes de *singularité* (points A_1 et A_2 de la Fig. 1). La caméra est la Photron SA - X2, avec un temps d'échantillonnage de $10 \mu\text{s}$. L'origine des temps est fixée à la rupture des interfaces.

D'autre part, le fluide contenu initialement dans les gouttes est accéléré vers la zone du pont par cette forte dépression, et les forces hydrodynamiques inertielles élargissent ce dernier radialement et conditionnent sa forme. Aux tout premiers stades ($t \in [0, 10 \mu\text{s}]$), dont la durée est inférieure à la résolution temporelle et spatiale de la caméra, la singularité se crée, à l'endroit de la rupture des interfaces. Par l'effet des forces hydrodynamiques inertielles, cette zone de singularité, lieu de discontinuité de la courbure, est scindée en deux. Cela donne naissance à deux fronts d'onde de déformation (flèches bleues sur une des images de la Fig. 3), repérés par les points B_1 et B_2 de la Fig. 1, se propageant l'un vers les z croissants, l'autre vers les z décroissants. Nous décrirons au 2.5 ce front d'onde, sous forme d'un paquet d'ondes spatial, par une décomposition de Fourier, avec pour but d'évaluer sa vitesse. Ce paquet d'ondes correspond à des ondes capillaires, décelables sur certains films à l'arrière de la ligne de B_1 ou B_2 , telles que celles dont l'existence est démontrée et décrite dans le cas de la rétractation d'un film fluide par Savva et Bush, et suivant en cela les observations de Taylor (1959) et Culick (1960). Ces ondes capillaires sont très faiblement amorties, et se propagent jusqu'aux disques d'attache des gouttes, où elles sont ensuite réfléchies et participent aux oscillations libres du pont entier, couplées à l'écoulement du fluide interne (voir Partie III). Les ondes les plus lentes de ce paquet d'onde laissent derrière elles une zone dans laquelle la courbure méridienne de l'interface est nulle (entre les points A_1 et A_2 sur le schéma Fig. 1). Si les gouttes sont de même rayon, cette zone est quasi-cylindrique, comme le montre les graphes de la Fig. 4, si les rayons sont différents, il s'agit d'une forme proche d'un tronç de

cône (voir Fig. 5).

L'existence de cette zone que nous appellerons pour simplifier quasi-cylindrique, et la scission en deux de la région de singularité initiale, sont la signature d'un écoulement dominé par les forces hydrodynamiques inertielles. On ne retrouve pas cette géométrie de pont pour des régimes ILV, comme nous le verrons au 2.2.2.

Puisque ce sont, outre les forces capillaires, les forces hydrodynamiques inertielles qui régissent la forme du ménisque, le temps caractéristique du processus est le temps capillaire inertiel τ_C . Il est de l'ordre de la milliseconde, ce qui correspond effectivement à la durée du régime transitoire de l'expansion du pont, c'est-à-dire le temps mis par les ondes capillaires pour atteindre les disques d'attache des gouttes.

Dans un régime inertiel, ces deux fronts d'onde de déformation sont les limites de la zone du pont et permettent de définir la longueur Δ de ce dernier. Comme ces points ont une signification physique de premier plan, on peut conjecturer que la longueur Δ devrait être une échelle de longueur pertinente pour normaliser la coordonnée axiale z et mettre en évidence une auto-similarité dans la forme du ménisque au cours du temps. Les Fig. 4 et Fig. 5 montrent le contour du pont entre les lignes de B_2 et B_1 , la coordonnée radiale r est normalisée par le rayon R_m du pont et la coordonnée z est normalisée soit par le rayon moyen des gouttes initiales soit par la longueur du pont Δ .

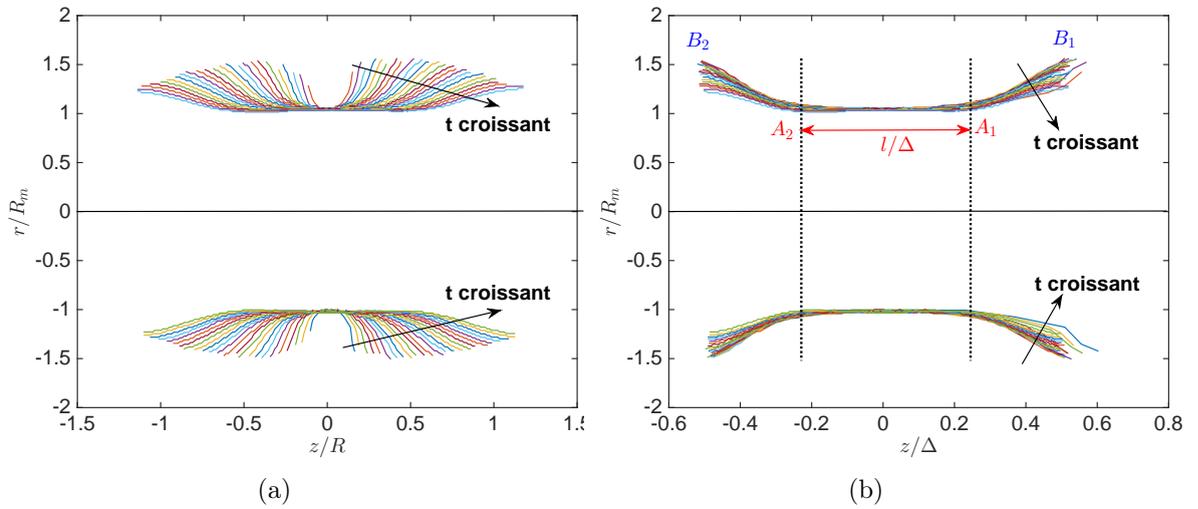


FIGURE 4: Profils du pont dans le cas de deux gouttes de solution de MgSO_4 identiques, de rayon $R = 250 \mu\text{m}$, entre les temps $t = 50$ et $t = 280 \mu\text{s}$, séparés de $\delta t_{cam} = 10 \mu\text{s}$. (a) La coordonnée z est normalisée par R . (b) La coordonnée z est normalisée par Δ .

La normalisation de la coordonnée z par le rayon moyen des gouttes n'est évidemment pas intéressante et ne fait apparaître aucun comportement particulier, alors que la normalisation par la longueur du pont Δ met en évidence la zone quasi-cylindrique évoquée ci-dessus.

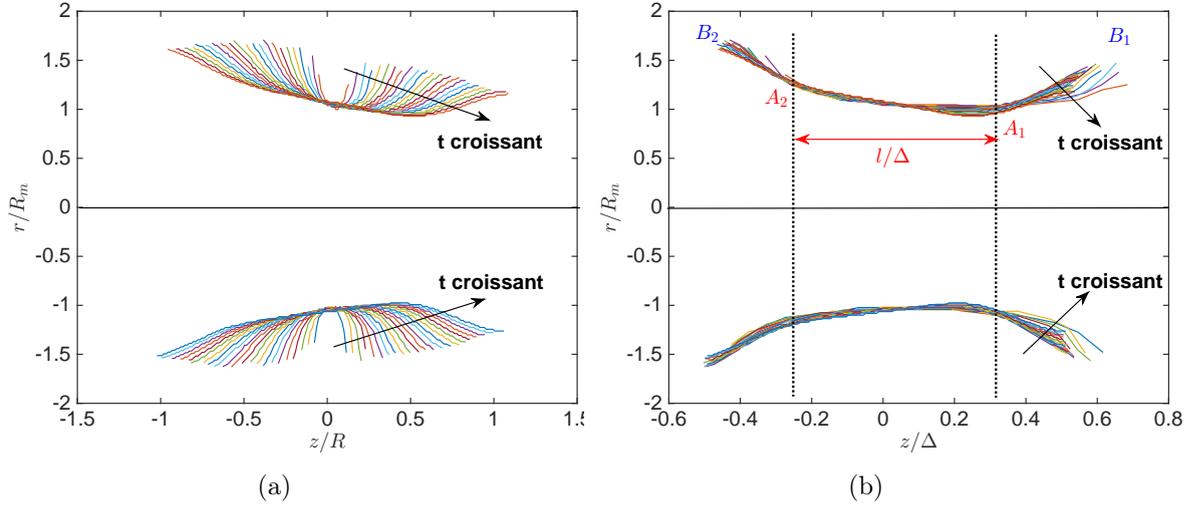


FIGURE 5: Profils du pont dans le cas de deux gouttes de solution de MgSO_4 , de rayons $R_1 = 285 \mu\text{m}$ et $R_2 = 220 \mu\text{m}$, entre les temps $t = 50$ et $t = 280 \mu\text{s}$, séparés de $\delta t_{cam} = 10 \mu\text{s}$. (a) La coordonnée r est normalisée par R . (b) La coordonnée z est normalisée par Δ .

On n’observe pas une propriété d’auto-similarité sur l’ensemble du pont, seulement sur la partie quasi-cylindrique. On peut donc définir empiriquement et mesurer, sur les graphes donnant la forme du pont en coordonnées normalisées $(z/\Delta, r/R_m)$, la longueur $l(t)$ de la partie quasi-cylindrique. Les graphes des Fig. 4(b) et Fig. 5(b) montrent que $l(t)$ est proportionnelle à Δ . Une cinquantaine d’expérimentations avec des solutions aqueuses ou de l’eau pure ont été menées, et ce comportement se retrouve systématiquement. Pour chaque expérimentation, le coefficient de proportionnalité entre Δ et l a été évalué, il vaut en moyenne $\alpha_0 = 0.53 \pm 0.04$. Nous donnerons plus loin une interprétation de cette longueur l basée sur les ondes capillaires.

Mentionnons ici le cas du PDMS. Celui qui a été utilisé est suffisamment peu visqueux pour que son comportement, pour ce qui concerne le régime d’expansion du pont, soit proche de celui de l’eau, c’est-à-dire à dominante inertielle. L’allure de la forme du pont confirme cela, on distingue, sur la séquence d’images de la Fig. 6, la même géométrie. Sur les images, on distingue assez bien les deux fronts d’onde des points B_1 et B_2 , en particulier au début du processus (pour $t < 150 \mu\text{s}$). Aux instants ultérieurs, les deux singularités sont lissées par les contraintes visqueuses, qui ont une amplitude 5 fois plus importante que dans le cas de l’eau. Sur les profils du pont donnés Fig. 7, comme pour le cas de l’eau, l’auto-similarité dans la zone quasi-cylindrique est encore vérifiée, sur l’ensemble de la durée du processus d’expansion du pont. La longueur l de la partie quasi-cylindrique est proportionnelle à Δ . Une dizaine d’expérimentations ont été réalisées avec le PDMS, ce qui permet de mesurer l/Δ et de donner une valeur du coefficient de proportionnalité : $\alpha_0 = 0.28 \pm 0.02$.

En conclusion, nous avons mis en évidence la signature d’un régime purement inertiel sur la forme du ménisque : l’existence de deux fronts d’onde de choc, correspondant à des

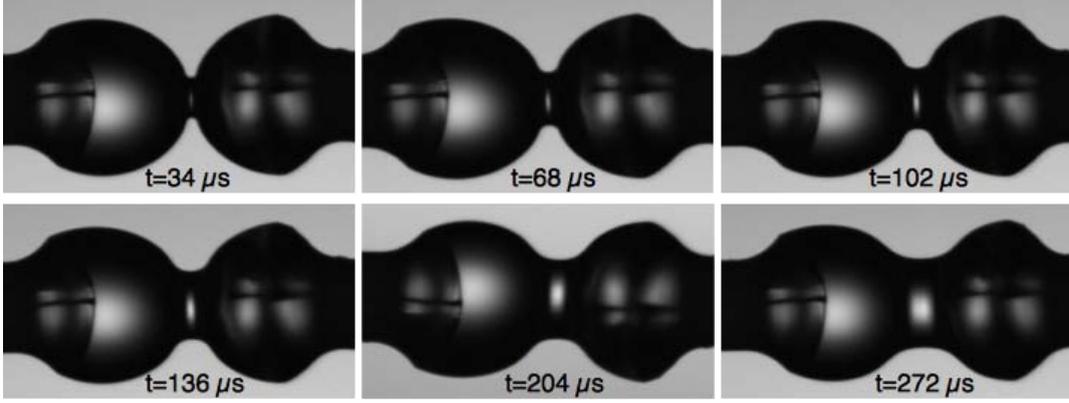


FIGURE 6: Images extraites d'un film de coalescence entre deux gouttes de PDMS 5cP, de rayons $R_1 = 310 \mu\text{m}$, $R_2 = 320 \mu\text{m}$, soit un rayon moyen $R = 315 \mu\text{m}$. La caméra est la Phantom V1210, avec un temps d'échantillonnage de $\delta t_e = 17 \mu\text{s}$. L'origine des temps est fixée à la coalescence.

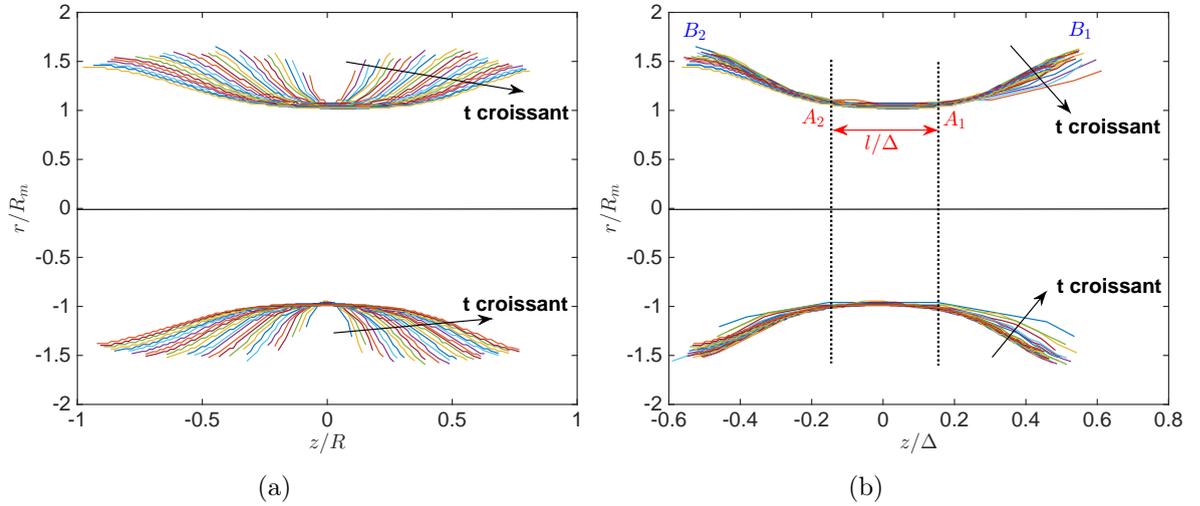


FIGURE 7: Profils du pont dans le cas des deux gouttes de PDMS de la Fig. 6, entre les temps $t = 85 \mu\text{s}$ et $t = 510 \mu\text{s}$, séparés de $\delta t_{cam} = 17 \mu\text{s}$. (a) La coordonnée z est normalisée par R . (b) La coordonnée z est normalisée par Δ .

zones de courbure divergente, se propageant de part et d'autre de la zone de singularité initiale où les interfaces ont été rompues. En aval de ce front d'onde, le ménisque possède une forme très particulière quasi-cylindrique, pour laquelle, donc, ne subsiste que la courbure dans un plan perpendiculaire à z . La longueur de la partie cylindrique du ménisque est proportionnelle à la longueur totale du ménisque :

$$l(t) = \alpha_0 \Delta(t) \quad (2.8)$$

La valeur de α_0 dépend des propriétés physiques du liquide, en particulier sa tension superficielle. La longueur relative l/Δ est plus faible pour un liquide de tension superficielle plus faible. L'interface étant moins rigide, il résiste moins à la déformation induite par la poussée du fluide dans le pont, due à l'inertie, et la zone quasi-cylindrique est plus courte.

2.2.2 Cas du régime ILV

La Fig. 8 montre trois images caractéristiques de l'évolution du pont liquide, à trois instants différents, dans le cas de la paraffine. Le rayon moyen correspondant au système est $R = \frac{2R_1 R_2}{R_1 + R_2} = 492 \mu\text{m}$.

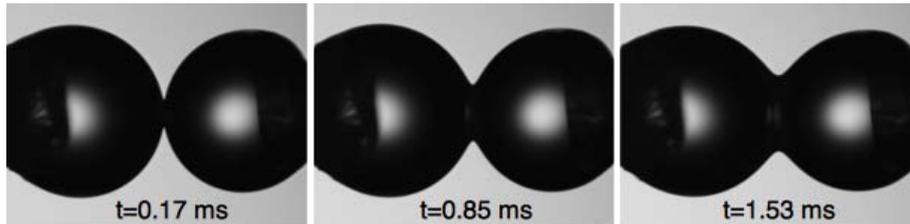


FIGURE 8: Images extraites d'un film de coalescence entre deux gouttes de paraffine, de rayons $R_1 = 505 \mu\text{m}$ et $R_2 = 480 \mu\text{m}$. La caméra est la Phantom V1210, avec un temps d'échantillonnage de $\delta t_{cam} = 17 \mu\text{s}$.

Sur cette série d'images, nous pouvons comprendre que le temps caractéristique d'évolution du pont est de l'ordre de la milliseconde, ce qui correspond, pour ce fluide, à la fois à l'ordre de grandeur du temps visqueux τ_{vis} et du temps capillaire inertiel τ_C . Il est donc prévisible que nous ayons un régime ILV dans lequel forces hydrodynamiques visqueuses et inertielles jouent des rôles comparables.

La Fig. 9 représente la forme du pont et de l'ensemble du volume des deux gouttelettes initiales, pour la même expérimentation que celles de la Fig. 8.

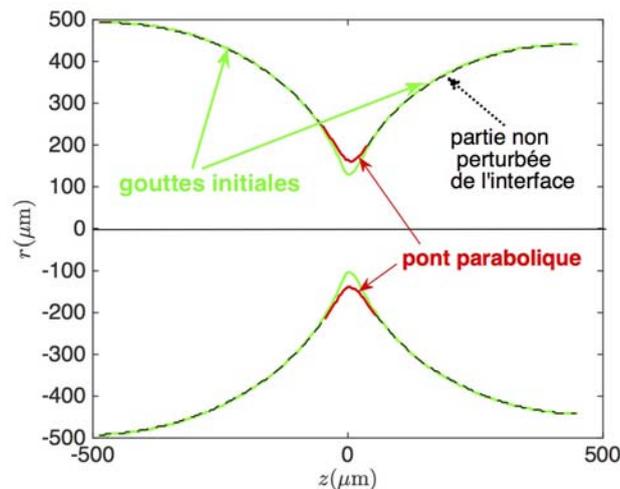


FIGURE 9: Profil des gouttes initiales, en vert et de la forme du volume à $t = 0.425$ ms (l'origine des temps est fixée à la coalescence), en rouge le pont lui-même, et en pointillés noirs la partie non perturbée de l'interface.

Le contour des deux gouttes initiales en contact (en vert) juste avant l'ouverture de l'interface, est superposé à celui du volume 0.425 ms après l'ouverture de l'interface. En rouge, figure la partie de l'interface concernée par la coalescence, le pont et en pointillés noirs, la

partie de l'interface non encore atteinte par la déformation, et qui se superpose parfaitement au contour des deux gouttes initiales. Le pont peut être modélisé par un paraboloïde de révolution d'axe z .

Contrairement au cas du régime inertiel, vu par exemple pour l'eau, il n'apparaît aucune discontinuité de courbure dans un plan méridien. Dans ce plan méridien (le plan objet de la caméra), la forme parabolique du pont se raccorde de manière continue avec la courbure de la partie non perturbée de l'interface, c'est-à-dire celle des gouttes initiales.

On montre, en outre, que la meilleure normalisation des coordonnées axiales n'est pas, contrairement au cas inertiel, la longueur du pont Δ mais une longueur construite en cohérence avec la forme parabolique du pont [Paulsen, 2013] : R_m^2/R . La Fig. 10 montre les profils successifs du ménisque à différents instants au cours du processus, la coordonnée radiale r étant normalisée par R_m et la coordonnée axiale z étant normalisée soit par la longueur du pont Δ soit par R_m^2/R .

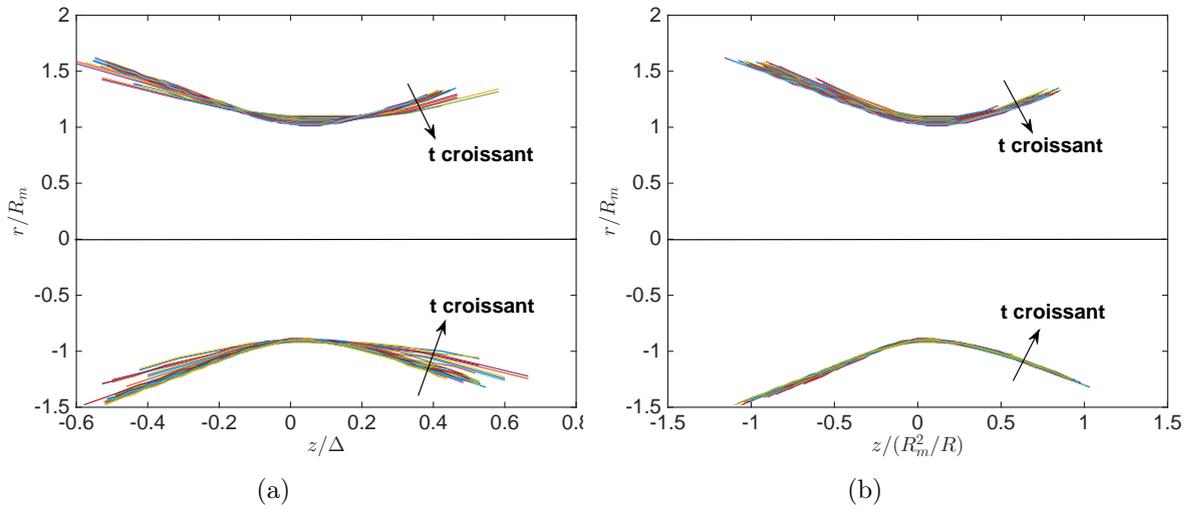


FIGURE 10: Profils du pont correspondant à la Fig. 8, entre les temps $t = 85 \mu\text{s}$ et $t = 510 \mu\text{s}$, séparés de $\delta t_{cam} = 17 \mu\text{s}$. (a) La coordonnée z est normalisée par Δ . (b) La coordonnée z est normalisée par R_m^2/R .

Ces graphes montrent que lorsqu'on normalise la coordonnée z par l'échelle de longueur R_m^2/R , cohérente avec une forme parabolique du profil, on observe une auto-similarité dans la forme du pont. Ceci n'est pas observé si on normalise par l'autre échelle de longueur axiale qui est la longueur Δ . Contrairement au cas inertiel, ici la longueur du pont n'est finalement pas une grandeur qui a une signification physique fondamentale. Dans ce régime, les contraintes visqueuses dominent et régissent la forme de l'interface en freinant l'expansion du pont.

2.3 Longueur du pont - Evolution temporelle

La longueur du pont liquide selon la direction z est définie par la longueur de la partie atteinte par le front d'onde capillaire. Il n'y a pas d'étude systématique de ce paramètre dans la littérature, ni du point de vue théorique ni expérimental.

Pour mesurer l'évolution au cours du temps de cette grandeur, on détecte, pour chaque image d'une séquence, la forme complète du contour liquide entre les capillaires, et on soustrait au contour détecté la forme initiale des gouttes juste avant la coalescence. La partie du pont est la zone qui diffère de la forme du contour initial de plus de 1 pixel en ordonnées. On obtient ainsi, pour une image donnée d'une séquence, les formes représentées Fig. 1.

Les points B_1 et B_2 constituent les extrémités du pont et on mesure la longueur Δ par la distance B_1B_2 , pour chaque image. On peut alors tracer l'évolution temporelle de $\Delta(t)$, dont l'allure est donnée Fig. 11. L'évolution de $\Delta(t)$ est linéaire pour les trois types de liquide étudiés, jusqu'à l'instant où les points B_1 et B_2 atteignent les disques d'attache. A cet instant, la phase d'expansion est terminée. Comme nous l'avons vu, selon les liquides, la durée du processus est de l'ordre de $\tau_C \gg \tau_{vis}$ pour le régime inertiel des solutions aqueuses et du PDMS et de l'ordre de $\tau_C \approx \tau_{vis}$ pour le régime ILV de la paraffine.

D'autre part, nous avons ici un moyen d'évaluer l'instant de déclenchement de l'instabilité qui conduit à la rupture des interfaces. Mais cela reste une mesure dont la précision est limitée par la période d'échantillonnage de la caméra δt_{cam} .

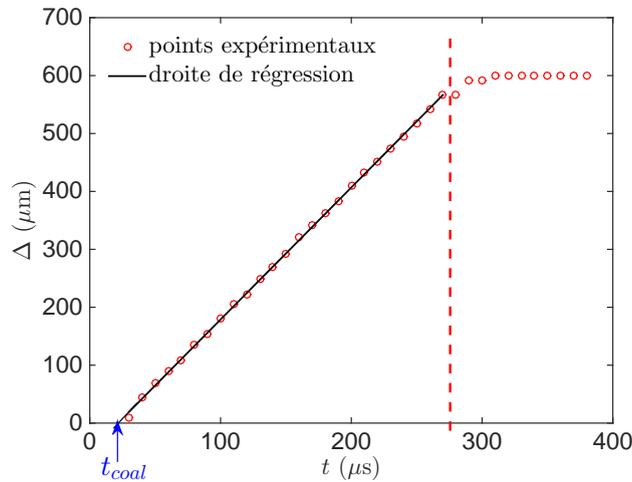


FIGURE 11: Evolution temporelle de la longueur $\Delta(t)$ du pont liquide entre les gouttes pendant la phase d'ouverture, avec une origine des temps arbitraire. Le cas concerné ici est celui de la séquence présentée Fig. 3, il s'agit de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 à 0.4 g.L^{-1} . Les points expérimentaux sont tracés en rouge et la droite de régression sur la partie de croissance linéaire (en noir) indique ici une pente $\dot{\Delta} = 2.26 \pm 0.03 \text{ m/s}$. Au-delà de $t = 280 \mu\text{s}$ (pour le cas présenté ici), les points B_1 et B_2 atteignent les disques d'attache, la phase d'expansion est terminée. Par extrapolation de la droite en $\Delta = 0$, on peut évaluer l'instant de déclenchement de la coalescence $t_{coal} = 21 \pm 10 \mu\text{s}$.

Pour le cas du régime inertiel, on peut comprendre qualitativement la raison de l'évolution linéaire de $\Delta(t)$ par les ondes de surface accompagnant la déformation de l'interface. Nous évaluerons au 2.5 la vitesse de phase maximale de ces ondes et nous la relierons à la vitesse capillaire inertielle $U_C = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R}}$. La vitesse de propagation du front d'onde de déformation selon l'axe z , c'est-à-dire la vitesse d'avancée des points B_1 ou B_2 selon z vaut par définition $\dot{\Delta}/2$. Cette vitesse a été mesurée par la méthode décrite ci-dessus, en effectuant une régression linéaire sur les données expérimentales de $\Delta(t)$ et en mesurant la pente. Pour chaque expérimentation correspondant au régime inertiel, avec l'eau pure ou les solutions aqueuses, et avec le PDMS, le tableau 2.3 rassemble les valeurs moyennes de la vitesse U_B .

fluide	U_B/U_C
eau pure	2.1 ± 0.08
sol. MgSO ₄ 0.4 g/L	2.1 ± 0.08
sol. MgSO ₄ 0.8 g/L	2.1 ± 0.11
sol. MgSO ₄ 4 g/L	1.9 ± 0.10
PDMS 5cP	2.2 ± 0.1

TABLE 2.3: Vitesses de croissance axiale du ménisque, normalisées par la vitesse capillaire inertielle U_C

Compte-tenu des incertitudes de mesure, nous pouvons admettre empiriquement que la vitesse d'avancée du front d'onde de déformation le long de l'axe z est, dans le cas du régime inertiel, reliée à la vitesse capillaire inertielle par : $U_B \simeq (2.1 \pm 0.1)U_C$. Nous reviendrons au 2.5 sur le lien entre $\dot{\Delta}/2$ et U_C , avec la décomposition de Fourier spatiale de la forme de l'interface.

Pour le cas de la paraffine, on observe aussi une croissance linéaire de $\Delta(t)$, mais l'explication en terme d'ondes capillaires n'est plus valable. La vitesse de croissance axiale du ménisque est évaluée à : $\dot{\Delta}/2 \simeq (0.33 \pm 0.03)U_C$, sur les 5 expérimentations effectuées avec ce fluide. Pour le régime ILV comme pour le régime visqueux, la vitesse capillaire inertielle n'est pas la vitesse qui caractérise le comportement de l'interface.

2.4 Largeur du pont - Evolution temporelle

C'est une caractéristique très importante du pont formé à la coalescence, qui a été étudiée de manière théorique et expérimentale, comme nous l'avons décrit au 2.1.

2.4.1 Cas du régime inertiel

Nous allons étudier la dépendance temporelle de R_m et la mettre en relation avec la loi d'échelle donnée par l'équation 2.7, suggérée par Eggers et Duchemin :

$$R_m^* \approx \sqrt{t^*} \quad \text{avec} \quad R_m^* = \frac{R_m}{R} \quad \text{et} \quad t^* = \frac{t}{\tau_C}$$

Cas des solutions aqueuses :

Pour la séquence étudiée 2.2.1, de coalescence de deux gouttes de solution de MgSO_4 à 0.4 g.L^{-1} , la largeur du pont, normalisée par le rayon moyen des gouttes, est tracée en fonction du temps normalisé par le temps capillaire τ_C (Fig. 12). Pour vérifier la loi d'échelle 2.7, on effectue sur les points expérimentaux une régression par une fonction analytique : $R_m^* = C_0 \sqrt{t^* - t_0^*}$, l'instant t_0^* indique l'instant de la rupture des interfaces. Dans la régression, les paramètres d'ajustement sont C_0 et t_0^* . Le préfacteur C_0 sera à comparer à 1 et aux valeurs trouvées par les précédentes études expérimentales, en particulier celle de Wu et al. [Wu et al., 2004]. Pour le cas expérimental exposé Fig. 12, le préfacteur $C_0 = 1.58 \pm 0.03$.

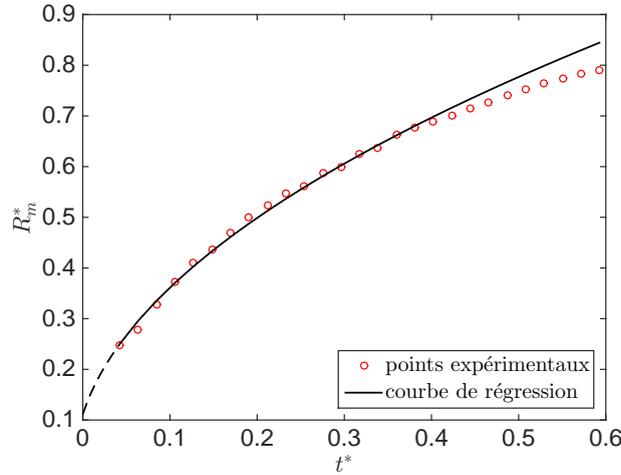


FIGURE 12: Evolution temporelle du rayon $R_m^*(t)$ du pont pendant la phase d'expansion. Ce graphique correspond à la séquence présentée Fig. 3, il s'agit de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 à 0.4 g.L^{-1} . Les points expérimentaux sont tracés en rouge et la courbe de régression de la forme $R_m^* = C_0 \sqrt{t^* - t_0^*}$ (en noir) indique ici une valeur du préfacteur $C_0 = 1.58 \pm 0.03$. Avec la valeur de t_0^* , on peut avoir une évaluation approchée de l'instant de perçage des interfaces $t_{coal} = t_0^* \times \tau_C < \delta t_{cam}$, ce qui signifie que l'instant de rupture est $t = 0$ dans la limite de précision temporelle offerte ici.

On peut constater que l'ajustement de la courbe théorique aux données expérimentales n'est pas excellent, ce qu'on peut démontrer aussi en traçant R_m^* en fonction de t^* en diagramme logarithmique (voir Fig. 13). Ce graphique logarithmique indique qu'on peut accepter, pour la dépendance de $R_m^*(t^*)$ une loi de puissance : $R_m^*(t^*) \propto (t^*)^A$, en suivant la démarche

expérimentale déjà empruntée par Menchaca-Rocha [Menchaca-Rocha et al., 2001]. Ce dernier vérifie une loi de puissance pour $R_m^*(t^*) \propto (t^*)^A$ avec $A \simeq 0.41$ pour l'eau. Le graphe de la Fig. 13 indique qu'une loi de puissance est acceptable et correspond assez bien aux données expérimentales, mais le facteur de puissance diffère légèrement de $1/2$.

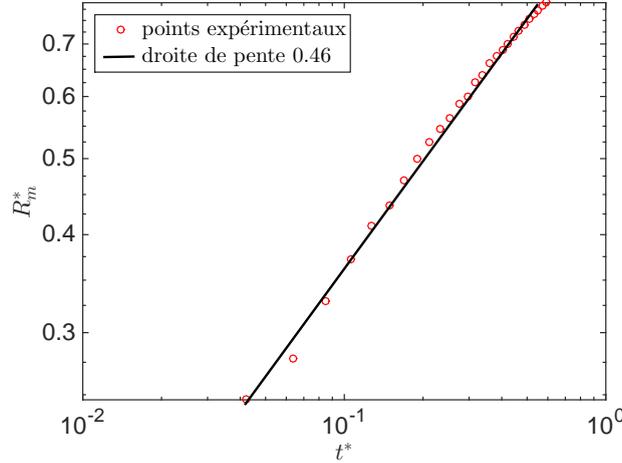


FIGURE 13: Diagramme logarithmique donnant l'évolution temporelle de la largeur $R_m^*(t)$, pour la séquence de coalescence de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 présentée Fig. 3. On met donc en évidence un léger désaccord entre la prévision donnée par la loi d'échelle et les mesures.

Une autre loi empirique semble très bien convenir pour s'ajuster aux données expérimentales, c'est une loi en logarithme $R_m^* = r_0 \log(t^* - t_0^*) + r_1$, avec r_0 , r_1 et t_0^* variables d'ajustement de la régression. La Fig. 14 montre que l'ajustement est bien meilleur que par une loi de puissance, et ce sera le cas pour toutes les expérimentations avec l'eau pure, les solutions aqueuses et le PDMS, menées dans cette thèse.

Cas du PDMS :

Pour les PDMS, les mêmes conclusions s'imposent, la loi d'échelle 2.7 est à peu près vérifiée, mais on constate un léger désaccord et une dépendance de $R_m^*(t)$ en logarithme s'ajuste mieux aux données expérimentales. La Fig. 15 montre l'évolution du rayon du ménisque normalisé R_m^* correspondant à la séquence de la Fig. 6, pour deux gouttes de rayons $R_1 = 310 \mu\text{m}$ et $R_1 = 320 \mu\text{m}$, soit un rayon moyen de $R = 315 \mu\text{m}$. Comme pour le cas de la solution aqueuse Fig. 13, on peut tester si une loi de puissance peut correctement être ajustée sur les données expérimentales de $R_m^*(t)$. Le graphe de la Fig. 16 permet de conclure à un ajustement correct, et dans le cas présent, conduit à une pente de 0.51 ce qui est plutôt satisfaisant, puisqu'on cherche à vérifier une loi de $R_m^*(t)$ en $\sqrt{t^*}$.

L'étude systématique de l'évolution temporelle du rayon du ménisque durant la phase d'ouverture a été menée pour toutes les expérimentations, avec l'eau et les solutions aqueuses de MgSO_4 , et le PDMS. Cela permet dans un premier temps de vérifier la loi d'échelle 2.7.

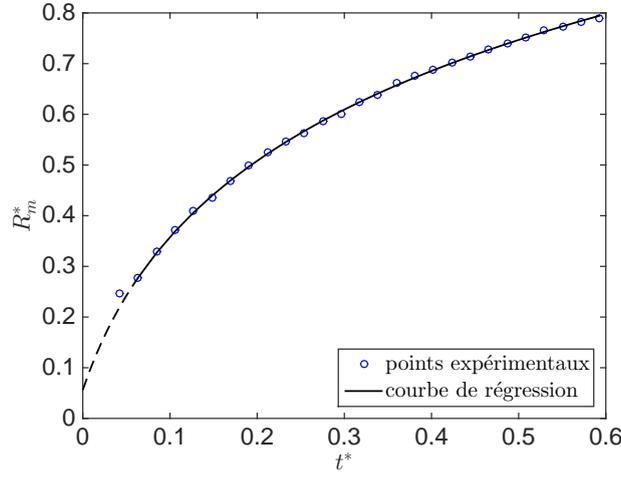


FIGURE 14: Evolution temporelle de la largeur $R_m^*(t)$ pour la séquence de coalescence de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 présentée Fig. 3. La courbe de régression $R_m^* = r_0 \log(t^* - t_0^*) + r_1$ (en noir) indique ici une valeur du facteur $r_0 = 0.71 \pm 0.02$. Avec la valeur de t_0^* , on peut avoir une évaluation approchée de l'instant de déclenchement de la coalescence $t_{\text{coal}} = t_0^* \times \tau_C < \delta t_e$, ce qui signifie que l'instant de coalescence est $t = 0$ dans la limite de précision temporelle offerte ici.

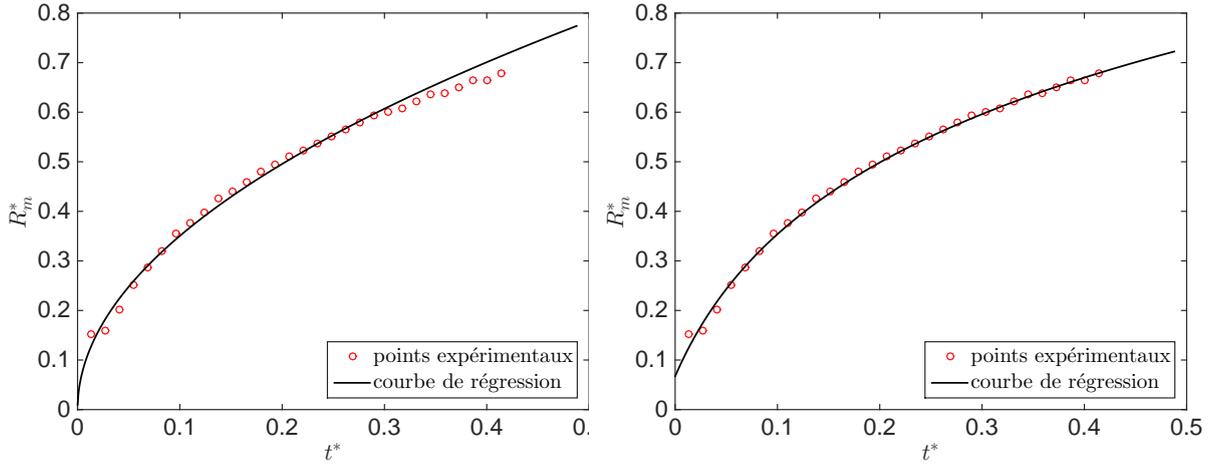


FIGURE 15: Evolution temporelle de la largeur $R_m^*(t)$ pour le PDMS. Graphe de gauche : la courbe de régression $R_m^* = C_0 \sqrt{t^* - t_0^*}$ (en noir) indique ici une valeur du préfacteur $C_0 = 0.90 \pm 0.01$. Graphe de droite : la courbe de régression $R_m^* = r_0 \log(t^* - t_0^*) + r_1$ (en noir) indique une valeur du facteur $r_0 = 0.70 \pm 0.02$.

Le tableau 2.4 rassemble les résultats obtenus pour les différents fluides, la valeur moyenne du préfacteur C_0 apparaissant dans la loi d'échelle et son écart-type sur les mesures.

eau pure	MgSO_4 0.4g/L	MgSO_4 0.8g/L	MgSO_4 4g/L	PDMS 5mPa.s
1.7 ± 0.4	1.7 ± 0.3	1.9 ± 0.3	1.7 ± 0.2	0.90 ± 0.06

TABLE 2.4: Préfacteur C_0 de la loi d'échelle 2.7 pour les différents fluides en régime inertiel.

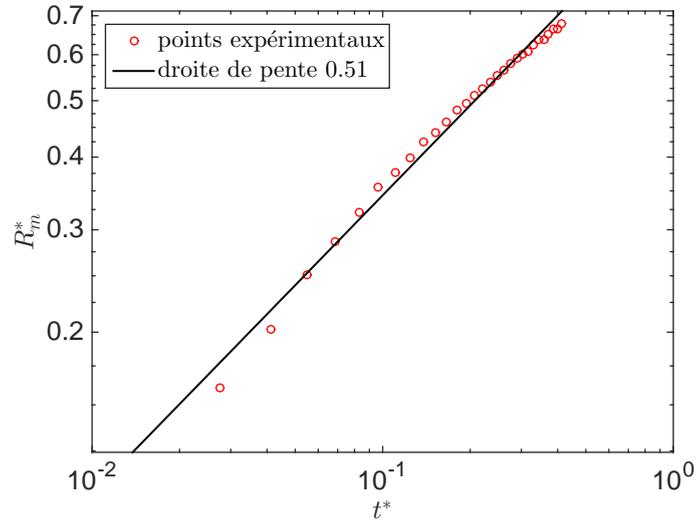


FIGURE 16: Diagramme logarithmique pour le PDMS, donnant l'évolution temporelle de la largeur $R_m^*(t)$.

Aux incertitudes près, nous pouvons conclure que pour l'eau et les différentes solutions aqueuses de MgSO_4 , le préfacteur $C_0 = 1.7 \pm 0.3$. Le tableau 2.5 donne le comparatif des valeurs issues de la présente étude et celles issues des études expérimentales de Aarts et al. [Aarts et al., 2005], Wu et al. [Wu et al., 2004].

source	eau	méthanol	glycérol+eau	PDMS 5mPa.s	PDMS 20mPa.s
Aarts et al	1.14			1.24	1.11
Wu et al.	1.09 ± 0.08	1.29 ± 0.05	1.03 ± 0.07		
Chireux	1.7 ± 0.4			0.90 ± 0.06	

TABLE 2.5: Comparatif des valeurs du préfacteur C_0 de la loi d'échelle 2.7 pour les différents fluides en régime inertiel.

Les valeurs trouvées sont souvent inférieures à celle prévue pour un fluide non visqueux par les simulations numériques de Duchemin, qui est de $C_0 = 1.62$ [Duchemin et al., 2003]. Pour l'eau et les solutions aqueuses, cependant, les expérimentations menées dans cette thèse conduisent à une valeur de C_0 conforme à la prévision des simulations de Duchemin. Quoi qu'il en soit, la loi d'échelle est basée sur des considérations qui ne prennent pas en compte la non stationnarité de l'écoulement lors de l'ouverture du ménisque, c'est aussi pour cela que les modèles d'évolution du pont en loi de puissance ne sont pas pleinement satisfaisants (voir Fig. 13 et Fig. 16).

Ces graphes permettent d'évaluer le coefficient de puissance de la dépendance temporelle de $R_m^*(t)$ si on admet une loi de puissance. Les valeurs trouvées dans les présentes expérimentations sont en accord avec celles déterminées expérimentalement par Menchaca-Rocha

[Menchaca-Rocha et al., 2001] pour les cas de gouttes posées, qui donnent des coefficients de puissance compris entre 0.41 et 0.55.

Si on n'admet pas une loi de puissance, nous avons vu Fig. 15 qu'une dépendance temporelle logarithmique de R_m^* donnait un ajustement très satisfaisant aux données expérimentales : $R_m^* = r_0 \log(t^* - t_0^*) + r_1$. Les paramètres t_0^* et r_1 dépendent assez fortement des conditions initiales de mesure, c'est-à-dire de l'instant exact de la coalescence. Comme les mesures optiques ne permettent pas d'avoir une résolution temporelle et spatiale suffisante pour repérer avec précision l'instant de déclenchement de l'instabilité, ces coefficients ne seront pas étudiés plus avant. On peut en revanche s'intéresser au préfacteur r_0 . La valeur de ce préfacteur est $r_0 = 0.60 \pm 0.07$ pour l'eau et solutions aqueuses et $r_0 = 0.60 \pm 0.03$ pour le PDMS.

Le fait que le paramètre r_0 ne dépende pas des propriétés physiques du fluide, du rayon des gouttes, du centrage de ces dernières sur l'axe z suggère que les phénomènes se produisant au perçage des interfaces ne jouent aucun rôle dans l'expansion du pont liquide. Cela indique un découplage entre les processus se produisant à l'échelle du nanomètre et ceux se produisant à l'échelle du micromètre.

2.4.2 Cas du régime ILV

Pour le cas de la paraffine, ce fluide est suffisamment visqueux pour qu'on observe un régime intermédiaire Inertially Limited Viscous lors de la coalescence. La forme parabolique du pont nous en donne une première indication, la dépendance temporelle de $R_m(t)$ peut nous en fournir une deuxième. Cinq films de coalescence entre deux gouttes de paraffine ont été réalisés. On observe bien une croissance linéaire de $R_m(t)$ pour la phase d'expansion, pour $0 \leq t \leq 1$ ms (voir Fig. 17). Les données expérimentales confirment la relation empirique proposée par Paulsen. Les 5 expérimentations réalisées ici conduisent à une valeur du préfacteur $C_0 = 0.23 \pm 0.03$.

Nous avons, dans les paragraphes précédents, décrit la forme et l'évolution temporelle des dimensions du pont durant sa phase d'expansion. Sa longueur et son rayon croissent au cours du temps, et dans le cas d'un régime inertiel, nous avons défini ce pont entre les gouttes comme la zone comprise entre les deux fronts d'onde de déformation, deux singularités de courbure, créées à l'endroit du contact initial entre les gouttes et se propageant selon l'axe z en sens opposés vers les deux disques d'attache des gouttes. Dans la suite, nous allons décrire la forme de l'interface complet entre le liquide et l'air à l'aide d'une décomposition de Fourier spatiale, et étudier les vitesses de propagation des différentes composantes de cette décomposition. Cela nous permettra de relier les vitesses de phase à la vitesse d'expansion axiale $\dot{\Delta}$.

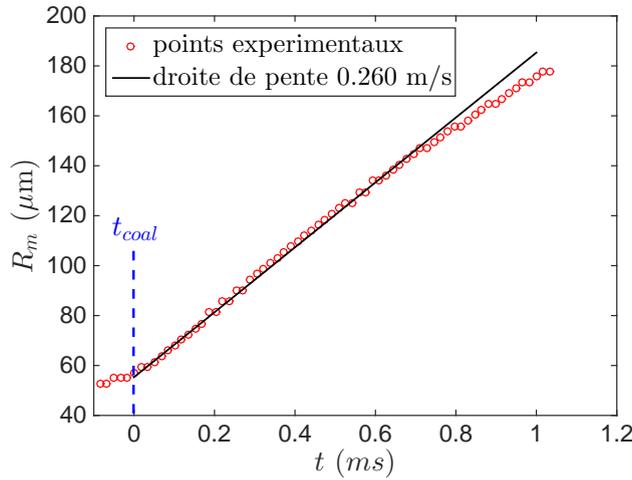


FIGURE 17: Evolution temporelle de la largeur $R_m^*(t)$ du ménisque lors de la coalescence de deux gouttes de paraffine. La droite de régression est de pente 0.260 ± 0.003 m/s (en noir). L'origine des temps t_{coal} est fixée à l'instant où R_m commence à augmenter.

2.5 Description de la forme de l'interface par développement de Fourier - Vitesse de phase

Le but de ce paragraphe est de décrire la forme de l'interface entre le liquide et l'air et son évolution au cours du temps durant le régime d'expansion du pont, pour le cas d'un fluide très peu visqueux, c'est-à-dire le cas d'un régime inertiel.

2.5.1 Décomposition spectrale

On modélise l'ensemble du liquide par un pont liquide attaché à deux disques fixes de rayon a correspondant aux extrémités des tubes capillaires. Nous supposons que les capillaires sont parfaitement coaxiaux, de sorte que le problème est à symétrie de révolution autour de z . L'étude de la forme de l'interface se ramène à celle du contour dans un plan méridien, tel le plan des images prises par la caméra.

Pour cette étude, on considère l'interface comme la déformation d'un pont cylindrique de rayon a , de longueur L (distance entre les extrémités des capillaires). On note $\eta(z, t)$ le déplacement radial de l'interface par rapport au cylindre. La Fig. 18 montre le contour à un instant donné et définit les notations.

Comme cela a été mentionné au chapitre 1 section 1.1, vu le rapport très faible entre les sections interne et externe des capillaires, on peut considérer que les extrémités des capillaires sont deux disques identiques de rayon a , sur lesquels le fluide ne glisse pas. Cette condition de non glissement impose à la fonction $\eta(z, t)$, définie sur $[0, L]$ de s'annuler en $z = 0$ et $z = L$. On prolonge sur \mathbb{R} la fonction $\eta(z, t)$ afin d'obtenir une fonction $f(z, t)$ périodique et paire, de

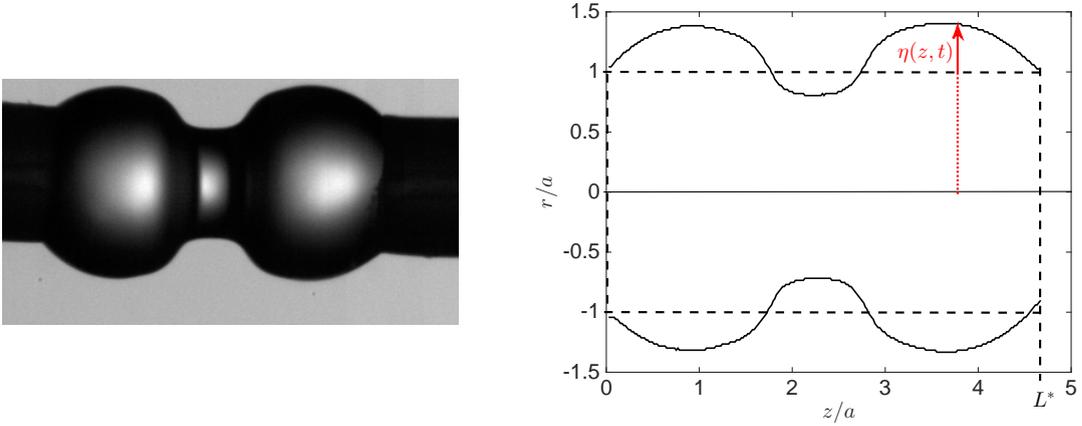


FIGURE 18: Exemple d'image et de contour pour le pont liquide complet (le liquide est de l'eau) attaché en $z = 0$ et $z = L$ aux deux capillaires assimilés à deux disques. On utilise les coordonnées réduites z/a et r/a . Le pont cylindrique de référence est tracé en pointillés et on note $\eta(z, t)$ le déplacement radial de l'interface par rapport au cylindre de référence. Dans cet exemple $L = 4.8 \times a$.

période spatiale $2L$, coïncidant avec $\eta(z, t)$ sur $[0, L]$. On peut décomposer $f(z, t)$, à t donné, en série de Fourier :

$$f(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(t) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad \text{avec} \quad A_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L f(z, t) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) dz \quad (2.9)$$

En terme d'ondes capillaires, cela revient à décrire l'interface du pont liquide par un paquet d'ondes discret sous la forme :

$$f(z, t) = \mathcal{R}e(\underline{f}(z, t)) \quad \text{où} \quad \underline{f}(z, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_{n,0} e^{i(\underline{\omega}_n t - k_n z)} \quad \text{et} \quad k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (2.10)$$

L'expression de k_n provient des conditions aux limites d'attache aux extrémités du pont. Les termes correspondant à $n > 0$ représentent une onde née au niveau du contact entre les gouttes (à peu près au milieu du pont) et se propageant vers les z croissants, ceux correspondant à $n < 0$ une onde se propageant vers les z décroissants. On peut ainsi décrire les deux fronts d'onde de déformation, se propageant au niveau des singularités de courbure, l'un vers les z croissants l'autre vers les z décroissants. Si on fait l'hypothèse simplificatrice de symétrie de la forme de l'onde de choc de part et d'autre de la singularité initiale, on aura :

$$A_{n,0} = A_{-n,0} \quad \forall n > 0 \quad (2.11)$$

Les pulsations $\underline{\omega}_n$ sont réelles si on néglige tout amortissement, et complexes si on tient compte des effets dissipatifs. Pour ce qui est des fluides étudiés ici pour le régime inertiel, les forces visqueuses auront un rôle très faible, mais on peut s'attendre à ce qu'elles aient un impact plus grand sur les composantes spectrales de fréquence élevée, pour lesquelles les

gradients de vitesse au sein du liquide seront plus grands, générant des contraintes visqueuses plus grandes à l'interface.

De manière générale, on écrira donc $\underline{\omega}_n = \omega_n + i\beta_n$.

L'interprétation ondulatoire permet de décrire la forme du contour par :

$$\eta(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(t) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad \text{avec} \quad A_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L \eta(z, t) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) dz \quad (2.12)$$

et avec $A_n(t) = A_{n,0} e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t + \phi_n)$. $A_{n,0}$ et ϕ_n correspondent respectivement à l'amplitude et la phase à l'origine du coefficient de Fourier $A_n(t)$ décrivant la forme de l'interface à l'instant t .

Pour chaque image, le spectre $\{A_n, n \in [0, 40]\}$ est calculé numériquement (par la relation ?? à t fixé), et on vérifie que le contour est correctement reconstitué avec les 40 premiers harmoniques, comme le montre la Fig. 19.

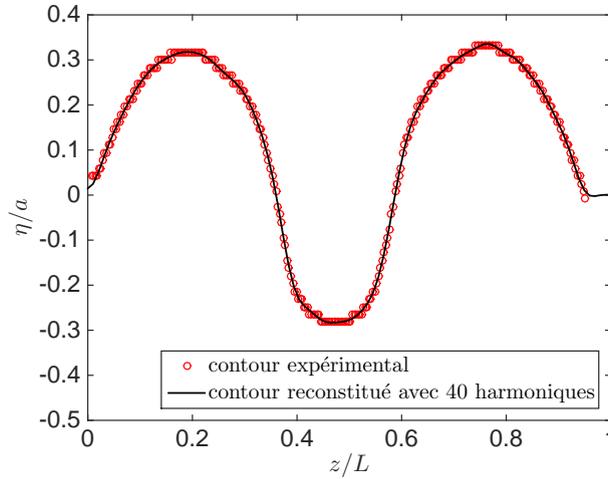


FIGURE 19: Contour supérieur de l'image correspondant à la Fig. 18. La courbe noire correspond à la fonction analytique $\eta(z, t)$ calculée par l'expression 2.12 où on a sommé de $n = 0$ à $n = 40$.

Grâce à ce calcul, effectué pour chaque instant t de la phase d'ouverture du ménisque, on a accès à l'évolution temporelle de chaque coefficient $A_n(t)$, pour $n \in [0, 40]$. On peut alors déterminer expérimentalement les pulsations ω_n de chaque onde du paquet d'ondes et pour les grandes valeurs de n évaluer un ordre de grandeur du coefficient d'amortissement β_n . La Fig. 20 montre les évolutions temporelles de quelques coefficients A_n , normalisés par le rayon a des disques d'attache, ainsi que les courbes de régression ajustées selon la méthode des moindres carrés. Cet ajustement permet de mesurer l'amplitude initiale $A_{n,0}$, la pulsation ω_n et le coefficient d'amortissement β_n de chaque composante spectrale $A_n(t)$.

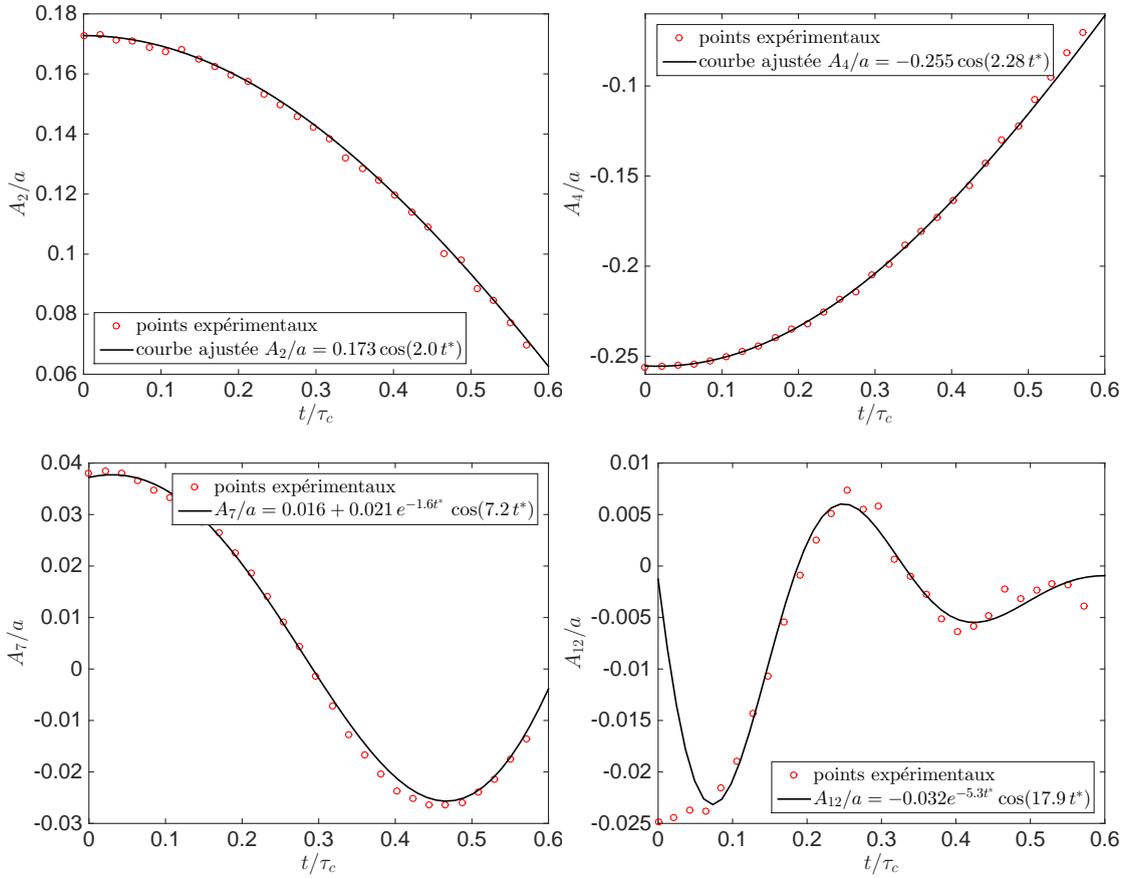


FIGURE 20: Evolution temporelle des amplitudes normalisées $A_n^* = A_n/a$ des composantes spectrales pour $n = 2$, $n = 4$, $n = 7$ et $n = 12$. En rouge, figurent les valeurs expérimentales de A_n , calculées numériquement à partir du contour expérimental du pont, par la relation 2.12. En noir, l'ajustement effectué par la méthode des moindres carrés, pour déterminer $A_{n,0}$, ω_n et β_n .

Cette procédure de mesure de l'amplitude $A_{n,0}$, de la pulsation ω_n et du coefficient d'amortissement β_n a été appliquée sur un échantillon de 6 séquences de coalescence, sur des gouttes d'eau ou de solution la plus diluée de MgSO_4 , et une séquence sur des gouttes de PDMS 5cP, pour des valeurs de n comprises entre 0 et 40. Les coefficients A_0 correspondent à la valeur moyenne du signal et n'ont pas de réel intérêt pour nous. On remarque que les premiers harmoniques ont une fréquence trop faible pour pouvoir évaluer le coefficient d'amortissement β_n par cette méthode. D'autre part, comme pour tout signal physique, on constate que l'amplitude des harmoniques diminue lorsque le rang augmente. Selon la forme des gouttes initiales, on constate également que certaines composantes harmoniques sont absentes (d'une amplitude très faible, inférieure au bruit de mesure).

2.5.2 Relation de dispersion

La méthode décrite au 2.5.1, permet d'obtenir la relation de dispersion des ondes capillaires générées par la rupture initiale des interfaces, ondes qui composent le front de déformation observé aux points B_i . Avec les 7 exemples de coalescence analysés, nous pouvons vérifier expérimentalement si le paquet d'ondes construit au 2.5.1 pour décrire la forme du pont correspond bien à des ondes capillaires inertielles. Le Fig. 21 donne les représentations graphiques de la relation de dispersion $\omega_n = f(n)$ pour 6 des 7 exemples expérimentaux mentionnés plus haut.

Les droites de régression montrent une relation de dispersion linéaire au-delà du rang 6. Le tableau 2.6 rassemble les résultats des différentes pentes expérimentales de la relation de dispersion.

fluide	L^*	a (μm)	R (μm)	$d\omega_n^*/dn$
sol. MgSO ₄ 0.4 g/L	4.8	180	250	1.31
sol. MgSO ₄ 0.4 g/L	5.3	180	274	1.47
Eau pure	5.5	180	258	1.51
Eau pure	5.1	306	430	1.43
Eau pure	2.6	306	307	2.30
PDMS 5cP	2.1	306	315	2.36

TABLE 2.6: Pente de la relation de dispersion $\omega_n^* = \omega_n \tau_C$ en fonction de n des ondes constituant le front de déformation du pont

Une relation de dispersion linéaire implique l'absence de dispersion et donc de déformation des paquets d'ondes se propageant dans un tel milieu. Cependant, du point de vue théorique, la relation de dispersion des ondes capillaires de faible amplitude sur une interface plane, en négligeant la pesanteur, s'écrit [de Gennes et al., 2005] :

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}} k^{3/2} \quad (2.13)$$

Cette relation montre que le phénomène est dispersif, les ondes de courte longueur d'onde se propagent plus vite que celle de plus grande longueur d'onde. Cela entraînerait un étalement du front d'onde, ce qui ne correspond donc pas aux constatations expérimentales. Pour expliquer cette différence, il faut tenir compte du fait que, comme la déformation est de grande amplitude, on ne peut pas ignorer les effets non linéaires, qui raidissent ce front d'onde. Les deux effets se compensent et nous pouvons faire l'analogie ici avec un soliton.

L'étude du spectre en amplitude et de la vitesse de phase va nous permettre de compléter l'interprétation en terme d'ondes de la forme si spécifique de l'interface et de sa vitesse d'évolution.

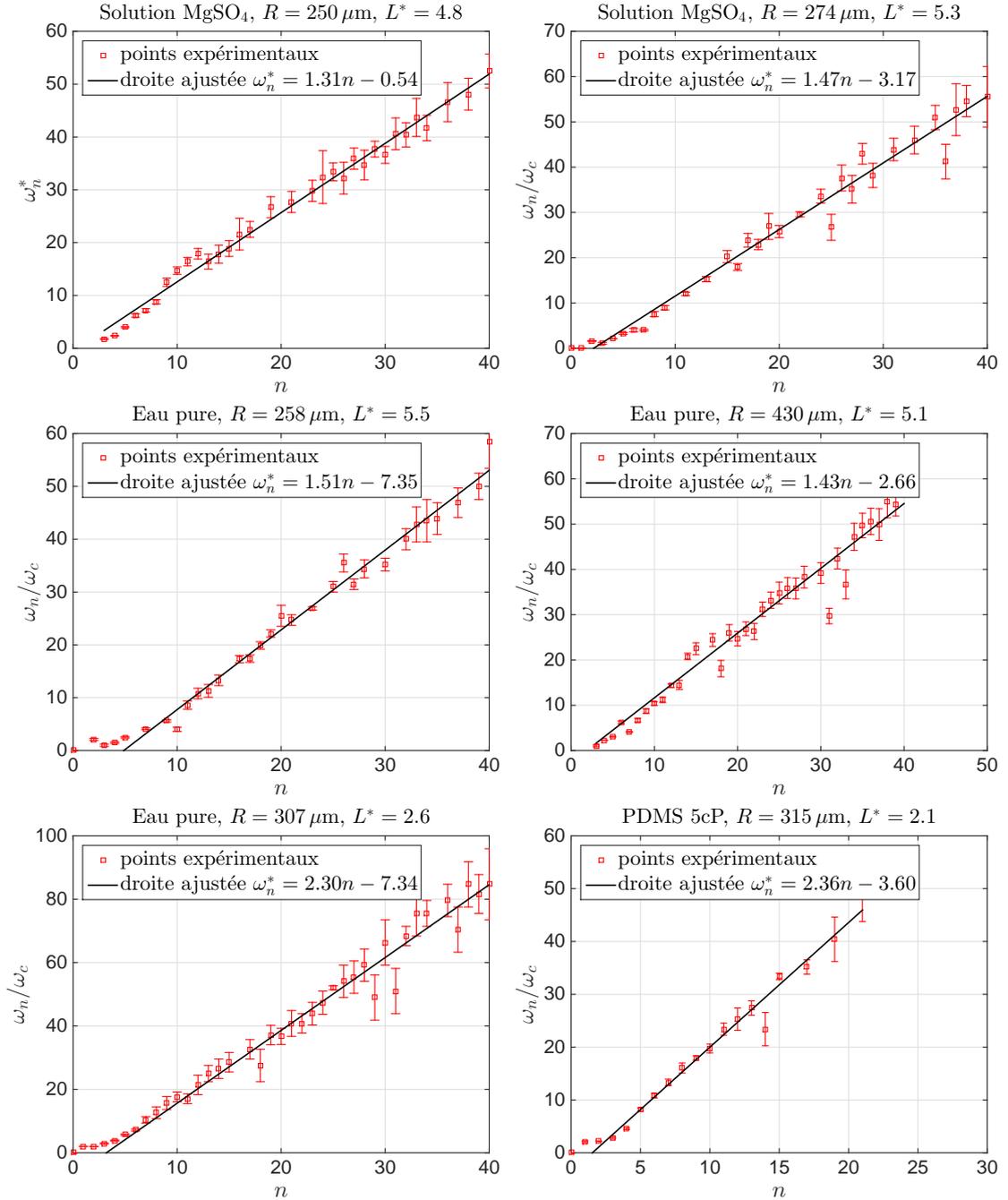


FIGURE 21: Représentations graphiques de la relation de dispersion en coordonnées réduites pour 6 expérimentations. La droite de régression, dont l'ajustement est effectué à partir de la composante de rang $n = 6$.

2.5.3 Spectre en amplitude

La méthode d'analyse de la forme du pont liquide par paquet d'ondes de Fourier, décrite au 2.5.1, permet à chaque instant t (sur chaque image) d'obtenir le spectre en amplitude du signal donnant la forme globale du pont dans un plan méridien $\eta(z, t)$. Ce spectre est caractérisé par les valeurs $\{A_n, n \in \mathbb{N}\}$ à t donné. La Fig. 22 donne les spectres en amplitude

des signaux $\eta(z, t)$ à différents instants. L'exemple concerné ici est celui de la coalescence des deux gouttes de solution de MgSO_4 montrée dans la séquence d'images de la Fig. 3.

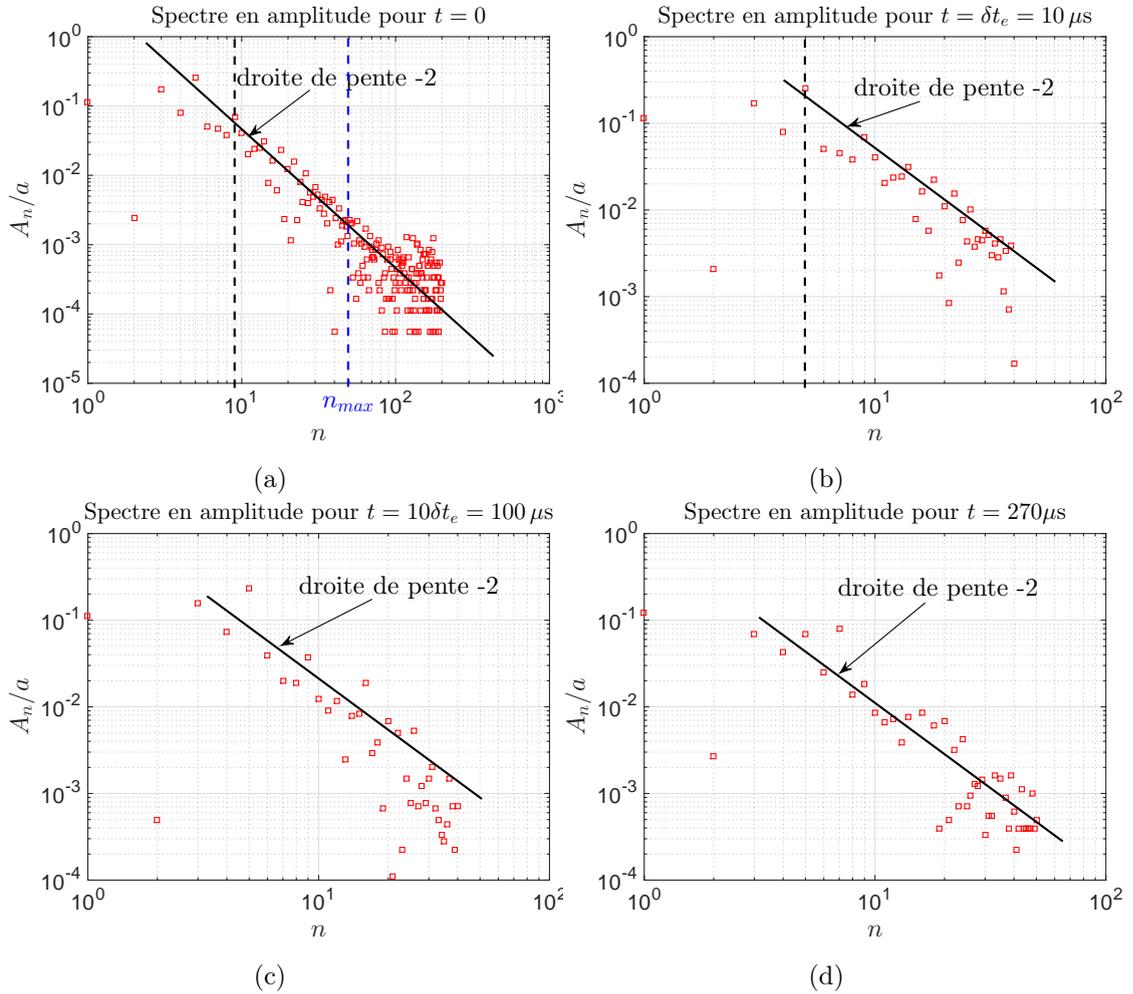


FIGURE 22: Spectre en amplitude de la forme de l'interface $\eta(z, t)$ à différents instants : (a) $n \in [0, 200]$, au moment de l'ouverture de l'interface $t = 0$. On constate l'existence d'une coupure haute n_{max} pour le nombre d'onde n , qui correspond à une valeur minimale de l'amplitude décelable, qui est la limite de résolution spatiale de la caméra. (b) Au début du processus, $t = 10 \mu s$ après la rupture de l'interface. On constate que le spectre décroît en $1/n^2$, pour n assez grand ($n \geq 5$ environ), ce qui est la signature d'un signal possédant une discontinuité de pente. (c) A $t = 100 \mu s$. (d) A $t = 270 \mu s$, en fin de phase d'expansion. Lorsque t augmente, les amplitudes diminuent et les signaux sont de plus en plus bruités.

Ces spectres donnent des informations sur plusieurs aspects du signal.

D'abord, on constate l'existence d'une coupure haute $n_{max} \approx 50$ pour le nombre d'onde n : les harmoniques dont l'amplitude est inférieure à la limite de résolution spatiale de la caméra ($A_n/a < 10^{-3}$) n'ont pas de signification physique, elles correspondent au bruit. Cela conforte l'idée de ne représenter le signal $\eta(z, t)$ que par les 40 premiers harmoniques, dont il a été vérifié au 2.5.1 (Fig. 19) que c'était suffisant.

D'autre part, quel que soit l'instant, le spectre en amplitude décroît en $1/n^2$ (droites de pente

-2 sur les graphes), ce qui est la signature d'un signal comportant une discontinuité de pente. Nous confirmons, par le spectre en amplitude décrivant la forme de l'interface, l'existence de discontinuités de pente (les points A_i et B_i) se propageant de part et d'autre de la zone de rupture initiale. Ces *singularités* correspondent à une courbure infinie, à l'échelle de la résolution spatiale de la caméra. Ce sont ces *singularités* qui sont le moteur de l'expansion longitudinale du pont et de l'évolution de sa longueur $\Delta(t)$. Pour comprendre pourquoi l'évolution temporelle de $\Delta(t)$ est linéaire, nous aurons besoin de la vitesse de phase (voir 2.5.4).

Enfin, les premiers harmoniques, $n \in [0, 5]$ sont essentiellement la caractérisation de la forme globale du pont entier et de ses dimensions. En particulier, aux premiers instants, le signal $\eta(z, t)$ est assez proche d'une impulsion. On rappelle que l'enveloppe du spectre d'une impulsion périodique de rapport cyclique α est de la forme $A_n \propto \sin(n\pi\alpha)/(n\pi\alpha)$, ce qui implique l'absence de certains harmoniques dans le spectre, ceux dont le rang n est proche de p/α , $p \in \mathbb{N}^*$. Dans l'analyse spectrale expérimentale des signaux $\eta(z, t)$, on constate effectivement l'absence de certaines composantes, dont l'amplitude est noyée dans le bruit. Ces composantes n'apparaissent pas dans les spectres affichés Fig. 22.

La décomposition spectrale effectuée ici permet de décrire et comprendre une partie de l'évolution du pont, en interprétant les *singularités* comme deux fronts d'ondes capillaires. Nous allons terminer cette étude par la mesure de la vitesse de phase de ces ondes capillaires.

2.5.4 Vitesse de phase

La vitesse de phase peut être mesurée expérimentalement pour chaque composante spectrale du paquet d'ondes par :

$$v_\phi(n) = \frac{\omega_n}{k_n} = \frac{\omega_n}{(n\pi/L)} \quad (2.14)$$

La Fig. 23 donne le graphe des vitesses de phase de chaque composante, pour les 6 expérimentations dont la relation de dispersion est montrée Fig. 21.

Les composantes de rang $n \geq 10$ se propagent quasiment toutes à la même vitesse de phase $v_{\phi 0}$, il n'y a pratiquement pas de dispersion pour ces composantes. Cela signifie que les *singularités* se propagent quasiment sans déformation, à la vitesse $v_{\phi 0}$. Cette vitesse de phase limite a pour valeur expérimentale $v_{\phi 0} \simeq (1.5 \pm 0.1)U_C$, pour l'eau comme pour le PDMS, et elle ne dépend pas du rayon des gouttes initiales. C'est la vitesse de phase moyenne selon z des ondes capillaires les plus rapides.

Au 2.3, nous avons mentionné la valeur expérimentale de la vitesse selon z des points B_1 et B_2 : $U_B = (2.1 \pm 0.1)U_C$, c'est-à-dire la vitesse selon z de propagation du front d'onde. Malgré la différence entre U_B et $v_{\phi 0}$, il semble raisonnable d'assimiler l'une à l'autre et d'interpréter les deux *singularités* de courbure en B_1 et B_2 , comme deux paquets d'ondes capillaires. La durée

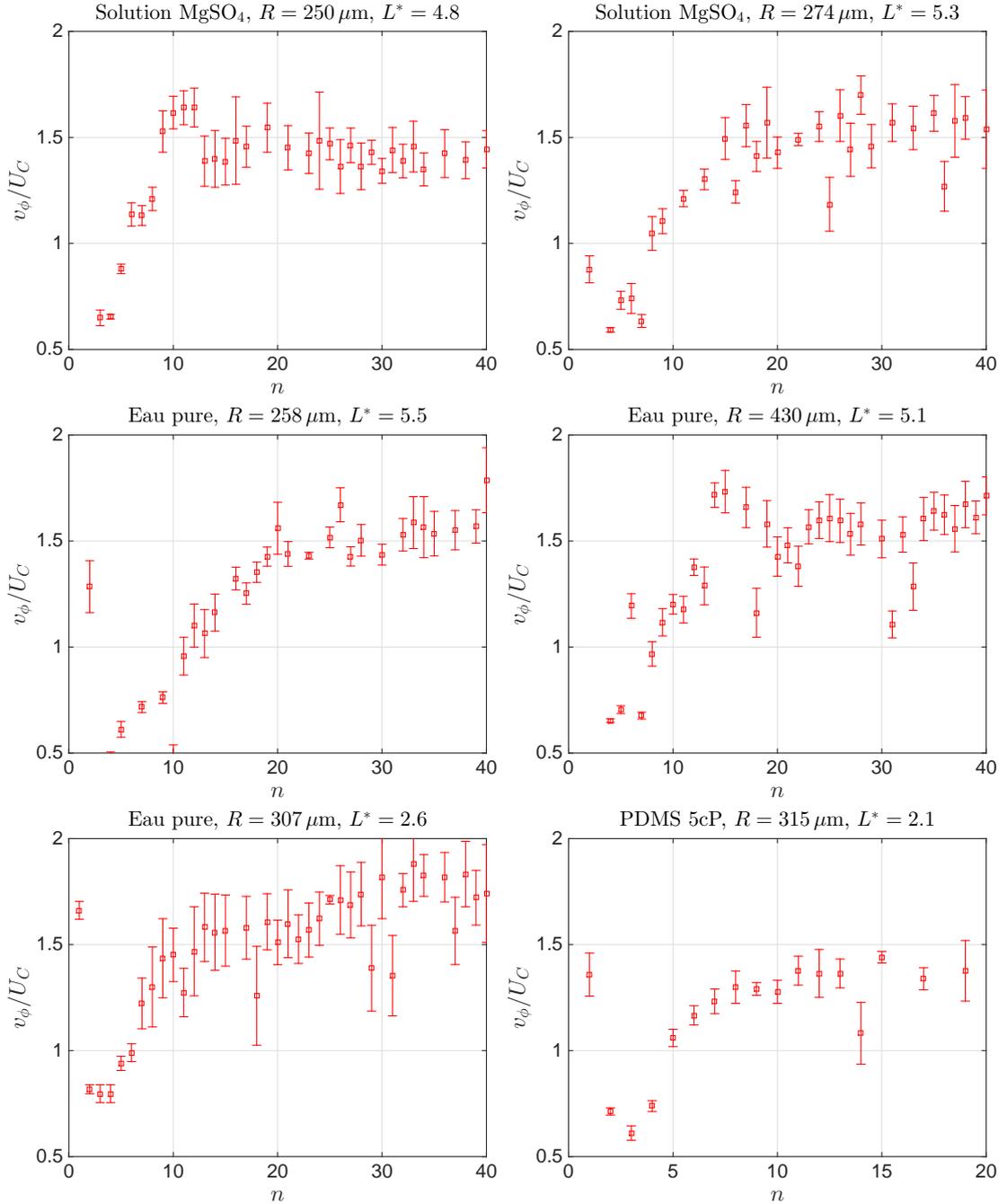


FIGURE 23: Représentations graphiques de la vitesse de phase normalisée par la vitesse capillaire inertielle $U_C = \sqrt{\gamma/\rho R}$, en fonction du nombre d'onde n pour 6 expérimentations. On constate dans tous les cas que la vitesses de phase tend vers une valeur limite lorsque n augmente.

du processus de coalescence correspond au temps que mettent ces deux paquets d'ondes pour atteindre les disques d'attache des gouttes ou l'extrémité des gouttes si celles-ci ne sont pas attachées. Ce temps est de l'ordre de grandeur du temps capillaire inertiel, ce qui est cohérent.

D'autre part, ces graphes font apparaître une valeur minimale de la vitesses de phase

$v_{\phi min} \simeq 0.7U_C$. Il s'agit de la vitesse des composantes les plus lentes du paquet d'ondes, les composantes correspondant aux plus grandes déformations et aux plus grandes longueurs d'onde $n < 10$. Ce sont les composantes qui caractérisent la forme globale du pont liquide, et son écart à une forme cylindrique.

L'ensemble de ces constatations nous permet d'élaborer, pour des solutions aqueuses, un schéma ondulatoire de l'évolution temporelle de la forme du pont liquide entre les capillaires, entre les instants de perçage des interfaces et l'instant où le pont formé atteint les bords d'attache. La rupture des interfaces à l'endroit de contact entre les gouttes constitue la source de deux paquets d'ondes capillaires se propageant de part et d'autre de la zone de rupture initiale. Pour un paquet d'ondes, les ondes les plus rapides se propagent à la vitesse $2U_C$ environ et les points situés en amont du front d'onde ne sont pas affectés par la coalescence. La forme de l'interface correspondant à ces points est celle des gouttes initiales. Les ondes les plus lentes se propagent à la vitesse $v_{\phi min}$, et en aval des points A_i , elles laissent l'interface comme si elle était non perturbée, c'est-à-dire sans courbure dans le plan méridien. On peut ainsi comprendre la géométrie très particulière du pont entre les points A_1 et A_2 , quasi-cylindrique, sans aucune courbure méridienne.

Au niveau des vitesses de propagation des points caractéristiques, nous avons mis en évidence expérimentalement, au 2.2, une proportionnalité entre la longueur de la partie cylindrique du pont $l(t)$ et la longueur de ce dernier $\Delta(t)$:

$$l(t) = \alpha_0 \Delta(t) \quad (2.15)$$

Pour les solutions aqueuses, $\alpha_0 \approx 0.53 \pm 0.04$. Cette valeur est cohérente avec la valeur des rapports des vitesses de phase minimale et maximale $v_{\phi min}/v_{\phi 0} \approx 0.5$. On peut donc attribuer à l'analyse ci-dessus une valeur qualitative, mais aussi quantitative, pour le cas des solutions aqueuses.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents régimes auxquels peut être soumis le fluide lors du processus de coalescence. Nous avons en particulier étudié le régime inertiel dans le cas de faibles nombres d'Ohnesorge, mais aussi décrit deux autres régimes possibles selon la viscosité du fluide, le régime visqueux (pour $Oh \gg 1$), difficile à atteindre expérimentalement et le régime intermédiaire ILV Inertially Limited Viscous. Nos expérimentations nous ont essentiellement conduit dans le régime inertiel, très peu étudié précédemment, tant sur le plan théorique qu'expérimental, car fortement non linéaire.

Pour des liquides comme l'eau (ou des solutions aqueuses) ou le PDMS 5mPa.s, très peu visqueux, nous avons mesuré l'évolution temporelle de la longueur selon z et le rayon R_m du

pont entre les gouttes formé à la coalescence. Nous avons comparé la forme expérimentale de $R_m(t)$ à celle prévue par une loi d'échelle $R_m^* = C\sqrt{t^*}$. Elle est assez bien vérifiée et les valeurs du préfacteur C obtenues dans ces travaux sont conformes à celles obtenues numériquement par Duchemin [Duchemin et al., 2003], mais diffèrent légèrement des valeurs expérimentales obtenues dans de précédents travaux [Wu et al., 2004], [Aarts et al., 2005], [Menchaca-Rocha et al., 2001]. L'ensemble des résultats concernant $R_m(t)$ est néanmoins cohérent.

Le point le plus important de cette partie est l'interprétation de la forme très particulière du pont liquide dans son ensemble dans le cas du régime inertiel. A l'endroit de la rupture de l'interface au contact entre les gouttes, est générée une *singularité* correspondant à une courbure infinie à l'échelle macroscopique. Cette *singularité* initiale est scindée en deux lignes de courbure infinie (points B_1 et B_2), qui se propagent quasiment sans déformation de part et d'autre de la zone de *singularité* initiale, semblables à deux solitons.

Pour expliquer cette observation, on utilise une décomposition spectrale discrète de Fourier, qui permet de mesurer expérimentalement les pulsations de ces ondes, d'établir une relation de dispersion et une vitesse de phase. En assimilant la vitesse d'expansion longitudinale du pont à la vitesse de phase des ondes les plus rapides du paquet, cela nous conduit à interpréter les deux singularités comme deux paquets d'ondes capillaires, dont les composantes les plus rapides (de rang $n \geq 10$) forment le front d'onde (solitons) et les plus lentes ($n < 10$) laissent en aval la zone de courbure méridienne nulle, quasi cylindrique.

Cette description en terme de paquet d'ondes capillaires de la forme du pont est cohérente du point de vue qualitatif mais aussi quantitatif, puisqu'elle permet de justifier le fait que $\Delta(t)$ a une évolution linéaire et de retrouver les vitesses de croissance de $l(t)$ et $\Delta(t)$ pour le cas des solutions aqueuses. Il nous reste à élaborer un modèle d'écoulement, permettant de comprendre et justifier la forme de l'évolution temporelle du rayon $R_m(t)$.

Chapitre 3

Modèle hydrodynamique d'ouverture du pont

Le problème complet permettant de décrire, dans le cas inertiel, l'écoulement dans le pont liquide en expansion n'a fait l'objet d'aucune modélisation pour l'instant. Il est non linéaire et fait intervenir le couplage entre l'écoulement et les déformations de l'interface entre le liquide du pont et l'air.

Dans ce chapitre, nous ne résolvons pas le problème complet, nous construisons un modèle hydrodynamique assez simple qui décrit la phase d'expansion en régime inertiel, en partant des études expérimentales présentées au chapitre 2.

Ces études expérimentales ne donnent pas accès au champ des vitesses dans le liquide du pont, seule la forme de l'interface est décrite. La modélisation proposée ici s'appuie donc sur la géométrie du pont, en lien avec les lignes de *singularité* de courbure, moteurs de l'écoulement. Nous cherchons à construire un modèle qui soit compatible avec la forme du pont observée et qui permette de prévoir une évolution temporelle de R_m cohérente avec les résultats expérimentaux.

3.1 Modélisation du pont par un système de dièdres - Description cinématique.

3.1.1 Position du problème

Pour la modélisation de l'écoulement, la géométrie du pont, mise en évidence expérimentalement au chapitre 2, est découpée en 3 zones (voir Fig. 1) :

- la zone centrale entre les lignes A_1A_4 et A_2A_3 , de courbure méridienne nulle, de longueur $l(t)$,

- la zone intermédiaire dont l'interface est régie par les paquets d'ondes capillaires, entre les lignes des points A_i et B_i ,
- la zone non perturbée au-delà des points B_i , où nous considérons que le fluide est encore au repos.

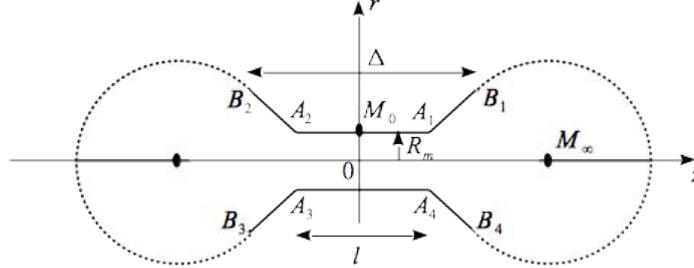


FIGURE 1: Définition des trois zones du pont modélisé. Les proportions entre la taille des gouttes et celle du pont ne sont pas respectées sur ce schéma.

Les contraintes que le modèle doit respecter sont les suivantes :

1. Dans la zone sans courbure méridienne, la vitesse d'expansion radiale \dot{R}_m du pont correspond à la vitesse radiale d'écoulement en $r = R_m$, elle ne doit donc pas dépendre de z , pour assurer que la géométrie reste auto-similaire et la courbure méridienne toujours nulle.
2. Sur cette même zone, le champ des pressions à l'interface en $r = R_m$ ne doit pas dépendre de z pour respecter les conditions aux limites.
3. L'existence des points de *singularité* pour lesquels le rayon de courbure tend vers 0 à l'échelle macroscopique conduit la dépression et le champ des vitesses à diverger. Nous allons montrer que ce modèle est compatible avec cet aspect de l'écoulement.

Dans un plan méridien, nous avons 4 points B_i et 4 points A_i pour lesquels la pente de l'interface est discontinue (courbure infinie). Ce n'est pas l'existence de la discontinuité de pente qui est déterminante, mais sa valeur : en B_i , elle est moins grande qu'en A_i . Ainsi, c'est la *singularité* aux points A_i qui est essentielle dans ce modèle, c'est le moteur de l'écoulement. La courbure en ces points, infinie à l'échelle macroscopique, est, en réalité, suffisamment grande pour qu'on puisse considérer que les vorticités générées à ces endroits restent très localisées [Savva and Bush, 2008].

Nous ramenons la situation physique à un problème à 2 dimensions dans un plan méridien, en modélisant chaque zone autour des points singuliers A_i par une paroi constituée d'un dièdre solide de sommet A_i , qui représente la discontinuité de pente de l'interface. Ainsi, nous modélisons l'interface du pont liquide par un système de 4 dièdres solides, d'arêtes perpendiculaires au plan méridien étudié, et passant par les points A_i . En considérant que les zones de vorticités restent très localisées, nous envisageons un écoulement potentiel à 2 dimensions cartésiennes (z, r) .

3.1.2 Écoulement stationnaire autour d'un dièdre

Commençons par présenter l'écoulement potentiel d'un fluide autour d'un dièdre d'angle α . On utilise la méthode du potentiel complexe [Guyon et al., 2012], pour déterminer la forme du potentiel des vitesses correspondant à cet écoulement (voir Fig. 2).

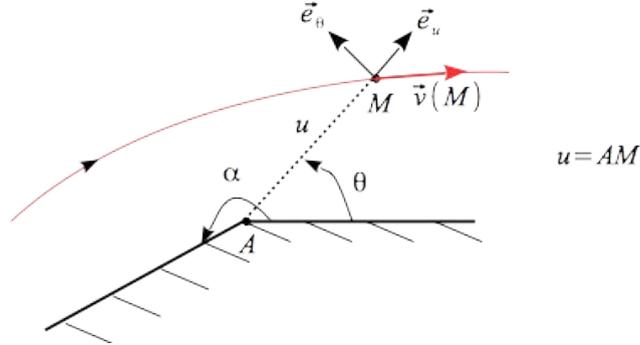


FIGURE 2: Notations pour l'écoulement autour d'un dièdre.

On pose $\alpha = \frac{\pi}{m+1}$. Dans le modèle considéré ici, α est supérieur à π , donc $-1 < m < 0$. Dans le repère polaire local, le potentiel des vitesses s'écrit : $\Phi(M) = Cu^{m+1} \cos((m+1)\theta)$, ce qui donne le champ des vitesses :

$$\begin{aligned} v_u(u, \theta) &= C(m+1)u^m \cos((m+1)\theta) \\ v_\theta(u, \theta) &= -C(m+1)u^m \sin((m+1)\theta) \end{aligned}$$

C est un facteur de dimensionnement du champ des vitesses. Dans le cas traité ici, vu le sens d'écoulement du fluide dans le pont, C est positif. Avec cette expression, nous pouvons tracer l'allure des lignes de courant autour du dièdre, comme le montre la Fig. 3. L'écoulement proposé ici correspond à un régime stationnaire. Nous pourrions faire évoluer le champ des vitesses dans le temps, en utilisant l'auto-similarité et en introduisant la dépendance temporelle de \vec{v} par la variation temporelle du facteur C .

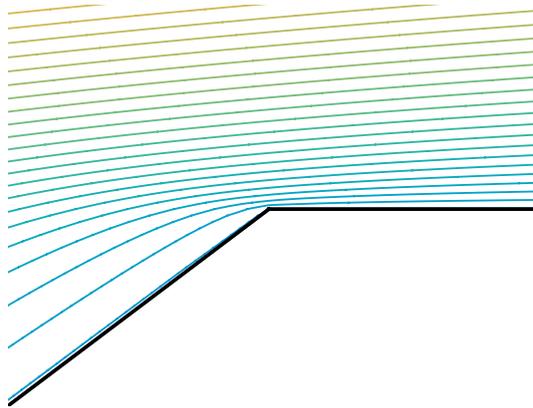


FIGURE 3: Allure des lignes de courant autour d'un dièdre, pour $m = -0.25$.

3.1.3 Étude cinématique de l'écoulement dans le pont modélisé par 4 dièdres

Nous nous plaçons à un instant donné et décrivons la cinématique de l'écoulement du fluide dans le pont. Pour cela, nous superposons les écoulements correspondant aux quatre dièdres de sommets A_i disposés symétriquement comme l'indique la Fig. 4.

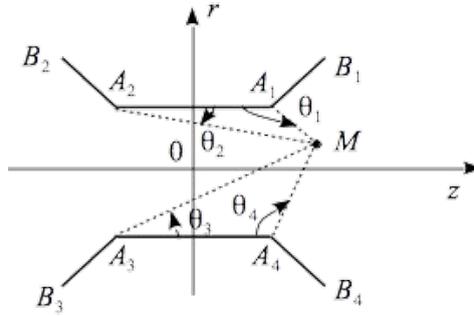


FIGURE 4: Géométrie du pont modélisé par 4 dièdres.

L'expression explicite du champ des vitesses en coordonnées cartésiennes (z, r) est donnée en Annexe A. Nous allons utiliser cette expression pour vérifier que le champ des vitesses respecte bien les symétries du problème, et est compatible avec les contraintes décrites au 3.1.1.

La Fig. 5 donne le profil des vitesses radiale v_r et axiale v_z très proche de la paroi $r = 0.999R_m$. Lorsqu'on s'approche des points A_1 ($z \rightarrow l/2$) et A_2 ($z \rightarrow -l/2$), on observe que la norme de la vitesse diverge. Nous montrons ainsi la compatibilité du modèle avec le point 3.

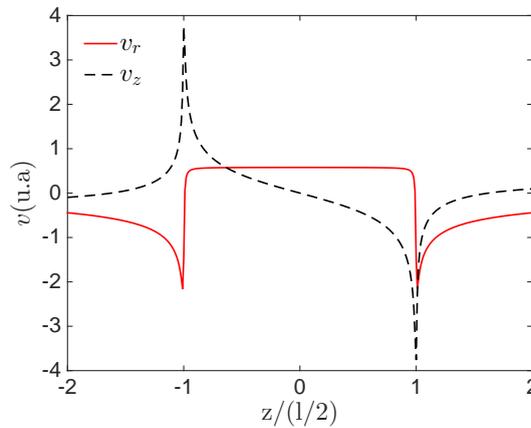


FIGURE 5: Profils du champ des vitesses en $r = 0.999R_m$, en fonction de z . Le calcul est effectué pour $m = -0.25$ et $C = 1$.

D'autre part, la composante radiale v_r varie très peu sur toute l'interface de la partie du pont entre A_1 et A_2 , ce qui assure la compatibilité de cet écoulement avec la contrainte 1. La compatibilité de l'écoulement avec la contrainte 2 ne peut pas être vérifiée à ce stade,

puisque nous n'avons pas l'expression du champ de pression. En effet, pour le calculer, il est nécessaire de connaître l'évolution temporelle du paramètre de vitesse $C(t)$. Nous reviendrons sur cette question plus loin, lorsque nous résoudrons le problème de l'évolution temporelle du pont.

Enfin, nous pouvons vérifier également que les symétries de l'écoulement proposé ici sont bien celles qui correspondent au problème réel de gouttes identiques. Le champ des vitesses axial v_z est antisymétrique en z et le champ radial v_r est symétrique en z . Si les gouttes ne sont pas identiques, le déséquilibre que cela introduirait dans l'écoulement est infime. En effet, ce déséquilibre est dû à la différence des pressions statiques entre les deux gouttes $\Delta P = 2\gamma(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2})$. Cette dernière est négligeable par rapport à la dépression aux points A_i , moteur de l'écoulement, qui est de l'ordre de γ/\mathcal{R} , avec \mathcal{R} rayon de courbure méridien en A_i .

La Fig. 6 montre les profils du champ des vitesses dans le plan de sortie de la zone de courbure méridienne nulle (plan $z = l/2$) et dans le plan $z = 0$. Dans le plan $z = l/2$, la vitesse axiale v_z est symétrique en r et négative, le fluide entre dans le pont. La vitesse radiale est antisymétrique en r .

Le plan $z = 0$ correspond à un plan sur lequel la vitesse axiale s'annule, le point $(0,0)$ étant un point d'arrêt. On note que les vitesses sont assez faibles dans toute la partie centrale du pont $r < 0.9R_m$. Ce n'est que la partie du fluide proche de l'interface qui pousse la paroi vers l'extérieur : v_r est grand et positif pour le fluide proche de la paroi A_1A_2 ($r \approx R_m$) et est grand en valeur absolue et négatif pour le fluide proche de l'autre paroi A_3A_4 ($r \approx -R_m$). L'ensemble de ces remarques permet de conclure que le modèle d'écoulement entre les 4 dièdres proposé ici est compatible avec les contraintes et la cinématique du fluide dans le pont, telle qu'on peut l'observer au travers de la forme de l'interface.

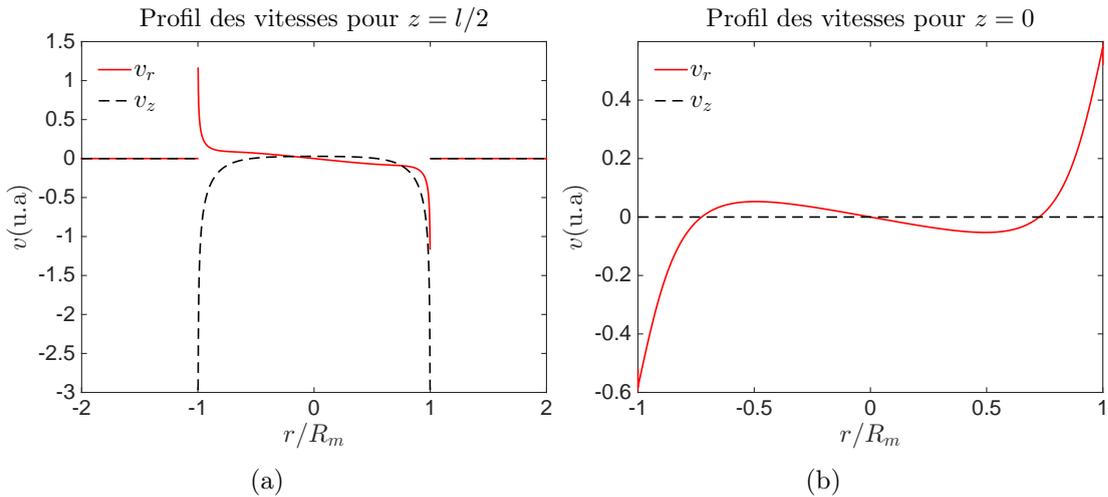


FIGURE 6: Profils du champ des vitesses en fonction de r , dans le plan $z = l/2$ et dans le plan $z = 0$. Le calcul est effectué pour $m = -0.25$ et $C = 1$.

La Fig. 7 montre le champ des vitesses dans le pont modélisé. On note que l'essentiel de la vitesse est localisé autour des 4 points de *singularité*. D'autre part, on note l'existence

d'une vitesse normale à la paroi, ce qui est attendu dans la mesure où l'interface est en réalité mobile, le fluide repousse l'interface, participant ainsi à l'expansion radiale du pont.

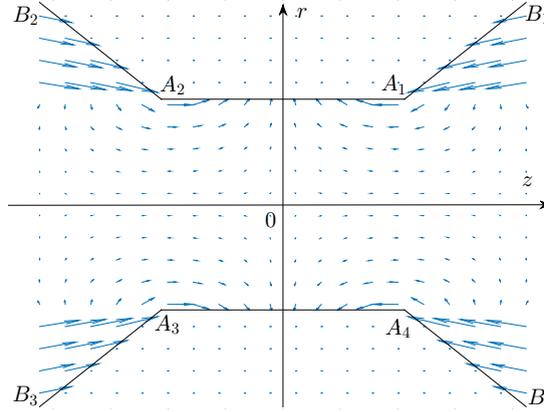


FIGURE 7: Champ des vitesses dans le pont, pour des valeurs arbitraires de R_m , l et Δ .

Dans ce modèle non visqueux, les points A_i (arêtes des dièdres) correspondent à des zones de divergence de la vitesse. En réalité, dans ces zones très localisées, la vorticité joue un rôle important et les forces de cisaillement interviennent. La solution décrite ici doit se raccorder avec une autre solution, qui prend en compte ces phénomènes. Mais si on se place à une distance suffisante, la solution mise en place ici convient. Plus précisément, on peut trouver une ligne de courant très proche de la paroi solide des dièdres telle que la vitesse et la pression ne divergent pas, mais pour laquelle la pression maximale sur cette ligne satisfait à la condition aux limites : $P = \gamma/\mathcal{R}_A$. C'est cette ligne de courant qui peut être considérée comme l'interface réelle dans le modèle. Comme \mathcal{R}_A est négligeable, la solution asymptotique $\mathcal{R}_A \rightarrow 0$ est une approximation satisfaisante pour tout l'écoulement dans le pont. Pour confirmer le fait que la divergence du champ des vitesses dans le modèle correspond à un phénomène très localisé, nous pouvons calculer le débit volumique Q entrant dans le pont à travers la surface située en $z = l/2$ (par unité de largeur perpendiculairement au plan (z, r)).

$$Q = \int_{-R_m}^{R_m} v_z(r, l/2) dr = 2 \int_0^{R_m} v_z(r, l/2) dr \quad (3.1)$$

Cette intégrale est calculée numériquement par la méthode des trapèzes, avec différentes valeurs du pas d'intégration. La Fig. 8 montre que l'intégrale du débit converge, même si la vitesse diverge en $\pm R_m$. Ainsi, malgré la présence de la *singularité*, la solution potentielle reste bien à divergence nulle. Notre modèle n'est pas physiquement aberrant.

Nous venons de voir que le modèle d'écoulement dans un pont modélisé par 4 parois di driques conduit à une cinématique compatible avec la forme du pont réel et son évolution auto-similaire. Nous allons maintenant utiliser cet écoulement pour calculer l'évolution temporelle de R_m en prenant en compte la dynamique.

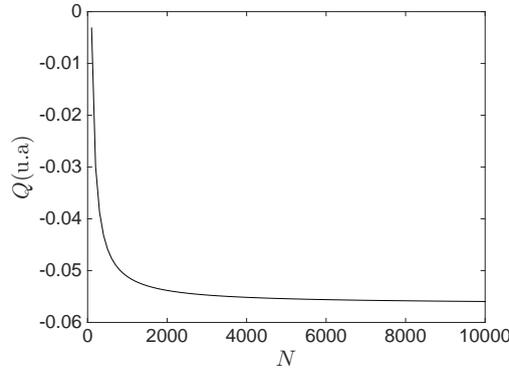


FIGURE 8: Débit volumique à travers le plan $z = l/2$, par unité de largeur perpendiculaire au plan (z, r) , en fonction du nombre N de points utilisés pour le calcul de l'intégrale.

3.2 Étude dynamique de la phase d'expansion

3.2.1 Grandeurs physiques prises en compte

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution temporelle du champ des vitesses du modèle ainsi que des paramètres géométriques décrivant l'interface. Les grandeurs physiques décrivant le comportement du fluide à l'intérieur du pont, constitué par les 4 dièdres, sont les suivantes :

- longueur $l(t)$ de la partie sans courbure et longueur $\Delta(t)$ du pont en expansion (on rappelle que $l(t) = \alpha_0 \Delta$ avec $\alpha_0 \simeq 0.53$ pour l'eau),
- rayon du pont $R_m(t)$,
- champ des vitesses $v_r(z, r, t)$ et $v_z(z, r, t)$ du modèle à 2 dimensions cartésiennes,
- $P(r, z, t)$ champ de pression

Dans notre démarche, les grandeurs $l(t)$ et $\Delta(t)$ sont supposées connues, nous nous basons sur l'interprétation de l'évolution de la longueur du pont et de sa partie cylindrique en terme d'ondes capillaires faite au chapitre 2. Nous ne cherchons pas, dans cette étude dynamique, à expliquer et prévoir leur évolution temporelle.

Le champ des vitesses est décrit par la cinématique de l'écoulement entre les 4 dièdres, vue au 3.1. Ce champ des vitesses est caractérisé par 4 paramètres : les dimensions l et R_m du pont, le coefficient m d'angle des dièdres ($\alpha = \frac{\pi}{m+1}$) et le coefficient $C(t)$ de dimensionnement de la vitesse. L'angle des dièdres varie assez peu pendant la phase d'ouverture, et le coefficient m varie entre -0.28 et -0.20 (mesuré sur une série d'images). Le champ des vitesses est assez peu sensible à la valeur de m dans ce domaine de variation de m . Dans cette étude, nous considérons donc l'angle des dièdres comme constant et égal à $\frac{4\pi}{3}$, ce qui donne $m = -0.25$. L'évolution temporelle explicite du champ des vitesses sera donc représentée par celle du coefficient $C(t)$.

Le champ des pressions sera déduit de l'équation dynamique du comportement du fluide, en écoulement supposé potentiel.

3.2.2 Équations d'évolution

Les équations décrivant l'évolution temporelle du fluide dans le pont sont couplées et non linéaires. Ce sont les suivantes :

1. Calcul de la longueur du pont :

$$\begin{aligned}\Delta(t) &= \Delta(0) + 2U_B(t - t_0) \\ l(t) &= 0.53\Delta(t)\end{aligned}\quad (3.2)$$

où $U_B \simeq 2.1U_C$ est la vitesse de propagation du front capillaire (soliton) mesurée au chapitre 2 et t_0 la date initiale. On ne peut pas initialiser le processus à la date de rupture des interfaces, pour laquelle la longueur du pont est bien en deçà de la précision de nos mesures optiques. Compte tenu des contraintes expérimentales, nous choisissons t_0 de l'ordre d'une vingtaine de microsecondes.

2. Équation de Bernoulli, en régime variable, sur une ligne de courant joignant un point M_∞ dans la zone du fluide encore à l'équilibre (non atteinte par la perturbation) et le point de l'interface $M_0(z = 0, r = R_m)$ (voir Fig. 1) :

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right)_{M_0} + \frac{v(M_0)^2}{2} + \frac{P(M_0)}{\rho} = \frac{P(M_\infty)}{\rho}\quad (3.3)$$

3. Les conditions aux limites à l'interface en M_0 imposent $P(M_0) = P_{atm} + \frac{\gamma}{R_m}$ et la pression dans la partie non perturbée de fluide correspond à la pression dans les gouttes initiales à l'équilibre $P(M_\infty) = P_{atm} + \frac{2\gamma}{R}$, où P_{atm} est la pression atmosphérique de l'air extérieur.
4. La vitesse d'expansion radiale du pont \dot{R}_m correspond à la vitesse radiale du fluide à l'interface en $r = \pm R_m$, dont nous avons montré qu'elle est quasiment indépendante de z , pour $-l/2 < z < l/2$. On prendra donc $\dot{R}_m = v_r(0, R_m)$.

Pour résoudre ce système non linéaire d'équations couplées, nous effectuons le calcul des paramètres et des grandeurs physiques à chaque instant $t_i = t_0 + i \times \delta t_{cam}$, à l'aide de la méthode décrite ci-après.

Initialisation :

Le processus est initialisé par la valeur de Δ , de R_m et de \dot{R}_m issue des mesures au temps t_0 . La valeur de C à cet instant est calculé à partir de la relation : $v_r(0, R_m, t_0) = \dot{R}_m(t_0)$.

Calcul de l :

A la date t_i , on calcule explicitement $l(t_i)$ par la relation 3.2.

Calcul du champ des vitesses :

On calcule le champ des vitesses $\vec{v}(z, r, t_i)$ selon le modèle décrit au paragraphe 3.1 avec la valeur de l calculée à t_i , les autres paramètres étant ceux issus de la boucle précédente à t_{i-1} .

Calcul de C :

On calcule $C(t_i)$ par la relation 3.3. Au point M_0 , la dérivée locale du potentiel des vitesses est donné par :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial t}(M_0, t) &= 2\dot{C}(t) \left[(l/2)^{(m+1)} + u_0^{(m+1)} \cos((m+1)\theta_0) \right] \\ \text{avec } u_0 &= \sqrt{(l/2)^2 + R_m^2} \\ \text{et } \theta_0 &= \arctan\left(\frac{2R_m}{l/2}\right)\end{aligned}$$

On normalise les longueurs par R , le temps par $\tau_C = \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$ et les vitesses par $U_C = R/\tau_C$. L'équation 3.3 se réécrit :

$$\frac{dC^*}{dt^*} = \frac{2 - \frac{1}{R_m^*} - \frac{v^*(M_0)^2}{2}}{2 \left[(l^*/2)^{(m+1)} + (u_0^*)^{(m+1)} \cos((m+1)\theta_0) \right]}$$

Dans cette équation, les grandeurs étoilées correspondent aux grandeurs adimensionnées. On peut alors calculer $C^*(t_i)$ en fonction des paramètres évalués à la boucle précédente :

$$C^*(t_i) = C^*(t_{i-1}) + \frac{2 - \frac{1}{R_m^*}(t_{i-1}) - \frac{v^*(M_0, t_{i-1})^2}{2}}{2 \left[(l(t_i)^*/2)^{(m+1)} + u_0^*(t_i)^{(m+1)} \cos((m+1)\theta_0(t_i)) \right]} \times \delta t_{cam}^*$$

Calcul de R_m : La vitesse d'expansion radiale du pont est égale à celle du fluide en M_0 , ce qui permet de calculer $R_m(t_i)$ par :

$$R_m^*(t_i) = R_m^*(t_{i-1}) + v_r^*(M_0, t_{i-1}) \times \delta t_{cam}^*$$

Calcul du champ de pression à l'interface :

On utilise encore l'équation de Bernoulli sur une ligne de courant entre un point M_∞ de la zone non perturbée (dans laquelle $P = P_{atm} + \frac{2\gamma}{R}$) et un point M de la partie de l'interface sans courbure méridienne ($r = \pm R_m$, $-l/2 < z < l/2$). Dans toute la suite, p désigne la surpression algébrique par rapport à la pression P_{atm} de l'air extérieur : $p = P - P_{atm}$.

$$p(z, R_m, t) = \frac{2\gamma}{R} - \frac{\rho v^2(z, R_m, t)}{2} - \rho \frac{\partial \Phi}{\partial t}(z, R_m, t) \quad (3.4)$$

On normalise le champ de pression par la surpression d'équilibre des gouttes initiales $\frac{2\gamma}{R}$: $p^* = p / (\frac{2\gamma}{R})$.

$$p^*(M, t) = 1 - \frac{[v^*(M, t)]^2}{4} - \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi^*}{\partial t^*}(M, t) \quad (3.5)$$

L'ensemble de ces équations permet de calculer à chaque instant, le champ des vitesses dans le pont, le champ des pressions à l'interface et le rayon R_m .

3.2.3 Résultats et discussion du modèle

La modélisation décrite ci-dessus est utilisée dans le cas de deux gouttes de solution aqueuse de MgSO_4 identiques, de rayons $R = 250 \mu\text{m}$, correspondant à la séquence d'images de la Fig. 3 du chapitre 2.

La Fig. 9 compare les valeurs expérimentales de $R_m(t)$ à celles calculées numériquement par le modèle. L'instant $t = 0$ correspond à la rupture des interfaces. Dans les premiers instants de la phase d'expansion, la géométrie auto-similaire et l'absence de courbure méridienne de la partie centrale du pont n'apparaissent pas. Ainsi, le modèle ne peut pas être utilisé entre $t = 0$ et $t = 30 \mu\text{s}$. L'instant d'initialisation est ici pris à $t_0 = 30 \mu\text{s}$.

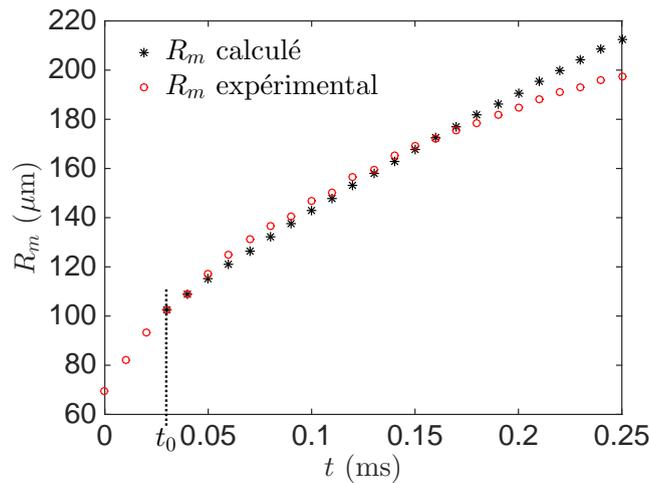


FIGURE 9: Évolution temporelle du rayon du pont $R_m(t)$, comparaison entre les valeurs mesurées par détection du contour et celle calculées numériquement par le modèle.

Sur toute la phase d'expansion où $t \geq t_0$, on constate une assez bonne adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les deux séries de valeurs s'éloignent vers la fin du processus, essentiellement parce que la valeur de l'angle des dièdres devient sensiblement différente de celle adoptée pour le calcul. Malgré son caractère bidimensionnel, ce modèle semble donc convenir pour décrire les processus essentiels qui interviennent dans la phase d'expansion du pont.

La Fig. 10 donne l'évolution du profil de pression à l'interface $r = R_m$, durant la phase d'expansion. Le modèle est donc convenable également pour décrire ce champ de pression : ce dernier est pratiquement indépendant de z et vérifie la condition aux limites $p = \gamma/R_m$ sur la partie de l'interface de courbure méridienne nulle (Fig. 10 (b)). La pression devient fortement négative lorsqu'on approche les zones de *singularité* A_1 et A_2 , conformément aux observations expérimentales sur la courbure de l'interface dans ces zones. Nous retrouvons le point important évoqué précédemment : les régions de forte dépression et de forte vitesse

restent très localisées au niveau des *singularités* et n'ont aucune tendance à l'étalement, comme nous l'avons observé avec la forme de l'interface.

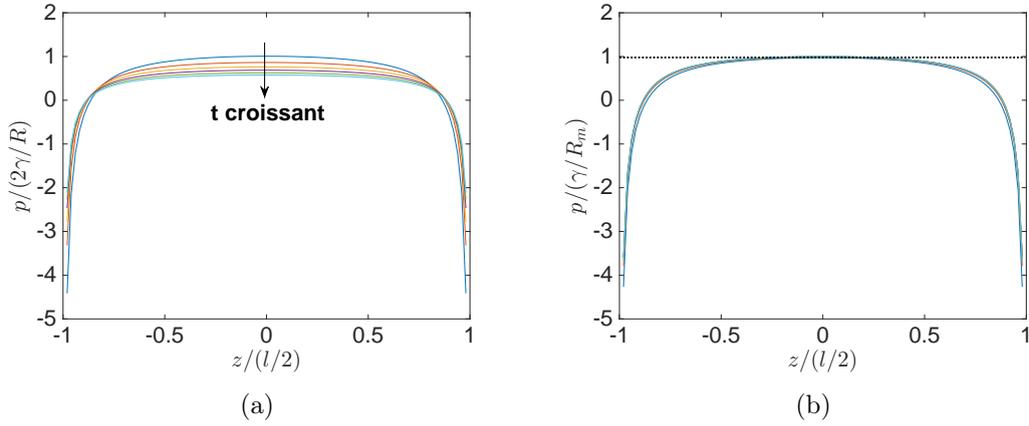


FIGURE 10: Évolution temporelle du profil des pressions à l'interface $r = R_m$, aux instants $t = t_0 + n \times \delta t_{cam}$, pour $n = 0$ à 5. (a) Pression normalisée par la pression d'équilibre des gouttes initiales $2\gamma/R$. (b) Pression normalisée par la valeur à l'interface, imposée par la condition aux limites γ/R_m .

La Fig. 11 compare les ordres de grandeur des différents termes de l'équation de Bernoulli 3.5. Ce graphique montre clairement que le caractère non stationnaire de l'écoulement a un rôle très faible, le terme en $\frac{\partial\phi}{\partial t}$ étant négligeable devant le terme en v^2 . Ce modèle permet donc de comprendre quels sont les effets dominants dans la dynamique d'expansion radiale du pont.

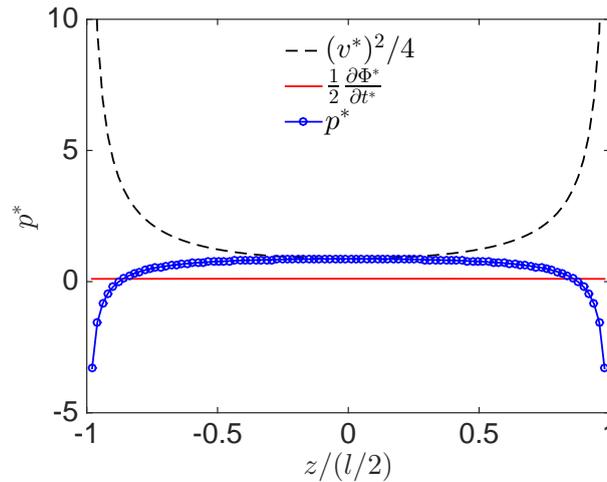


FIGURE 11: Comparaison des ordres de grandeur des termes de l'équation de Bernoulli 3.5, à $t = t_0 + \delta t_{cam} = 40\mu s$.

3.3 Conclusion

Dans cette première partie, les échelles de longueur et de temps auxquelles nous avons accès, par mesures optiques avec une caméra rapide, ont une limite inférieure de l'ordre de $5\mu\text{m}$ et $10\mu\text{s}$. Nous avons étudié, à ces échelles, la phase d'approche des gouttes dans l'air et la phase d'expansion du pont liquide formé à la coalescence. Nous avons montré que les vitesses d'approche et la viscosité du fluide externe sont telles qu'aucune déformation détectable des gouttes ne se produit avant la formation du pont.

Nous avons mesuré l'évolution temporelle de la longueur et du rayon du pont lors de la phase d'expansion, et montré que les vitesses caractéristiques de ces évolutions ne dépendent pas des conditions de rupture des interfaces, qui font intervenir des interactions à l'échelle du nanomètre. Nous avons, en outre, mis en évidence plusieurs régimes d'écoulement lors de la phase d'expansion, qui dépendent exclusivement de la nature du fluide (sa viscosité et sa tension superficielle essentiellement) et non des conditions d'approche ou de déclenchement de la coalescence. Nous avons ici deux indices de l'absence de couplage entre les échelles du nanomètre et celle du micromètre dans le processus de coalescence.

Nous avons étudié en détail le régime inertiel, pour lequel aucun modèle complet n'a pour l'instant été élaboré. Nous avons mis en évidence une géométrie d'interface très spécifique, que nous avons interprétée par un système d'ondes capillaires formant une onde solitaire, dont les deux fronts d'onde se propagent sans déformation de la zone de rupture initiale des interfaces vers les extrémités du pont. Ces fronts, générés par un couplage non linéaire entre les forces de tension superficielle de grande amplitude et la dynamique du fluide interne, dominée par l'inertie (non linéaire également), façonnent la forme de l'interface et laissent derrière eux une zone sans courbure méridienne, quasi-cylindrique.

Nous avons mis en évidence 4 lignes de *singularité* sur l'interface, lieux de courbure infinie à l'échelle du micromètre, qui sont la trace des phénomènes qui se sont produits à l'échelle du nanomètre au moment du perçage des interfaces. L'existence de ces lignes, qui conservent au cours de leur propagation un rayon de courbure inférieur au micromètre, révèle un lien entre les deux échelles.

Nous avons, en outre, construit un modèle assez simple à 2 dimensions, pour décrire l'écoulement dans le pont, en nous appuyant sur la forme spécifique de l'interface mise en évidence expérimentalement. Ce modèle d'écoulement potentiel dans un système de parois constitué de 4 dièdres, compatible avec les symétries et les conditions aux limites imposées aux interfaces, permet de prévoir l'évolution temporelle du rayon du pont, et donne des résultats assez proches des observations expérimentales. Il permet en outre, grâce à sa simplicité, de comprendre quels sont les effets dominants dans le processus d'expansion radiale du pont : la forte dépression aux zones de *singularité* et l'accélération convective du fluide dans ces zones. Nous avons montré que ces *singularités* restent localisées sur des domaines dont la dimension

est de l'ordre des rayons de courbure en ces points, négligeables à l'échelle du micromètre car liées aux phénomènes responsables du perçage des interfaces à une échelle bien inférieure. Cette étude expérimentale, complétée par modèle, permettant de décrire le comportement du fluide et des interfaces à l'échelle du micromètre, est insuffisante pour comprendre les mécanismes qui sont à l'origine du perçage des interfaces et du déclenchement de la coalescence. Pour explorer ce domaine, il nous faut changer d'échelle de longueur et d'instrument d'observation.

Deuxième partie

Étude de la coalescence à l'échelle du nanomètre

Chapitre 4

Le microscope à force atomique

Dans ce chapitre, l'objectif est de décrire le principe de fonctionnement du microscope à force atomique (Atomic Force Microscope AFM), ses différents modes et en particulier le mode FM-AFM que nous serons amenés à exploiter pour étudier la coalescence à l'échelle du nanomètre.

Après une rapide présentation des utilisations de l'AFM, nous décrirons ses principaux éléments constitutifs puis étudierons en détail le comportement mécanique d'une sonde AFM, libre puis en présence d'un échantillon avec lequel elle interagit. Nous en déduirons une modélisation mécanique simple de cette sonde par un système masse ponctuelle + ressort de raideur k . Le modèle permet d'explicitier les caractéristiques mécaniques du système (raideur, facteur de qualité) et la calibration permet de déterminer expérimentalement ces caractéristiques. Nous expliquerons en quoi consiste ce procédé, qui est la première étape, essentielle, dans toute utilisation d'une sonde AFM.

Nous nous focaliserons, en dernière partie du chapitre, sur le fonctionnement du mode dynamique FM de l'AFM, nous décrirons les asservissements qu'il nécessite et les mesures qu'il permet de réaliser.

4.1 Vue d'ensemble de l'AFM et ses utilisations

L'invention en 1982 du Microscope à Effet Tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope), par Binnig, Rohrer et Gerber [Binnig et al. \[1982\]](#), [Binnig et al. \[1983\]](#) a permis d'atteindre, en imagerie de surface, une précision atomique. La résolution spatiale spectaculaire du STM, dont les inventeurs ont été récompensés par le Prix Nobel de Physique en 1986, a permis une étude des propriétés de surface à une échelle encore jamais atteinte, l'échelle atomique, pour de très nombreux métaux et semi-conducteurs. Mais ce dispositif, malgré son importance révolutionnaire, a une limitation substantielle : on ne peut étudier que des matériaux conducteurs. D'autre part, il ne peut être utilisé que dans des conditions d'ultra-vide.

L'AFM, inventé par Binnig, Quate et Gerber [Binnig et al., 1986] en 1986, permet de franchir ces limitations liées aux conditions d'utilisation. Pour cette raison, l'AFM a acquis ces dernières années une importance considérable dans le domaine des nanomatériaux et de la biologie cellulaire et moléculaire [Giessibl, 2003].

VOLUME 56, NUMBER 9 PHYSICAL REVIEW LETTERS 3 MARCH 1986

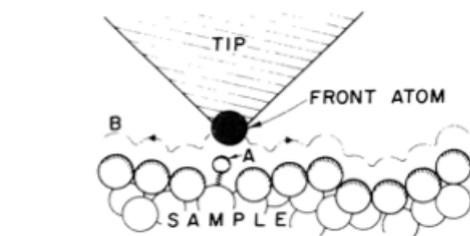


FIG. 1. Description of the principle operation of an STM as well as that of an AFM. The tip follows contour *B*, in one case to keep the tunneling current constant (STM) and in the other to maintain constant force between tip and sample (AFM, sample, and tip either insulating or conducting). The STM itself may probe forces when a periodic force on the adatom *A* varies its position in the gap and modulates the tunneling current in the STM. The force can come from an ac voltage on the tip, or from an externally applied magnetic field for adatoms with a magnetic moment.

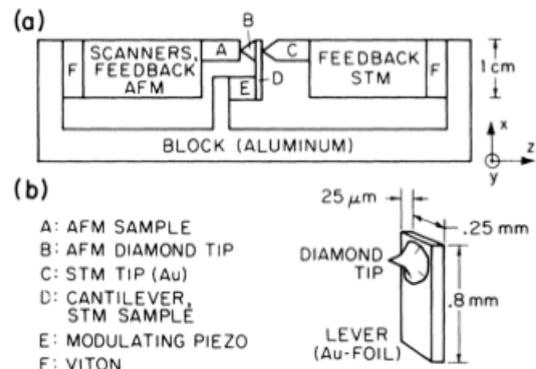


FIG. 2. Experimental setup. The lever is not to scale in (a). Its dimensions are given in (b). The STM and AFM piezoelectric drives are facing each other, sandwiching the diamond tip that is glued to the lever.

FIGURE 1: Extrait de l'article fondateur de l'invention de l'AFM - Physical Review Letter - Mars 1986 [Binnig et al., 1986]

Le succès de l'AFM est essentiellement dû à sa capacité à étudier de manière quantitative les propriétés des matériaux ou micro-organismes biologiques à l'échelle atomique ou moléculaire. Les AFM se déclinent selon de multiples versions et peuvent être utilisés en imagerie, pour l'étude des propriétés des matériaux (adhésion, élasticité, ...), manipulation de molécules comme des protéines, études des réponses mécaniques de cellules vivantes...[Garcia and Perez, 2002].

En outre, une large part des développements de l'AFM concerne les mesures directes de forces d'interaction de l'ordre du nN, par détection de la déflexion d'un micro-levier portant à son extrémité une pointe qui interagit avec un échantillon. La mesure de la déflexion conduit à une détermination quantitative de la force exercée par l'échantillon sur la pointe si on connaît précisément les propriétés mécaniques du levier.

Parmi ces travaux, on peut citer les mesures de forces en solution aqueuse, entre une pointe AFM colloïde de silice hydrophile ou hydrophobe et une bulle d'air fixée sur un support [Ducker et al., 1994], [H.J.Butt, 1994], ou entre une pointe et une gouttelette d'hexadécane posée [Aston and Berg, 2001], [Dagastine et al., 2005a]. Ces études introduisent et utilisent la

notion de raideur de l'interface bulle/milieu ambiant ou goutte/milieu ambiant et proposent une méthode expérimentale pour sa détermination. Nous serons amenés dans cette thèse à réutiliser cette notion de rigidité de l'interface, que nous relierons à la tension superficielle.

Les études, en microscopie atomique, des interactions entre bulles en milieu aqueux [Vakarelski et al., 2010], ou entre gouttelettes en milieu aqueux [Dagastine et al., 2005b], [Lockie et al., 2011], mesurent aussi les forces exercées entre une bulle (ou goutte) ancrée à l'extrémité du levier et une bulle (ou goutte) posée sur un support, le milieu ambiant étant toujours une solution aqueuse. Elles visent à explorer les mécanismes qui conduisent à la coalescence et les déformations subies par les bulles ou les gouttelettes, lors du drainage du fluide externe.

4.2 Présentation générale du microscope à force atomique

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur la mesure de l'interaction entre une sonde locale et un échantillon. Contrairement au STM, qui ne peut mesurer que des forces à très courte portée, la sonde de l'AFM est sensible à la fois à des forces d'interaction à longue portée (forces coulombiennes, magnétiques, de van der Waals) allant jusqu'à 100 nm, et à des forces à courte portée (forces chimiques) de l'ordre de quelques fractions de nanomètre [Giessibl, 2003].

La sonde locale est constituée d'une pointe fixée à l'extrémité d'un micro-levier (voir Fig. 2). La pointe a souvent la forme d'une pyramide tronquée, portant à son extrémité une calotte sphérique. La hauteur typique d'une pointe AFM est de l'ordre de quelques micromètres, mais peut varier considérablement selon les usages pour lesquels elle est conçue. Dans certains cas, l'extrémité de la pointe est constituée de quelques atomes seulement et le rayon de courbure peut être inférieur au nanomètre.

Le micro-levier (cantilever) est lié à un actionneur piézoélectrique, qui permet de piloter la position verticale de sa base. L'interaction entre la pointe et l'échantillon provoque la déflexion du levier. Celle-ci est mesurée par la déviation du spot généré par la réflexion d'un faisceau laser sur l'extrémité du levier (Fig. 2). Un système de photodiodes à 4 quadrants permet de donner l'information de la position du barycentre du faisceau lumineux réfléchi et de remonter ainsi à la déflexion (verticale et latérale) du levier. Pour les mesures de force que nous allons mettre en oeuvre dans cette thèse, le déplacement exploité est la position verticale (selon z) de l'extrémité de la pointe. C'est pourquoi la sonde doit être rigide dans les deux directions de l'espace x et y et assez souple dans la troisième z . La modélisation du comportement mécanique du levier (voir 4.3) donnera des informations quantitatives sur l'interaction pointe-support.

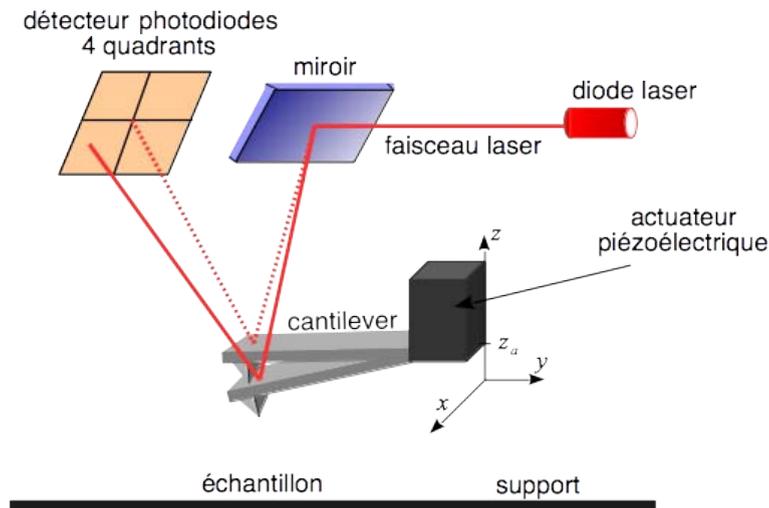


FIGURE 2: Schéma de principe d'un AFM.

L'AFM se décline sous 3 principaux modes :

- le **mode contact**, mode statique dans lequel la mesure de déflexion verticale δ permet de remonter directement à la force pointe-échantillon F_{ps} par $F_{ps} = k \delta$, avec k raideur du levier (voir 4.3),
- le **mode dynamique AM-AFM** Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy,
- le **mode dynamique FM-AFM** Frequency Modulation Atomic Force Microscopy

Ces deux modes dynamiques, développés initialement par Martin et al. [Martin et al., 1987], sont des modes plus sophistiqués et plus sensibles (meilleure résolution spatiale) que le mode contact, mais plus complexes à mettre en oeuvre expérimentalement et à interpréter. Pour des modes dynamiques, un actionneur piézoélectrique fait vibrer la base du levier à une fréquence f et une amplitude A ajustables.

Ces modes ont été développés ces dernières années pour améliorer la résolution en imagerie et pour mesurer de nombreuses propriétés des matériaux. On exploite plusieurs paramètres du levier sensibles aux interactions entre la pointe et l'échantillon (fréquence propre d'oscillation, amplitude, phase, déflexion). En effectuant un asservissement sur un ou plusieurs de ces paramètres, on peut imager une surface à une précision atomique, mesurer des propriétés mécaniques, mesurer des forces chimiques à courte portée (inférieure au nm), ou des forces à longue portée. C'est ce dernier point qui nous intéresse dans cette thèse.

Une revue complète de fonctionnement de l'AFM a été effectuée par Giessibl [Giessibl, 2003], et une analyse des deux modes dynamiques par García et al. [García and Perez, 2002].

En particulier, le mode FM-AFM, développé par Albrecht et al. [Albrecht et al., 1991], a ouvert la voie à une vraie résolution atomique en imagerie de surface, grâce à un facteur de qualité du levier-oscillateur très élevé.

Avant de décrire en détail ce mode de fonctionnement, nous allons revenir sur le comportement mécanique du levier, modélisé comme oscillateur amorti, en présence d'un champ de forces de portée de l'ordre de grandeur de l'amplitude des oscillations.

4.3 Mouvement du levier - Modèle de la poutre encastrée

Les sondes AFM sont constituées d'un levier, en forme de poutre parallélépipédique encastrée. Dans cette section, nous allons étudier le comportement mécanique d'une telle poutre et modéliser la sonde AFM par un oscillateur mécanique simple (masse ponctuelle liée à un ressort), dont les caractéristiques sont la raideur, la masse effective et le facteur de qualité.

4.3.1 Modélisation géométrique

Le cantilever, peut en première approche, être modélisé par une poutre en forme de parallélépipède, encastrée dans une pièce appelée *chip*, constituée d'un matériau indéformable, et dont l'inertie est beaucoup plus grande que celle du levier (voir Fig. 3 et Fig. 4). A titre indicatif, un *chip* a une masse de l'ordre de 5 mg et un levier de l'ordre de 10^{-5} mg.

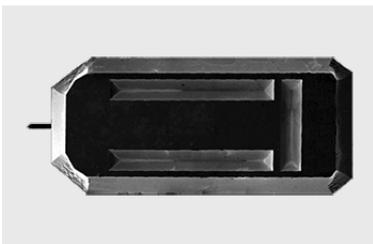


FIGURE 3: *Chip* avec levier - Vue de dessus (Source NanoScienceInstruments)

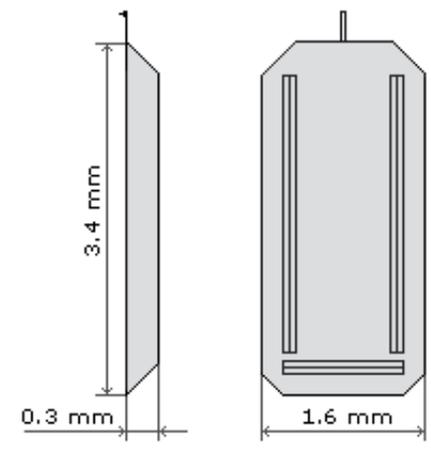


FIGURE 4: Dimensions du *chip* (Source NanoScienceInstruments)

Pour le levier, les dimensions typiques sont : longueur $L = 100 \mu\text{m}$, largeur $w = 30 \mu\text{m}$, épaisseur $a = 5 \mu\text{m}$ (Fig. 5 et Fig. 6).

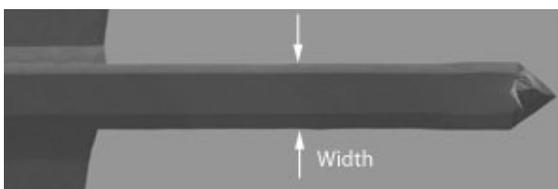


FIGURE 5: Levier - Vue de dessus (Source NanoScienceInstruments)



FIGURE 6: Levier - Vue de côté (Source NanoScienceInstruments)

4.3.2 Modes propres d'une poutre encastrée

On étudie les modes propres d'oscillation d'une poutre parallélépipédique, encastrée dans un matériau indéformable de masse infinie. Les caractéristiques mécaniques de la poutre sont :

- μ_l la masse par unité de longueur,
- I le moment d'inertie par unité de longueur,
- E le module d'Young du matériau constituant le levier.

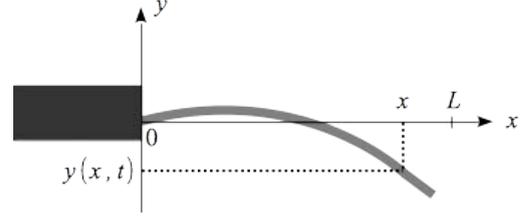


FIGURE 7: Notations pour les modes propres du levier

On note $y(x, t)$ le déplacement transverse de la poutre à l'abscisse x à t . Si on néglige la dissipation interne et en l'absence de force extérieure, les principes de la mécanique [L.Landau and E.Lifschitz, 1967], conduisent à l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{E I}{\mu_p} \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0 \quad (4.1)$$

On cherche les modes propres sous la forme : $y(x, t) = Y(x) g(t) = e^{ikx} e^{i\omega t}$, k et ω à valeurs complexes.

Comme le levier est encastré en $x = 0$ et libre à son autre extrémité $x = L$, les conditions aux limites sont :

$$y(0, t) = 0 \quad \forall t \quad \text{levier fixé en } x = 0 \quad (4.2)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) (0, t) = 0 \quad \forall t \quad \text{levier horizontal en } x = 0 \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial^3 y}{\partial x^3} \right) (L, t) = 0 \quad \forall t \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) (L, t) = 0 \quad \forall t \quad (4.5)$$

Les équations 4.4 et 4.5 traduisent l'annulation des contraintes (résultante et moment) [L.Landau and E.Lifschitz, 1967] sur le levier libre en $x = L$.

La forme des modes propres recherchés, injectée dans l'équation 4.1 donne la relation de dispersion :

$$\omega^2 = \frac{E I}{\mu_l} k^4 \quad \text{soit } k = \pm K \quad \text{ou } k = \pm iK \quad \text{avec } K = \left(\frac{\mu_l \omega^2}{E I} \right)^{1/4} \quad (4.6)$$

On peut donc écrire $Y(x)$ sous la forme :

$$Y(x) = A \cos(Kx) + B \sin(Kx) + C \cosh(Kx) + D \sinh(Kx)$$

et les conditions aux limites conduisent au système linéaire homogène suivant :

$$\begin{aligned} A + C &= 0 \\ B + D &= 0 \\ A \sin(KL) - B \cos(KL) + C \sinh(KL) + D \cosh(KL) &= 0 \\ -A \cos(KL) - B \sin(KL) + C \cosh(KL) + D \sinh(KL) &= 0 \end{aligned}$$

Ce système admet des solutions non nulles si et seulement si son déterminant est nul, ce qui conduit à l'équation caractéristique donnant les vecteurs d'onde K des modes propres :

$$\cos(KL) \cosh(KL) + 1 = 0 \quad (4.7)$$

dont les solutions en KL sont : $K_1L = 1.875$, $K_2L = 4.694$, $K_3L = 7.854$, et ensuite $K_nL \approx (n - 1/2)\pi$ pour $n \geq 4$.

Ces conditions aux limites donnent aussi les coefficients B/A , C/A et D/A caractérisant $Y_n(x)$ et donc la forme analytique de la déformation pour le mode n est donnée par :

$$Y_n(x) = A_n \left(\cos(K_n x) - \cosh(K_n x) - \frac{\cos(K_n L) + \cosh(K_n L)}{\sin(K_n L) + \sinh(K_n L)} [\sin(K_n x) + \sinh(K_n x)] \right)$$

La Fig. 8 donne l'allure des quatre premiers modes, avec des amplitudes (arbitraires ici), qui sont en fait déterminées par la méthode d'excitation du système ou les conditions initiales.

4.3.3 Application à l'AFM

4.3.3.1 Lien entre déflexion du levier et déplacement de la pointe

Nous verrons au 4.4.1, le déplacement du spot sur le quadrant de photodiodes donne accès à $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x=L}$. Cette grandeur est reliée à la déflexion $y(L, t)$ de l'extrémité du levier (où se situe la pointe) par :

$$Y_1(L, t) = \frac{2L}{3} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x} \right)_{x=L} \quad \text{pour le mode } n = 1 \quad (4.8)$$

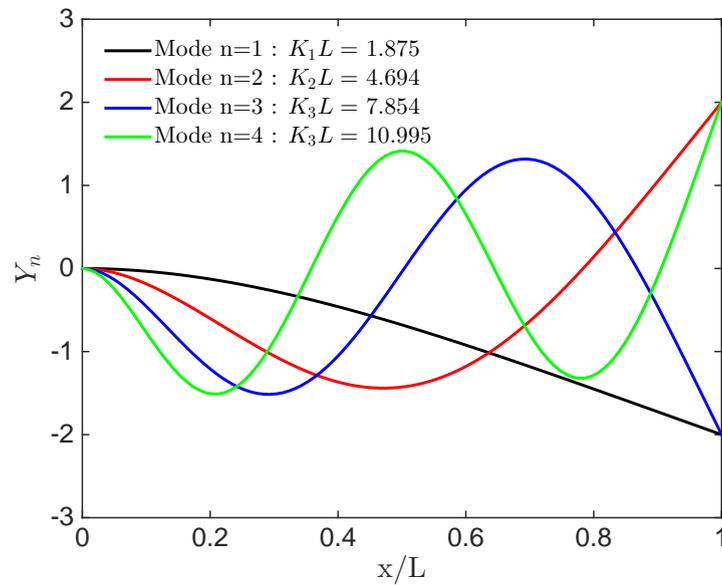


FIGURE 8: Allure des quatre premiers modes d'oscillation - Leur amplitude relative dépend de la façon dont on excite le levier.

Nous remarquons que cette relation est linéaire, ce qui constitue un avantage important pour la calibration de la sonde (voir 4.4.1). Dans cette modélisation, on néglige la contribution inertielle de la pointe. A titre indicatif, le volume d'une pointe est de l'ordre de $1 \mu m^3$ pour les plus grosses pointes, ce qui donne un rapport de masse pointe/levier inférieur à 1%. En revanche, lorsque la pointe est fonctionnalisée (pointe colloïde) ou que le levier porte une gouttelette à son extrémité, il pourra en être autrement et nous discuterons ce point au chapitre 6.

4.3.3.2 Géométrie du levier

Une limitation importante à la validité de ces équations est la forme du cantilever. Il existe de nombreux types de leviers et de pointes, dédiés chacun à des usages spécifiques [Bhushan, 2010]. Les deux types de leviers les plus couramment utilisés sont les poutres simples (pour lesquels on pourra utiliser directement le modèle précédent) et les "V-shaped", qui peuvent être modélisés par deux poutres formant un triangle avec la base du *chip* sur lequel elles sont encastrées (Fig. 9). On calcule alors la constante de raideur de ce type de levier en sommant les raideurs des deux bras.

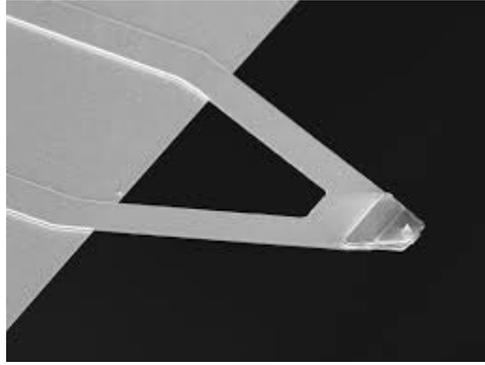


FIGURE 9: Exemple de levier "V-shaped" - Site APPnano.com

4.3.3.3 Prise en compte de la dissipation

Tant que le levier reste sans contact avec l'échantillon, ce qui sera le cas en mode FM, la dissipation a essentiellement deux origines :

1. Pertes internes induites par les déformations mécaniques de la poutre (flexion et torsion), qui sont essentiellement dues à l'excitation des modes de vibration et aux défauts du réseau cristallin du matériau (phonons). Les fréquences de vibration des phonons sont de l'ordre de 10^{12} Hz, ces modes ne sont pas excités lors de la vibration du levier à sa fréquence fondamentale (≈ 100 kHz). On pourra donc ici négliger les sources de dissipation interne.
2. Pertes externes dues à la viscosité du fluide constituant le milieu ambiant. C'est la principale cause de dissipation.

Ces forces dissipatives peuvent être négligées lorsque l'oscillateur est étudié loin de sa résonance. En AFM en mode dynamique, on se place au voisinage de la résonance (mode AM-AFM), ou exactement à la résonance (mode FM-AFM) et la prise en compte de ces forces est déterminante.

Les forces visqueuses résultent d'un couplage entre le système et le milieu ambiant, et on ne peut pas, a priori, les exprimer uniquement à l'aide des paramètres d'état de l'oscillateur lui-même (position et quantité de mouvement), il faut aussi connaître l'évolution du milieu ambiant (champ des vitesses du fluide). Cependant, dans le cadre de très petites amplitudes de mouvement, et sous certaines hypothèses, on peut donner une expression simple de la force visqueuse.

Dans le cas d'un régime d'écoulement laminaire autour du levier (petit nombre de Reynolds et grand nombre de Strouhal), Sader [Sader, 1998] a montré que la force visqueuse exercée par le fluide sur le levier peut s'écrire :

$$\vec{F}_v = -\beta \vec{v} \text{ avec } \beta \approx \pi \rho w L \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\rho}} \quad (4.9)$$

Dans le cas d'un levier AFM en mode FM dans l'air, le nombre de Reynolds correspondant est : $R_e = \frac{\rho v L}{\mu}$ où $\rho \approx 1 \text{ kg.m}^{-3}$ masse volumique du fluide, v vitesse du levier, L sa dimension caractéristique et $\mu = 10^{-5} \text{ Pa.s}$ la viscosité dynamique du fluide. En mode FM, le levier vibre de manière sinusoïdale à une fréquence $f \approx 100 \text{ kHz}$, à une amplitude $A \approx 20 \text{ nm}$. On prend $v \approx A\omega \approx 20 \cdot 10^{-9} \cdot 600 \cdot 10^3 \approx 12 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ et $L \approx 100 \mu\text{m}$. Cela donne $R_e \approx 0.1$.

D'autre part, le nombre de Strouhal $S_r = \frac{\rho \partial v / \partial t}{\mu \Delta v} = \frac{\rho L^2 \omega}{\mu} \approx 10^2$ dans ces mêmes conditions.

En conclusion, pour un milieu ambiant faiblement dissipant (gaz ou fluide de faible viscosité) et pour de petits mouvements, nous utiliserons le modèle 4.9 pour la force dissipative.

4.3.3.4 Modélisation mécanique du système {levier + pointe} loin de l'échantillon

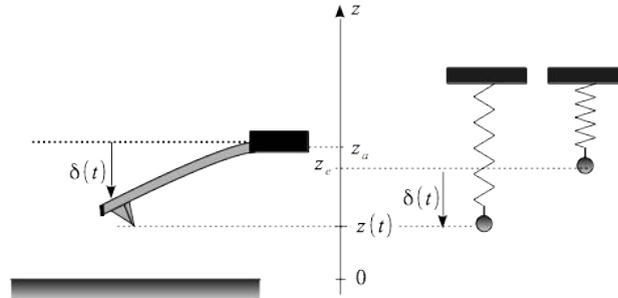


FIGURE 10: Modélisation de la sonde AFM par un système masse ponctuelle - ressort

Modélisons le système levier+pointe comme un oscillateur amorti constitué d'une masse ponctuelle m_{eff} , attachée à un ressort linéaire de raideur k . L'étude qui suit a pour but de valider cette modélisation et de relier la raideur aux caractéristiques géométriques du levier et du matériau dont il est constitué.

(a) Régime transitoire du système libre

Le principe fondamental de la dynamique pour ce système libre s'écrit :

$$m_{eff} \ddot{z} = -\beta \dot{z} - k(z(t) - z_e) \quad (4.10)$$

où z est la position de la pointe par rapport à l'échantillon et z_e correspond à la position d'équilibre du système.

On définit le facteur de qualité de l'oscillateur par un rapport d'énergies :

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energie moyenne stockée par l'oscillateur}}{\text{Energie dissipée par les frottements sur une période}} \approx \frac{k}{\beta \omega_P} \quad (4.11)$$

où $\omega_P = \sqrt{k/m_{eff}}$ est la pulsation propre de l'oscillateur non amorti associé, l'égalité approchée ci-dessus étant valable pour $Q \gg 1$.

On définit la déflexion δ de l'extrémité du levier (voir Fig. 10) par $\delta(t) = z(t) - z_e$. L'équation du mouvement alors peut être réécrite de manière canonique :

$$\ddot{\delta} + \frac{\omega_P}{Q} \dot{\delta} + \omega_P^2 \delta = 0 \quad (4.12)$$

ω_P correspond à une propriété intrinsèque du levier, alors que Q dépend du couplage avec le milieu ambiant, par l'intermédiaire du coefficient de frottement visqueux γ . Il est d'autant plus élevé que les forces visqueuses sont faibles.

Dans l'ultra-vide, on peut atteindre des facteurs de qualité de l'ordre de 10^5 , dans l'air il est en général compris entre 50 et 1000. Dans un liquide, les forces visqueuses sont très importantes, il est de l'ordre de 1 [Garcia and Perez, 2002]. Pour les cas qui nous intéressent ici, le fluide environnant est l'air et nous aurons des facteurs de qualité supérieurs à 100. Lorsque $Q > 1/2$, le régime transitoire est pseudo-périodique et la pseudo-pulsation est :

$$\omega_P \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad (4.13)$$

Pour $Q \gg 1$, cette pulsation est très proche de ω_P , pour $Q > 100$, l'écart relatif entre ces deux pulsations $1/8Q^2$ est inférieur à 0.001%, ce qui est largement en-deçà de la précision sur la mesure de fréquence en FM-AFM.

(b) Régime harmonique forcé en l'absence d'interaction pointe-échantillon

On applique maintenant une force extérieure excitatrice à la base du levier : $F_{exc}(t) = F_0 \cos(\omega t)$.

$$\ddot{\delta} + \frac{\omega_P}{Q} \dot{\delta} + \omega_P^2 \delta = \frac{F_0}{m_{eff}} \cos(\omega t) \quad (4.14)$$

En régime permanent, la solution s'écrit : $\delta(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \phi(\omega))$, avec $A(\omega)$ l'amplitude des oscillations et $\phi(\omega)$ le déphasage de l'oscillateur par rapport à l'excitateur :

$$A(\omega) = \frac{F_0/m_{eff}}{\left[(\omega_P^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_P}{Q} \omega \right)^2 \right]^{1/2}} = \frac{a_{exc,0}}{\left[\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_P^2} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_P^2} \frac{1}{Q^2} \right]^{1/2}} \quad (4.15)$$

où $a_{exc,0} = F_0/(m_{eff}\omega_P^2)$ est l'amplitude d'excitation.

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= \arctan \left(\frac{\omega/\omega_P}{Q \left(\frac{\omega^2}{\omega_P^2} - 1 \right)} \right) \quad \text{pour } \omega < \omega_P \\ &= \arctan \left(\frac{\omega/\omega_P}{Q \left(\frac{\omega^2}{\omega_P^2} - 1 \right)} \right) - \pi \quad \text{pour } \omega > \omega_P \end{aligned} \quad (4.16)$$

Le système n'admet de résonance que pour $Q > 1/\sqrt{2}$ et la pulsation de résonance, pour laquelle $A(\omega)$ est maximal est : $\omega_0 = \omega_P \sqrt{1 - 1/2Q^2}$. Dans les cas de leviers oscillant dans l'air, pour lesquels $Q \gg 1$, la pulsation de résonance est très proche de la pulsation propre ω_P de l'oscillateur harmonique. Finalement, nous pourrions assimiler ω_0 et la pseudo-pulsation à ω_P , avec une précision supérieure à 0.002%. L'amplitude et la phase à la résonance sont alors données, pour $Q \gg 1$, par :

$$A_r \approx Q a_{exc,0} \quad \text{et} \quad \phi_r \approx -\frac{\pi}{2} \quad (4.17)$$

(c) Vérification expérimentale

Les Fig. 11 et Fig. 12 montrent un exemple de courbes de résonance, obtenues expérimentalement pour une sonde AFM APPnano Hydra V-Shape-100NG, avec un AFM JPK Nanowizard 3, avec un porte-levier équipé d'un actionneur piézoélectrique dédié au mode FM (mode *hyperdrive*, voir 4.5.2). On peut effectuer sur les données expérimentales une interpolation à l'aide du modèle théorique donné dans les équations 4.15 et 4.16. On constate un très bon accord entre les résultats expérimentaux et l'interpolation, au voisinage de la résonance. L'interpolation, pour le cas présenté ici, donne une fréquence de résonance $f_0 = 317.23$ kHz et un facteur de qualité très grand $Q = 562$. Lorsqu'on s'éloigne de la résonance, la légère divergence entre données expérimentales et fonction théorique peut s'expliquer par le fait que le modèle d'oscillateur masse/ressort n'est plus tout-à-fait valable : hors de la résonance d'un mode donné, la contribution des autres modes n'est plus négligeable. Cette divergence ne pose pas de problème pour l'utilisation du modèle masse/ressort, puisque pour les modes dynamiques AM ou FM, on se place de toute façon très près de la résonance pour un mode donné (en général le mode $n = 1$).

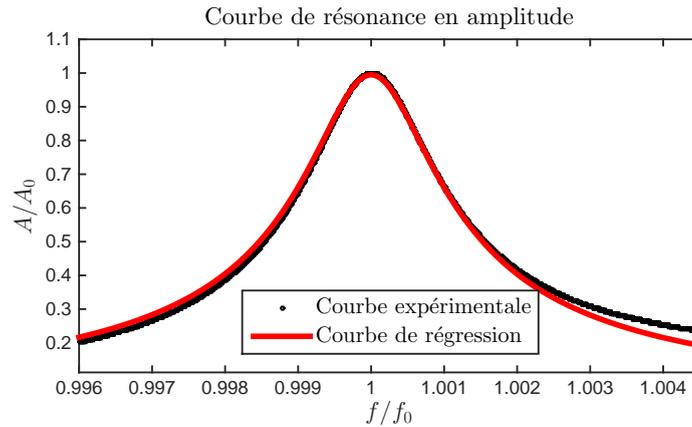


FIGURE 11: Courbe de résonance en amplitude pour une sonde APPnano Hydra V-shape-100NG. En noir les données expérimentales et en rouge la courbe d'interpolation selon l'équation 4.15. Le forçage est imposé par le piézoélectrique du dispositif *Direct Drive*.

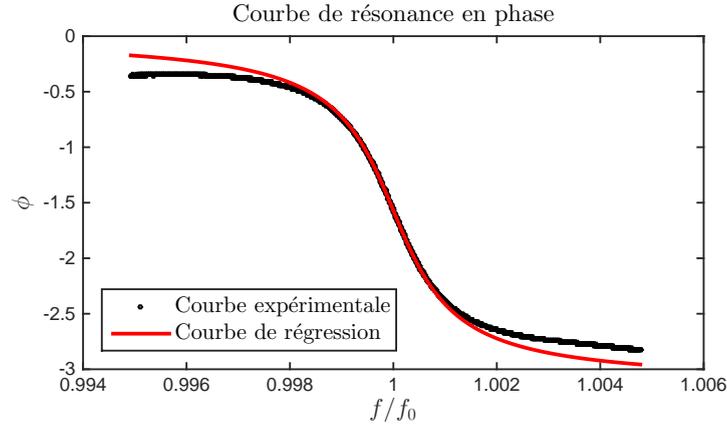


FIGURE 12: Courbe de résonance en phase pour une sonde APPnano Hydra V-shape-100NG. En noir les données expérimentales et en rouge la courbe d'interpolation selon l'équation 4.16.

Cette vérification doit être effectuée loin de la surface de l'échantillon, à une distance très supérieure à la portée des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon, que ce soient des forces de van der Waals (portée 10 nm) ou électrostatiques (portée 1 μm). Une distance de 100 à 200 μm sera suffisante.

Cette vérification expérimentale confirme la pertinence de la modélisation d'oscillateur harmonique faiblement amorti pour le système pointe-levier, au voisinage d'une résonance.

4.3.3.5 Le système pointe-levier en présence d'un échantillon - Comportement harmonique

Dans cette thèse, pour utiliser et interpréter les résultats donnés par l'AFM, nous allons considérer que les déformations du levier sont imposées par le mode fondamental $n = 1$ et que, quelle que soit l'origine de l'excitation du levier, celui-ci a un comportement d'oscillateur harmonique. Cela constitue une hypothèse très forte, qu'il convient de discuter.

L'équation du mouvement de la sonde en présence d'un échantillon posé sur un support fait alors intervenir, en plus de la force excitatrice F_{exc} , la force exercée par l'échantillon F_{ps} :

$$\ddot{z} + \frac{\omega_P}{Q} \dot{z} + \omega_P^2 (z - z_e) = \frac{F_0}{m_{eff}} \cos(\omega t) + F_{ps}(z, \dot{z}) \quad (4.18)$$

D'après l'étude menée au paragraphe 4.3.2, on peut calculer la raideur du ressort associé aux mouvements de flexion [L.Landau and E.Lifschitz, 1967] :

$$k = \frac{3EI}{L^3} \quad (4.19)$$

Compte tenu de la relation de dispersion du mode $n = 1$ (Equation 4.6), la pulsation de résonance de ce mode est :

$$\omega_1 = (K_1 L)^2 \sqrt{\frac{E I}{\mu_p L^4}} = (1.875)^2 \sqrt{\frac{k}{3m}} \approx \sqrt{\frac{4k}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad (4.20)$$

La relation 4.20 conduit à assimiler le levier à un système {masse ponctuelle m_{eff} + ressort}, avec m_{eff} de l'ordre du quart de la masse du levier.

Lorsque le levier oscille sous la contrainte des interactions pointe/support, la force exercée sur ce dernier n'est pas harmonique. Par exemple, s'il s'agit des forces de van der Waals dispersives [Israelachvili, 1967], le lien force-position du levier n'est pas linéaire : $F_{ps} = -\frac{H_{ps} R}{z^2}$ avec $H_{ps} \approx 10^{-19}$ J constante d'Hamaker mixte pointe/support, R rayon de courbure de la pointe. Elle est donc susceptible d'exciter de nombreux modes de flexion. Si tel est le cas, le levier ne peut plus être modélisé par le système {masse ponctuelle m_{eff} + ressort}.

Pour une analyse comparative détaillée des modes dynamiques d'une poutre encastree et d'un système masse ponctuelle-ressort, on pourra se reporter au travail de Rodríguez et García [Rodríguez and Garcia, 2002]. Nous présenterons ici des arguments qualitatifs, avant la vérification expérimentale.

En mode dynamique, AM ou FM, on choisit la plupart du temps d'exciter le levier sur son mode fondamental : $F_{exc} = F_0 \cos(\omega_1 t)$.

La force d'interaction pointe/support F_{ps} est très faible devant la force de rappel du ressort équivalent au levier. A titre d'exemple, nous aurons dans cette thèse, des leviers dédiés au mode FM de raideur $k \approx 10$ N/m et des amplitudes d'oscillation $A \approx 20$ nm. Cela donne une force de rappel $F_{ressort} = k A \approx 200$ nN, alors que la force de van der Waals maximale est de $F_{ps} \approx 10$ nN. Cette force de van der Waals n'a une influence non nulle que sur la partie basse de l'oscillation de la pointe, lorsque celle-ci est très proche de l'échantillon, et durant une faible fraction de la période d'oscillation. Ainsi, la force extérieure résultante $F_{exc} + F_{ps}$ à laquelle est soumis le levier reste périodique mais non harmonique. Elle est décomposable en série de Fourier [Aimé et al., 2002], les fréquences harmoniques étant des multiples de la fréquence d'excitation ω_1 .

Deux arguments importants permettent alors d'affirmer qu'aucun mode harmonique $n > 1$ du levier ne sera excité de manière notable (voir figure 13) :

- les fréquences de résonance ω_n du levier ne sont pas des multiples entiers de ω_1 alors que les fréquences harmoniques de la force excitatrice sont des multiples entiers de la fréquence d'excitation, ici ω_1 ,
- le facteur de qualité Q de l'oscillateur mécanique que constitue le levier est de l'ordre de quelques centaines, la largeur de bande de l'oscillateur n'inclut jamais

une harmonique du signal excitateur : il n'y a résonance entre la force excitatrice et le levier que pour le mode fondamental (non représenté sur le graphe).

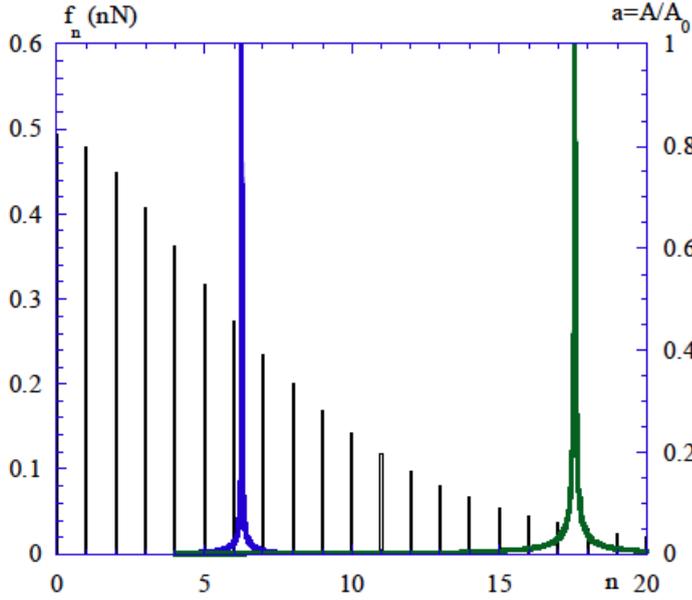


FIGURE 13: Spectre de la force excitatrice [en noir] et harmoniques $n = 2$ et $n = 3$ du spectre de flexion du levier [courbes lorentziennes] en couleurs - Extrait du document non publié de J.P.Aimé, R.Boisgard, G.Couturier : Microscopie de Force Dynamique - Partie A - Nanophysique sur les Matériaux Mous - CPMOH Université de Bordeaux I

Le spectre de la force excitatrice est calculé pour une constante d'Hamaker : $H_{ps} = 10^{-19}$ J, distance pointe-support $d = 0.35$ nm, rayon de la pointe $R = 10 \mu\text{m}$, et pour une amplitude d'oscillation $A_0 = 12$ nm. Pour un levier de $Q = 500$ et la relation de dispersion donne :

$$\omega_2 = \left(\frac{4.694}{1.875} \right)^2 \omega_1 \approx 6.3 \omega_1$$

$$\omega_3 = \left(\frac{7.854}{1.875} \right)^2 \omega_1 \approx 17.6 \omega_1$$

4.3.3.6 Vérification expérimentale du comportement harmonique

Dans le cadre des mesures AFM en mode FM effectuées pour cette thèse, il fallait vérifier expérimentalement que le mouvement du levier restait purement harmonique, même lorsque celui-ci était très proche de l'échantillon, et ce jusqu'à ce que le levier subisse une déflexion très importante due à l'instabilité de flambement, le *snap in* (voir chapitre 5).

La méthode consiste à étudier, à une distance donnée de l'échantillon avec lequel la pointe interagit, la forme temporelle du signal de déflexion de la poutre $\delta(t) = Y_1(L, t)$ (déflexion parallèlement à l'axe (z)). On modifie le paramètre de position z_a de la base du levier (voir Fig. 10 et on échantillonne le signal de déflexion pour chaque valeur de z_a . Le levier est excité à sa fréquence de résonance fondamentale $f_1 = 2\pi/\omega_1 = 314.6$ kHz. Il s'agit d'une pointe APPnano ACT 50 (raideur $k = 22.8$ N/m et facteur de qualité $Q = 526$). L'échantillon est ici une lamelle de verre neuve. Les échantillonnages ont été réalisés à une fréquence de 105 MHz, sur une durée de 100 μs . Pour vérifier le caractère harmonique du

signal, on calcule sa transformée de Fourier.

La Fig. 14 donne les allures caractéristiques du signal temporel et de sa transformée de Fourier, à diverses distances de la surface.

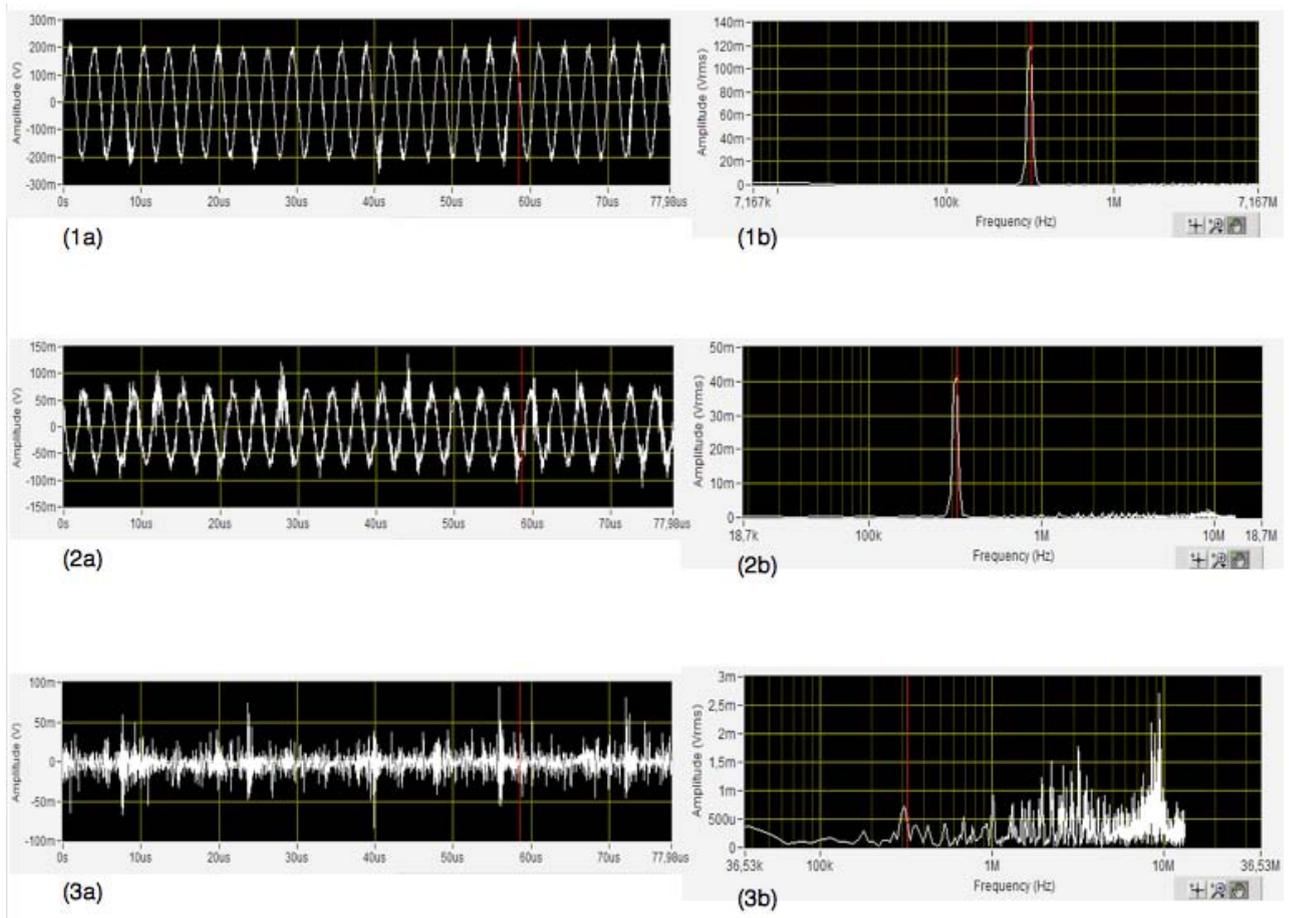


FIGURE 14: Allures temporelles (à gauche) et spectres (à droite) des signaux de déflexion verticale du levier $\delta(t) = Y_1(L, t)$ - (1a) et (1b) signal à 25 nm du *snap in* - (2a) et (2b) signal à 2 nm du *snap in* - (3a) et (3b) signal au *snap in*

On constate que le signal reste harmonique lorsque la distance pointe/échantillon diminue, seule la fréquence de résonance du système est modifiée à cause de l'interaction entre la pointe et l'échantillon. L'effet des interactions dissipatives se traduit par une diminution de l'amplitude du signal. Le rapport signal/bruit diminue, ce que l'on retrouve aussi sur le spectre. Lorsqu'on arrive au *snap in*, l'asservissement décroche et on n'observe plus que du bruit.

Ainsi, on vérifie expérimentalement que, tant que l'asservissement (voir 4.5.2) peut être maintenu correctement, le signal de déflexion reste sinusoïdal.

Conclusion de cette étude

Nous pouvons valider l'hypothèse que le signal de déflexion reste harmonique à la pulsation de résonance du mode fondamental et qu'aucun mode d'ordre supérieur n'est excité. Ainsi, pour décrire le comportement mécanique de la sonde AFM, nous adopterons dans toute la

suite le modèle masse ponctuelle - ressort de raideur k , décrit au 4.3.3.4 avec :

$$\boxed{k = \frac{3EI}{L^3}} \quad \text{et} \quad \boxed{m_{eff} \approx m_{levier}/4} \quad (4.21)$$

4.4 Procédure de calibration d'une sonde AFM

Dans cette section, nous allons décrire les procédures de calibration d'une sonde AFM, afin de connaître les propriétés mécaniques du levier, sa raideur et son facteur de qualité, et le facteur de conversion permettant de déduire la déflexion verticale δ de l'extrémité du levier par la mesure de la déviation du spot sur le quadrant de photodiodes (voir Fig. 2).

4.4.1 Deflection sensitivity

Le principe du repérage de la position de la pointe AFM est basé sur la mesure de la déviation du barycentre du spot laser, réfléchi par la tête du levier, sur la photodiode à 4 quadrants. Le "zéro" pour la déflexion correspond à la situation d'équilibre où aucune force ne s'exerce sur le levier hormis le poids. Le barycentre du spot est alors au centre des quadrants, comme schématisé Fig. 15. Le centrage de mise à "zéro" est effectué lorsqu'on installe une sonde neuve, à une position où la pointe est très loin de la surface de l'échantillon (plusieurs centaines de microns), et refait régulièrement au cours des mesures, toujours à grande distance du support. Il est nécessaire de refaire le "zéro" à cause des phénomènes de dérive de l'actionneur piézoélectrique.

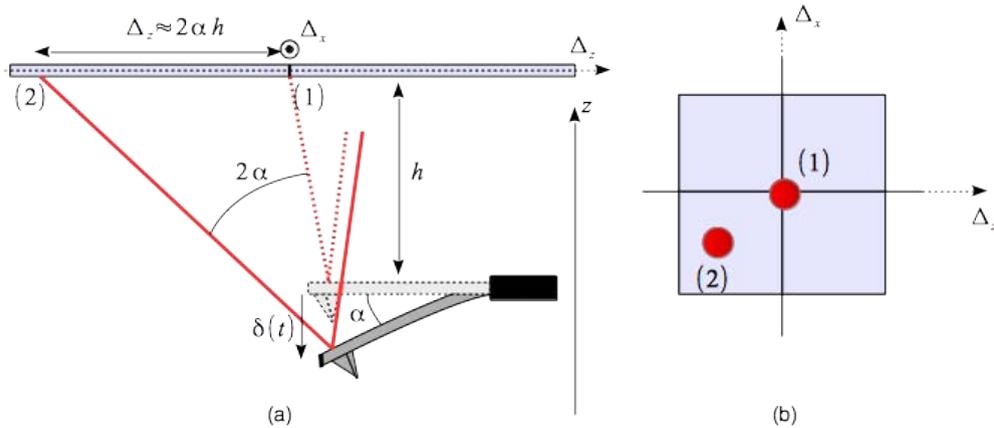


FIGURE 15: Principe de mesure de la déflexion du levier - La figure (b) schématise la position du barycentre du spot lorsque le levier est en position de repos (position (1)) puis lorsque celui-ci a subi à la fois une déflexion verticale et une torsion (position (2)).

Lorsque la sonde subit une force de la part de l'échantillon, la déformation la plus générale du levier est la superposition d'une déflexion verticale et d'une torsion. La torsion

sera essentiellement repérée par le déplacement du spot parallèlement à l'axe Δ_x et ne sera pas utilisée en mode dynamique FM pour les mesures d'interaction pointe-échantillon qui nous intéressent dans cette thèse. Nous nous intéresserons uniquement à la déflexion verticale Δ_z de la tête du levier. Celle-ci est mesurée en volt, car c'est un signal de tension enregistrée par la photodiode. Il faut ensuite convertir ce signal en une information directe sur le déplacement δ de la pointe. Si la déflexion est faible, on reste dans le domaine linéaire de réponse de la photodiode. Cela correspond au cas où le spot ne sort pas de la zone des 4 quadrants schématisée Fig. 15. Alors Δ_z est proportionnel à V_z .

Or, par de simples considérations géométriques Fig. 15, le déplacement du spot Δ_z est relié à la déflexion verticale en angle α par : $\Delta_z \approx 2h\alpha$, puisque $\alpha \ll 1$. Enfin, en utilisant l'équation 4.8

$$\alpha(t) \approx \tan(\alpha(t)) = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{(x=L,t)} = \frac{3}{2L} y(L,t) = \delta(t) \quad (4.22)$$

Finalement, le déplacement vertical $\delta(t)$ de la pointe est proportionnel au signal de déflexion en volt, mesuré par la photodiode, tant que le spot ne sort pas des quadrants (en pratique, cela reviendra à s'assurer que $|V_z|$ reste inférieur à 10 V) :

$$\boxed{\delta = s \times V_z} \quad (4.23)$$

Le coefficient de proportionnalité s , usuellement exprimé en nm/V, est caractéristique de la photodiode, mais aussi et surtout de la sonde AFM utilisée (géométrie de la surface de la tête du levier, type de matériau et de revêtement) et de la façon dont on a centré le spot sur le levier au départ. Il est donc nécessaire de mesurer ce coefficient, appelé *deflection sensitivity* quand on commence une série de mesures. C'est la première étape de la calibration de la sonde.

Pour cette étape, on réalise une courbe de spectroscopie en mode statique (Contact) appelée courbe d'approche-retrait, sur une surface solide (wafer de silicium ou lame de verre). On approche la sonde en déplaçant la base du levier à vitesse constante de quelques $\mu\text{m/s}$ et on enregistre le signal de tension de déflexion V_z en fonction de z_a . On obtient une courbe dite de calibration, dont un exemple est donné Fig. 16. Le milieu ambiant est ici de l'air, à température contrôlée de 23 ± 1 °C. En mode statique, la force exercée sur la sonde et responsable de sa déflexion est directement reliée à cette dernière par la loi de Hooke, si on admet que le levier se comporte comme un oscillateur simple :

$$\boxed{F = k\delta} \quad (4.24)$$

Ainsi, la courbe de déflexion présentée Fig. 16 représente l'évolution de la force exercée sur la sonde, en fonction de la position de celle-ci.

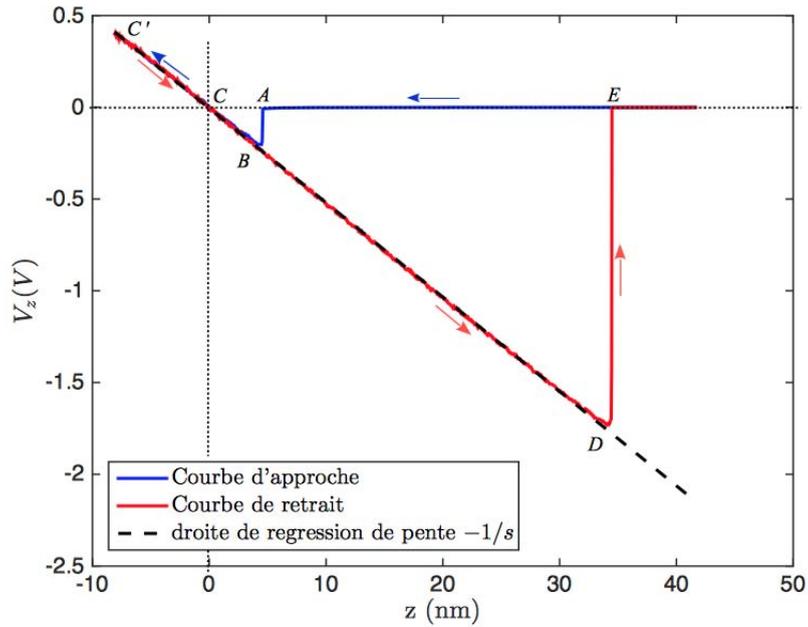


FIGURE 16: Exemple de courbe de calibration : signal de déflexion verticale V_z en fonction de la position z_a du levier. En bleu lors de l'approche (le *snap-in* a lieu à une hauteur $z_a \approx 5$ nm) et en rouge la courbe de retrait (on note une importante force d'adhésion [Crassous et al., 1993], [Orr and Scriven, 1975] due au grand rayon de la pointe).

Tant que la pointe n'est pas en contact avec le support, elle subit les forces attractives de van der Waals, à longue portée, la déflexion est négative mais très faible. En A , une instabilité provoque une brusque et importante déflexion ($A \rightarrow B$) c'est le *snap in* (voir chapitre 5 5.3).

Dans la zone BCC' où la pointe est en contact avec la surface, on considère que cette dernière ne se déforme pas car elle est plus dure que le levier et qu'il n'y a pas d'indentation du substrat. Dans cette zone, la pointe ne se déplace plus par rapport au support solide, on assiste seulement à une déformation du levier et la déflexion verticale est exactement égale au déplacement de la base du levier selon z (voir Fig. 17). Dans la partie répulsive CC' , il y a inversion de la courbure du levier.

Dans la zone BCC' , on observe bien un lien quasi-linéaire entre la tension de déflexion V_z et le déplacement en z . On réalise alors une interpolation linéaire du signal de déflexion en $V_z(z)$, dont la pente est $-1/s$.

Dans l'exemple proposé Fig. 16, il s'agit d'une pointe colloïde de polystyrène NovascanTM PT, neuve, de diamètre $1 \mu\text{m}$, sur lamelle de verre. La pente de la droite de régression est de -0.0514 V/nm , ce qui donne une *deflection sensitivity* $s = 19.4 \pm 0.5 \text{ nm/V}$. L'incertitude sur la mesure provient de la dispersion des valeurs numériques (bruit) et des fluctuations liées au choix de la zone sur laquelle on pratique la régression. Usuellement, les valeurs de s sont de

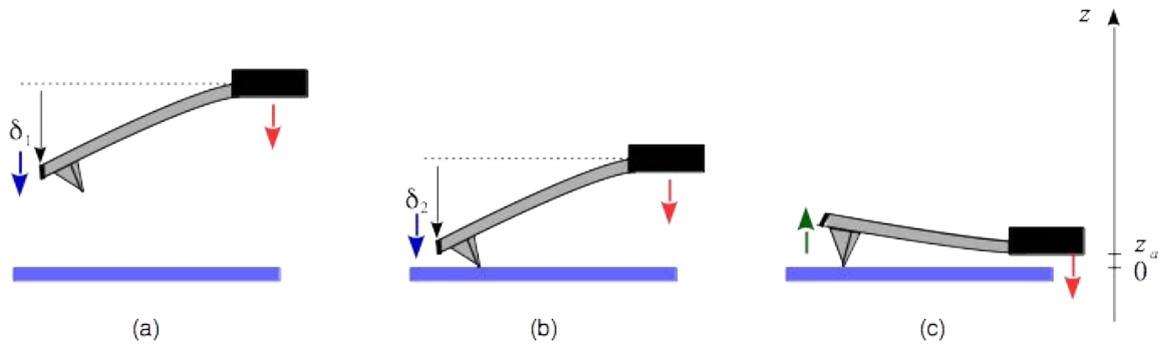


FIGURE 17: Représentation schématique de la position et de la déflexion du levier lors de l'approche. Les flèches rouges indiquent le sens du mouvement de la base du levier, commandée par l'actionneur piézoélectrique, les flèches bleues et verte indiquent le sens de la déflexion. Les schémas (a) et (b) correspondent à la partie attractive du mouvement, partie ABC de la courbe de calibration, et le schéma (c) correspond à la partie répulsive CC' .

l'ordre de 10 à 60 de nm/V.

4.4.2 Raideur du cantilever

Comme nous l'avons indiqué dans les études mécaniques précédentes, la raideur du levier est une donnée fondamentale pour les mesures en microscopie à force atomique. Une douzaine de méthodes ont été développées pour permettre d'obtenir ce paramètre avec le plus de précision possible. L'article de Burnham et al. ([Burnham et al., 2002]) propose une synthèse et des références sur ces différentes méthodes.

Une des méthodes les plus optimales est celle qui repose sur le bruit thermique. On place la sonde loin de tout échantillon (à plus de $100 \mu\text{m}$ de la surface) de manière à supprimer les interactions pointe-surface, et on enregistre les mouvements du levier qui résultent de l'agitation thermique.

On considère que le cantilever est un système thermodynamique en équilibre thermique avec le thermostat que constitue le milieu ambiant (qui est maintenu pour les études expérimentales réalisées dans cette thèse à 23°C). On étudie les fluctuations du déplacement $\delta(t)$ de l'extrémité du levier (connaissant au préalable la valeur de la *deflection sensitivity*). C'est une variable aléatoire de valeur moyenne nulle et dont la variance $\langle \delta^2 \rangle$ dépend de la raideur k [Butt and Jaschke, 1995], [Hutter and Bechhoefer, 1993]. Tous les modes de vibration de la poutre-levier sont a priori excités, mais leur amplitude décroît fortement avec l'ordre du mode. L'énergie de l'oscillateur est la somme d'une infinité de termes quadratiques (degrés de liberté quadratiques) [Laurent et al., 2013] et on utilise le théorème d'équipartition. On prend également en compte les valeurs des vecteurs d'onde des différents modes propres $K_n L$ calculés au 4.3.2, cela conduit à [Hutter and Bechhoefer, 1993] :

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{4k_B T}{3k} \quad (4.25)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du milieu ambiant.

Le constructeur JPK de l'AFM utilisé dans cette thèse propose cette méthode pour la mesure de k . Une des fonctionnalités du logiciel d'exploitation permet de calculer le spectre en puissance lié à la déflexion $\delta(t)$ pour un levier soumis uniquement au bruit thermique. On peut tracer la densité spectrale de puissance (PSD) correspondante. Un pic apparaît sur chaque mode de vibration du levier-poutre libre. Au voisinage de la fréquence de résonance de chaque mode, on obtient une courbe comme celle de la Fig. 18.

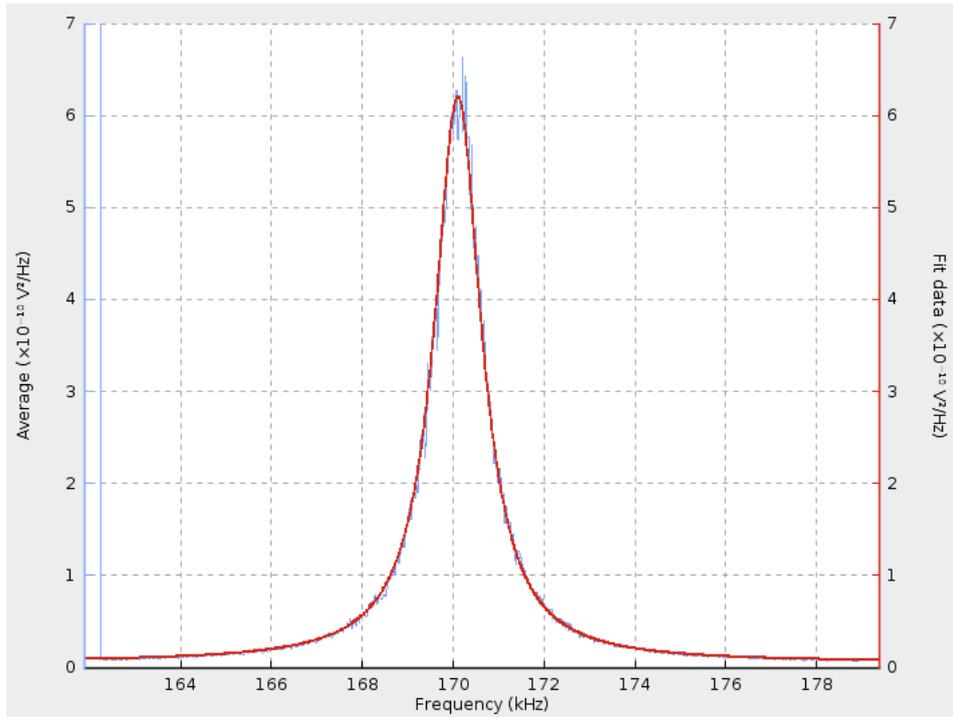


FIGURE 18: Méthode de détermination de la raideur par bruit thermique (*thermal k*), par tracé du spectre en puissance des mouvements de fluctuation thermique du levier. En bleu, le spectre calculé (PSD en ordonnée) et en rouge la courbe lorentzienne d'interpolation. Spectre obtenu pour une sonde AFM pointe colloïde NovascanTM PT de diamètre 1 μm , pour son mode fondamental $n = 1$

Autour de la fréquence de résonance du mode fondamental, la courbe spectrale est interpolée par une fonction lorentzienne [Butt et al., 1993] :

$$\Psi_{PSD}(f) = \frac{L_a}{(f - f_0)^2 + L_b} \quad (4.26)$$

avec L_a et L_b les deux paramètres ajustables de l'interpolation et f_0 la fréquence de résonance du mode concerné. L'aire située sous la courbe de PSD est $\langle \delta^2 \rangle$. Cela permet de calculer k

par la relation :

$$k = \frac{4k_B T}{3} \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{PSD}(f) df} \quad (4.27)$$

Pour l'exemple de la Fig. 18, l'interpolation donne $f_0 = 170.1$ kHz, $Q = 134.6$ et $k = 8.8$ N/m. L'incertitude sur la valeur de k est essentiellement due à celle sur la valeur de la *deflection sensitivity*, et au choix de la zone d'interpolation par la fonction lorentzienne. Elle est de l'ordre de 10%.

4.5 Le Microscope à Force Atomique en mode FM

4.5.1 Intérêt du mode FM-AFM en spectroscopie

Dans cette thèse, nous utiliserons l'AFM en mode FM pour des mesures de spectroscopie, c'est-à-dire pour étudier les interactions entre une pointe et un échantillon, et surtout entre une gouttelette déposée à l'extrémité du levier et une goutte posée sur un support. Nous n'envisagerons pas ici les problématiques techniques liées à l'imagerie d'une surface.

Comme nous l'avons évoqué au début du chapitre, il existe deux modes dynamiques principaux en Microscopie à Force Atomique : le mode AM-AFM et le mode FM-AFM. Leur point commun est qu'ils sont basés sur les mouvements d'une pointe oscillante au voisinage de la surface d'un échantillon. Le système levier-pointe est modélisé par un oscillateur forcé, oscillant sur son mode fondamental.

En AM-AFM, on contrôle la fréquence d'excitation et l'amplitude d'excitation, et on mesure l'amplitude des oscillations A et la phase ϕ de l'oscillateur.

En FM-AFM, on contrôle la phase ϕ et l'amplitude d'oscillation A et on mesure le déplacement de la fréquence de résonance de l'oscillateur et l'amplitude d'excitation nécessaire pour maintenir A constante.

Avec le mode FM, on peut mesurer simultanément et indépendamment les contributions conservatives et dissipatives des interactions pointe/échantillon. Les équations 4.15 et 4.16 permettent de comprendre cette affirmation. En effet, en reprenant l'équation 4.18, on peut réécrire, en première approche, $F_{ps}(z, \dot{z})$ sous la forme de la somme de deux contributions :

$$F_{ps}(z, \dot{z}) = F_{cons}(z) + F_{diss}(\dot{z}) \quad (4.28)$$

avec $F_{cons}(z)$ la contribution des forces conservatives (par exemple les forces de van der Waals ou coulombiennes) et $F_{diss}(\dot{z})$, la contribution dissipative.

Si on reste dans le cadre de perturbations ($|F_{ps}| \ll |F_{exc}|$), on peut développer ces forces

perturbatives au voisinage de l'équilibre :

$$F_{cons}(z) \approx F_{cons}(z_{eq}) + \left(\frac{dF}{dz} \right)_{z_{eq}} (z - z_{eq}) = -k_{int}(z - z_{eq})$$

$$F_{diss}(\dot{z}) \approx -\beta_{int} \dot{z}$$

avec $k_{int} = k_{int}(A, d)$, dépendant de l'amplitude des oscillations A imposée à la sonde et de la distance minimale pointe-support d . De même, $\beta_{int} = \beta_{int}(A, d)$.

Ces expressions réinjectées dans les équations 4.15 et 4.16, amènent à considérer de nouvelles valeurs pour la raideur et le coefficient d'amortissement ; la fréquence de résonance et le facteur de qualité en seront alors affectés :

	sonde loin du support	sonde en interaction avec l'échantillon
raideur	k	$k + k_{int}$
amortissement	β	$\beta + \beta_{int}$
pulsation de résonance	$\omega_P = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}$	$\omega_{P,int} = \sqrt{\frac{k+k_{int}}{m_{eff}}}$
facteur de qualité	$Q = \frac{k}{\beta \omega_P}$	$Q_{int} = \frac{k+k_{int}}{\omega_{P,int}(\beta+\beta_{int})}$
amplitude des oscillations	$A = Q a_{exc,0}$	$A = Q_{int} a_{exc}$
phase à la résonance	$\phi_0 = -\pi/2$	$\phi_0 = -\pi/2$

En pratique, avec les interactions entre deux gouttelettes que nous aurons à étudier, la raideur équivalente aux forces pointe-support est très faible devant la raideur des leviers utilisés en FM-AFM, qui est au moins de l'ordre de 10 N/m. Si on prend l'exemple d'interaction pointe-échantillon de van der Waals sphère/sphère ([Israelachvili, 1967]), on peut estimer la raideur équivalente :

$$F_{ps}(z) = -\frac{H_{ps} R}{12z^2} \Rightarrow k_{int} = \frac{dF_{ps}}{dz} = \frac{H_{ps} R}{6z^3} \approx 0.1 \text{ N/m} \quad (4.29)$$

en prenant $H_{ps} \approx 6.10^{-20}$ J, la constante d'Hamaker mixte pointe-support, $R \approx 10 \mu\text{m}$ le rayon des deux gouttes (si on prend le cas d'un levier avec une gouttelette à son extrémité, en interaction avec une gouttelette posée) et $z \approx 10 \text{ nm}$ la distance minimale. Ainsi, le rapport $k_{int}/k \approx 0.01$.

La mesure de la fréquence de résonance permet de remonter sélectivement à k_{int} donc aux forces conservatives pointe-échantillon, par la relation :

$$\frac{\Delta f}{f_P} = \frac{f_{P,int} - f_P}{f_P} \approx \frac{1}{2} \frac{k_{int}}{k} \quad (4.30)$$

où on rappelle que $f_P = 2\pi\sqrt{k/m_{eff}}$ est la fréquence propre de l'oscillateur levier non amorti. Nous verrons au 4.6 que la relation 4.30 est une approximation qui ne sera pas valable dans de nombreuses situations. Le décalage en fréquence n'est pas directement lié au gradient de force k_{int} . Mais la démarche exposée ici reste valable qualitativement.

D'autre part, la mesure du rapport $a_{exc}/a_{exc,0}$ peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}} = \frac{Q}{Q_{int}} = \frac{f_{P,int}}{f_P} \frac{1 + \frac{\beta_{int}}{\beta}}{1 + \frac{k_{int}}{k}} = \frac{1 + \frac{\beta_{int}}{\beta}}{\left(1 + \frac{k_{int}}{k}\right)^{1/2}} \approx 1 + \frac{\beta_{int}}{\beta} \quad (4.31)$$

La dernière égalité approchée est justifiée par les ordres de grandeur. Les variations des coefficients d'amortissement, dans le cas des deux gouttelettes, à l'approche du *jump-to-contact*, sont un peu plus importantes et dominant dans le rapport $a_{exc}/a_{exc,0}$.

Ainsi, le rapport des amplitudes de l'excitation avec et sans interaction pointe-support fournit une mesure de l'énergie dissipée W lors de l'interaction pointe-support [Giessibl, 2003] :

$$\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}} \approx 1 + \frac{\beta_{int}}{\beta} = 1 + \frac{W(A_0, d)}{W_0(A_0, d \rightarrow \infty)}$$

où W_0 est l'énergie dissipée par l'oscillateur loin de l'échantillon. En inversant cette équation, nous avons les relations fondamentales :

$$\beta_{int} = \beta \left(\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}} - 1 \right) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{k}{Q\omega_P} \quad (4.32)$$

$$W(A_0, d) = \left(\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}} - 1 \right) W_0 = 2\pi \frac{E_0}{Q} \left(\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}} - 1 \right) \quad (4.33)$$

avec $E_0 = \frac{1}{2}kA_0^2$ l'énergie moyenne de l'oscillateur.

4.5.2 Principe de fonctionnement en mode FM - Asservissements

En mode FM, les grandeurs mesurées sont le décalage de la fréquence de résonance du levier lorsque celui-ci s'approche d'un substrat et subit l'interaction avec ce dernier, et l'amplitude d'excitation nécessaire pour maintenir l'amplitude d'oscillation au niveau de consigne. Nous abordons maintenant les méthodes expérimentales de mesure de ce décalage en fréquence et de l'amplitude d'excitation, et les asservissements qui sont utilisés pour ce mode.

Puisqu'on impose à la fois la phase et l'amplitude des oscillations, le mode FM-AFM met en oeuvre deux boucles d'asservissement :

- l'asservissement en phase : il s'agit d'une boucle à verrouillage de phase (PLL Phase-Locked Loop)
- l'asservissement en amplitude d'oscillation : il s'agit d'un dispositif à contrôle automatique de gain (AGC Automatic Gain Control)

La Fig. 19 donne le schéma synoptique de fonctionnement dans ce mode.

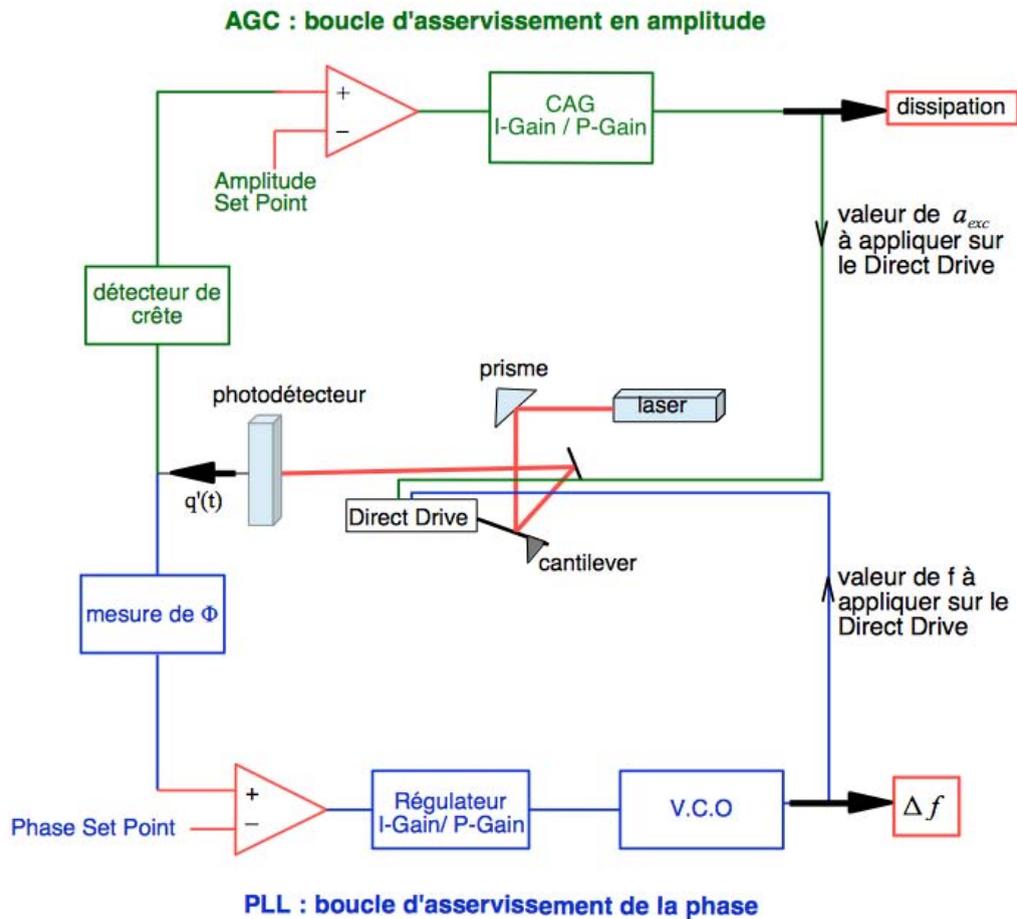


FIGURE 19: Schéma de fonctionnement de l'AFM en mode FM. Il comporte deux boucles d'asservissement : la PLL, asservissement en phase, en bleu et l'AGC, asservissement en amplitude d'oscillation, en vert.

Le levier est excité par une force harmonique à une fréquence f_{exc} et une amplitude a_{exc} réglées par les boucles d'asservissement. Sur certains microscopes, l'actionneur piézo-électrique qui commande la position de la base du levier sert aussi à faire vibrer le levier pour les modes dynamiques AM ou FM. Dans le cas de l'AFM utilisé pour cette thèse, le constructeur JPK a conçu un dispositif et un mode spécifique, le *Direct Drive*, qui utilise un transducteur piézoélectrique dédié à la mise en vibration du levier. Ce transducteur est indépendant de l'actionneur de commande de position de la base du levier. Cela assure une

meilleure qualité d'excitation et de maîtrise des oscillations de la sonde.

4.5.3 La boucle à verrouillage de phase PLL

La boucle à verrouillage de phase est un système bouclé, permettant d'asservir la valeur du déphasage entre le signal d'entrée et le signal de sortie d'un système linéaire. La PLL est très utilisée en détection synchrone et en démodulation de signaux. Elle constitue la première étape de l'asservissement global en mode FM-AFM.

Composition de la boucle :

Elle est constituée de 3 éléments principaux (voir Fig. 19) :

1. un dispositif de mesure de phase,
2. un comparateur, qui permet de comparer la phase mesurée à la valeur de consigne (Phase Set Point) $\phi_{SetPoint}$, fixée par l'expérimentateur,
3. un oscillateur commandé en tension (V.C.O. Voltage Controlled Oscillator) qui délivre un signal sinusoïdal dont la fréquence est commandée par la tension injectée à son entrée.

En mode FM-AFM, on veut mesurer le décalage de la fréquence de résonance induit par les interactions pointe-échantillon. On veut donc mesurer, pour une position donnée de la sonde par rapport à l'échantillon, la fréquence de résonance. Or, on sait qu'à la résonance, cet oscillateur mécanique a une phase de $-\pi/2$ par rapport à l'excitateur. On fixe donc la valeur de consigne de la phase à $\phi_{SetPoint} = -\pi/2$.

L'oscillateur commandé en tension est un oscillateur quasi-sinusoïdal dont la fréquence d'oscillation f_{osc} est donnée par le critère de Barkhausen. En l'absence de l'AGC, l'amplitude du signal d'oscillateur délivré par le V.C.O est déterminée par la saturation des éléments non linéaires qu'il contient. En revanche, en mode FM, c'est la boucle de l'AGC qui contrôle l'amplitude du signal délivré par le V.C.O.

Fonctionnement d'une boucle :

A une distance d donnée entre pointe et surface, la fréquence de résonance de la sonde a la valeur $f_0(d)$ et à cette fréquence, la phase de l'oscillateur par rapport à l'excitateur $\phi(f_r) = -\pi/2$. Lorsque la distance est modifiée, les interactions pointe-support modifient la fréquence de résonance, qui devient f'_0 . Comme l'oscillateur oscille toujours à f_0 , on n'est plus à la résonance donc la phase est modifiée. La mesure de cette phase, puis sa comparaison à la valeur de consigne, fournit un signal d'erreur proportionnel à la différence des phases $\phi_{mesuree} - \phi_{consigne}$.

Ce signal commande l'oscillateur V.C.O, qui fournit un signal sinusoïdal dont la fréquence est proportionnelle à la tension injectée à son entrée (ici le signal d'erreur précédent). Ainsi,

le V.C.O adapte sa fréquence d'oscillation et délivre une tension sinusoïdale, de fréquence f'_0 , d'amplitude $A = A_{SetPoint}$ (contrôlée par le CAG).

Le signal délivré par le V.C.O, sinusoïdal de fréquence $f_{exc} = f'_0$, d'amplitude a_{exc} , constitue le signal de sortie de la boucle globale d'asservissement du mode FM-AFM, c'est-à-dire le signal d'excitation de la sonde AFM, transmis par le piézoélectrique du *Direct Drive*. Cela termine la boucle.

Réglage des paramètres du régulateur :

Le régulateur stabilise la boucle et assure sa rapidité et précision de réponse. Il s'agit d'un régulateur Proportionnel-Intégral, caractérisé par ses gains Intégral et Proportionnel I-Gain et P-Gain, dont les valeurs sont à régler par l'expérimentateur, de manière à optimiser la réponse du système bouclé.

Le régulateur **PI** (Proportionnel-Intégral) possède une fonction de transfert donnée, en notation de Laplace, par :

$$H(p) = P \left(1 + \frac{1}{\tau_i p} \right) \quad (4.34)$$

Ce système est amplificateur à haute fréquence ($\omega \gg 1/\tau_i$) et intégrateur à basse fréquence ($\omega \ll 1/\tau_i$) : son effet sur le signal d'erreur est d'en faire la moyenne sur le temps d'intégration τ_i et d'amplifier les composantes de haute fréquence.

P est le gain proportionnel (P-Gain). En augmentant P , on augmente le gain du système, donc il sera capable de détecter des signaux d'erreur plus petits. Le système bouclé gagnera en précision et en rapidité. En revanche, un gain P trop élevé pourra rendre le système instable (amplification trop importante du bruit de haute fréquence).

Le temps d'intégration τ_i doit être assez élevé pour stabiliser le système (l'intégration nivelle les fluctuations et stabilise le signal) mais s'il est trop élevé, cela diminue la rapidité de réponse du système bouclé. Le gain intégral (I-Gain) est le produit $P \times 1/\tau_i$.

Il existe donc, pour chaque AFM et surtout pour chaque sonde, un réglage optimal de ces deux paramètres de PLL. La recherche des paramètres optimaux doit être effectuée pour chaque sonde neuve, en testant la réponse indiciaire du système bouclé de PLL : on modifie de 1 degré par exemple la valeur de consigne $\phi_{SetPoint}$ et on étudie la réponse. La démarche est d'augmenter les gains jusqu'à ce que le système devienne instable (siège d'oscillations amorties à la réponse). On choisira les valeurs des gains juste au-dessous du seuil d'instabilité.

Sortie de boucle :

Le logiciel d'exploitation donne alors, en sortie de boucle, la première grandeur importante du modes FM-AFM : le décalage de la fréquence de résonance $\Delta f = f'_0 - f_{Drive}$. Elle correspond aux forces conservatives entre la pointe et l'échantillon.

Si le but est d'imager une surface, on fixe le décalage en fréquence Δf pour asservir la distance pointe-échantillon. Ce n'est pas ce que nous ferons dans cette thèse, puisque notre

objectif est l'étude des interactions et non l'imagerie.

4.5.4 L'asservissement en amplitude d'oscillation (AGC)

C'est la boucle de rétroaction qui permet au levier d'osciller à amplitude constante. C'est la deuxième étape de l'asservissement global du mode FM-AFM.

Composition de la boucle :

Elle est constituée par 3 éléments principaux (voir Fig. 19) :

1. un détecteur de crête, donnant l'amplitude A des oscillations de la sonde A ,
2. un comparateur, qui permet de comparer l'amplitude des oscillations A , mesurée par 1., à la valeur de consigne (Amplitude Set Point) $A_{SetPoint}$, fixée par l'expérimentateur,
3. un régulateur de gain AGC, qui constitue la chaîne de retour de la boucle d'asservissement en amplitude.

Cet asservissement en amplitude d'oscillation a un double objectif :

1. le signal de sortie de l'AGC contrôle l'amplitude du signal quasi-sinusoïdal délivré par le V.C.O
2. il commande l'amplitude A des oscillations de la sonde et fournit la valeur de a_{exc} nécessaire pour maintenir A constante.

Réglage des paramètres du régulateur :

Le principe et le protocole de réglage du régulateur de l'AGC sont totalement identiques à ceux de la PLL. On recherche les gains optimaux par réponse indicielle, en envoyant à l'entrée un échelon de d'amplitude d'oscillation, en faisant varier légèrement la valeur de consigne $A_{SetPoint}$.

Sortie de boucle :

Le logiciel d'exploitation donne, en sortie de boucle, la deuxième grandeur importante du mode FM-AFM : le rapport $\frac{a_{exc}}{a_{exc,0}}$, qui est relié à l'énergie dissipée par les interactions pointe-échantillon.

Nous donnerons au Chapitre 6 section 6.1.2 des valeurs numériques précises des paramètres d'asservissement, pour le microscope JPK, en fonction des pointes utilisées pour les travaux expérimentaux de cette thèse.

4.6 Le décalage en fréquence en mode FM-AFM

Comme nous venons de le voir, le décalage de la fréquence de résonance sous l'effet des interactions conservatives pointe-échantillon F_{ps} , est la grandeur physique caractéristique pour l'étude de ces interactions. Il est donc fondamental d'établir la relation entre Δf et les forces qui sont à l'œuvre.

Ce décalage en fréquence est souvent interprété à l'aide de modèles simples [Martin et al., 1987], [Albrecht et al., 1991] et associé au gradient de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon, comme évoqué au 4.5.1 :

$$\frac{\Delta f}{f_1} \approx \frac{1}{2k} \frac{\partial F_{ps}}{\partial z} \quad (4.35)$$

où f_1 est la fréquence du mode fondamental du levier loin de l'échantillon, . Cette approximation n'est valable que lorsque l'amplitude des oscillations de la pointe A reste très faible devant la distance minimale pointe-échantillon. Or, il a été montré [Albrecht et al., 1991] que pour obtenir une résolution optimale en mode FM, il faut opérer à facteur de qualité très élevé et à amplitude d'oscillation A au moins aussi grande que la portée des forces F_{ps} . Dans ce cadre, le lien entre le décalage en fréquence et la force est plus complexe.

La méthode exacte pour calculer Δf est de résoudre l'équation du mouvement du levier dans le potentiel résultant de la superposition de son potentiel harmonique propre et du potentiel d'interaction pointe-échantillon. Plusieurs difficultés apparaissent dans cette résolution, les deux principales étant les mécanismes dissipatifs mis en jeu (difficiles à modéliser exactement) et les défauts d'harmonicité des oscillations libres du levier.

Grâce aux travaux d'Hölscher [Hölscher et al., 1998],[Hölscher et al., 1999], et de Giessibl [J.Giessibl, 1997], le décalage en fréquence peut être calculé par une approche perturbative : le mouvement du levier peut être décrit comme celui d'un oscillateur harmonique faiblement perturbé par l'interaction pointe-échantillon.

Nous allons décrire cette méthode, et nous la mettrons en œuvre dans les chapitres suivants pour l'étude des interactions entre une goutte et un échantillon de liquide posé sur un support.

4.6.1 Oscillations harmoniques du levier loin de l'échantillon

La Fig. 20 définit les notations. $\delta(t)$ est la position de la pointe par rapport à la position d'équilibre, et $z(t)$ la distance entre la surface de l'échantillon et la pointe. La position de la pointe la plus proche de la surface est caractérisée par la distance d . La variable $\delta(t)$ oscille à la fréquence f_0 , avec une amplitude A : $\delta(t) = A \cos(2\pi f_0 t)$. D'autre part $z(t) = \delta(t) + d + A$.

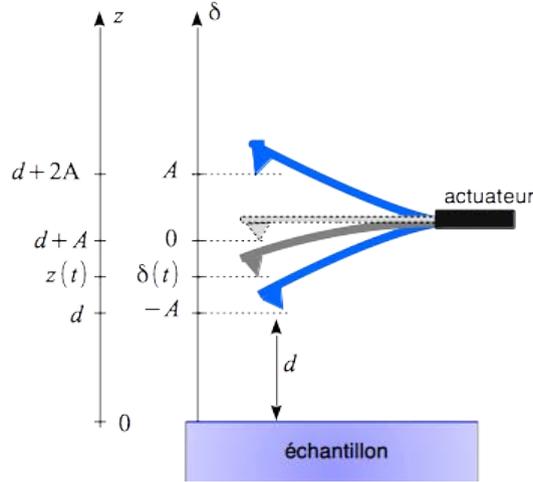


FIGURE 20: Définition de z et δ . En bleu, les positions extrêmes du levier lors de l'oscillation, en gris la position à t quelconque et en pointillés la position d'équilibre

L'hamiltonien non perturbé de ce système est : $H_0 = \frac{p^2}{2m_{eff}} + \frac{k\delta^2}{2}$ où m_{eff} est la masse effective du système, $p = m_{eff} \frac{d\delta}{dt}$, et k la raideur du levier. Lorsque la distance d diminue, la pointe subit l'interaction avec le support. La forme du potentiel est modifiée, la fréquence de résonance également. La variable $\delta(t)$ ne s'exprime plus de manière aussi simple que ci-dessus. Dans le mode FM, le levier est excité à sa fréquence de résonance, $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$ dans le cas de l'oscillateur non perturbé par le support et qui est déplacée à $f_0 + \Delta f$ par les interactions pointe-support.

4.6.2 Force pointe-surface

La contribution conservative des forces d'interaction entre la pointe et la surface peut être de différentes natures, avec des portées plus ou moins grandes, comme nous l'avons évoqué. Dans de nombreux cas, elles peuvent être décrites mathématiquement par des lois de puissances négatives [J.Giessibl, 1997], [Hölscher et al., 1998] :

$$F_{ps}(z) = -\frac{C}{z^n} \quad (4.36)$$

avec $n > 0$ et C de signe quelconque : $C > 0$ si la force est attractive et $C < 0$ si la force est répulsive.

Cette représentation mathématique des interactions pointe-surface pourra ainsi décrire :

— les interactions de van der Waals sphère/plan ou sphère/sphère [Israelachvili, 1967]

$F_{ps}(z) = -\frac{H_{ps}R}{6z^2}$ comme déjà évoqué au 4.5.1, équation 4.29, avec H_{ps} la constante

d'Hamaker mixte pointe-échantillon et R le rayon de la sphère pour une interaction sphère/plan ou le rayon moyen $R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ pour une interaction sphère/sphère.

- des interactions coulombiennes ou magnétiques,
- des forces à courte portée, décrites en première approche par le potentiel de Lennard-Jones [J.Giessibl, 1997] :

$$V_{LJ}(z) = E_0 \left[2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} \right] \quad (4.37)$$

où E_0 est l'énergie de liaison du matériau constituant l'échantillon et σ est la distance moyenne entre molécules de ce matériau. Des ordres de grandeur typiques pour ces grandeurs sont : $E_0 \approx 2eV$ et $\sigma \approx 0.2$ nm

La force F_{ps} est la résultante de toutes ces interactions. Plusieurs études ont été menées sur la contribution de ces différentes forces dans le calcul du décalage en fréquence, en particulier Guggisberg et al. [Guggisberg et al., 2000].

L'équation du mouvement de la sonde étant linéaire, sa réponse pourra s'exprimer comme la superposition des réponses pour chaque contribution. On pourra donc, pour l'étude mathématique décrire l'interaction par la relation 4.36.

4.6.3 Calcul du décalage en fréquence - Méthode d'Hamilton-Jacobi

Pour calculer une expression analytique de Δf , Giessibl [J.Giessibl, 1997] propose une méthode qui utilise le formalisme d'Hamilton-Jacobi [Goldstein, 1964].

On note V_{ps} le potentiel dont dérive la force conservative F_{ps} introduite par la relation 4.36 :

$$V_{ps}(z) = -\frac{C}{(n-1)z^{n-1}} \quad \text{pour } n > 1 \quad (4.38)$$

$$= -C \ln(z) \quad \text{pour } n = 1 \quad (4.39)$$

Les variables hamiltoniennes perturbées, l'impulsion p et le déplacement δ , sont transformées en deux autres variables indépendantes, l'action J et l'angle β , selon :

$$\begin{aligned} \delta(t) &= \sqrt{\frac{2f_0 J}{k}} \sin(2\pi(f_0 t + \beta)) \\ p = m_{eff} \frac{\partial \delta}{\partial t} &= \sqrt{\frac{kJ}{2\pi^2 f_0}} \cos(2\pi(f_0 t + \beta)) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Les équations d'Hamilton font intervenir l'hamiltonien perturbé :

$$H = \frac{p^2}{2m_{eff}} + \frac{k\delta^2}{2} + V_{ps}(\delta) = H_0 + V_{ps}(J, \beta) \quad (4.41)$$

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \beta} \quad (4.42)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial J} \quad (4.43)$$

Dans le cas de faibles perturbations, la force d'interaction pointe-échantillon est très faible devant la force de rappel exercée par le levier ($|F_{ps}| \ll kA$), $\delta(t)$ reste harmonique, de fréquence $f_0 + \Delta f$, comme nous l'avons vérifié expérimentalement au 4.3.3.5. Par définition du décalage en fréquence :

$$\Delta f = \left\langle \frac{d\beta}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial J} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ps}}{\partial J} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{ps}}{\partial \delta} \times \frac{\partial \delta}{\partial J} \right\rangle \quad (4.44)$$

où $\langle \rangle$ indique la valeur moyenne, calculée sur une période $1/f_0$.

D'après la définition de J (équation 4.40), on a :

$$\frac{\partial \delta}{\partial J} = \sqrt{\frac{f_0}{2kJ}} \sin(2\pi(f_0 t + \beta)) = \frac{\delta}{2J} = \left(\frac{f_0}{kA^2} \right) \delta \quad (4.45)$$

et il vient finalement :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{ps} \times \delta \rangle = -\frac{f_0}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} F_{ps} \cos(x) dx \quad (4.46)$$

Plusieurs méthodes ont été proposées pour inverser le problème et extraire l'interaction $F_{ps}(q)$ [J.Giessibl, 2000], [Hölscher et al., 1999]. Nous verrons aux Chapitres 7 et 8 comment utiliser l'équation 4.46 pour caractériser les interactions entre une goutte déposée à l'extrémité du levier et un échantillon liquide posé sur un support.

4.7 Conclusion

Le Microscope à Force Atomique est un outil formidable pour imager des surfaces à une échelle nanométrique, et également pour déterminer de nombreuses propriétés des corps à cette échelle. Son utilisation repose d'une part sur la connaissance du comportement mécanique du levier modélisé par un oscillateur et d'autre part sur la maîtrise des asservissements électroniques qui sont à la base des principes de fonctionnement en mode Contact, en mode AM ou en mode FM.

L'utilisation que nous allons en faire dans cette thèse s'oriente non pas vers l'imagerie mais vers les mesures de forces à une résolution inférieure à 10^{-2} nN. Il nous permettra de décrire le comportement d'une interface liquide/air en interaction avec une nano-sonde, puis d'étudier

à l'échelle de la portée des forces de van der Waals, certains mécanismes de coalescence entre une goutte ancrée sur le levier et une goutte posée sur un substrat.

Chapitre 5

Déformation d'une interface liquide sous l'action d'une sonde AFM

Les forces intermoléculaires, dans un liquide ou un gaz, ont des effets très différents à courte ou longue portée. Les courtes portées engagent des distances inférieures au nanomètre, c'est-à-dire, le contact atomique. Les forces à longue portée de van der Waals, elles, ont des effets à des distances inférieures à 50 nm environ. Cela implique qu'elles s'exerceront seulement entre plus proches voisins dans un fluide, contrairement aux forces de portée très longue que sont les forces coulombiennes. Rappelons que les forces de van der Waals ont un potentiel décroissant en $1/r^6$ alors que le potentiel coulombien décroît en $1/r$. Pour autant, dans un liquide, ces forces coulombiennes sont très souvent écrantées, et leur intensité est considérablement réduite par les effets diélectriques [Israelachvili, 1967].

On peut donc conclure que les propriétés de nombreux liquides sont essentiellement déterminées par les forces intermoléculaires à longue portée de type dipolaire (van der Waals) et à très courte portée (forces chimiques).

Dans ce chapitre, nous allons décrire et modéliser les interactions entre une sonde AFM et une surface liquide plane, séparation entre un grand réservoir de liquide et l'air ambiant. Ces forces sont, pour les liquides que nous utilisons ici, des forces de van der Waals non retardées [Israelachvili, 1967]. Nous nous appuyerons sur la théorie d'Hamaker pour modéliser ces interactions de van der Waals entre la pointe AFM et le liquide posé. Nous appuyerons notre étude sur le modèle théorique développé par René Alonso-Ledesma [Alonso-Ledesma et al., 2012a], [Alonso-Ledesma et al., 2012c], [Alonso-Ledesma et al., 2013] et [Alonso-Ledesma et al., 2014]. L'équation de Young-Laplace nous permettra de décrire l'évolution du profil de la surface, qui se déforme sous l'effet de ces forces attractives, jusqu'au déclenchement de l'instabilité hydrodynamique de *jump-to-contact*, que nous allons décrire. Ce phénomène irréversible et très rapide, durant lequel l'interface liquide/air s'ouvre, s'opère lorsque la distance entre le bas de la pointe et la surface du liquide devient inférieure à une distance critique

d_{min} . Nous allons étudier le lien théorique existant entre cette distance, les paramètres du fluide et ceux de la pointe.

Dans un second temps, nous décrirons le dispositif expérimental utilisé, comportant entre autres un porte-levier spécifiquement construit par JPK pour permettre simultanément une utilisation en mode dynamique et une vue latérale du levier et de la pointe. Nous travaillerons à la fois avec des pointes sèches mais aussi avec des pointes comportant une gouttelette, de manière à étudier la coalescence entre une gouttelette et un grand réservoir de liquide.

Nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus en mode statique et en mode FM, et validerons le modèle permettant de calculer d_{min} , pour des valeurs de rayons de pointes couvrant plusieurs décades.

5.1 Modélisation des interactions d'une sphère avec un film liquide

5.1.1 Théorie d'Hamaker - Forces de van der Waals entre corps macroscopiques

La théorie d'Hamaker, décrit les forces de van der Waals qui s'exercent entre corps macroscopiques [Hamaker, 1937], [Israelachvili, 1967]. La portée de ces forces est inférieure à 50 nm, valeur très inférieure aux dimensions des pointes AFM. Celles-ci sont de l'ordre de 10 μm de hauteur. Pour les pointes colloïdes, il s'agit de sphères de rayons compris entre 0.5 et 5 μm . Ainsi, même si la géométrie de la pointe est en tronc de cône, seule l'extrémité génère un effet sur le liquide. De ce fait, quelle que soit la forme de la pointe, nous pourrons la modéliser par une sphère, caractérisée par son rayon R (voir Fig. 1).

Reprenant la méthode introduite par Israelachvili [Israelachvili, 1967], on suppose que les interactions de van der Waals concernées ici sont non retardées et additives. On utilise le potentiel entre deux particules, associées par paires, de la forme :

$$w(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (5.1)$$

où C est la constante de van der Waals, exprimée en J.m^6 . Sa valeur peut aller de 4.10^{-79} pour le gaz rare Ne à plus de 300.10^{-79} pour des molécules fortement polaires. Pour les liquides faiblement polaires que nous utiliserons dans les mesures (éthylène glycol et glycérol), $C \approx 100.10^{-79} \text{ J.m}^6$. Pour obtenir le potentiel d'interaction entre deux corps macroscopiques, il faut ensuite superposer (intégrer) les contributions de chaque paire.

En intégrant la contribution de chaque paire de particules des deux corps, on peut calculer la force exercée par deux corps macroscopiques. Nous effectuerons les calculs complets dans les situations particulières qui nous intéressent, au paragraphe 5.1.2.2 et au chapitre

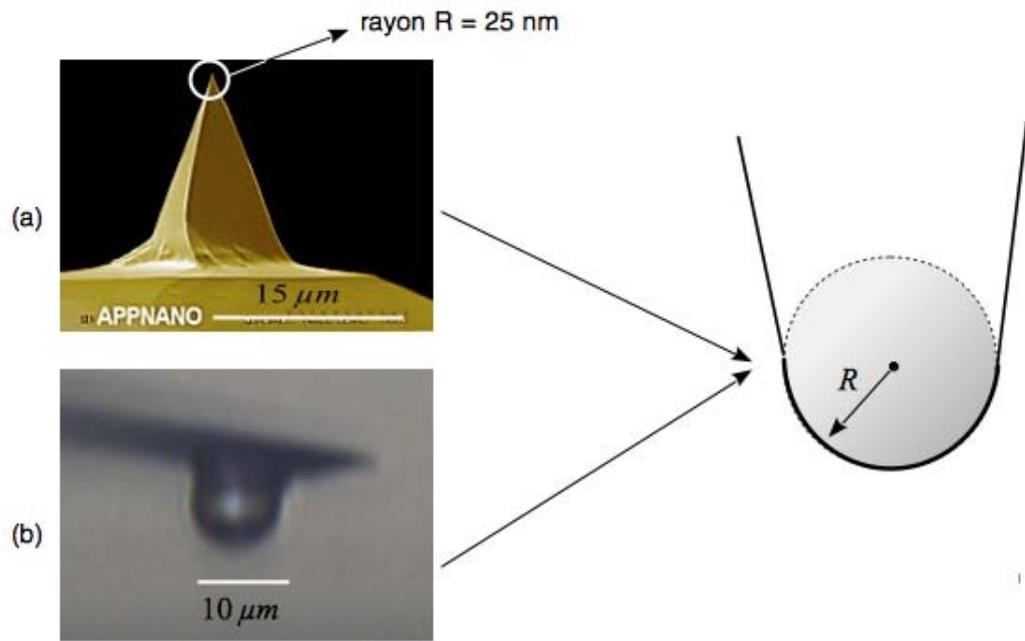


FIGURE 1: Exemples de pointes AFM utilisées dans cette thèse. (a) Pointe APPNANO en Si, de hauteur $16 \mu\text{m}$ environ, dont l'extrémité a un rayon de courbure de 25 nm (image SEM site APPNANO). (b) Pointe colloïde sphérique SQube SiO_2 de rayon $5 \mu\text{m}$. On assimile l'extrémité de ces pointes à des sphères de rayons R respectivement égaux à 25 nm et $5 \mu\text{m}$.

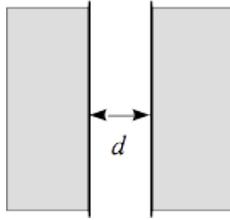
7, mais nous pouvons rassembler ici les principaux résultats asymptotiques, issus des calculs d'Israélachvili, et qui nous seront très utiles par la suite.

Hypothèses de travail :

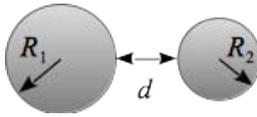
1. on utilise l'additivité des forces et on somme les interactions des paires de particules appartenant à un corps et à l'autre (méthode d'Hamaker [Hamaker, 1937]),
2. on considère les deux corps comme des systèmes continus (théorie du continuum) décrits en particulier par leur masse volumique.
3. on se place dans le cas où la distance entre corps d est très inférieure à leur taille. Nous verrons par la suite que cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et nous donnerons une autre forme pour le potentiel.
4. on ne prend pas en compte les effets de retard, dus à la valeur non infinie de la vitesse de la lumière.

On définit la constante d'Hamaker pour un milieu donné, par : $H = \pi^2 \beta_H \rho^2$, avec β_H la constante de van der Waals par unité de masse et ρ la masse volumique du corps macroscopique [Israelachvili, 1967].

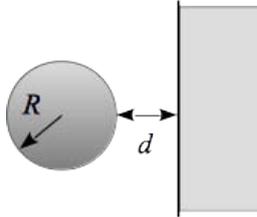
Le tableau ci-dessous rassemble les expressions de l'énergie d'interaction pour différentes géométries :



$$W_{plans}(d) = -\frac{H}{12\pi d^2} \quad \text{par unité de surface} \quad (5.2)$$



$$W_{s-s}(d) = -\frac{H}{6d} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \quad \text{si } d \ll R_1, R_2 \quad (5.3)$$



$$W_{s-p}(d) = -\frac{H R}{6d} \quad \text{si } d \ll R \quad (5.4)$$

soit $F_{s-p}(d) = 2\pi R W_{plans}(d)$ force sphère-plan (5.5)

La relation 5.5 constitue l'approximation de Derjaguin. Nous serons amenés à utiliser ces formes approchées des forces de van der Waals par la suite.

Très souvent, les deux corps macroscopiques qui interagissent ne sont pas de même nature. On peut alors effectuer quelques approximations au niveau microscopique [Visser, 1972] et remplacer, dans le calcul du potentiel de van der Waals, la constante d'Hamaker par une constante d'Hamaker mixte, calculée à partir des constantes d'Hamaker H_1 et H_2 des deux milieux :

$$H_{12} = \sqrt{H_1 H_2} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \beta_{12} \quad \text{avec } \beta_{12} = \beta_1 \beta_2 \quad (5.6)$$

où β_1 et β_2 sont les constantes de van der Waals volumiques des deux milieux et ρ_1, ρ_2 leurs masses volumiques.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au cas où un des deux corps macroscopiques est un film liquide et l'autre corps, une sphère correspondant à la pointe de la sonde AFM.

5.1.2 Force d'interaction entre une sphère et un film liquide épais

Lorsque la sonde est très éloignée de la surface, celle-ci est plane. Lorsqu'on approche la sonde, la surface se déforme sous l'effet attractif des forces de van der Waals. En intégrant la contribution de chaque paire de particules des deux corps, on peut calculer la force exercée

par la sphère de rayon R sur le plan liquide d'épaisseur infinie ($e \gg R$). Cette force nous permettra d'écrire l'équation donnant le profil de la surface libre du liquide.

On se place en coordonnées cylindriques, puisque le problème est de révolution autour de l'axe Oz vertical. Le profil de la surface libre du liquide, déformée par l'effet de la pointe AFM, est caractérisé par la fonction $\eta(r)$ (voir Fig. 2). On note d la distance du bas de la pointe à la surface du liquide non perturbé.

D'autre part, on note ρ_l (resp. ρ_p) la masse volumique du liquide (resp. du matériau de la pointe) et β_{pl} la constante de van der Waals mixte des deux matériaux.

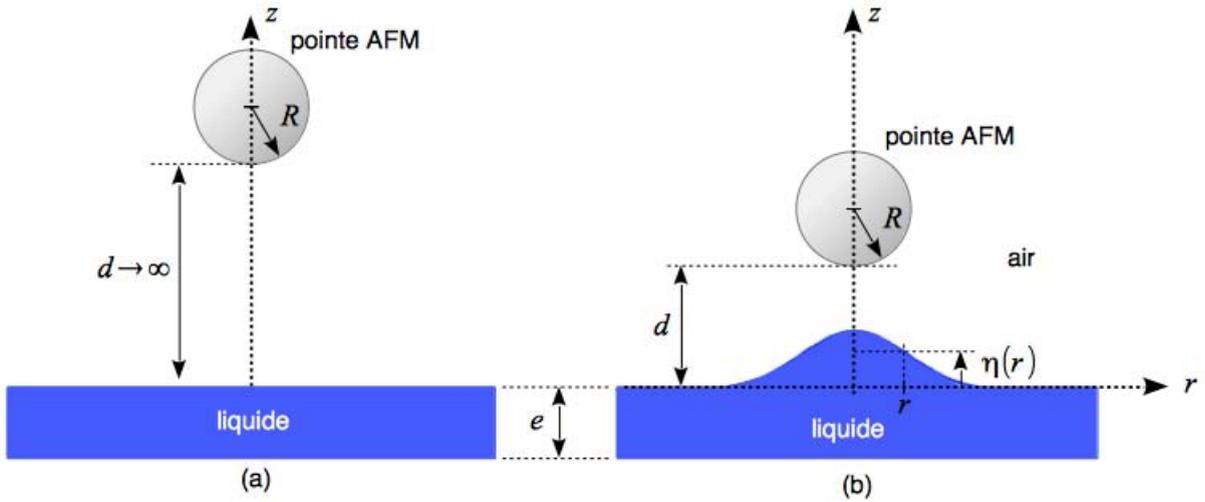


FIGURE 2: Schéma du système pointe et film liquide, définition des notations. (a) Cas limite sans déformation car le liquide est hors de portée des interactions de la pointe. (b) Allure de la déformation de la surface, caractérisée par le déplacement $\eta(r)$ par rapport à la situation non perturbée.

5.1.2.1 Energie d'interaction entre une sphère et une particule dans le liquide

On calcule d'abord l'énergie d'interaction entre la sphère et une particule du milieu fluide située en M . On définit les coordonnées locales sphériques d'un point P de la sphère ($u = OP, \theta$) (voir Fig. 3).

L'énergie d'interaction entre le point P et le point M s'écrit :

$$d\mathcal{E}_{PM} = -\frac{\beta_{pl}\rho_p}{PM^6} d\tau_P \quad \text{avec} \quad PM^2 = u^2 + l^2 + 2ul \cos(\theta) \quad (5.7)$$

En superposant les effets de tous les points de la sphère, on obtient le potentiel d'interaction exercé par la sphère sur une unité de masse située en M :

$$\mathcal{E}_{\text{pointe} \rightarrow M} = 2\pi\beta_{pl}\rho_p \int_0^\pi \sin(\theta) \int_0^R \frac{u^2 du}{(u^2 + l^2 + 2ul \cos(\theta))^3} = \frac{4\pi\beta_{Hpl}\rho_p}{3} \frac{R^3}{(R^2 - l^2)^3} \quad (5.8)$$

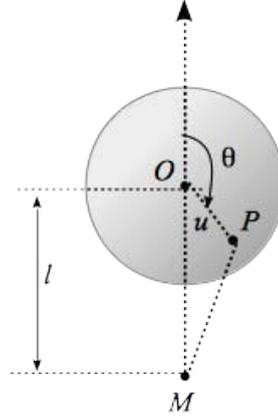


FIGURE 3: Schéma du système pointe et particule de fluide, définition des notations.

On en déduit la force exercée par la sphère sur un élément de volume $d\tau_M$ situé en M dans le liquide :

$$\vec{dF}_{\text{pointe} \rightarrow M} = -\frac{d\mathcal{E}_{\text{pointe} \rightarrow M}}{dl} \rho_l d\tau_M \frac{\vec{OM}}{OM} = -8\pi R^3 \beta_{pl} \rho_p \rho_l \frac{l}{(l^2 - R^2)^4} \frac{\vec{OM}}{OM} d\tau_M \quad (5.9)$$

Nous allons utiliser l'expression 5.9 pour expliciter analytiquement la force de van der Waals résultante exercée par la pointe AFM sur l'ensemble du réservoir liquide.

5.1.2.2 Force de van der Waals résultante entre une sphère de rayon R et un film liquide

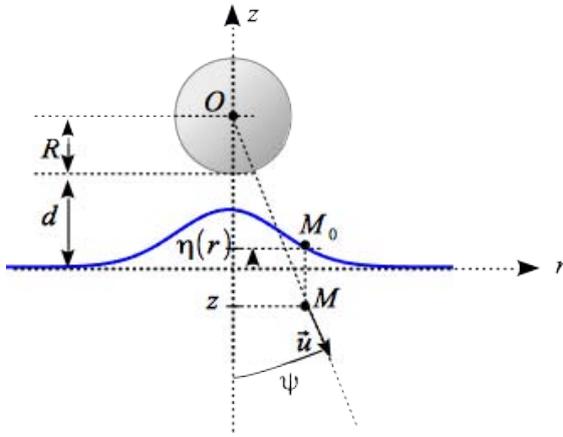
Le système est maintenant décrit par la situation représentée par la Fig. 4. Prenant en compte la symétrie de révolution autour de Oz , la force résultante est portée par l'axe Oz . On calcule donc uniquement la composante sur cet axe de la force exercée par le liquide sur la sphère.

Il reste à intégrer sur l'ensemble du liquide, z variant de $-\infty$ (car on a un film épais $e \gg R$) à la surface du liquide déformée $z = d + R - \eta(r)$, pour obtenir la force résultante :

$$F_{pl} = \int_{-\infty}^{d+R-\eta(r)} z dz \int_0^{+\infty} 2\pi r dr (-8\pi R^3 \rho_l \rho_p) \frac{1}{((z^2 + r^2) - R^2)^4} \quad (5.10)$$

En faisant apparaître la constante d'Hamaker mixte définie par l'équation 5.6, la force de van der Waals exercée sur la sphère de rayon R par l'ensemble de la flaque liquide posée sur le substrat et dont la surface libre est décrite par la fonction $\eta(r)$, s'écrit finalement :

$$F_{pl} = \frac{8}{3} H_{pl} R^3 \int_0^{+\infty} \frac{r dr}{(r^2 - R^2 + [d + R - \eta(r)]^2)^3} \quad (5.11)$$



$$\begin{aligned}\cos(\psi) &= -z/l \\ d\tau_M &= 2\pi r dr dz \\ \vec{F}_{pl} &= \int dF_{pointe \rightarrow M} \cos(\psi) \vec{u}_z\end{aligned}$$

FIGURE 4: Schéma du système pointe et film liquide, avec surface déformée, définition des notations.

Pour être en mesure de calculer cette force pour toute valeur de la distance d , il faut auparavant calculer le profil $\eta(r)$ de la surface du liquide. C'est ce que nous allons aborder dans la section suivante.

5.2 Profil de l'interface liquide-air en interaction quasi-statique avec une sonde AFM

Récemment, René Ledesma-Alonso et al. ont développé un modèle nano-hydrodynamique qui permet de calculer le profil $\eta(r)$ de l'interface d'un film liquide avec de l'air, en interaction avec une sonde AFM [Alonso-Ledesma et al., 2012a],[Alonso-Ledesma et al., 2012c],[Alonso-Ledesma et al., 2013]. Le modèle se place en régime quasi-statique (qui correspond à l'AFM en mode Contact) et, outre le profil de la surface liquide, il permet de mettre en évidence l'existence d'une valeur seuil de la distance pointe-liquide, en-deçà de laquelle l'instabilité de *jump-to-contact* se déclenche. Il permet de dégager l'influence des paramètres géométriques (rayon de la pointe R , épaisseur du film liquide e) et des paramètres physiques (constantes d'Hamaker, masses volumiques, influence de la pesanteur) sur le seuil d'instabilité d_{min} . Le cas des films minces est exploré de manière spécifique [Alonso-Ledesma et al., 2013], mais ne nous concernera pas dans ce travail.

5.2.1 Equation de Young-Laplace pour un film épais

Le profil de l'interface est calculé en résolvant l'équation de Young-Laplace. La pointe AFM modélisée par une sphère de rayon R est approchée de manière quasi-statique, donc le liquide est considéré comme étant, pour chaque valeur de la distance d , à l'équilibre, sous l'action des forces de van der Waals attractives dues à la pointe AFM et au substrat, de son

poinds, et des forces de tension superficielle [Alonso-Lesdesma et al., 2012a] :

$$\Delta P = 2\gamma\kappa + \Pi_{ls} + \Pi_{pl} + \Delta\rho g\eta \quad (5.12)$$

où $\Delta\rho = \rho_l - \rho_{air}$, la différence de masses volumiques entre le liquide et l'air, g l'accélération de la pesanteur, γ la tension superficielle liquide/air, κ la courbure locale et η la déformation locale de l'interface. Les deux grandeurs Π_{ls} et Π_{pl} sont respectivement les pressions de disjonction correspondant aux interactions liquide/substrat et pointe/liquide. Enfin, ΔP est le saut de pression à l'interface liquide/air.

Le potentiel d'interaction pointe/liquide se déduit de la force qui a été calculée au 5.1.2.2. Il s'agit de la différence entre le potentiel Φ_{pl} pour un point M_0 (voir Fig. 4) situé à la surface du liquide perturbé et celui correspondant à la situation non perturbée : $\Pi_{pl} = \Phi_{pl}(r, d) - \Phi_{pl}(r, d \rightarrow +\infty)$. En utilisant l'équation 5.8 et la définition de la constante d'Hamaker 5.6, on peut exprimer la pression de disjonction Π_{pl} :

$$\Pi_{pl} = -\frac{4H_{pl}R^3}{3\pi} \frac{1}{\left([R+d-\eta(r)]^2 + r^2 - R^2\right)^3} \quad \text{puisque} \quad \Phi_{pl}(r, d \rightarrow +\infty) = 0 \quad (5.13)$$

D'autre part, en coordonnées cylindriques (r, z) , la courbure locale s'écrit :

$$\kappa = -\frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \eta}{\partial r} \left[1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 \right]^{-1/2} \right) \quad (5.14)$$

La résolution de cette équation s'effectue de manière numérique, en utilisant des grandeurs adimensionnées. Avant de donner les résultats de cette résolution, nous allons discuter quelques ordres de grandeur.

5.2.2 Ordres de grandeur et variables adimensionnées

Nombres sans dimension :

Dans cette étude, nous pouvons dégager deux nombres sans dimension, qui permettront de caractériser le comportement quasi-statique de la surface libre. Ces nombres sont :

$$B_0 = \frac{\Delta\rho g R^2}{\gamma} \quad (5.15)$$

Le nombre de Bond B_0 compare les forces de pesanteur aux forces capillaires.

$$H_a = \frac{4H_{pl}}{3\pi\gamma R^2} = \frac{\Pi_{pl}}{\gamma/R} \quad (5.16)$$

Le nombre d'Hamaker H_a compare les forces d'attraction pointe/liquide aux forces de tension superficielle.

Pour les liquides et les matériaux de pointes utilisés dans cette thèse [Israelachvili, 1967],[Visser, 1972], la constante d'Hamaker est voisine de 6.10^{-20} J. A température ambiante, la tension superficielle $\gamma \approx 5.10^{-2}$ N/m et $\Delta\rho \approx 10^3$ kg/m³, si le milieu ambiant est de l'air. Avec ces valeurs, on calcule les ordres de grandeur de B_0 et H_a , pour les valeurs de R extrêmes que nous aurons dans ce travail expérimental : $R = 10$ nm et $R = 50$ μ m.

	$R = 10$ nm	$R = 50$ μ m
B_0	2.10^{-11}	5.10^{-4}
H_a	5.10^{-3}	2.10^{-10}

La très faible valeur du nombre de Bond nous permet de conclure que, dans les situations expérimentales qui seront explorées dans ce travail, la pesanteur ne joue aucun rôle. B_0 sera néanmoins pris en compte dans le calcul du profil de l'interface et de la distance d_{min} de *jump-to-contact*, ce qui permettra de quantifier son faible effet.

Régime quasi-statique :

Lorsque la pointe AFM s'approche du liquide, cela modifie la forme de la surface libre. Les vitesses d'approche de la sonde AFM n'excèdent pas $v_{app} = 10$ μ m/s. Par ailleurs, la vitesse caractéristique du liquide est donnée par : $U_{vis} = \gamma/\mu$ où μ est la viscosité dynamique du fluide. Pour le fluide le plus visqueux utilisé dans cette thèse (le glycérol) , $U_{vis} = 7.10^{-2}$ m/s, elle est très supérieure aux vitesses d'approche. Ainsi, on peut considérer que le liquide atteint instantanément le régime d'équilibre lors du déplacement de la pointe. Cela valide l'hypothèse quasi-statique introduite au début de l'étude.

Longueurs caractéristiques :

On peut dégager plusieurs longueurs caractéristiques. La plus naturelle est le rayon de la pointe R par lequel nous allons adimensionner toutes les longueurs pour la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace 5.12.

On définit aussi la longueur capillaire λ_C :

$$\lambda_C = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} = \frac{R}{\sqrt{B_0}} \quad (5.17)$$

et la longueur caractéristique du film :

$$\lambda_F = \sqrt{\frac{2\pi\gamma e^4}{H_{ls}}} \quad (5.18)$$

où H_{ls} est la constante d'Hamaker mixte liquide/substrat. Cette longueur correspond à la distance radiale au-delà de laquelle la forme de l'interface est régie par la tension superficielle. Au contraire, à des distances radiales inférieures à λ_F , la forme de l'interface est régie par les forces de van der Waals. Pour $\gamma = 5.10^{-2}$ N/m, $e > 100 \mu\text{m}$ et $H_{ls} = 5.10^{-20}$ J, λ_F est supérieure au mètre. On peut donc conclure que, pour les films épais que nous aurons dans les expérimentations ici, le rôle du substrat est totalement négligeable en ce qui concerne la forme du profil de la surface libre au voisinage radial de la pointe AFM.

Variables adimensionnées :

Pour la résolution numérique [Alonso-Lesdesma et al., 2012a], on utilise les variables de position normalisées par le rayon de la pointe R : $r^* = r/R$ coordonnée radiale, $z^* = z/R$ coordonnée verticale, $d^* = d/R$ distance pointe-liquide non déformé, $\eta^* = \eta/R$ déformation de la surface libre, et $\kappa^* = \kappa R$ courbure.

Conclusion : équation de Young-Laplace adimensionnée :

Les considérations d'ordres de grandeur ci-dessus, nous permettent de définir le cadre du modèle suivant :

1. Pour un film épais, on néglige les interactions du liquide avec le substrat et on prend $\Pi_{ls} = 0$.
2. On se place dans un cadre quasi-statique, pour lequel le liquide est toujours à l'équilibre mécanique. Cela se traduit par l'équation $\Delta P = 0$, pas de saut de pression à l'interface liquide/air.

Ainsi, l'équation 5.12 s'écrit avec les variables adimensionnées sous la forme :

$$\frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{d\eta^*}{dr^*} \left[1 + \left(\frac{d\eta^*}{dr^*} \right)^2 \right]^{-1/2} \right) + \frac{H_a}{\left([1 + d^* - \eta^*]^2 + r^{*2} - 1 \right)^3} - B_0 \eta^* = 0 \quad (5.19)$$

La résolution numérique de cette équation [Alonso-Lesdesma et al., 2012c] conduit à la forme du profil d'équilibre $\eta^*(r)$, d'une part, et d'autre part à la construction d'un diagramme de bifurcation qui permet de décrire quantitativement le phénomène de *jump-to-contact*.

5.2.3 Profil de l'interface liquide/air

Pour un couple donné (B_0, H_a) , on résout numériquement 5.19 pour des valeurs croissantes du paramètre de distance pointe-surface d^* . Pour des valeurs de d^* supérieures ou

égales à une valeur seuil d_{min}^* , on atteint un profil d'équilibre formant une protubérance, à symétrie de révolution autour de l'axe vertical Oz et de hauteur maximale à l'aplomb de la sphère (voir Fig. 5).

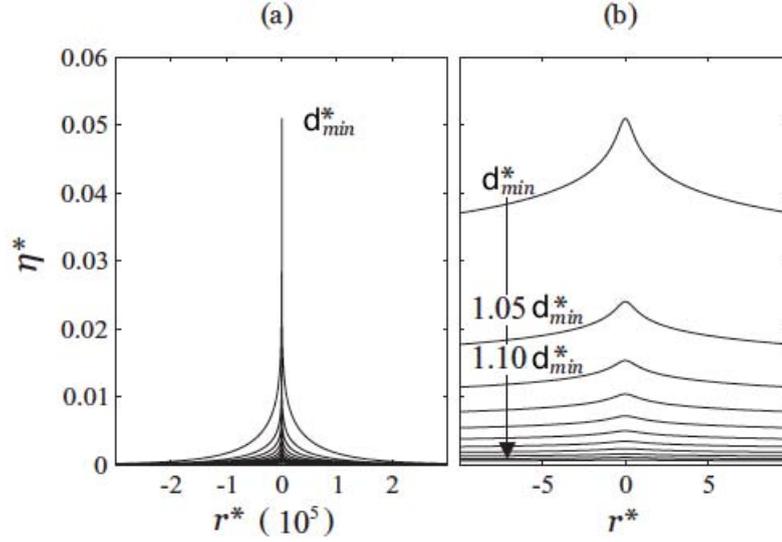


FIGURE 5: (a) Profil de la surface du liquide en variables adimensionnées $\eta^*(r^*)$, obtenu après résolution de 5.19 pour $H_a = 10^{-3}$ et $B_0 = 10^{-10}$. (b) Zoom de la région centrale. Chaque courbe correspond à une valeur de d^* incrémentée de $0.05 d_{min}^*$, avec d_{min}^* la plus petite valeur de d^* pour laquelle l'équation 5.19 admet une solution. Graphes extraits de l'article de R.Ledesma-Alonso et al. [Alonso-Ledesma et al., 2012c].

On constate que la déformation de l'interface est localisée dans une zone dont l'étendue radiale est de l'ordre du rayon de la pointe R . Dans cette région c'est le terme d'interaction attractive de van der Waals qui domine et contraint la forme de l'interface. La région externe reste plane, non déformée. Il est à noter également que l'étendue de la déformation n'est que très peu modifiée lorsque la distance d diminue. En effet, celle-ci est surtout déterminée par la taille du corps qui exerce ces forces attractives et sur la portée de ces forces, qui ne dépendent pas de d .

On note η_0^* la hauteur de la déformation à l'apex (maximum de la fonction $\eta^*(r^*)$, qui se situe en $r^* = 0$). Celle-ci augmente fortement lorsque d diminue, puisque l'ordre de grandeur de l'interaction attractive devient de plus en plus importante, jusqu'à dépasser localement la force de tension superficielle. L'interface est alors déstabilisée et on assiste au phénomène de *jump-to-contact* : l'interface liquide/air est rompue et le liquide saute sur la pointe.

5.2.4 Relations géométriques

Bien que la résolution de l'équation de Young-Laplace soit numérique, on peut établir des relations analytiques approchées entre les paramètres géométriques qui caractérisent le profil de l'interface [Alonso-Lesdesma et al., 2012c]. Ces relations seront très utiles pour étudier les phénomènes de coalescence ou pour prévoir rapidement à quelle distance on doit se placer pour imager une surface liquide sans mouiller la pointe AFM.

Courbure maximale à l'apex

Tant que d^* reste supérieure ou égale au seuil d_{min}^* , la courbure de l'interface à l'apex est définie, et croît lorsque d^* diminue, i.e. lorsque η_0^* augmente. Les résultats de la résolution numérique montrent une relation très simple entre ces deux grandeurs :

$$\kappa_0^* = \mathcal{C}(\eta_0^*)^{3/2} \quad (5.20)$$

relation dans laquelle le préfacteur $\mathcal{C} \approx 0.4(B_0^{0.06}/H_a^{0.5})$. Les ordres de grandeur très différents des puissances engagées dans cette dernière relation montrent que ce sont les forces de van der Waals qui déterminent la courbure et la hauteur de la déformation, et que la pesanteur ne joue pratiquement aucun rôle.

Lien entre hauteur à l'apex η_0^* et d^*

Dans le cas où $R \ll \lambda_C$ et $B_0 = 0$, on peut résoudre l'équation 5.19 de manière analytique et on obtient :

$$d^* \simeq \eta_0^* + \sqrt{1 + \left(\frac{H_a}{2\mathcal{C}(\eta_0^*)^{3/2}} \right)^{1/3}} - 1 \quad (5.21)$$

Pour $d < d_{min}$, la déformation diverge et $\partial\eta_0^*/\partial d^* \rightarrow \infty$. C'est le phénomène de *jump-to-contact* que nous allons décrire maintenant.

5.3 L'instabilité de *jump-to-contact* - Loi d'échelle

En microscopie à force atomique, une des problématiques les plus importantes lorsqu'on image une surface est celle des instabilités. Ces instabilités sont des phénomènes physiques qui apportent des informations très précieuses sur le comportement et les propriétés physiques des systèmes, mais, en microscopie à force atomique, elles peuvent aussi dégrader la qualité des images et diminuer la résolution spatiale du microscope.

Certaines sont liées à la méthode elle-même, comme dans le cas du mode dynamique AM-AFM [Garcia and Perez, 2002]. D'autres sont purement mécaniques, comme le *snap-in* [Bhushan, 2010],[Tabor and Winterton, 1965] ou le *jump-to-contact*. L'instabilité de *snap-in* se produit à l'approche d'une pointe AFM solide sur un substrat solide ou peu déformable. Il s'agit

d'une instabilité mécanique due au levier lui-même, proche de l'instabilité de flambage d'une poutre. Elle intervient à l'approche de la surface, lorsque la raideur du cantilever devient inférieure à la raideur équivalente aux forces attractives entre la pointe et le substrat :

$$k < \max \left(\frac{\partial F_{ps}}{\partial z} \right) = k_{ps}^{max} \quad (5.22)$$

où F_{ps} est la force d'interaction pointe-substrat.

L'instabilité de *jump-to-contact* est une instabilité hydrodynamique du liquide en interaction avec la pointe AFM. La déformabilité très grande des liquides confère à cette instabilité un statut particulier par rapport à celui du *snap-in*. Le phénomène repose sur la compétition, pour le liquide, entre deux forces antagonistes : la force de tension superficielle qui maintient la cohésion de l'interface liquide et la force attractive de van der Waals due à la pointe AFM, qui tend à déstabiliser cette interface. Tant que la distance d reste supérieure à la valeur seuil d_{min} , l'énergie d'interaction de la pointe n'est pas assez élevée pour déstabiliser l'interface. En approchant la pointe, cette énergie augmente, est convertie en énergie de surface, jusqu'à ce que celle-ci tende à diverger. L'instabilité se déclenche, aboutissant à la rupture de l'interface.

On peut raisonner de manière analogue à ce qui vient d'être vu pour écrire l'équation 5.22 et dégager ainsi une loi d'échelle reliant la distance seuil d_{min} de *jump-to-contact* au rayon de la pointe R et aux paramètres physiques du liquide. En affectant à l'interface liquide/air une raideur $k_l \approx \gamma$ [Chen et al., 2004], on peut écrire la condition de déclenchement de l'instabilité :

$$\gamma < \max \left(\frac{\partial F_{pl}}{\partial z} \right) = k_{pl}^{max} \quad (5.23)$$

Si on prend, pour modéliser la force d'interaction pointe-liquide, la relation 5.5 obtenue dans l'approximation de Derjaguin, la valeur seuil de d_{min} obéit à l'équation :

$$\gamma = \frac{H_{pl}R}{3d_{min}^3} \Rightarrow d_{min} \approx \left(\frac{H_{pl}R}{3\gamma} \right)^{1/3} \quad (5.24)$$

Cette loi d'échelle peut aussi être écrite en terme de distance adimensionnée d_{min}^* , en fonction du nombre d'Hamaker H_a (défini au 5.2.2) sous la forme :

$$d_{min}^* \approx \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} H_a^{1/3} \quad (5.25)$$

Nous verrons au chapitre 7 que cette relation est bien vérifiée expérimentalement dans le cas d'une interaction sphère-flaque, confirmant ainsi les mécanismes dominants mis en jeu dans le phénomène de *jump-to-contact*.

Dans ce qui suit, nous allons voir comment la théorie décrite au 5.2 amène à une description quantitative du phénomène de *jump-to-contact*.

5.3.1 Diagramme de bifurcation

Grâce à l'étude numérique décrite au 5.2, on peut tracer η_0^* en fonction de $D^* = d^* + 1$ (voir Fig. 6) et mettre en évidence une valeur seuil de d , au-dessous de laquelle l'équation de Young-Laplace n'a pas de solution et η_0^* n'existe pas.

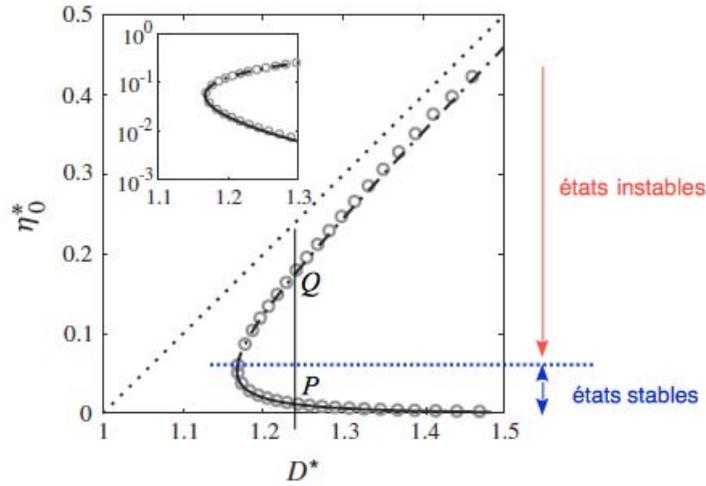


FIGURE 6: Diagramme de bifurcation donnant la déformation à l'apex η_0^* en fonction de $D^* = d^* + 1$, pour $H_a = 10^{-3}$ et $B_0 = 10^{-10}$. On distingue les domaines où l'état du système pointe-liquide est stable (faibles valeurs de η_0^* , flèche bleue) et les états instables (flèche rouge). La droite en pointillés correspond à $\eta_0^* = D^* - 1 = d^*$, c'est-à-dire la base de la sphère. Graphe extrait de l'article de R.Ledesma-Alonso et al.[Alonso-Ledesma et al., 2012c].

Pour $d^* \geq d_{min}^*$, le graphe donnant la déformation à l'apex η_0^* en fonction de $D^* = d^* + 1$ fait apparaître deux branches : pour une même valeur de d , peuvent a priori exister deux points de fonctionnement P et Q , donc deux états du système pointe-liquide. L'état P de faible valeur de η_0^* est celui de plus faible courbure, donc de faible énergie de surface. C'est donc l'état stable, celui qui correspond à l'état d'équilibre du fluide lorsqu'on approche la pointe. L'autre point de fonctionnement Q correspond à un état instable.

Lorsque la pointe est approchée de la surface du liquide, d^* diminue, et la déformation maximale η_0 à l'apex augmente. La Fig. 7 montre l'évolution temporelle de la déformation normalisée, pour différentes distances d : tant que d reste inférieur ou égal à d_{min} , la déformation reste bornée au cours du temps et la surface du liquide atteint un état d'équilibre stable en un temps caractéristique $\tau_{vis} = R/U_{vis} = d\mu/\gamma$. Pour $d = d_{min}$ (courbe en trait plein), un état d'équilibre existe et l'interface n'est pas rompu, l'instabilité n'est pas encore

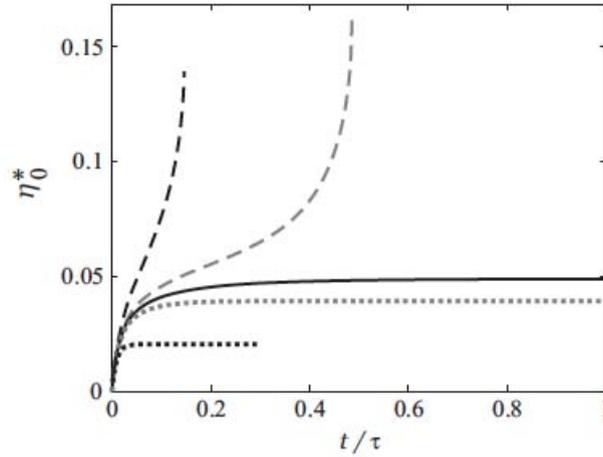


FIGURE 7: Déformation à l'apex normalisée η_0^* , pour différentes valeurs de la distance d , en fonction du temps normalisé par $t^* = t/(R\mu/\gamma)$. Les graphes correspondent à $H_a = 10^{-3}$ et $B_0 = 10^{-10}$. La distance seuil correspondant à la courbe en trait plein est dans ce cas $d_{min}^* = 0.1682$. Les courbes en pointillés correspondent à des distances supérieures à d_{min}^* , pour lesquelles le liquide atteint un état d'équilibre stable et les courbes en tireté correspondent à une divergence de la déformation et à l'instabilité. Graphe extrait de l'article de R.Ledesma-Alonso et al. [Alonso-Ledesma et al., 2012b].

déclenchée. Dès que ce seuil est dépassé, l'évolution temporelle de la déformation n'est plus bornée, plus aucun équilibre n'est possible et l'instabilité est déclenchée : la déformation diverge et le liquide mouille la pointe. Un ménisque entre la pointe et le film liquide apparaît. Par la suite, si on fait de nouveau augmenter d^* , après rupture du ménisque, on peut avoir un état d'équilibre où une partie du liquide est sur la pointe et l'autre dans le film déformé.

Le phénomène de *jump-to-contact* est irréversible, et s'accompagne d'un très rapide mouvement de fluide vers la pointe, après rupture de l'interface liquide-air, en un temps caractéristique égal au temps de relaxation du système, $\tau_{vis} = d_{min}\mu/\gamma$. d_{min} est de l'ordre de grandeur de la portée des forces de van der Waals (inférieure à 50 nm). Pour les fluides utilisés en AFM dans cette thèse, les viscosités sont comprises entre $25 \cdot 10^{-3}$ et 1 Pa.s, et les tensions superficielles sont de l'ordre de 50 mN/m. Le temps de relaxation est donc compris entre 4 ns et 400 ns. Ce temps est beaucoup plus court que les temps de réponse des systèmes d'asservissement et les temps d'échantillonnage accessibles en AFM (de l'ordre de la microseconde) : le phénomène sera pour nous instantané (voir introduction au chapitre 6).

5.3.2 Calcul semi-analytique de d_{min}

Outre la mise en évidence qualitative de la notion de *jump-to-contact* et de l'existence de d_{min} , la théorie permet de calculer cette valeur seuil. Comme on l'a vu au 5.2.4, pour $d = d_{min}$, la déformation diverge et $\partial\eta_0^*/\partial d^* \rightarrow \infty$. Pour trouver d_{min}^* , il suffit de dériver 5.21

par rapport à d^* , puis de faire tendre $\partial\eta_0^*/\partial d^*$ vers $+\infty$. Cela conduit à une équation en η_0^* [Alonso-Lesdesma et al., 2012c] :

$$(\eta_0^*)^3 + \left(\frac{H_a}{2\mathcal{C}}\right)^{1/3} (\eta_0^*)^{5/2} - \frac{1}{16} \left(\frac{H_a}{2\mathcal{C}}\right)^{2/3} = 0 \quad (5.26)$$

La résolution numérique de cette équation donne, pour un couple de valeurs des paramètres B_0 et H_a , et pour chaque valeur de la distance d , la hauteur de liquide à l'apex au moment du *jump-to-contact* : η_{max}^* . On en déduit ensuite la valeur de $d^* = d_{min}^*$ par la relation 5.21.

Les équations 5.26 et 5.21 sont les deux équations fondamentales sur lesquelles nous allons nous appuyer dans la suite pour la vérification expérimentale de cette théorie.

5.4 Interaction d'une sonde AFM oscillante avec un film liquide

Nous avons vu précédemment que pour imager en mode contact un liquide en microscopie à force atomique, on se heurte à une difficulté majeure, l'instabilité de *jump-to-contact*, qui aboutit à un mouillage irréversible de la pointe. L'utilisation du mode dynamique Non Contact FM-AFM permet d'éviter ce phénomène. Mais si on cherche à augmenter la résolution, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il faut augmenter l'amplitude des oscillations de la pointe et on est alors confronté aux interactions dynamiques entre la pointe et le liquide. Outre la déformation quasi-statique de la surface décrite au 5.2, il faut tenir compte de la dynamique du film liquide, les oscillations de la pointe étant susceptibles d'exciter les ondes capillaires à la surface du liquide. On doit donc s'attendre à un couplage entre les oscillations de la pointe et les ondes de surface.

Les ondes capillaires provoquées par l'action d'un corps oscillant au voisinage de la surface d'un liquide ont été étudiées depuis plusieurs décennies. Plus récemment, des études sur les ondes de surface générées par un champ de pression oscillant ont fait l'objet d'investigations spécifiques [Raphaël and De Gennes, 1996],[Richard and Raphaël, 1999].

Dans ce domaine, les situations rencontrées en AFM sont spécifiques ; du point de vue hydrodynamique, les effets inertiels dans le liquide sont négligeables et on pourra se placer dans le cadre de l'approximation de lubrification pour étudier les effets du mouvement oscillant de la pointe sur la forme de la surface du liquide et prévoir comment est modifiée la distance seuil d_{min} de *jump-to-contact*, par rapport à la situation quasi-statique.

5.4.1 Position du problème et mise en équation

Une étude complète des interactions entre une nano-sonde AFM oscillante et un film liquide posé sur un substrat a été effectuée par René Ledesma Alonso [Alonso-Ledesma et al., 2014], étude dont nous donnons ici les équations de base et les principaux résultats. Nous confronterons ces résultats à ceux issus de l'étude expérimentale, exposés au chapitre 6.

Le problème géométrique est le même que celui décrit au 5.2, nous gardons les notations de la Fig. 4. La surface du liquide est caractérisée par la relation : $z = \eta(r, t)$, elle dépend maintenant du temps de manière périodique, en réponse à l'excitation due au mouvement sinusoïdal de la pointe.

Le mouvement de la pointe est traduit dans les équations par la dépendance temporelle de la distance d de la pointe à la surface du fluide non perturbé : $d(t) = \bar{d} + A \cos(\omega t)$ avec \bar{d} la valeur moyenne temporelle de $d(t)$, A l'amplitude des oscillations de la pointe et ω sa pulsation.

L'écoulement dans le film liquide, dû au couplage avec la pointe, est de type visqueux, et on note $v_r(r, z, t)$ et $v_z(r, z, t)$ les composantes radiale et axiale du champ des vitesses dans le liquide. Le fluide au-dessus, entre la pointe et la surface liquide, est ici de l'air. Les propriétés physiques du liquide sont caractérisées par sa masse volumique ρ_l et sa viscosité dynamique μ . Les équations régissant l'écoulement, en régime purement visqueux, équation de continuité et projections de l'équation de Stokes dans l'approximation de lubrification, sont :

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} &= 0 \\ -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu \frac{\partial^2(v_r)}{\partial z^2} &= 0 \\ -\frac{\partial P}{\partial z} + \Delta \rho g &= 0 \end{aligned}$$

Avec $P(r, z, t)$ le champ des pressions dans le liquide.

Il convient d'ajouter à cela les conditions aux limites de non glissement du liquide sur le substrat et l'absence de contrainte sur la surface libre (le fluide extérieur est de l'air, de viscosité négligeable) :

$$\begin{aligned} v_r &= 0 \quad \text{en } z = -e \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} &= 0 \quad \text{en } z = \eta \end{aligned}$$

Enfin, par définition de η , on a :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = v_z - v_r \frac{\partial \eta}{\partial r} \quad \text{en } z = \eta \quad (5.27)$$

La dernière équation est celle qui prend en compte les forces de van der Waals induites par la pointe, par l'équation de Young-Laplace modifiée qui relie le saut de pression à l'interface aux forces de tension superficielle et à la pression de disjonction, comme vu pour

l'équation 5.12

$$\Delta P = 2\gamma\kappa + \Pi_{ls} + \Pi_{pl} + \Delta\rho g\eta \quad (5.28)$$

L'expression analytique de la courbure locale κ a été donnée par l'équation 5.14 :

$$\kappa = -\frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \eta}{\partial r} \left[1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 \right]^{-1/2} \right)$$

Nous conservons, comme au 5.2, les deux nombres sans dimension : le nombre de Bond B_0 et le nombre d'Hamaker H_a . Comme nous étudions un régime non statique, apparaît dans les équations, le temps caractéristique pour un film d'épaisseur e :

$$\tau_e = \frac{3\mu R^4}{\gamma e^3} \quad (5.29)$$

Ce temps apparaît naturellement lorsqu'on adimensionne les équations aux dérivées partielles ci-dessus. Physiquement, il correspond à un temps visqueux classique $\mu_e L/\gamma$, en prenant comme longueur caractéristique le rayon de la pointe et comme viscosité effective $\gamma_e = \gamma(R/e)^2$. Ce temps correspond au temps caractéristique que le film liquide met pour réagir à la sollicitation de la pointe et se déformer.

La résolution numérique de ces équations se base sur une décomposition spectrale [Alonso-Lesdesma et al., 2014], en terme de séries de Fourier-Bessel. Elle permet de mettre en évidence des comportements différents pour le film liquide, selon la valeur du nombre de Deborah :

$$D_e = \omega\tau_e = \frac{3\mu R^4 \omega}{\gamma e^3} \quad (5.30)$$

qui correspond au rapport des deux temps caractéristiques qui interviennent dans le problème : le temps de réponse du liquide τ_e et le temps caractéristique de l'excitation, la période $2\pi/\omega$ des oscillations de la pointe.

Nous allons donner une description qualitative du comportement du liquide pour différents ordres de grandeur de D_e et nous appliquerons ces conclusions aux cas qui correspondent au travail expérimental de cette thèse.

5.4.2 Dynamique d'un film liquide couplé à une pointe AFM oscillante

L'interface liquide se déforme en faisant apparaître une protubérance comme dans le cas quasi-statique décrit au 5.2. L'analyse en terme de nombre d'onde issue de la décomposition de Fourier-Bessel met en évidence pour le liquide un comportement de filtre passe-bande. Selon la théorie de Fourier, la taille caractéristique des déformations de l'interface est déterminée par tous les nombres d'onde présents dans la décomposition spectrale. L'analyse spectrale montre ici l'existence d'une valeur maximale des nombres d'onde, qui correspond aux instants où

l'interface est au maximum de sa déformation et une valeur minimale des nombres d'onde, qui est de l'ordre de l'inverse de la longueur capillaire modifiée $\lambda_{CF} = \frac{\lambda_C \lambda_F}{\sqrt{\lambda_C^2 + \lambda_F^2}}$. La déformation ne s'étend pas radialement au-delà de λ_{CF} et la déformation maximale s'opère au niveau de l'aplomb de la pointe.

Ce filtrage correspond à deux effets :

1. sur l'amplitude : parmi les déformations susceptibles d'exister sur le liquide, seules celles dont la taille comprise entre les deux valeurs discutées ci-dessus peuvent exister et être amplifiées
2. sur la phase : selon les valeurs des paramètres du liquide, la déformation n'est pas forcément en phase avec le mouvement oscillant de la pointe

Ces deux caractéristiques de la réponse du liquide à l'excitation de la pointe permettent de dégager trois comportements assez différents.

Grands nombres de Deborah $D_e > 10$: films fins, fréquence d'oscillation élevée

Les déformations restent toujours de faible amplitude (bien plus faibles que dans le cas quasi-statique) et le liquide oscille en phase avec la pointe. Celui-ci ne se déforme presque pas, il est comme "gelé", trop lent à réagir aux sollicitations rapides de la pointe. Le fait que le liquide se comporte presque comme un solide implique en outre que l'instabilité de *jump-to-contact* se déclenche à une distance d_{min} plus faible que dans le cas statique. Cette situation sera donc particulièrement intéressante pour imager le liquide en minimisant le risque de mouiller la pointe.

Nombres de Deborah intermédiaires :

Le liquide se déforme de manière périodique dans le temps, mais les oscillations sont déphasées par rapport à celles de la pointe, ce qui se traduit par un retard au mouillage, le *jump-to-contact* intervenant lorsque la pointe n'est pas au plus proche de la surface.

Faibles nombres de Deborah $D_e < 10^{-5}$: réservoir d'épaisseur très grande, faible fréquence d'oscillation

C'est la situation que nous rencontrerons dans le cadre des expérimentations de cette thèse, pour le cas d'un pointe AFM sèche ou comportant une gouttelette, en interaction avec un réservoir de liquide. Pour ce cas, l'épaisseur du film n'est plus un paramètre pertinent. On définit un nombre de Deborah basé sur la viscosité dynamique γ et sur le temps caractéristique $\tau_{vis} = \frac{\mu R}{\gamma}$.

$$D_e = \omega \tau_{vis} = \frac{\mu R \omega}{\gamma} \quad (5.31)$$

Dans ce cas, le mouvement périodique du liquide s'effectue en opposition de phase avec celui de la pointe. Le liquide, est suffisamment peu visqueux et les oscillations de la pointe suffisamment lentes pour que la réaction du fluide soit quasi instantanée. Le liquide atteint à chaque instant l'équilibre correspondant à l'interaction avec la pointe. Il a le temps de relaxer vers

sa position de repos lorsque la pointe est au plus haut de sa course et lorsque la pointe est au plus bas de sa course, l'interface est dans la position la plus haute. Ainsi, le *jump-to-contact* se produira pour la valeur de d_{min} correspondant au cas statique, et ce, lorsque la pointe se trouve au minimum de son oscillation, dans sa position la plus proche de la surface (voir graphe Fig. 8).

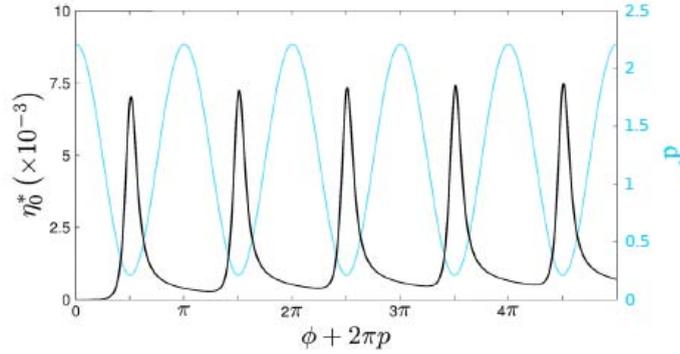


FIGURE 8: Position de l'apex η_0^* en fonction de la phase $\phi = \omega t$ (courbe noire) et position de la pointe d^* (courbe bleue), lors de 5 cycles d'oscillations, dans le cas d'une très faible valeur de D_e : les deux systèmes oscillent en opposition de phase. Graphe extrait de [Alonso-Lesdesma et al., 2014].

5.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de décrire qualitativement et quantitativement le comportement d'un liquide posé sur un substrat, en interaction avec une nano-sonde AFM, en mode quasi-statique (Mode Contact) et en mode dynamique (Modes AM ou FM).

En mode quasi-statique Contact, nous avons mis en évidence théoriquement l'instabilité de *jump-to-contact* et décrit la dépendance de la distance seuil d_{min} vis-à-vis des paramètres physiques du liquide. Cette instabilité contraint et réduit les utilisations de l'AFM en mode Contact pour imager des surfaces liquides. Le mode dynamique FM s'avère être beaucoup plus performant dans ce domaine, nous avons décrit le comportement du liquide sous l'effet d'une nano-sonde oscillante et montré que dans certaines conditions, le liquide est comme "gelé", donc sera moins réactif au mouvement de la sonde, limitant ainsi les risques de déclenchement de l'instabilité.

Nous allons voir au chapitre suivant dans quelles conditions expérimentales il est intéressant d'utiliser l'AFM pour étudier les phénomènes de coalescence. Dans ce cadre, nous ne chercherons pas à éviter le *jump-to-contact*, mais à mesurer la distance d_{min} et les forces qui s'exercent au moment de la coalescence

Chapitre 6

Dispositif expérimental de Microscopie à Force Atomique

Dans ce chapitre, nous allons décrire le dispositif expérimental, le Microscope à Force Atomique du constructeur JPK. L'AFM sera utilisé en mode Contact et en mode FM. Nous présenterons le dispositif spécifique construit par JPK, permettant une visualisation de l'échantillon et de la pointe à la fois par le dessus et de côté. Cette instrumentation permet de contrôler la forme des gouttes ou des films liquides, de mesurer leurs dimensions. Nous décrirons les types de pointes et leviers utilisés et donnerons leurs gains optimaux d'asservissement pour le mode FM.

Nous décrirons une technique simple de dépôt de gouttelettes sur le levier, et sur le substrat, en vue de l'étude de la coalescence entre deux gouttelettes.

Dans les expérimentations à l'échelle nanométrique qui ont été menées pour cette thèse, l'objectif est de mesurer les forces d'interaction de van der Waals entre deux systèmes liquides, et de mesurer la distance seuil d_{min} de déclenchement de l'instabilité hydrodynamique de *jump-to-contact*. Dans ce cadre, trois types de systèmes ont été étudiés :

- interaction d'une pointe AFM avec une flaque déposée sur un substrat (goutte de liquide de dimensions millimétriques de l'ordre de la longueur capillaire, très supérieures à celles de la pointe),
- interaction d'une gouttelette déposée sur l'extrémité d'une pointe AFM avec une flaque (goutte millimétrique de volume très supérieur à celui de la gouttelette)
- interaction d'une gouttelette déposée sur l'extrémité d'une pointe AFM avec une gouttelette de taille comparable posée sur substrat.

Nous allons décrire dans ce chapitre l'environnement expérimental permettant de mettre en œuvre ces situations et d'effectuer les mesures de spectroscopie.

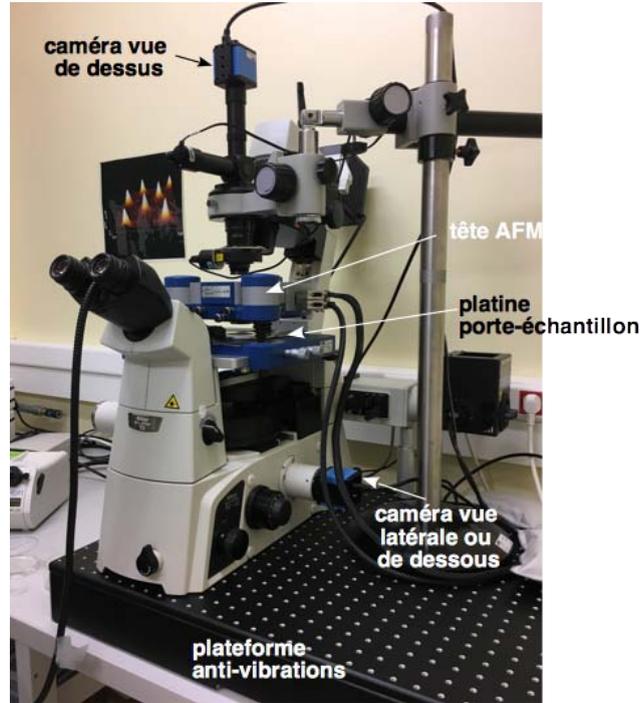


FIGURE 1: Vue de l'AFM JPK Nanowizard 3 utilisé dans ce travail expérimental. La tête AFM contient le dispositif de détection laser+photodiodes ainsi que le porte-levier. Une caméra avec système d'éclairage intégré permet de visualiser le levier et l'échantillon par le dessus. Une autre est reliée à un microscope optique inversé (non visible sur l'image) et permet une vue par dessous, ou latérale si on dispose du porte-levier adapté.

6.1 Le Microscope à Force Atomique JPK Nanowizard 3

Le Microscope à Force Atomique utilisé dans cette thèse est un microscope du constructeur berlinois JPK Instruments (voir Fig. 1). Il sera utilisé en mode Contact pour mesurer des courbes de force et en mode dynamique FM, pour mesurer des décalages en fréquence (voir Chapitre 3) et en déduire les forces d'interaction et les distances seuil d_{min} de *jump-to-contact*.

6.1.1 Caractéristiques de l'instrument

La structure d'un AFM a été décrite au chapitre 1, avec les principaux éléments constitutifs. Nous allons décrire ici le reste des éléments techniques importants qui sont spécifiques au JPK Nanowizard 3. Les deux innovations qui ont été d'un grand intérêt pour ce travail expérimental ont été intégrées à un seul et même porte-levier, permettant à la fois d'avoir une vision latérale en ombroscopie et une excitation directe du levier en mode FM (mode *Direct-Drive*).

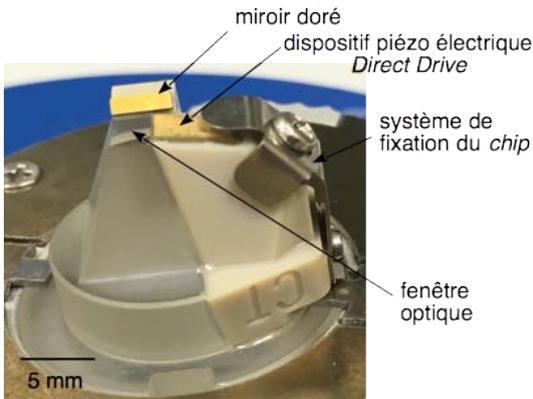


FIGURE 2: Porte-levier pour vue latérale

Il s'agit d'un porte-levier construit par JPK spécifiquement pour nos expérimentations avec les liquides. Il est doté d'un miroir doré fixé sur le porte-levier, dont le plan fait un angle de 45° avec le plan du horizontal *chip* et du levier. Un ressort permet de maintenir le *chip* soigneusement fixé au porte-levier.

Le miroir doré, dont le plan fait un angle de 45° avec l'axe optique d'observation (axe vertical), permet de renvoyer la lumière d'un faisceau lumineux horizontal qui éclaire par le côté le levier, la pointe et l'échantillon de liquide posé (voir Fig. 3). Ces derniers sont donc observés en ombroscopie. L'axe optique Z vertical du microscope optique inversé est centré sur le miroir doré. Ainsi, contrairement aux situations d'observation classiques, la pointe AFM n'est pas sur l'axe du microscope optique.

La Fig. 3 donne le principe de l'observation en vue latérale.

L'éclairage latéral

Il est constitué d'une lampe à LED et le faisceau est guidé depuis la lampe par une fibre optique, munie d'un filtre infra-rouge de longueur d'onde de coupure voisine de 600 nm. Cela permet minimiser le bruit lumineux sur les détecteurs photodiodes qui mesurent la déflexion du levier, le laser de détection étant, quant à lui, dans le proche IR. En outre, on limite ainsi l'échauffement du liquide et donc les effets Marangoni à l'interface.

Le microscope optique inversé

Il est placé au dessous de la tête AFM qui contient le dispositif de détection laser+photodiodes et le porte-levier (Fig. 1). Il s'agit d'un microscope optique inversé Nikon Eclipse TI, comportant 3 objectifs, de grossissements 20, 50 et 100. Il est relié à une caméra latérale (non représentée sur la Fig. 3) qui donnera les images en vue de côté. Pour l'objectif $\times 50$ utilisé dans les présentes expérimentations, la distance de travail est de 11 mm. La mise au point est faite sur la pointe AFM. Lorsque celle-ci est proche de l'interface liquide, à une distance inférieure à quelques micromètres, les deux éléments sont donc nets dans le champ de la caméra.

La caméra d'observation en vue latérale

Deux types de caméras ont été utilisées dans ces expérimentations.

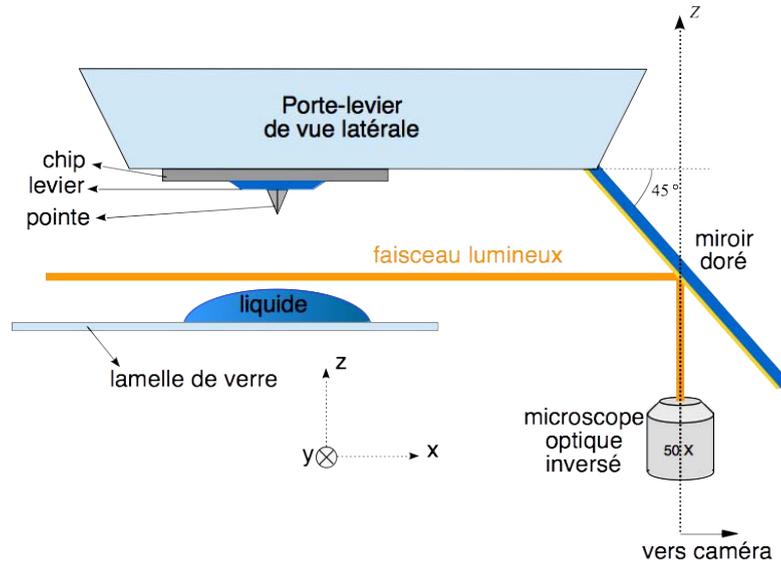


FIGURE 3: Schéma du dispositif pour l'observation en vue latérale. Il s'agit de la vue de face du dispositif. Les axes x , y et z correspondent à ceux définis au Chapitre 4. Dans ce schéma, le levier est perpendiculaire au plan de figure. Le faisceau lumineux éclaire la liquide posé et la pointe, est réfléchi sur le miroir doré solidaire du porte-levier et renvoyé vers le microscope inversé (ici de grossissement 50). Le faisceau laser et le dispositif de mesure de déflexion ne sont pas représentés ici, seuls les éléments pour l'observation en vue de côté apparaissent.

- la caméra dédiée installée par le constructeur JPK est une caméra CCD Unicam reliée par FireWire à l'ordinateur de contrôle et gérée par le logiciel JPK. La matrice CCD correspond à un réseau 1024 x 768 pixels.
- une caméra ultra-rapide PCO Dimax, montée sur bague (lame d'air) anti vibrations pour isoler l'AFM des vibrations provoquées par le système de refroidissement de la caméra. La cadence maximale de cette caméra en plein champ (2016 x 2016 pixels) est de 1279 Hz, mais on peut atteindre 45 kHz en utilisant un fenêtrage de 300 x 300 par exemple. Cette caméra était synchronisée avec les mesures de l'AFM en FM par un module spécifique. Elle permet de suivre la dynamique de coalescence, synchronisée avec la mesure des forces entre les deux interfaces.

Calibration des caméras de vue de côté

- Pour la caméra JPK Unicam, la taille du pixel physique est de $4.65 \mu\text{m}$. Compte tenu du grossissement global du système microscope optique inversé (grossissement utilisé 50) lié à son adaptateur optique (grossissement 0.7), la taille du pixel image est de $4.65 / (0.7 \times 50) = 0.133 \mu\text{m}$. Pour déterminer le facteur de conversion, en $\mu\text{m}/\text{pixel}$, correspondant, on utilise une grille de calibration. Le facteur de conversion pour cette caméra est de $100/762 \mu\text{m}/\text{pixel}$.
- Pour la caméra Dimax, la taille du pixel physique est de $11 \mu\text{m}$, et avec la même grille de calibration, on détermine un facteur de conversion de $100/464 \mu\text{m}/\text{pixel}$

Le dispositif *Direct Drive*

Ce dispositif a été évoqué au Chapitre 3, lors de la description du mode FM. Il s'agit d'un transducteur piézoélectrique spécifique, sur lequel le *chip* est fixé, et qui permet de faire vibrer le levier à fréquence et amplitude imposées. Il est indépendant de l'actionneur piézoélectrique qui commande la position verticale de la base du levier. Cette technique améliore sensiblement la qualité de l'excitation du levier et sa régulation, par rapport à un porte-levier classique pour lequel, un même actionneur commande le déplacement moyen et la vibration.

Les Fig. 4 et Fig. 5 donnent la vue latérale du dispositif.

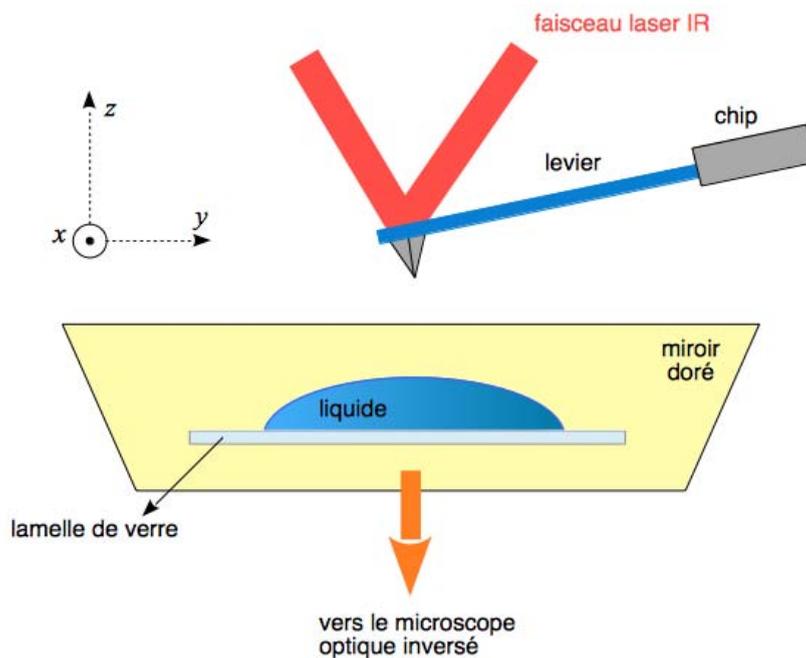


FIGURE 4: Schéma du dispositif de vue de côté. Le miroir doré du porte-levier est situé en arrière-plan et renvoie le faisceau (flèche orange) vers le microscope inversé, non représenté sur le schéma. Le faisceau laser proche IR ($\lambda = 880$ nm) de mesure de la déflexion du levier est ici représenté.

6.1.2 Paramètres d'asservissement en mode FM

Nous avons vu au chapitre 3, dans la description du mode FM, qu'un point très important pour la qualité des mesures de décalage en fréquence, est l'optimisation des paramètres de gain des boucles d'asservissement de PLL et d'AGC. Ils diffèrent selon les gammes de pointes utilisées. Nous allons ici donner les différentes caractéristiques des pointes employées pour le mode FM et les paramètres d'asservissement correspondants.

De manière générale, en mode dynamique, on utilisera toujours des pointes de raideur assez élevée (entre 10 et 50 N/m). En effet, les leviers dédiés aux modes dynamiques doivent avoir une raideur au moins quatre fois celle de l'interface liquide, qui est de l'ordre de γ

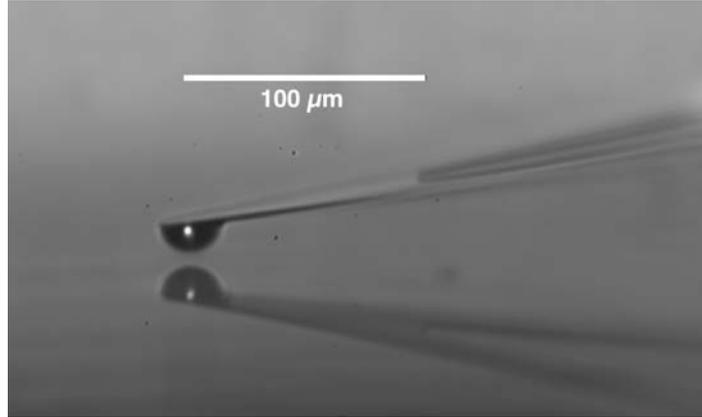


FIGURE 5: Un exemple d'image réalisée en vue de côté par la caméra rapide Dimax, en plein champ, avec une pointe Hydra "V-shaped" portant à son extrémité une gouttelette de glycérol. Le support est une lamelle de verre et, dans cette image, aucun échantillon de liquide n'est présent sur le substrat. On peut voir le reflet du levier sur la surface de verre.

[Dupré de Baubigny et al., 2015], de manière à ce que le *jump-to-contact* résulte effectivement d'une instabilité hydrodynamique, telle que nous l'avons décrite au chapitre précédent, et non d'une instabilité mécanique du levier (de type *snap-in*). Les liquides utilisés ont une tension superficielle de l'ordre de 50 mN/m, une raideur de levier supérieure à 10 N/m est donc adaptée pour ces mesures.

Dans ce travail expérimental, en mode FM, deux familles de pointes de Tapping ont été utilisées.

(a) Pointes NANOSENSORS™ PPP-NCHAuD

Il s'agit de pointes en Silicium dopé pour assurer un bon drainage des charges électriques. La hauteur totale de la pointe est comprise entre 10 et 15 μm (Fig. 6), tandis que le rayon de courbure de l'extrémité R est inférieur à 10 nm, lorsque la pointe est neuve (Fig. 7). Ce rayon est susceptible d'augmenter un peu lors de l'utilisation de la sonde, mais pour des mesures de spectroscopie en mode FM sur des liquides, on peut s'attendre à une très faible usure de l'extrémité de la pointe.

Le levier supportant ces pointes est un levier en forme de poutre, recouvert d'un revêtement en or, pour améliorer la réflectivité du faisceau laser. D'autre part, il diminue fortement le coefficient de transmission à travers le levier, ce qui limitera l'impact des franges d'interférences (voir plus loin au 6.1.5). Les dimensions du levier sont : longueur $L = 125\mu\text{m}$, largeur $w = 30\mu\text{m}$ et épaisseur $h = 4\mu\text{m}$.

Calibration : on réalise la procédure de calibration suivant le protocole décrit au chapitre 4, en effectuant une courbe de force en mode contact sur le support de verre sec et

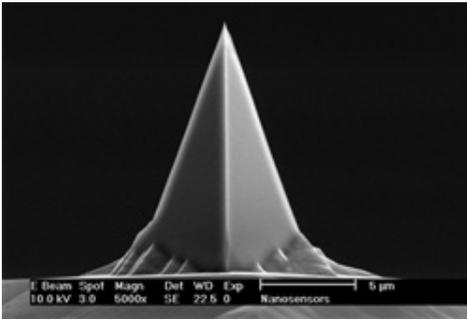


FIGURE 6: Pointe complète PPP-NCHAuD, de hauteur totale $10 \mu\text{m}$ environ. Image site NanosensorsTM.

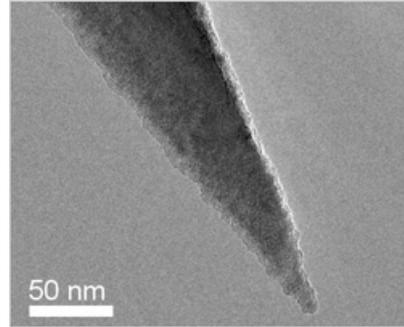


FIGURE 7: Extrémité de la pointe (Image prise par Microscope Electronique à Balayage - site NanosensorsTM). Le rayon de courbure de la pointe neuve est inférieur à 10 nm .

propre. Cela permet de mesurer le coefficient de *deflection sensitivity*. Il est de l'ordre de $s = 20 \text{ nm/V}$ et peut varier de 10 à 20 % d'une pointe à l'autre issues d'une même série.

La raideur est mesurée par le procédé de *Thermal k* décrit aussi au Chapitre 3, et est de l'ordre de $k = 27 \pm 2 \text{ N/m}$. Le facteur de qualité mesuré est $Q \approx 450$.

Un point très important pour ce type de pointe est le fait que la calibration doit absolument être réalisée en fin de série de mesures, car la courbe de force en mode contact, pendant le régime répulsif, endommage l'extrémité de la pointe et augmente son rayon de courbure de manière non maîtrisée.

Gains optimaux pour les boucles d'asservissement en mode FM : comme nous l'avons indiqué au Chapitre 4, les gains optimaux sont testés par étude de la réponse indicielle du système bouclé.

Le tableau 6.1 donne les valeurs des gains optimaux pour une amplitude d'oscillation de 1 V , c'est-à-dire $A = 1 \text{ V} \times s \approx 20 \text{ nm}$:

PLL	I-Gain	90 000
	P-Gain	50
AGC	I-Gain	9 000
	P-Gain	0.0002

TABLE 6.1: Valeurs des gains d'asservissement PLL et AGC pour sondes PPP NCHAuD

(b) Pointes NOVASCANTM Colloïdes

Il s'agit de pointes constituées d'une sphère colloïdale collée sur un levier-poutre. Deux types de particules ont été utilisées : des pointes de silice SiO_2 de rayon $R = 0.5 \mu\text{m}$ et des pointes de polystyrène de rayon $R = 1 \mu\text{m}$.



FIGURE 8: Levier avec pointe colloïde (Image par Microscope Electronique à Balayage issue du site ResearchGate).

Les leviers sont des leviers de Nitrure de Silicium Si_3N_4 , sans revêtement. Ils sont donc plus transparents que les leviers NANOSENSORSTM au faisceau laser de mesure de déflexion et les franges d'interférences avec ce type de leviers seront un peu plus gênantes.

Calibration : par la même procédure de calibration, on mesure le coefficient de *deflection sensitivity*. Il est de l'ordre de $s = 20 \text{ nm/V}$ et peut varier de 10 à 20 % d'une pointe à l'autre issues d'une même série.

La raideur est mesurée par le procédé de *Thermal k* et est de l'ordre de $k = 10 \pm 1 \text{ N/m}$. Le facteur de qualité mesuré est $Q \approx 200$.

Pour ce type de pointes, la calibration peut être effectuée en début de mesures car une courbe de force en mode contact ne modifie pas la géométrie de la sphère colloïde, qu'elle soit en verre ou en polystyrène. Comme nous aurons à étudier les interactions entre cette pointe et des liquides, il est préférable d'effectuer la calibration alors que la pointe est sèche.

Gains optimaux pour les boucles d'asservissement en mode FM : Les tests par étude de la réponse indicielle du système bouclé conduisent à des valeurs de gains optimaux présentés dans le tableau 6.2, pour une amplitude d'oscillation de 1V, c'est-à-dire $A = 1V \times s \approx 20 \text{ nm}$) :

PLL	I-Gain	200 000
	P-Gain	50
AGC	I-Gain	4 000
	P-Gain	0.001

TABLE 6.2: Valeurs des gains d'asservissement PLL et AGC pour sondes NOVASCAN Colloïde

Les valeurs qui sont données dans ces deux tableaux sont des valeurs indicatives. Pour chaque nouvelle pointe, il faut réajuster et optimiser les gains, par test de réponse indicielle. D'autre part, après un certain nombre de courbes de spectroscopie, on peut être amené à réajuster ces gains si on constate une dégradation des signaux de sortie (amplitude d'excitation

a_{exc} et décalage en fréquence Δf) ou un décrochage intempestif d'asservissement.

6.1.3 Courbes de spectroscopie

Les courbes de spectroscopie sont les courbes donnant, en fonction de la position z_a de la base du levier (commandée par l'actionneur piézoélectrique) :

- en mode Contact : la force exercée sur le levier. Celle-ci est directement déduite de la déflexion verticale V_z mesurée en Volts, et convertie en force par la relation :

$$F = k \delta = k s V_z \quad (6.1)$$

où s est la *deflection sensitivity* définie au Chapitre 4 section 4.4.1, par la relation 4.23 et k la raideur du levier.

- en mode FM : le décalage en fréquence Δf résultant de l'interaction. La relation 4.46 vue au Chapitre 4, section 4.6, permet de relier Δf à la force entre les deux corps :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{ps} \times \delta \rangle = -\frac{f_0}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} F_{ps} \cos(x) dx$$

Usuellement, les courbes de spectroscopie se composent de deux parties (voir Chapitre 4 section 4.4 Fig. 16) : une courbe d'approche, durant laquelle la pointe est approchée du support, et une courbe de retrait, durant laquelle la pointe en est éloignée. Avec les liquides, la situation est très spécifique, à cause de l'instabilité de *jump-to-contact* qui induit la formation d'un ménisque de taille importante. Le retrait de la pointe ne permet pas sa rupture et la courbe de retrait ne comporte aucune donnée physique intéressante concernant la coalescence.

C'est pourquoi, les courbes de spectroscopie seront le plus souvent réalisées en mode *Avancé*, dans lequel on peut choisir de ne pas programmer de retrait. Celui-ci sera effectué manuellement, en activant l'actionneur piézoélectrique.

D'autre part, les paramètres de réalisation des courbes d'approche sont :

- Extension en z de la position de la base du levier : $0.7 \mu\text{m}$,
- Vitesse d'approche du levier : 0.1 à $0.15 \mu\text{m/s}$
- Fréquence d'échantillonnage des signaux de force ou de Δf : 100 kHz .

6.1.4 Repérage de l'origine des z

L'origine des z , position verticale de la base du levier, n'est pas connue avec précision en AFM. Lorsqu'on travaille sur des substrats solides, cette origine peut être fixée au point où la pointe est en contact avec le support et où la force devient répulsive (point C de la courbe Fig. 16 du chapitre 4 section 4.4). Avec des liquides, cette méthode de repérage est impossible à utiliser, à cause de l'instabilité de *jump-to-contact*.

La Fig. 9 donne un exemple de courbe de force brute, obtenue lors de l'approche d'une pointe Hydra "V-shaped" sur une flaque de triéthylène glycol, en mode Contact. La force exercée sur la sonde est déduite de la tension de déflexion par la relation $F = k\delta$.

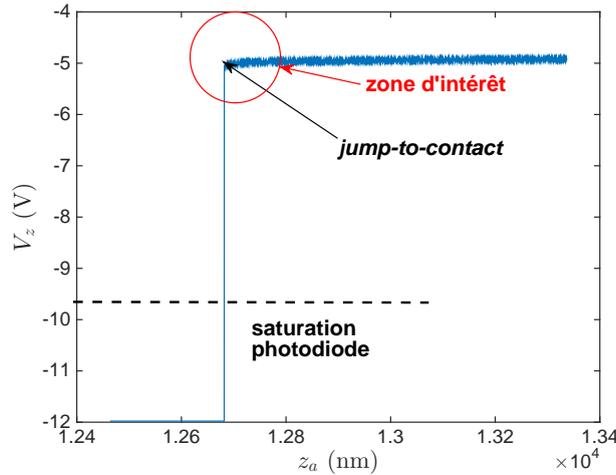


FIGURE 9: Exemple de courbe de force brute, obtenue en mode Contact, lors de l'approche d'une pointe Hydra "V-shaped" sur une flaque de triéthylène glycol. La courbe donne en abscisse la position selon z de la base du levier, avec une origine arbitraire. En ordonnée, elle donne la tension de déflexion, mesurée par la photodiode. Le *jump-to-contact* est repéré par le brusque saut de la déflexion, qui sature la photodiode.

Pour repérer la position du *jump-to-contact*, on cherche la valeur de la position z_0 du levier pour laquelle le gradient de la force (en mode Contact) ou le gradient de Δf (en mode FM) est maximal. En mode Contact, cette position correspond à la limite au-delà de laquelle le signal de force subit un brusque saut et le signal de déflexion sature la photodiode. En mode FM, c'est la position pour laquelle l'asservissement de la PLL et de l'AGC décrochent. C'est la plupart du temps, la boucle d'AGC qui décroche d'abord ; en effet la formation du ménisque correspond à une très forte dissipation et l'excitateur n'est plus capable de maintenir l'amplitude d'oscillation de la pointe à sa valeur de consigne.

La position de la base du levier au moment du *jump-to-contact* sert d'origine des z pour les calculs et l'exploitation des courbes de spectroscopie. On définit donc $Z = z_a - z_0$, position de la base du levier avec origine $Z = 0$ au *jump-to-contact*, lorsque la distance d entre le bas de la pointe et la surface du liquide vaut d_{min} .

6.1.5 Correction et redressement des courbes de spectroscopie

Les courbes brutes de spectroscopie, en mode Contact comme en mode FM, doivent être corrigées car elles sont affectées par des erreurs systématiques. Ces erreurs ont deux origines

principales : la dérive de l'actionneur piézoélectrique de commande de la base du levier et les interférences dues au laser de détection.

Dérive du piézoélectrique

L'actionneur piézoélectrique donne la valeur de la position z_a de la base du levier par la valeur de la tension qui lui est imposée. La relation entre ces deux grandeurs est linéaire sur une courte plage de valeurs de z , mais lorsque z_a couvre une plage supérieure à quelques dizaines de nanomètres, on peut sortir du domaine linéaire. De plus, un phénomène de dérive thermique peut intervenir.

Interférences dues au laser de détection :

Le levier n'est pas totalement opaque au laser de mesure de déflexion, surtout lorsqu'il ne possède pas de revêtement. D'autre part, le faisceau laser est souvent plus large que le levier. Pour ces deux raisons, une partie du faisceau laser traverse le levier et est réfléchi sur la surface du substrat (lamelle de microscope). Vu la grande cohérence temporelle du laser, il se produit des interférences dans le domaine entre le support de verre et le porte-levier (voir Fig. 3 et Fig. 4 de ce chapitre). Ces franges d'interférences constituent un signal parasite, de période spatiale $\lambda/2$ et d'amplitude très importante. Elles influencent considérablement le signal perçu par les photodiodes, en ajoutant à l'intensité correspondant à la déflexion du levier, une intensité :

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 \left[1 + C \cos\left(\frac{4\pi Z}{\lambda}\right) \right] \quad (6.2)$$

C est le contraste, qui dépend du coefficient de réflexion du laser sur la surface du support et $\lambda = 880$ nm, la longueur d'onde du laser et Z la distance du détecteur à la surface de la lamelle-support. La Fig. 10, montre ces franges d'interférences sur la courbe de spectroscopie réalisée en mode Contact sur un support de silicium, avec une sonde Hydra "V-shaped" de raideur $k = 0.29$ N/m.

Les courbes de spectroscopie que nous exploitons dans ce travail sont réalisées sur une longueur de l'ordre de 700 nm (voir 6.1.3), mais la partie utile de ces courbes s'étend sur les 100 derniers nanomètres précédant juste le *jump-to-contact* (dans le cercle rouge sur la Fig. 10). A des distances plus grandes, on est hors de portée des forces de van der Waals. Sur cette distance de 100 nm, on peut approcher l'intensité donnée à l'équation 6.2 par une portion de droite, qu'il faudra soustraire à la courbe brute.

En conclusion, avant toute analyse des courbes de spectroscopie, il faudra les corriger en soustrayant à chaque courbe une droite affine, qui regroupe les erreurs due à la dérive du piézoélectrique et aux interférences.

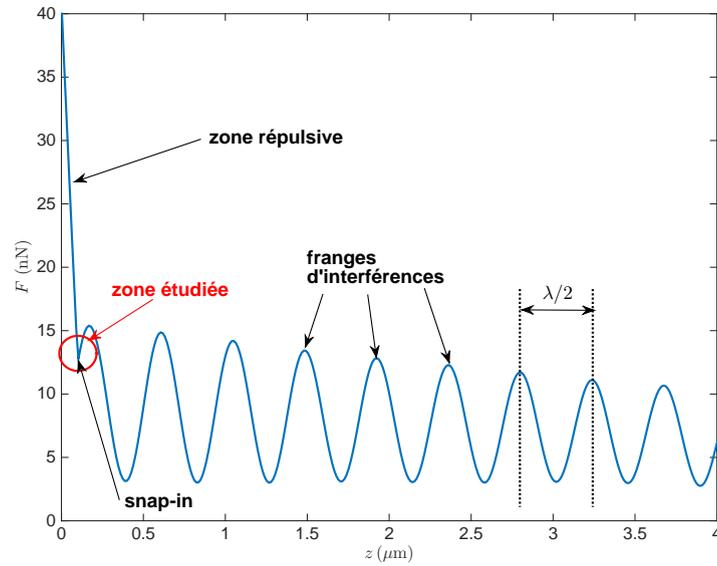


FIGURE 10: Franges d'interférences sur une courbe force-distance en mode Contact réalisée avec une pointe Hydra "V-shaped". L'interfrange est égal à $\lambda/2 = 440$ nm, où λ est la longueur d'onde du laser IR de mesure de la déflexion. L'origine des z est ici arbitraire.

Méthode de correction :

Pour chaque courbe de spectroscopie, en mode Contact comme en FM, on extrait les 100 derniers nanomètres qui précèdent le *jump-to-contact*, puisque seule cette zone de distance est intéressante, elle correspond en gros à la portée des forces de van der Waals. On effectue une régression linéaire sur la zone de distance comprise entre 60 et 100 nm du *jump-to-contact*, cette droite de régression est la droite qui permet de corriger et redresser la courbe de spectroscopie. Un exemple est donné Fig. 11

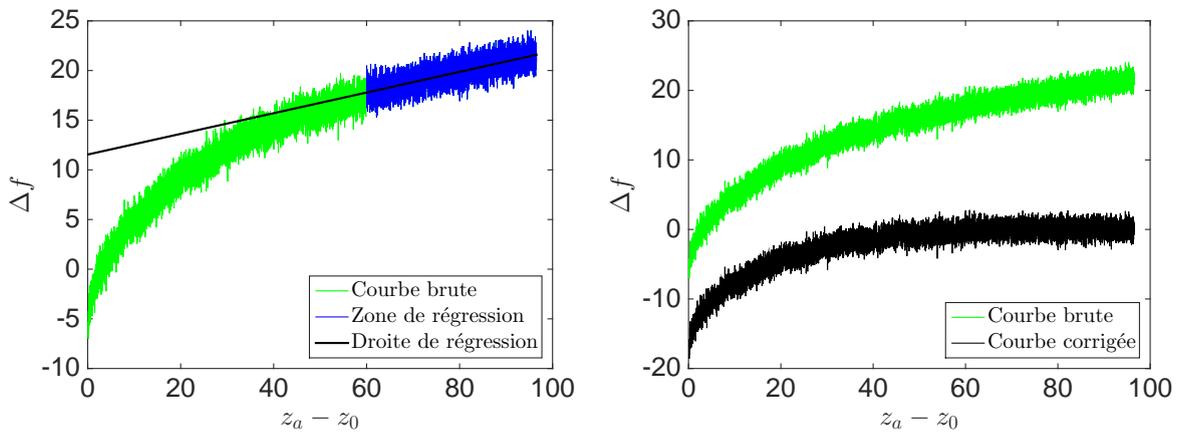


FIGURE 11: Exemple de correction de courbe de spectroscopie, ici en mode FM, avec une pointe NOVASCAN colloïde. Le liquide est du 3EG. z_a est la position de la base du levier, donnée par la mesure de la tension appliquée à l'actionneur piézoélectrique, z_0 est la valeur de z_a au *jump-to-contact* et Δf est la valeur de Δf issue de la boucle de PLL

Nous venons de décrire les caractéristiques de l'AFM et les méthodes expérimentales qui vont permettre la mesure et l'exploitation des courbes de spectroscopie, en même temps que l'enregistrement d'images de *jump-to-contact* et de coalescence. Nous allons maintenant donner les détails des conditions expérimentales dans lesquelles ce travail a été accompli.

6.2 Conditions expérimentales

Nous allons décrire dans cette section les conditions dans lesquelles les expérimentations ont été menées, les liquides et les supports utilisés, les techniques de dépôt de gouttelettes sur la pointes AFM, et les méthodes de mesure du rayon de courbure de ces gouttelettes.

6.2.1 Environnement

Les interactions entre micro-systèmes explorées à l'échelle nanométrique dans cette thèse ont été réalisées en salle grise, en milieu ambiant air, à température contrôlée par une simple climatisation à $23 \pm 1^\circ\text{C}$, et une humidité non maîtrisée.

Le substrat sur lequel sont posées les gouttes ou gouttelettes de liquide est une lamelle de microscope en verre borosilicaté, d'épaisseur de l'ordre de 0.15 mm, préalablement nettoyée à l'acétone puis à l'éthanol, puis séchée à l'air comprimé sec issu d'une bouteille, pour limiter les pollutions initiales.

6.2.2 Nature des liquides utilisés en AFM

Quatre fluides modèles ont été utilisés pour les expérimentations à l'AFM. Ce sont des produits fournis par Sigma-Aldrich, de pureté supérieure à 99%, et utilisés sitôt reçus. Il s'agit du diéthylène glycol (2EG), du triéthylène glycol (3EG), du tétraéthylène glycol (4EG) et du glycerol (GLY). Ils sont caractérisés par des constantes d'Hamaker très voisines et des viscosités variées. Ce sont en outre des corps purs très peu volatils, ce qui permettra de conserver de très petites gouttes durant plusieurs minutes, de manière à effectuer les mesures de spectroscopie AFM en contrôlant les dimensions des films ou des gouttelettes.

Le tableau 6.3 rassemble les propriétés physiques de ces fluides, qui seront pertinentes pour la Microscopie de Force Atomique : γ tension superficielle, μ viscosité dynamique, ρ masse volumique, H_a constante d'Hamaker et P_{sat} pression de vapeur saturante à 20°C.

liquide	γ (mN/m)	μ (mPa s)	ρ (kg/m ³)	H_a (J)	P_{sat} (Pa)
2EG	48	25	1118	$5.6 \cdot 10^{-20}$	< 1
3EG	48	40	1124	$5.6 \cdot 10^{-20}$	< 1
4EG	46	50	1125	$5.6 \cdot 10^{-20}$	< 1
Gly	63	910	1260	$6.7 \cdot 10^{-20}$	< 100

TABLE 6.3: Propriétés physiques des liquides utilisés dans les présentes expérimentations AFM

A titre indicatif, la pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C est d'environ $2.6 \cdot 10^3$ Pa.

L'objectif de ces expériences étant d'explorer plusieurs types de configurations (pointe AFM/flaque, gouttelette sur levier/flaque et enfin gouttelette sur levier /gouttelette posée), nous allons présenter ici les méthodes expérimentales permettant de parvenir à ces configurations.

6.2.3 Le réservoir liquide

Le réservoir est constitué par une goutte de taille millimétrique, d'épaisseur à l'apex variant entre 100 et 500 μm , posée sur une lamelle de verre de microscope. Elle constitue alors une flaque, dont l'interface avec l'air à l'apex possède un rayon de courbure de l'ordre de plusieurs centaines de microns, donc quasi-plan à l'échelle du rayon de la pointe AFM (voir Fig. 12). Elle est déposée sur la lamelle à l'aide d'un tube capillaire ou d'une aiguille.

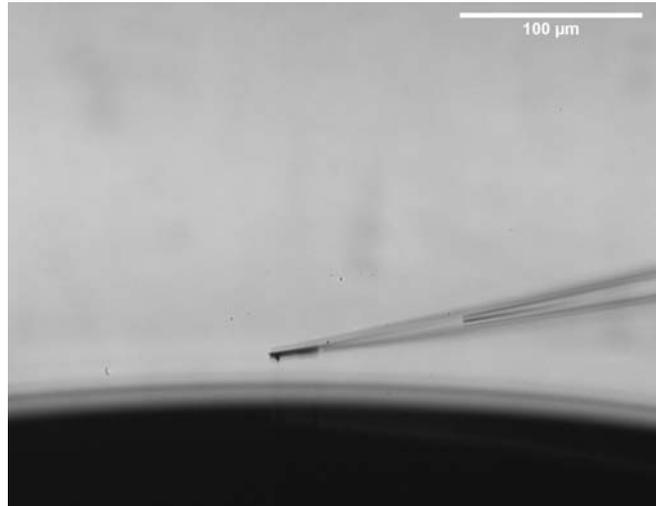


FIGURE 12: Image en vue latérale d'une goutte de glycérol de taille millimétrique déposée sur la lamelle de verre (non visible) et assimilée à une flaque d'épaisseur infinie. La pointe approchant le liquide est une pointe souple Hydra "V-shaped" pour utilisation en mode Contact. Image réalisée par la caméra Dimax.

6.2.4 Les gouttelettes sur levier

Pour déposer une gouttelette à l'extrémité du levier, on plonge la sonde dans la goutte millimétrique, de préférence sur un bord pour maîtriser le dépôt et éviter que le liquide ne mouille tout le levier (voir Fig. 13). La sonde est ensuite remontée et tirée vers l'arrière jusqu'à rupture du ménisque. Une gouttelette reste ancrée sur le levier par les effets capillaires.

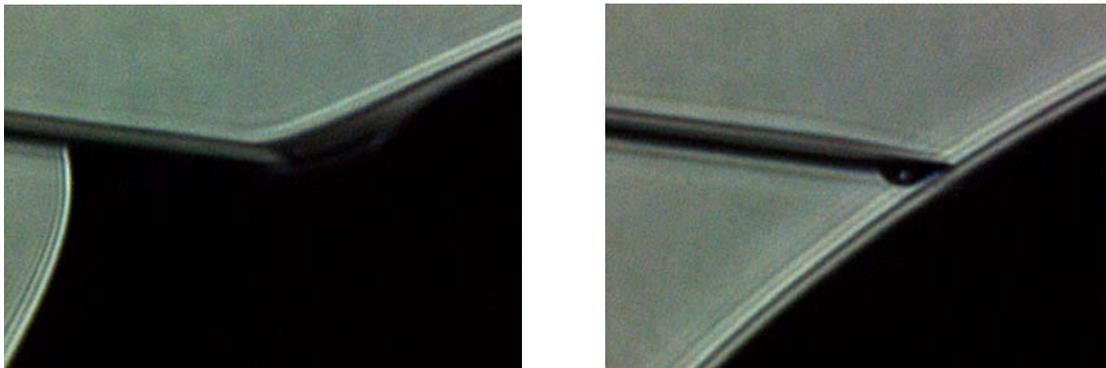


FIGURE 13: Méthode de dépôt d'une gouttelette sur la pointe AFM. On distingue le ménisque fixé sur le levier (image de gauche). Après le retrait de levier (image de droite), il reste sur la pointe une gouttelette de rayon $6 \mu\text{m}$. Ici le liquide est du 4EG et la pointe une pointe Novascan colloïde.

Cette méthode permet d'obtenir une gouttelette à l'extrémité du levier dont le rayon de courbure peut varier entre 10 et $50 \mu\text{m}$. Si on veut réduire la taille de la gouttelette ancrée sur la pointe, il suffit de déposer une partie du liquide sur une zone du support propre et sèche, en réalisant une courbe de spectroscopie en mode Contact.

Lors du *jump-to-contact*, il se forme un ménisque (voir Fig. 14), que l'on peut rompre en remontant manuellement le levier de quelques microns. On génère ainsi de très petites gouttelettes déposées sur le substrat et la gouttelette résiduelle sur l'extrémité du levier est plus petite que celle qui a servi au dépôt. On peut alors faire diminuer la taille des gouttelettes ancrées sur le levier, en effectuant des dépôts successifs.

La rayon de courbure des gouttelettes posées sur le support dépend du volume de liquide

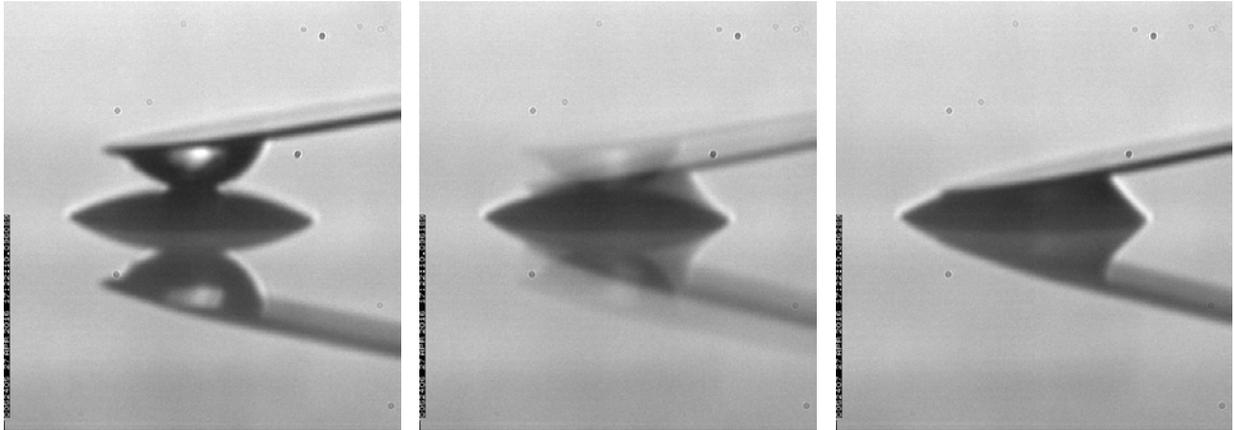


FIGURE 14: Séquence de trois images consécutives séparées de $100 \mu\text{s}$, issues d'un film réalisé avec la caméra rapide Dimax, à la cadence de 10 kHz. Image de gauche : juste avant le *jump-to-contact* - Image du centre : le flou de bougé correspondant au mouvement très rapide du levier et du fluide durant la coalescence - Image de droite : ménisque formé. La sonde est ici une pointe Hydra WG "V-Shaped" et le liquide du glycérol.

déposé, et de l'angle de contact du liquide sur le support. On peut le faire varier de manière importante en apportant du liquide par des coalescences successives. Des exemples sont donnés Fig. 15.

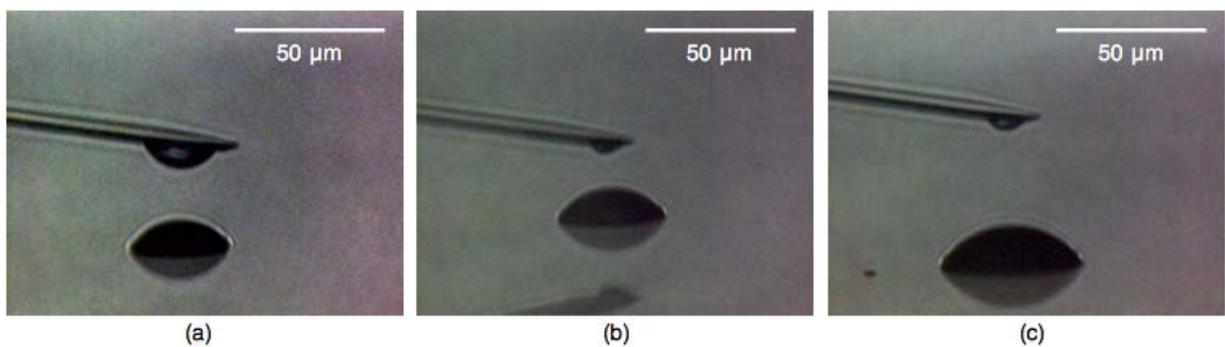


FIGURE 15: Exemples de couples de gouttelettes produites par des coalescences successives. Image (a) : la goutte sur le levier résulte d'une coalescence sur réservoir - Image (b) : Allure des gouttelettes résultant de la coalescence des deux gouttes du (a) - Image (c) : Allure des gouttelettes après une dizaine de coalescences de ce type.

Le rayon de courbure des gouttelettes déposées sur le levier est essentiellement conditionné par les dimensions du levier et l'angle de contact du liquide sur le levier. On ne peut pas former des gouttes de taille précisément maîtrisée. Néanmoins, il est clair qu'un mouillage de la pointe sur le réservoir liquide permettra de former des gouttelettes sur levier relativement grosses. En effet, dans ce processus, une partie du levier plonge dans le liquide au moment du *jump-to-contact*. Les pointes employées pour former des gouttelettes sont des pointes colloïdes, Novascan pour les pointes de Tapping et SQube pour les pointes de mode Contact. Les sondes souples de mode Contact Hydra "V-Shaped" permettent aussi un bon ancrage de gouttelettes sur la plateforme formant l'extrémité du levier (voir Chapitre 4 section 4.3.3.2).

Nous pouvons donc, grâce à cette méthode, faire varier sur cinq décades la valeur du rayon de courbure R de la sonde AFM. Dans les expérimentations menées pour cette thèse, R varie de 5.10^{-9} m à $1.5.10^{-5}$ m.

- rayons R inférieurs à 100 nm : on obtient de tels rayons en utilisant les pointes PPP-NCHAuD, neuves et sèches ou mouillées par le liquide. L'extrémité de la pointe sèche a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Sur ces pointes, il n'est pas possible de produire une gouttelette comme nous l'avons décrit ci-dessus. On aura simplement, après le premier *jump-to-contact* de la pointe sèche sur le réservoir liquide, un très fin film liquide sur la pointe. Cela correspondra à des rayons pouvant aller jusqu'à 100 nm.
- rayons R compris entre 200 nm et $1 \mu\text{m}$: on utilise les pointes colloïde NOVASCAN sèches,
- rayons R supérieurs à $1 \mu\text{m}$: on met en oeuvre la méthode décrite ci-dessus, pour déposer une gouttelette à l'extrémité du levier.

6.2.5 Comportement du levier avec gouttelette

Pour pouvoir traiter de la même manière le cas d'un levier avec pointe sèche (ou recouverte d'un très fin film liquide) et le cas d'un levier portant à son extrémité une gouttelette, il faut étudier deux aspects du problème :

1. dans quelle mesure peut-on considérer une gouttelette comme une sphère rigide ?
2. comment une portion de sphère de taille de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ attachée à l'extrémité du levier peut-elle modifier les propriétés mécaniques du levier, en particulier sa raideur ?

Point 1 :

Lors de l'approche, les forces susceptibles de déformer la surface de la gouttelette sont les forces de drainage du film d'air entre la gouttelette et l'interface plan du film épais. Les forces de tension superficielle, elles, s'opposent à la déformation. Evaluons les ordres de grandeur de ces forces, pour une vitesse d'approche de $v_a = 0.15 \mu\text{m/s}$, qui correspond à la valeur utilisée

dans les expérimentations AFM.

$$\begin{aligned} F_\gamma &= 2\pi R^2 \Delta P = 4\pi\gamma R \\ F_D &= 6\pi\mu_{air} R^2 \frac{v_a}{d^2} \quad (\text{voir chapitre 8 pour la justification}) \end{aligned}$$

Pour une goutte de rayon $R = 10 \mu\text{m}$, la distance à laquelle ces deux forces sont de même intensité est de 10 nm, ce qui correspond à la valeur de d au *jump-to-contact*. On peut donc considérer que les gouttelettes sur le levier ne se déforment pas jusqu'au moment de la coalescence. La déformation dominante intervient sur l'interface du réservoir, c'est celle induite par les forces de van der Waals dues à la gouttelette du levier.

Point 2 :

L'ajout, à l'extrémité du levier, d'une masse non négligeable devant la masse du levier, modifie le comportement mécanique de ce dernier, en particulier les fréquences des modes de vibration et la répartition de l'énergie de vibration sur ces modes. Néanmoins, l'étude théorique et expérimentale menée par J. Laurent et al. [Laurent et al., 2013] montre que, pour des leviers munis de sphères colloïdes rigides de rayons atteignant $28 \mu\text{m}$, la fréquence propre du mode $n = 1$ n'est pas affectée, et, de plus, la contribution du premier mode à l'énergie totale du levier est d'autant plus grande que la masse de la pointe est élevée. Ainsi, pour une masse ajoutée valant jusqu'à 10% de la masse totale du levier, la raideur n'est que très peu modifiée et cette modification est moins importante que l'incertitude sur la mesure de k . En outre, cette étude montre que la méthode de mesure de la raideur par le spectre thermique (*Thermal k*) est encore valable.

Lorsqu'il s'agit de gouttelettes et non de sphères colloïdes rigides, même si la raideur du levier n'est pratiquement pas modifiée, on peut penser que le facteur de qualité de l'oscillateur correspondant sera diminué, puisque la dissipation dans la goutte pourra ne pas être négligeable. Les figures 16 et 17 montrent deux spectres thermiques réalisés sur le mode fondamental du levier $n = 1$, pour une sonde NOVASCAN portant une pointe colloïde de SiO_2 , de rayon $0.5 \mu\text{m}$, sans puis avec une gouttelette à son extrémité. La fréquence de résonance est reliée à la masse effective du levier par $f_0 = 2\pi\sqrt{k/m_{eff}}$, elle est plus faible en présence de la goutte puisque la masse de la sonde est augmentée et que la raideur n'est pratiquement pas modifiée. Le facteur de qualité est ici plus important en présence de la gouttelette. On peut expliquer cela par le fait que la dissipation dans la gouttelette est totalement négligeable, celle-ci se comporte comme une portion de sphère rigide, mais sa présence modifie cependant la répartition de masse, le moment d'inertie et la position d'équilibre du levier.

Il faut cependant limiter la taille des gouttelettes à un rayon de $15 \mu\text{m}$ environ. En effet, on peut modéliser les gouttelettes par des calottes sphériques de hauteur αR , $\alpha \in [0; 1]$ pour les liquides utilisés ici (voir Fig. 18); la valeur de α est déterminée par les conditions

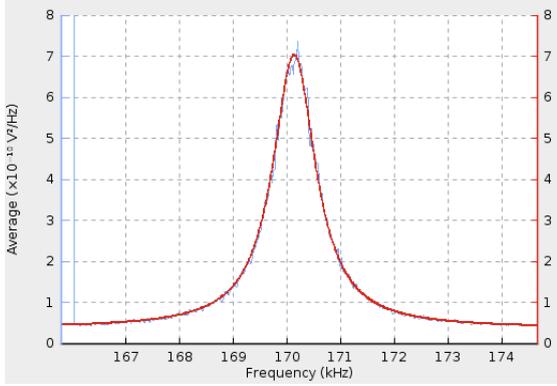


FIGURE 16: Spectre thermique d'une sonde NOVASCAN avec pointe colloïde neuve, de rayon $0.5 \mu\text{m}$. L'ajustement du modèle donne une fréquence de résonance $f_0 = 170.1 \text{ kHz}$ et un facteur de qualité $Q = 175$.

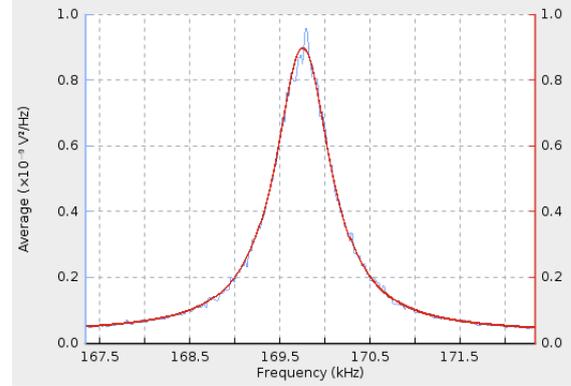


FIGURE 17: Spectre thermique de la même sonde NOVASCAN avec une goutte de 4EG de rayon $5 \mu\text{m}$. L'ajustement du modèle donne une fréquence de résonance $f'_0 = 169.8 \text{ kHz}$ et un facteur de qualité $Q = 227$.

de mouillage du liquide sur le levier et dépend des tensions interfaciales. Par l'étude des images enregistrées à l'aide de la caméra rapide et les relevés des hauteurs sur les différentes gouttelettes obtenues, on détermine expérimentalement que $\alpha \approx 0.7$. Ainsi :

$$\begin{aligned} m_{goutte} &= \frac{\pi}{3} \alpha^2 (3 - \alpha) R^3 \rho_l \\ m_{levier} &= L w a \rho_{levier} \\ \Rightarrow \frac{m_{goutte}}{m_{levier}} &< 10\% \quad \text{pour } R < 15 \mu\text{m} \end{aligned}$$

avec $\rho_l \approx 1.2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ masse volumique du liquide et $\rho_{levier} \approx 3.4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ pour un levier en nitrure de silicium.

En conclusion, on considèrera que tant que les gouttelettes déposées sur le levier sont de taille inférieure à $15 \mu\text{m}$, on peut considérer que celles-ci se comportent comme des portions de sphères rigides, et que les propriétés mécaniques du levier ne sont pas sensiblement modifiées par leur présence.

6.2.6 Mesure du rayon des gouttelettes

Deux méthodes différentes ont été mises en place pour mesurer le rayon des gouttelettes déposées sur le levier. Ces deux méthodes donnent des résultats tout à fait concordants.

Méthode 1 : utilisation des images

Le dispositif expérimental de visualisation latérale construit par JPK et décrit au 6.1.1, permet d'avoir des images en ombroscopie des gouttelettes déposées sur le levier ou sur le support.

Les rayons de courbure ont été mesurés en ajustant des cercles sur les gouttelettes, à l'aide du logiciel ImageJ. Le diamètre du cercle est donné en pixels par le logiciel et on peut en déduire R en utilisant le coefficient de conversion de la caméra (voir 6.1.1). Cette méthode s'applique aussi bien pour les gouttelettes déposées sur le levier que celles sur le support, comme sur l'exemple Fig. 18.

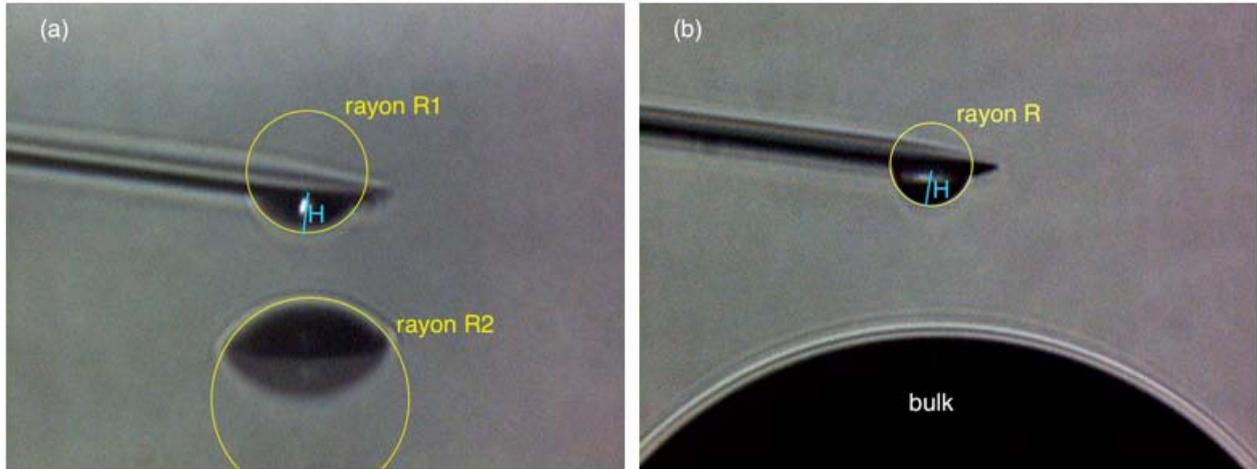


FIGURE 18: Mesure des rayons et hauteurs de gouttes déposées sur le levier ou le support. Figure (a) : gouttelettes de 3EG - Figure (b) : une gouttelette de glycérol au-dessus d'un réservoir de glycérol.

Méthode 2 : par la fréquence de résonance

Pour obtenir une autre mesure du rayon de la gouttelette déposée sur le levier, on peut utiliser la fréquence de résonance d'oscillation de ce dernier. Si on admet que la modélisation du levier par un oscillateur amorti est encore valable pour un levier fonctionnalisé (muni d'une grosse pointe colloïde ou d'une gouttelette) à son extrémité, on peut déterminer la masse ajoutée à partir de la mesure de la fréquence de résonance, puisque celle-ci dépend de la masse effective du levier. Pour le levier avec pointe sèche, on a une fréquence de résonance (Chapitre 4 - section 4.3.3.4) :

$$f_r = 2\pi \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad \text{si } Q \gg 1$$

Lorsqu'une gouttelette est présente à l'extrémité du levier, on a vu que raideur n'est pas modifiée, au premier ordre. En revanche, la masse change et la fréquence de résonance devient :

$$f'_r = 2\pi \sqrt{\frac{k}{m_{eff} + \Delta m}}$$

La mesure de f_0 et f'_0 donne la masse Δm de la gouttelette :

$$\Delta m = \frac{2k(f_0 - f'_0)}{4\pi^2 f_0^3} \quad \text{puisque } f_0 - f'_0 \ll f_0 \quad (6.3)$$

Le rayon de la gouttelette peut alors être déduit de Δm par :

$$\begin{aligned} \Delta m &= \rho_l(V_{goutte} - V_{coll}) \quad \text{où } V_{coll} \text{ est le volume de la sphère colloïdale de rayon } R_{coll} \\ \text{soit } \Delta m &= \rho_l \left(\frac{\pi}{3} \alpha^2 (3 - \alpha) R^3 - \frac{4}{3} \pi R_{coll}^3 \right) \\ \text{d'où } R &= \left[\frac{3}{\pi \alpha^2 (3 - \alpha)} \left(\frac{\Delta m}{\rho_l} + \frac{4}{3} \pi R_{coll}^3 \right) \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Par la mesure sur les images de la hauteur de la gouttelette, on détermine α et on peut en déduire R par l'équation 6.4.

La Fig. 18 permet de comparer les résultats issus des deux méthodes. Les points expérimentaux sont bien regroupés autour de la première bissectrice. L'incertitude sur la mesure des rayons et des hauteurs des gouttelettes sur les images est de l'ordre de 10%, ce sont les principales sources d'erreur dans ces mesures, l'incertitude relative sur la mesure des fréquences de résonance étant bien moindre. On peut donc en conclure que les deux méthodes sont cohérentes. D'autre part, cela permet de valider le fait que les gouttelettes déposées sur le levier sont des portions de sphères rigides qui n'affectent pas sensiblement la raideur du levier.

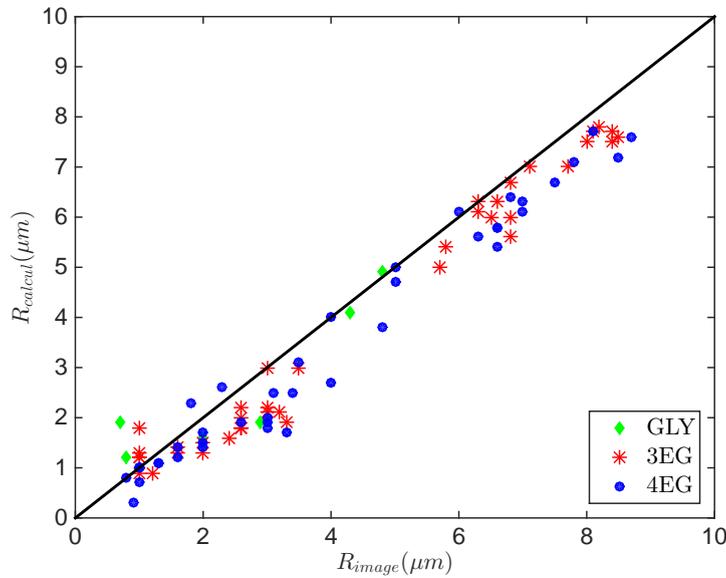


FIGURE 19: Graphe donnant le rayon des gouttelettes calculé par la fréquence de résonance, avec l'équation 6.4, en fonction du rayon mesuré sur l'image.

6.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'environnement expérimental des mesures de spectroscopie en AFM. Nous avons décrit l'AFM du constructeur JPK, et son dispositif spécifiquement conçu pour les études de liquides, le porte-levier alliant le dispositif de visualisation latérale et le *Direct Drive*. Nous avons décrit les types de sondes et les réglages de l'AFM permettant de mesurer les courbes de spectroscopie que nous allons exploiter dans les chapitres suivants.

Nous avons exposé les protocoles de dépôt de gouttelettes sur le levier et le substrat, ainsi que les méthodes de mesure de leur rayon de courbure.

Nous allons maintenant exploiter les courbes de spectroscopie en mode Contact (mesure de la force exercée sur la pointe en fonction de la distance à l'échantillon), et en mode FM (mesure du décalage en fréquence en fonction de la distance pointe-échantillon) pour comprendre la nature des interactions entre la pointe, portant ou non du liquide, et le liquide-échantillon, et étudier les phénomènes de *jump-to-contact* et de coalescence.

Chapitre 7

Interaction de champ proche entre une sonde AFM et un film liquide

Lorsqu'un film liquide posé sur un substrat interagit avec un solide ou un autre liquide, comme par exemple une nano-sonde de Microscope à Force Atomique, son interface subit une déformation à l'échelle nanométrique et il se produit l'instabilité hydrodynamique de *jump-to-contact*, décrite au chapitre 6. Cette instabilité est caractérisée par la distance seuil d_{min} au-dessous de laquelle le liquide mouille la pointe, ou à laquelle la coalescence se produit lorsqu'on a affaire à deux interfaces liquides. Elle conduit à la formation irréversible d'un pont liquide entre la sonde et l'échantillon liquide posé sur le substrat.

Dans ce chapitre, nous allons exploiter les courbes de spectroscopie, tout d'abord en mode Contact, puis en mode FM, courbes dont nous avons expliqué les méthodes expérimentales de mesure au chapitre 6. A partir de ces courbes de spectroscopie, nous expliquerons comment obtenir la distance d_{min} . Enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux concernant cette distance et nous les analyserons en les comparant au modèle théorique présenté au chapitre 5. Nous verrons qu'on obtient un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle, pour des rayons de sonde couvrant pratiquement 5 décades.

La géométrie étudiée dans le présent chapitre est celle d'une sphère a priori indéformable en interaction avec une flaque d'épaisseur très grande, constituée par une goutte de taille millimétrique, comme nous l'avons décrit au chapitre 6.

Nous avons évalué, au chapitre 5 section 5.3, le temps caractéristique du phénomène de *jump-to-contact* ou de la coalescence entre la gouttelette déposée sur la sonde et le film liquide : $4ns < \tau_{vis} < 400ns$. La caméra ultra-rapide Dimax, à une cadence de 10 kHz, n'est

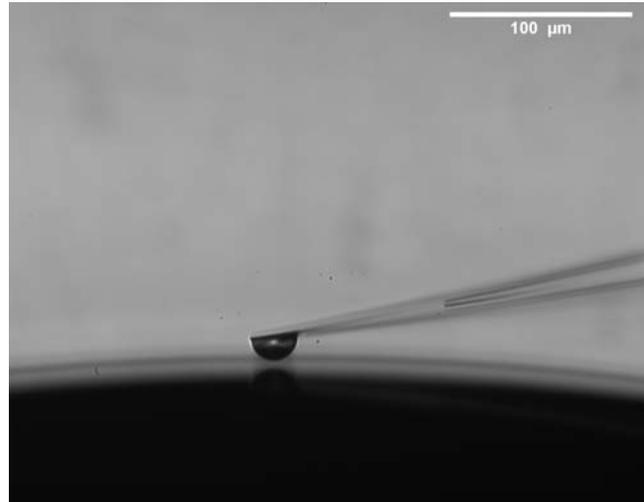


FIGURE 1: Image avant la coalescence entre une gouttelette de glycérol sur levier Hydra et une flaque de glycérol. Image réalisée avec la caméra Dimax.

pas capable de suivre en détail le processus, puisque le temps d'échantillonnage est de $100 \mu\text{s}$ et son temps de pose de $93 \mu\text{s}$. Les deux séries d'images de la Fig. 2 illustrent cette difficulté.

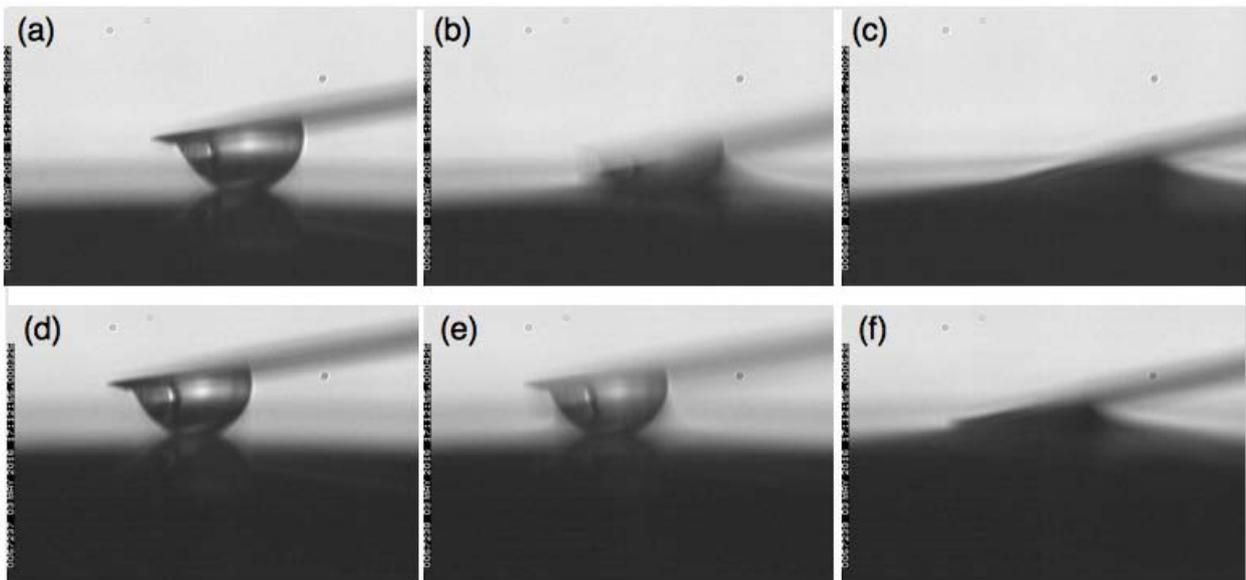


FIGURE 2: Séries de trois images successives issues de deux films de coalescence entre une gouttelette de glycérol et un réservoir de glycérol. Images (a) et (d) : moins de $100 \mu\text{s}$ avant la coalescence. Images (b) et (e) : flous de bougé durant la coalescence. Images (c) et (f) : le levier a plongé dans le film liquide.

Moins de $100 \mu\text{s}$ avant la coalescence, on ne distingue aucun pont liquide, uniquement le reflet de la gouttelette sur la surface du film liquide (Images (a) et (d)). Sur les images (b) et (e), on distingue les flous de bougé dus au mouvement rapide du levier et du liquide. Selon le film, on ne prend pas l'image au même moment du processus et le rendu est différent. Les images (c) et (f) sont quasiment identiques, le levier a plongé dans le liquide. Le processus

est terminé.

Ainsi, comme pour l'étude expérimentale à l'échelle macroscopique, les caméras n'ont pas la résolution temporelle suffisante pour étudier en détail le processus de coalescence.

L'AFM, quant à lui, peut atteindre une fréquence d'échantillonnage de quelques centaines de kHz. A l'échelle de temps des mesures AFM, l'instabilité de *jump-to-contact* ou de coalescence est instantanée. Cependant, par les mesures de spectroscopie à une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre et une résolution en force de $2 \cdot 10^{-11}$ N, l'AFM est capable de détecter les signes précurseurs de cette instabilité et de la coalescence, et de nous apporter des réponses sur les mécanismes et les ordres de grandeur qui sont à l'œuvre dans le processus de coalescence.

7.1 Spectroscopie en mode Contact

Dans une première série d'expérimentations, on réalise des courbes de force en mode Contact. Les méthodes expérimentales sont plus faciles et plus rapides à mettre en oeuvre qu'en mode FM, mais nous verrons les limites de ce type de mesures.

7.1.1 Spécificités expérimentales

Le fonctionnement en mode Contact et les paramètres d'enregistrement des courbes, ainsi que les méthodes de redressement des courbes ont été décrits au chapitre 6. Les sondes dédiées au mode Contact sont des leviers très souples, mais pour les études de coalescence ou de *jump-to-contact* leur raideur doit être supérieure à 4 fois la raideur équivalente du liquide étudié ($\gamma/2$ [Dupré de Baubigny et al., 2015]), pour que le processus observé soit bien l'instabilité hydrodynamique de *jump-to-contact* et non l'instabilité mécanique de *snap-in*. Pour des liquides de tension superficielle de l'ordre 50 mN/m, une raideur de 0.1 N/m est convenable.

Dans ce travail expérimental, deux types de sondes ont été utilisées :

1. Sondes Hydra "V-shaped" de raideur $k = 0.11$ N/m, de *deflection sensitivity* égale à $s = 48$ nm/V,
2. Sondes sQube avec pointe colloïde de SiO_2 de raideur $k = 0.19$ N/M, de *deflection sensitivity* égale à $s = 64$ nm/V.

7.1.2 Exploitation des courbes de spectroscopie

7.1.2.1 Géométrie et notations

La Fig. 3 définit les notations et la géométrie du système.

Comme il a été dit au chapitre 6 section 6.1.4, l'origine de la position verticale de la base du levier n'est pas connue ; on se ramène à une origine intermédiaire, qui est la position au *jump-to-contact* z_0 . La méthode de détermination de z_0 a été exposée au chapitre 6 section 6.1.5.

z_a est la position verticale de la base du levier, définie par rapport à une origine arbitraire.

$Z = z_a - z_0$ est la position de la base du levier, avec origine au *jump-to-contact*.

d est la distance du bas de la pointe à la surface plane (non déformée), et d_{min} la valeur de d au moment du *jump-to-contact*.

δ est la déflexion verticale du levier (mesurée par la déviation du spot sur le quadrant de photodiodes) et δ_m la déflexion maximale, au *jump-to-contact*. On rappelle la relation entre la mesure en Volts V_z de la déflexion et δ : $\delta = s V_z$.

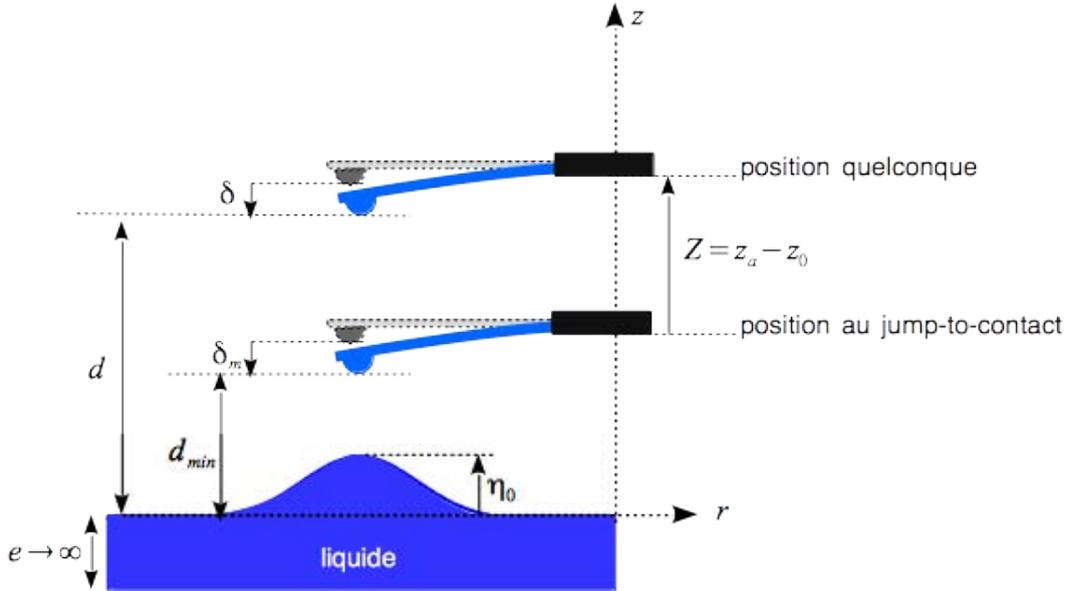


FIGURE 3: Notation et géométrie pour les courbes de force d'interaction sonde/feuille. δ et δ_m sont des grandeurs algébriques, négatives pour des forces attractives.

Au bilan, la distance entre le bas de la pointe et la surface du réservoir non déformée est reliée aux variables expérimentales z et V_z par :

$$d = Z + \delta - \delta_m + d_{min} = Z + s(V_z - V_{z,min}) + d_{min} \quad (7.1)$$

où $V_{z,min}$ est la tension de déflexion verticale au *jump-to-contact*. Les grandeurs Z , v_z et $V_{z,min}$ sont accessibles directement par les mesures AFM, d_{min} est une grandeur calculée numériquement par le modèle d'interaction sonde sphérique-feuille.

7.1.2.2 Expression des forces de van der Waals

La force de van des Waals exercée par l'ensemble du réservoir sur la pointe AFM a été calculée au chapitre 5 section 5.1.2, en tenant compte de la déformation $\eta(r)$ de l'interface :

$$F_{pl} = \frac{8}{3} H_{pl} R^3 \int_0^{+\infty} \frac{r dr}{\left(r^2 - R^2 + [d + R - \eta(r)]^2\right)^3} \quad (7.2)$$

La déformation peut être calculée numériquement par le modèle exposé au chapitre 5 section 5.2.

Cependant, compte-tenu de la très faible portée des forces et de leur dépendance en $1/r^7$, on peut prévoir que la contribution largement dominante à la résultante F_{pl} provient de la zone de liquide située très près de la pointe. Ainsi, on pourra envisager une expression approchée de la force de van der Waals, dans laquelle on remplace $\eta(r)$ par la déformation à l'apex η_0 [Mortagne et al., 2017]. L'intégrale peut alors être calculée analytiquement et on obtient :

$$F_{pl} \approx \frac{4 H_{pl} R^3}{6 [d - \eta_0(d)]^2 [d - \eta_0(d) + 2R]^2} \quad (7.3)$$

où $\eta_0(d)$ est calculé numériquement en résolvant l'équation adimensionnelle 5.26 :

$$d^* \simeq \eta_0^* + \sqrt{1 + \left(\frac{H_a}{2C (\eta_0^*)^{3/2}}\right)^{1/3} - 1} \quad \text{avec} \quad d^* = \frac{d}{R} \quad \text{et} \quad \eta_0^* = \frac{\eta_0}{R}$$

La Fig. 4 compare les graphes force-distance obtenus par le calcul exact donné par 7.2 et par les deux formes approchées, l'expression 7.3 prenant en compte la déformation du liquide indépendante de r et égale à η_0 et l'expression 7.4 négligeant toute déformation :

$$F'_{pl} \approx \frac{4 H_{pl} R^3}{6d^2 [d + 2R]^2} \quad (7.4)$$

Ce graphe montre que l'approximation de l'équation 7.3 est largement acceptable pour la mesure de d_{min} et que la contribution principale à la force de van der Waals exercée sur la pointe est bien celle du liquide situé très près de celle-ci. Pour le calcul de la force et l'évaluation de d_{min} , tout se passe donc comme si tout le film liquide avait subi une translation de η_0 vers le haut, attiré par la pointe.

En revanche, il faut noter que lorsque d est très proche de d_{min} , l'écart relatif entre la force calculée de manière exacte par 7.2 et la force approchée F'_{pl} calculée par 7.3, peut être important, et ce d'autant plus que R est grand. Cet écart caractérise la déformation de l'interface, d'autant plus importante que le rayon de la pointe est grand. Pour les petits rayons (inférieurs à 50 nm), la déformation est très faible et peut ne pas être prise en compte, l'erreur relative

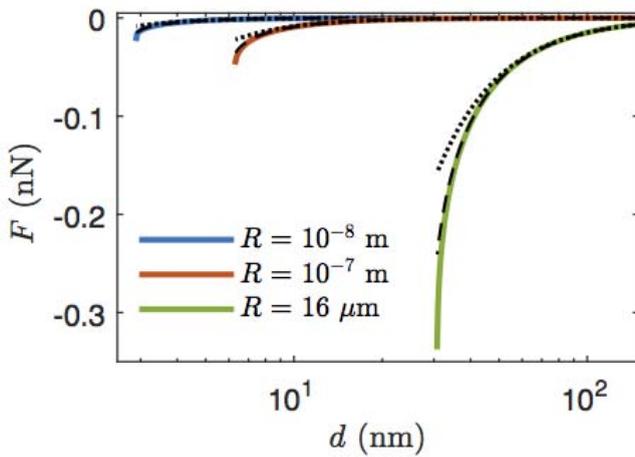


FIGURE 4: Courbes force-distance théoriques pour 3 valeurs de rayons couvrant 4 décades. Les courbes en couleur correspondent au calcul exact 7.2, en tiretés la courbe issue de l'expression 7.3 et en pointillés celle issue de l'expression 7.4 dans laquelle on néglige la déformation du liquide. Graphe extrait de [Mortagne et al., 2017].

commise sur d_{min} étant négligeable dans ce cas.

En conclusion, dans l'exploitation des courbes de spectroscopie en mode Contact pour des rayons de sonde supérieurs à $1 \mu\text{m}$, nous utiliserons la forme approchée 7.3 de la force de van der Waals exercée par le film liquide sur la sonde, couplée à l'équation 5.26 permettant de calculer η_0 .

Pour les rayons de pointe inférieurs à $1 \mu\text{m}$, on pourra utiliser l'expression 7.4 de la force de van der Waals, la déformation de l'interface étant négligeable.

7.1.2.3 Exploitation des courbes et détermination de d_{min}

L'exploitation des courbes de force en mode Contact est faite en suivant l'approche de J.Israelachvili et D.Tabor [Israelachvili and Tabor, 1972]. Le principe est d'ajuster le modèle de force de van der Waals donné par la relation 7.3 sur les données expérimentales, en tenant compte de la relation 7.1. Cet ajustement est effectué en cherchant la valeur R qui minimise l'écart quadratique moyen entre données expérimentales et modèle.

Pour toutes les expérimentations, on prend comme valeur des constantes d'Hamaker les valeurs données dans la littérature, pour les différents liquides et les matériaux des pointes. En réalité, cette valeur varie très peu d'un milieu à l'autre utilisé ici, entre 5 et $7 \cdot 10^{-20}$ J. La constante d'Hamaker mixte H_{pl} sera donc aussi de cet ordre.

Interaction pointe sèche sur support sec :

Pour valider la méthode d'exploitation des courbes de force décrite ci-dessus et avoir une mesure de la constante d'Hamaker mixte pointe-support, on peut appliquer ce protocole au cas de l'interaction entre la pointe sèche et le support de verre.

Lorsque le rayon de la pointe est très grand devant la distance d , on peut utiliser l'approximation de Derjaguin (voir chapitre 5 section 5.1.1) et la force s'exprime de manière

très simple :

$$F_{pl,Der} \approx \frac{H_{pl} R}{6 [d - \eta_0(d)]^2} \quad (7.5)$$

Le pointe est, sur cet exemple, une pointe colloïde sQube en SiO₂ de diamètre 5 μm, le levier est de raideur $k = 0.19 \pm 0.02$ N/m et la *deflexion sensitivity* $s = 64 \pm 3$ nm/V. On a $R \gg d$ donc on peut utiliser l'approximation de Derjaguin. La valeur de R est ici parfaitement connue (la donnée constructeur correspond à la valeur mesurée par microscopie optique, bien que cette dernière soit moins précise). Pour le tracé du modèle, on effectue un ajustement de la force $F_{pl}(d)$ sur les données expérimentales par la méthode des moindres carrés. Ici d_{min} est la distance à laquelle se déclenche l'instabilité de *snap-in* et n'est pas connue ni calculée à partir d'un modèle. Les paramètres d'ajustement de la régression sont donc ici la constante d'Hamaker et d_{min} .

La Fig. 5 montre les données expérimentales en rouge et le modèle issu de la relation 7.5 (avec $\eta_0 = 0$ puisqu'il s'agit du substrat solide).

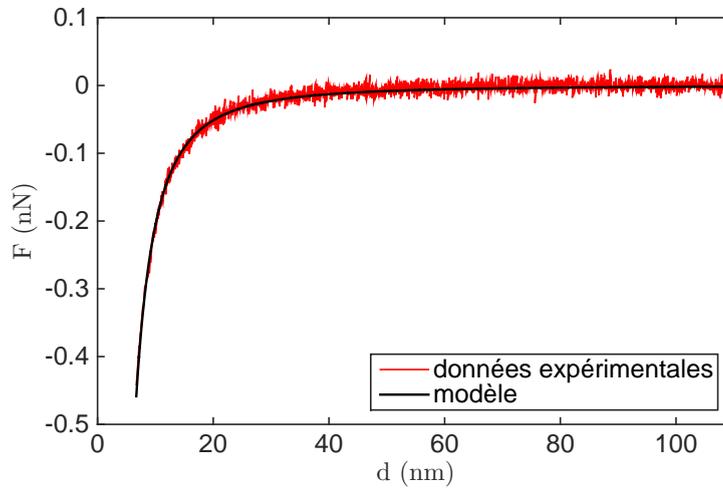


FIGURE 5: Courbe force-distance dans le cas d'une pointe colloïde sQube de rayon 2.5 μm, sur support de verre. Le modèle (courbe noire) est très bien ajusté aux données expérimentales (courbe rouge) et conduit à une valeur de la constante d'Hamaker très proche de la valeur donnée dans les tables

L'ajustement conduit à une constante d'Hamaker $H_{SiO_2} = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-20}$ J (valeur trouvée dans les tables $6.5 \cdot 10^{-20}$ J) et une distance de flambage 6.5 ± 0.2 nm.

Ce type de mesures permet de montrer que les interactions entre la pointe et le support sont des forces de van der Waals et de vérifier l'ordre de grandeur de la constante d'Hamaker. Cela valide aussi la méthode de redressement des courbes et d'ajustement.

Interaction pointe avec gouttelette sur support sec :

Une autre validation peut être importante à réaliser. Il s'agit de vérifier qu'une gouttelette déposée sur l'extrémité du levier se comporte comme une sphère rigide pratiquement jusqu'au *jump-to-contact*. C'est un point qui a déjà été argumenté au chapitre 6 section 6.2.5, nous ajoutons ici une validation expérimentale.

Comme ci-dessus, la distance d_{min} n'est pas calculée à partir d'un modèle. Dans ce cas, les constantes d'Hamaker des deux milieux sont connues, l'ajustement du modèle aux données expérimentales est réalisé en utilisant comme variables d'ajustement indépendantes le rayon R de la sonde et la distance d_{min} . La Fig. 7 donne la courbe force-distance expérimentale et le modèle issu de l'équation 7.5 ajusté, pour une gouttelette de 3EG sur la même sonde que ci-dessus. Par ailleurs, le rayon de courbure de la gouttelette est mesuré par microscopie optique (image issue d'un film réalisé par la caméra Dimax), pour être comparé à la valeur de R issue de l'ajustement. La mesure optique donne $R = 20 \pm 1 \mu\text{m}$ et l'ajustement conduit à $R = 13 \pm 1 \mu\text{m}$.

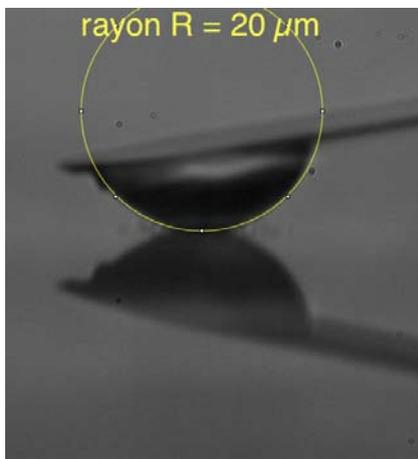


FIGURE 6: Image en vue latérale de la gouttelette, réalisée à la caméra Dimax. La mesure optique du rayon donne $R = 20 \pm 1 \mu\text{m}$.

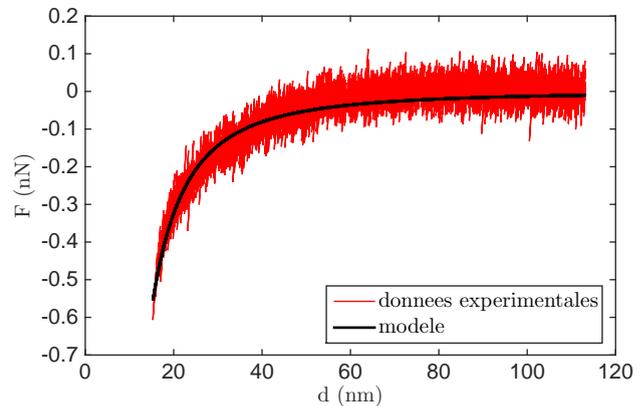


FIGURE 7: Courbe force-distance. L'ajustement du modèle (courbe noire) sur les données expérimentales (courbe rouge) conduit à un rayon $R \approx 13 \pm 1 \mu\text{m}$ et $d_{min} \approx 15 \pm 1 \text{ nm}$

L'ajustement du modèle est satisfaisant et donne une valeur du rayon R assez proche de la valeur mesurée par microscopie optique. Dans la limite de précision du mode Contact, on peut donc conclure que l'analyse de cette courbe confirme la faible déformation de la gouttelette déposée sur le levier.

Interaction pointe avec gouttelette sur une plaque :

Dans le cadre de l'étude de la coalescence, le cas le plus intéressant ici est l'étude des interactions entre une gouttelette déposée à l'extrémité du levier et une plaque. Un exemple de courbe force-distance est donné Fig. 9. La sonde est la même que ci-dessus et le liquide

constituant la gouttelette et la flaque est du 3EG. Le rayon de la gouttelette est mesuré par la caméra Unicam intégrée à l'AFM à la valeur $R = 18 \pm 1 \mu\text{m}$.

Le modèle utilisé pour ajuster est celui décrit par l'équation 7.5, puisque $R \gg d$. Dans ce cas, la constante d'Hamaker du liquide est connue. Puisqu'il s'agit d'une interaction sphère-flaque, le calcul de la distance d_{min} est effectué par la résolution du couple d'équations 5.26 et 5.21, dans lesquelles la seule inconnue est le rayon de la pointe R . Ainsi, on peut mettre en place la méthode d'ajustement suivante : on cherche la valeur de R qui minimise l'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le modèle 7.5. A chaque boucle de l'ajustement pour laquelle la valeur de R est fixée, on calcule η_0 et d_{min} , on en déduit d par la relation 7.1, puis $F_{pl,Der}(d)$. L'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le modèle est calculé et comparé à celui de la boucle précédente. Un fois la valeur de R trouvée, on peut ensuite calculer d_{min} et tracer la courbe de modélisation.

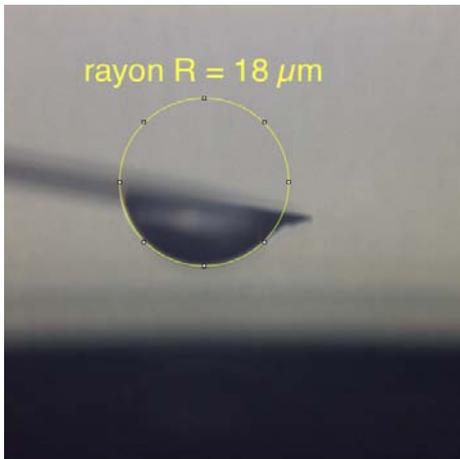


FIGURE 8: Image en vue latérale de la gouttelette, réalisée à la caméra intégrée Unicam. La mesure optique du rayon donne $R = 18 \pm 1 \mu\text{m}$.

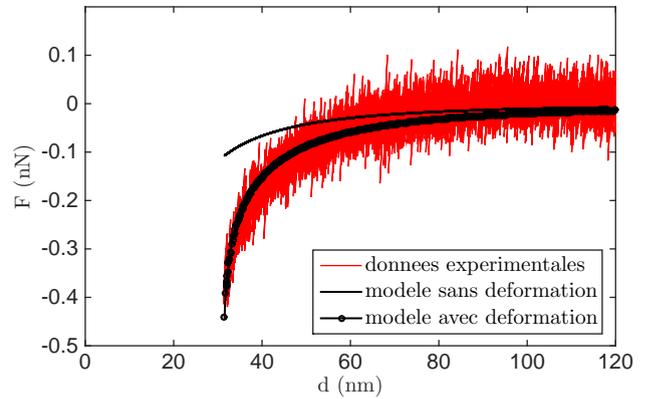


FIGURE 9: Courbes force-distance. Le modèle 7.3 (courbe noire épaisse) ajusté sur les données expérimentales (courbe rouge) conduit à un rayon $R \approx 22 \pm 1 \mu\text{m}$ et $d_{min} \approx 31 \pm 1 \text{ nm}$. Le modèle 7.4 (courbe noire fine) sous-estime la force et la valeur de d_{min} .

Pour l'exemple concerné par Fig. 8 et Fig. 9, pour la valeur de $R = 22 \mu\text{m}$ issue de la régression, la valeur de d_{min} calculée avec les équations 5.26 et 5.21 est : $d_{min} = 31.8 \text{ nm}$, elle est en accord avec la valeur issue de la régression, qui est de $31 \pm 1 \text{ nm}$.

En revanche, un ajustement du modèle 7.4 qui ne prend pas en compte la déformation du liquide conduit à $R = 11 \mu\text{m}$ et $d_{min} = 17 \text{ nm}$. Et, en effet, on constate sur le graphe Fig. 9 que le modèle ne prenant pas en compte la déformation du réservoir sous-estime largement la force lorsque la distance d approche la valeur seuil. Cela rejoint la conclusion donnée au 7.1.2.2.

Récapitulation :

Pour 3 rayons de pointes différents, la Fig. 10 compare les forces liquide/pointe, calculées par l'expression approchée 7.3, et par l'expression approchée 7.4 dans laquelle on néglige la déformation du liquide.

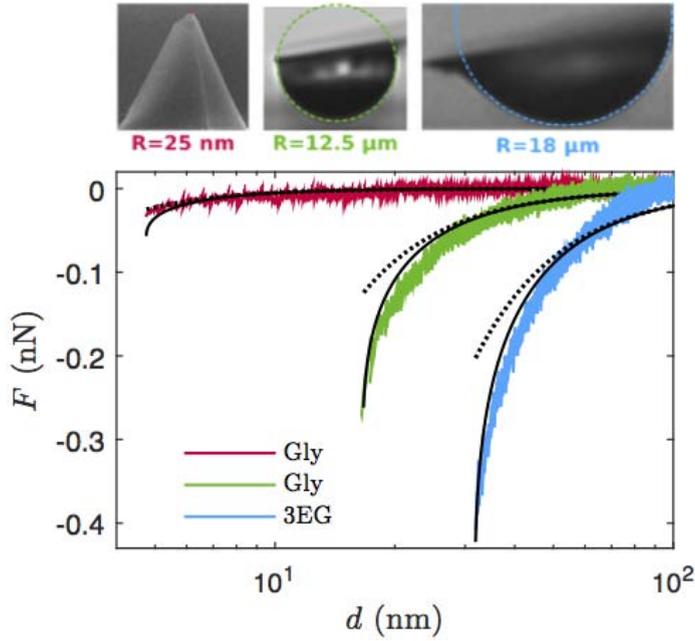


FIGURE 10: Courbes de force. Les courbes expérimentales sont en couleur, chacune pour un rayon différent. En trait plein, la courbe modèle issue de l'expression 7.3 et en pointillés, celle issue de l'expression 7.4 dans laquelle on néglige la déformation du liquide. Graphe extrait de [Mortagne et al., 2017].

On constate que l'expression 7.3 donne une bonne modélisation des données expérimentales, montrant que la valeur de la force de van der Waals est essentiellement conditionnée par la déformation maximale η_0 , en $r = 0$.

En revanche, les courbes en pointillés, correspondant à un modèle où on néglige la déformation du liquide, ne s'ajustent pas bien avec les données expérimentales, pour des rayons supérieurs à $1 \mu\text{m}$. La valeur maximale de la force (en valeur absolue) est sous-évaluée.

Ainsi, cette comparaison met en évidence le rôle fondamental joué par la déformation de l'interface liquide de la flaque, déformation qui ne peut pas être négligée dans le calcul de la force d'interaction pointe/flaque. Cette déformation intervient de manière plus importante lorsque d s'approche de d_{min} , c'est pour ces valeurs que la courbe correspondant au modèle sans déformation 7.4 s'éloigne des données expérimentales.

D'autre part, on constate que le modèle sans déformation s'éloigne d'autant plus tôt des données expérimentales que le rayon de la pointe est grand. Pour de très petits rayons ($R < 1 \mu\text{m}$), la déformation de l'interface ne joue plus aucun rôle sur la valeur de d_{min} , elle est très faible, et la courbe modèle sans déformation ne s'éloigne de la courbe expérimentale que lorsqu'on atteint d_{min} .

Pour ces 3 exemples, le tableau 7.1 donne la comparaison des valeurs des rayons mesurés au microscope optique ou au microscope électronique à balayage, à ceux calculés à partir de

l'ajustement avec le modèle 7.3 :

	courbe rouge	courbe verte	courbe bleue
Liquide	GLY	GLY	3EG
Rayon image	25 nm	12.5 μm	18 μm
Rayon calculé	55 nm	3 μm	22 μm

TABLE 7.1: Comparaison des rayons mesurés et calculés par l'ajustement du modèle

L'accord entre les deux séries de valeurs est donc assez peu satisfaisant pour R , même si l'ordre de grandeur est bien respecté. Le désaccord observé entre les courbes expérimentales et le modèle, et entre les valeurs de R déduites des mesures AFM et celle mesurées par des microscopes optique ou électronique a plusieurs origines possibles et cumulées. Tout d'abord, la géométrie de la pointe AFM a été simplifiée en une sphère de rayon R , la géométrie exacte de la pointe peut modifier la forme du potentiel de van der Waals. S'il s'agit d'une sonde avec gouttelette, ses déformations, même faibles, sont susceptibles d'entraîner une modification de d_{min} et des forces de van der Waals, et ce d'autant plus que les rayons des gouttelettes sont grands. D'autre part, les valeurs des constantes d'Hamaker ou de la tension superficielle, peuvent être modifiées par rapport aux valeurs issues des tables et utilisées dans les calculs, étant donné que l'environnement expérimental n'est pas exempt de pollution et le milieu ambiant est de l'air. On peut aussi signaler que les forces mesurées dans le cas des très petits rayons ($R < 1\mu\text{m}$) sont en limite de résolution de l'AFM.

Enfin, et c'est peut-être l'effet le plus important, nous avons apporté des corrections aux courbes de forces pour tenir compte des effets des interférences optiques dues au laser. Mais les valeurs de R issues des ajustements sont assez sensibles au choix du domaine sur lequel on effectue le redressement des courbes, rendant les mesures en mode Contact assez peu précises.

Le tableau 7.2 compare la valeur d_{min}^{theo} calculée en utilisant les équations 5.26 et 5.21, et la valeur d_{min}^{exp} donnée par l'ajustement avec le modèle 7.3 :

	courbe rouge	courbe verte	courbe bleue
Liquide	GLY	GLY	3EG
R image	55 nm	3 μm	22 μm
d_{min}^{theo}	4.8 nm	16.5 nm	31.8 nm
d_{min}^{exp}	2 nm	18 nm	31 nm

TABLE 7.2: Comparaison des distances d_{min} théoriques et issues des ajustements aux données expérimentales

L'accord entre les deux valeurs est meilleur que pour les valeurs du rayon R , mais l'ensemble des résultats ne permet pas d'être pleinement satisfait de la spectroscopie de mode Contact.

7.1.2.4 Limites de la spectroscopie de force en mode Contact

En spectroscopie de mode Contact, les leviers utilisés doivent être très souples, pour que la sonde soit assez sensible et qu'une force faible conduise à une déflexion du levier importante, mesurable avec un bon rapport signal/bruit. D'autre part, si on veut observer l'instabilité de *jump-to-contact* ou le phénomène de coalescence, il faut que le levier ait une raideur supérieure à la tension superficielle des liquides étudiés. Cela laisse une faible plage de valeurs possibles quant à la raideur du levier.

D'autre part, l'ordre de grandeur des forces de van der Waals entre la pointe et le liquide est :

$$F_{pl} \approx \frac{H R}{6d^2} \approx 10^{-4} R \quad \text{pour une distance } d \approx d_{min} \approx 10 \text{ nm} \quad (7.6)$$

avec F_{pl} exprimée en N et R en m dans cette relation.

Pour les pointes de petits rayons, par exemple $R = 100 \text{ nm}$, la force est de 10^{-11} N , ce qui est à la limite de la résolution de l'AFM.

La spectroscopie en mode Contact ne présente donc pas une sensibilité suffisante pour étudier les interactions avec des sondes de petits rayons, induisant des forces qui sont en limite de résolution de l'AFM, et de portée très faible. D'autre part, comme nous l'avons vu ci-dessus, ce mode est assez fortement perturbé par les interférences dues au laser.

La spectroscopie en mode FM est beaucoup plus sensible et précise, grâce aux boucles d'asservissement (en particulier la boucle à verrouillage de phase) et la mesure du décalage en fréquence est beaucoup moins affectée par les interférences, puisque la mesure de Δf repose sur celle de la déflexion $\delta(t)$ harmonique d'amplitude de l'ordre de 10 nm. Sur cette distance, très inférieure à l'interfrange, le signal parasite induit par les interférences ne modifie pas la forme du signal $\delta(t)$ et donc n'affecte pas la mesure de Δf .

Les mesures en mode FM, sensibles non pas à la force mais au gradient de celle-ci, vont nous conduire à des mesures plus précises, puisque lors de la coalescence ou du *jump-to-contact* la force varie très brutalement en fonction de la distance. Même si les forces sont très faibles et en limite de résolution pour le mode Contact, les gradients de force, eux, sont très grands, faisant de la spectroscopie FM-AFM une méthode parfaitement adaptée à ce type de mesures sur des liquides.

7.2 Spectroscopie en mode FM

Le fonctionnement de l'AFM en Mode dynamique FM a été décrit au chapitre 4 section 4.5. En particulier, nous avons exposé l'étude théorique, basée sur la méthode d'Hamilton-Jacobi, donnant la relation 4.46 entre le décalage de la fréquence de résonance de l'oscillateur

en présence d'un échantillon, et la force d'interaction due à cet échantillon (voir chapitre 4 section 4.6) :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{pl} \times \delta \rangle = -\frac{f_0}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} F_{pl} \cos(x) dx$$

Nous allons voir comment extraire du modèle ci-dessus la distance seuil d_{min} , de *jump-to-contact* ou de coalescence, dans le cas de l'interaction entre une sonde sphérique (solide ou liquide) et une flaque.

7.2.1 Spécificités expérimentales

Une centaine de mesures de spectroscopie en mode FM ont été réalisées dans le cadre de ce travail, en collaboration avec Caroline Mortagne. La plupart des mesures ont été conduites avec une pointe sèche ou mouillée d'un très fin film liquide sur une flaque. Quelques mesures ont concerné une sonde avec gouttelette sur une flaque.

Les pointes utilisées sont des pointes de Tapping, rigides, dont tous les paramètres ont été décrits au chapitre 6 section 6.1.2, que ce soient les caractéristiques de calibration, ou les valeurs des gains d'asservissement PLL et AGC pour l'AFM de JPK.

7.2.2 Exploitation des courbes de spectroscopie

7.2.2.1 Expression générale du décalage en fréquence

La géométrie et les notations ont été introduites à la Fig. 20 du chapitre 4.

En prenant en compte la déformation du liquide, on utilise l'expression approchée 7.3 de la force exercée par le liquide sur la sonde, sous la forme :

$$\begin{aligned} F_{pl} &\approx -\frac{4 H_{pl} R^3}{6 [z - \eta_0]^2 [z - \eta_0 + 2R]^2} \\ &= -\frac{4 H_{pl} R^3}{6 [d + A(1 + \cos(2\pi f_r t)) - \eta_0]^2 [d + A(1 + \cos(2\pi f_r t)) - \eta_0 + 2R]^2} \end{aligned} \quad (7.7)$$

On rappelle que z désigne la distance du bas de la pointe à l'interface liquide non déformée et que $z(t) = d + A + \delta(t) = d + A + A \cos(2\pi f_r t)$ (Fig. 20).

Cette expression de la force conduit à un décalage en fréquence normalisé [Mortagne et al., 2017] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{H_{pl} R^3}{3\pi kA} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(x) dx}{[d + A(1 + \cos(x)) - \eta_0]^2 [d + A(1 + \cos(x)) - \eta_0 + 2R]^2} \quad (7.8)$$

Cette expression prend en compte la déformation du liquide, et est valable quel que soit le rayon de la pointe.

7.2.2.2 Rôle de la déformation de l'interface

La Fig. 11 compare les décalages en fréquence normalisés théoriques, calculés à partir de l'équation 7.8, avec et sans (cas $\eta_0 = 0$) la déformation de l'interface du film liquide, pour des valeurs de R couvrant 4 décades.

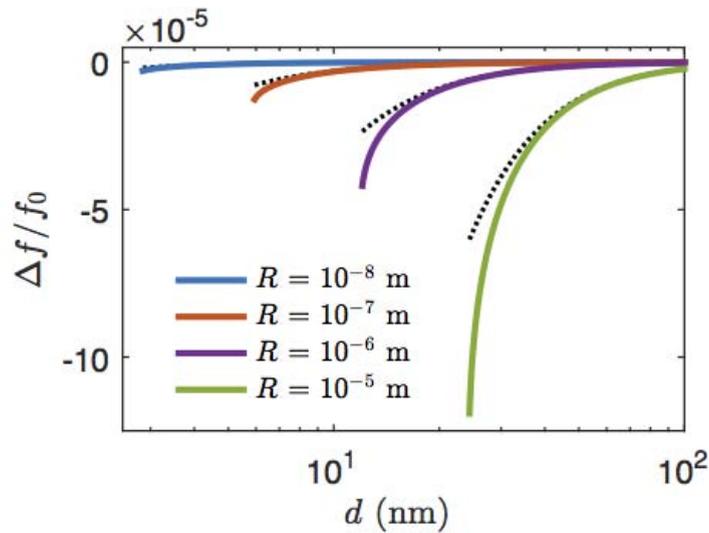


FIGURE 11: Courbes théoriques de spectroscopie donnant le décalage en fréquence normalisé en, fonction de la distance d pour 4 valeurs de rayons couvrant 4 décades. En couleurs les courbes issues du modèle tenant compte de la déformation du liquide et en pointillés, le modèle d'interfaces indéformables ($\eta_0 = 0$). Graphe extrait de [Mortagne et al., 2017].

Ces courbes comparées montrent que pour les rayons $R > 1 \mu\text{m}$, l'effet de la déformation de l'interface est déterminant pour le calcul de Δf , surtout lorsque d approche d_{min} . Pour une valeur de d proche de d_{min} , l'écart entre les décalages en fréquence calculés avec et sans déformation devient très important, d'autant plus que le rayon est grand. Cet écart caractérise directement la déformation de l'interface. Ne pas prendre en compte la déformation de l'interface conduirait à une valeur de d_{min} largement sous-évaluée.

Pour des rayons $R < 1 \mu\text{m}$, les effets de la déformation du liquide sur la valeur de Δf et donc

sur celle de d_{min} ne sont pas significatifs, au regard de la sensibilité des mesures en mode FM. La déformation pourra être négligée.

Ces considérations vont permettre d'établir des expressions simplifiées du décalage en fréquence, pour les différents cas.

Expression simplifiée pour les petits rayons $R < 1\mu\text{m}$:

Pour ces petits rayons, le décalage en fréquence normalisé est donné par l'expression 7.8 avec $\eta_0 = 0$, soit :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \approx \frac{H_{pl} R^3}{3\pi k A} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(x) dx}{[d + A(1 + \cos(x))]^2 [d + A(1 + \cos(x)) + 2R]^2} \quad (7.9)$$

Dans les expérimentations menées en mode FM dans cette thèse, l'amplitude des oscillations A sera comprise entre 10 et 30 nm, elle est donc du même ordre que la distance d au voisinage du *jump-to-contact*. Le rayon de la pointe, bien que petit, restera supérieur à d et A et on pourra simplifier et calculer analytiquement l'intégrale ci-dessus [J.Giessibl, 1997] :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{f_0} &\approx \frac{H_{pl} R}{12\pi k A^3} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(x) dx}{[d/A + 1 + \cos(x)]^2} \\ &= -\frac{H_{pl} R}{6 k A^3} \frac{1}{\left[\frac{d}{A} \left(2 + \frac{d}{A}\right)\right]^{3/2}} \end{aligned}$$

Selon la valeur de l'amplitude des oscillations imposées à la sonde, on peut observer deux régimes asymptotiques :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{f_0} &\approx -\frac{H_{pl} R}{6 k (2Ad)^{3/2}} \quad \text{pour } A \gg d \\ \frac{\Delta f}{f_0} &\approx -\frac{H_{pl} R}{6 k d^3} \quad \text{pour } A \ll d \end{aligned} \quad (7.10)$$

Si l'amplitude des oscillations est petite devant d , le décalage relatif de la fréquence de résonance fournit une mesure directe au gradient de force, comme nous l'avons indiqué au chapitre 4 :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{2} \frac{k_{int}}{k} = \frac{1}{2k} \frac{\partial F_{pl}}{\partial d} \quad (7.11)$$

Mais il ne faut pas oublier que dans tous les autres cas, et en particulier dans les situations expérimentales rencontrées dans cette thèse, nous aurons des amplitudes d'oscillation de l'ordre de grandeur des distances d . Alors le décalage en fréquence, bien que relié au gradient de force, n'a pas une dépendance simple en fonction de ce gradient. Nous utiliserons donc l'expression 7.10.

Expression simplifiée pour les grands rayons dans l'approximation de Derjaguin $R > 1\mu\text{m}$:

Si on se place dans l'approximation de Derjaguin, dans le cas où $R \gg d$, cette expression se simplifie en :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \approx \frac{H_{pl} R}{12\pi kA} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(x) dx}{[d + A(1 + \cos(x)) - \eta_0]^2} \quad (7.12)$$

Cette expression prend en compte les déformations de l'interface, cruciales pour le calcul du décalage en fréquence pour des rayons importants.

7.2.2.3 Exploitation des courbes

On suit le même protocole que pour l'exploitation des courbes force-distance en mode Contact, pour l'interaction pointe-flaque. Après avoir corrigé la courbe des défauts inhérents aux mesures, on procède à l'ajustement du modèle aux données expérimentales. La constante d'Hamaker est connue. On ajuste le modèle 7.8 sur les données expérimentales de $\frac{\Delta f}{f_0}$ en fonction de la variable expérimentale Z en cherchant la valeur de R qui minimise l'écart quadratique moyen entre les données et le modèle. Dans ces calculs, les valeurs de $\eta_0(Z)$ et de d_{min} sont calculées pour chaque valeur de R testée. Un exemple d'ajustement est donné Fig. 12.

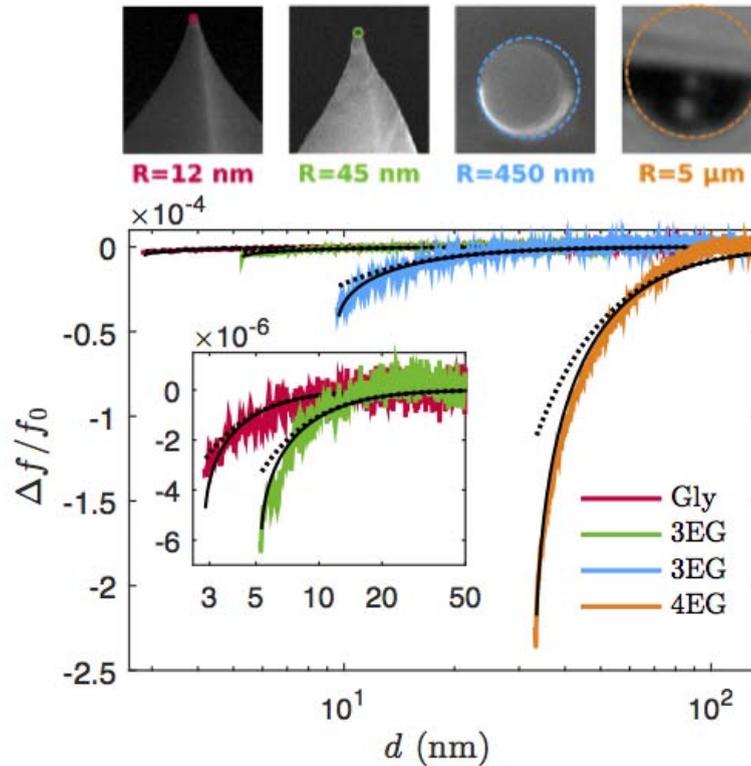


FIGURE 12: Courbes de spectroscopie donnant le décalage en fréquence normalisé en fonction de la distance d pour 4 valeurs de rayons couvrant 4 décades. En couleurs les données expérimentales, en trait plein le modèle tenant compte de la déformation du liquide (équation 7.8) et en pointillés, le modèle d'interfaces indéformables (équation 7.8 avec $\eta_0 = 0$). Graphe extrait de [Mortagne et al., 2017].

Pour les 4 exemples correspondant aux courbes de la Fig. 12, le tableau 7.3 donne la comparaison des valeurs des rayons mesurés au microscope optique ou au microscope électronique à balayage (SEM) à ceux calculés à partir de l'ajustement avec le modèle :

	courbe rouge	courbe verte	courbe bleue	courbe orange
Rayon image	12 nm	45 nm	450 nm	5 μm
Rayon calculé	12 nm	66 nm	470 nm	27 μm

TABLE 7.3: Comparaison des valeurs des rayons R mesurées sur les images et celles issues des ajustements aux données expérimentales

On observe un bon accord entre les données expérimentales et le modèle. Les valeurs de R mesurées sur les images et celles calculées par ajustement du modèle, en prenant en compte la déformation de l'interface du film liquide sont concordantes, même si, pour les grands rayons, demeure un écart entre la valeur issue des ajustements et celle issue des mesures optiques. Sur l'ensemble des mesures, et en particulier pour les rayons $R < 5\mu\text{m}$, l'accord est bien meilleur que dans le cas des courbes force-distance en mode contact. Pour les rayons plus importants, réalisés en fixant une gouttelette sur la pointe, la déformation de cette dernière et les modifications du comportement du levier peuvent expliquer les écarts. D'autre part, on peut constater que cette méthode de spectroscopie en mode FM est capable de distinguer deux pointes de rayons pourtant très proches et très petits : 12 nm et 45 nm. Cela montre la grande sensibilité de ce mode dynamique. Nous avons largement gagné en sensibilité par rapport au mode Contact.

7.2.2.4 Cas des petits rayons

Pour les sondes de rayon $R < 1\mu\text{m}$, le décalage relatif s'exprime par l'équation 7.10. On peut transformer l'expression analytique de ce décalage en faisant apparaître une autre normalisation du décalage en fréquence, qui peut être utilisée pour tous les systèmes [Mortagne et al., 2017] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \frac{kA^3}{H_{pl} R} = -\frac{1}{6 \left[\left(\frac{d}{A} + 1 \right)^2 - 1 \right]^{3/2}} \quad (7.13)$$

Si le modèle est valable, à savoir que la déformation des interfaces est bien négligeable pour ce type de systèmes, toutes les courbes expérimentales du décalage en fréquence ainsi normalisé, quels que soient le liquide, l'amplitude des oscillations et le rayon (inférieur à 1 μm), doivent se superposer sur la même courbe apparaissant dans 7.13.

L'excellente superposition des résultats expérimentaux à la courbe maîtresse valide le modèle : l'influence de la déformation de l'interface peut être négligée pour le calcul de Δf . Dans ces conditions, la méthode d'ajustement pour la détermination de d_{min} est différente de

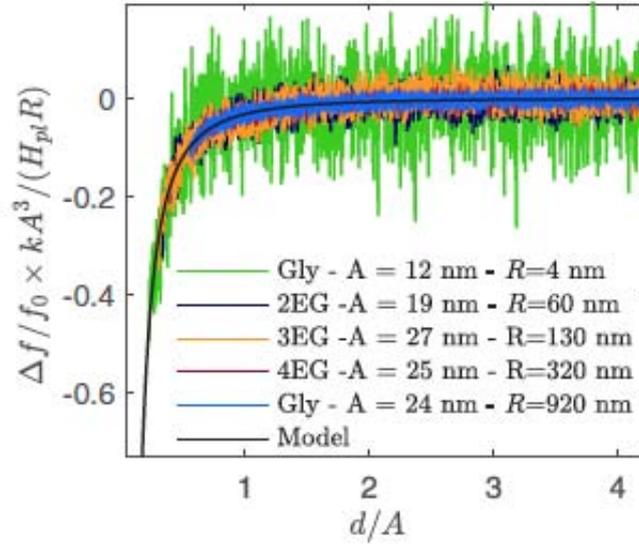


FIGURE 13: Courbe maîtresse donnant le décalage en fréquence normalisé par l'équation 7.13, en fonction de la distance normalisée par A . On a représenté ici cinq courbes expérimentales (en couleurs), correspondant à des conditions variées (nature du liquide, rayon et amplitude des oscillations). Graphe extrait de [Mortagne et al., 2017].

celle décrite au 7.2.2.3. Puisque la déformation n'est pas prise en compte, on ajuste le modèle de l'équation 7.13 sur les données expérimentales en prenant comme variables d'ajustement indépendantes d_{min} et le rayon R .

7.2.2.5 Détermination de d_{min}

Pour les grands rayons, nous tenons compte de la déformation pour modéliser le décalage en fréquence, et l'ajustement du modèle aux données expérimentales est fait avec comme seule variable d'ajustement R . Par ailleurs, les images obtenues par la caméra rapide permettent, pour ces rayons, de déterminer R avec une précision de 10% environ. La valeur de d_{min} est calculée à partir de R par les équations 5.26 et 5.21, cela nous donne deux évaluations de R donc de d_{min} .

Pour les petits rayons, la mesure optique de R n'a pas été faite systématiquement. L'ajustement du modèle donne R et d_{min} expérimentalement. Cette valeur de d_{min} peut être confrontée à celle obtenue numériquement à partir de cette valeur de R , à l'aide des équations 5.26 et 5.21. Le tableau 7.4 rassemble les résultats relatifs aux 4 exemples de la Fig. 12.

	courbe rouge	courbe verte	courbe bleue	courbe orange
Liquide	GLY	3EG	3EG	4EG
R	12 nm	66 nm	470 nm	27 μ m
d_{min} calculé par le modèle	2.9 nm	5.3 nm	9.7 nm	33.9 nm
d_{min} issu de l'ajustement	2 nm	4 nm	10 nm	33 nm

TABLE 7.4: Comparaison des distances d_{min} théoriques et issues des ajustements aux données expérimentales

L'accord entre les deux séries de résultats est donc satisfaisant. Nous pouvons valider les méthodes de mesure et d'ajustement vues ci-dessus et faire une étude de l'évolution de d_{min} en fonction des paramètres physiques des liquides et du rayon des sondes.

7.3 Analyse des résultats

Les expérimentations ont été menées sur quatre liquides différents, en mode FM et en mode Contact et les courbes de spectroscopie analysées selon les protocoles exposés au 7.1 et au 7.2.

On peut ainsi étudier la relation entre d_{min} et le rayon R de la pointe et comparer les résultats expérimentaux au modèle décrit au chapitre 5.

La Fig. 14 montre l'ensemble des résultats obtenus, pour des rayons couvrant 5 décades.

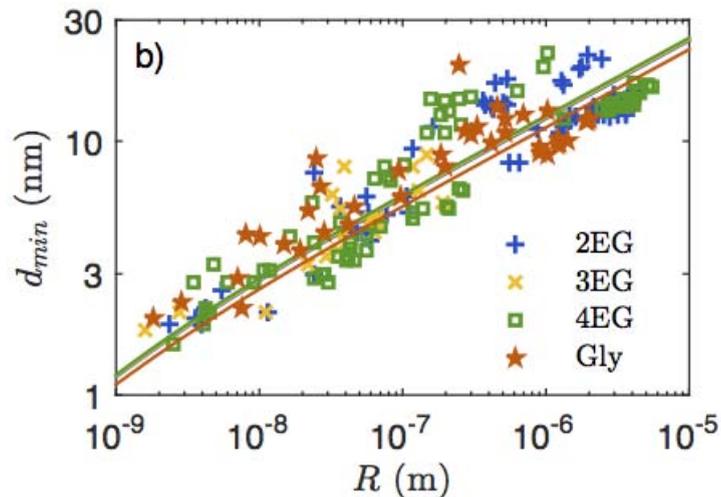


FIGURE 14: Seuils théoriques et expérimentaux de *jump-to-contact* en fonction du rayon de la pointe R . Les points représentent les données expérimentales de d_{min} issues des ajustements des modèles. Les droites correspondent à la relation théorique $d_{min} = f(R)$, les courbes vertes (presque superposées) pour les éthylènes glycols et la courbe orange pour le glycérol. Les courbes théoriques sont différentes pour des liquides différents car la tension superficielle et la constante d'Hamaker sont différentes.

La distance d_{min} augmente lorsque le rayon de la pointe augmente, ce qui est la signature d'une force de van der Waals d'intensité croissante avec R , et d'une déformation du liquide de plus en plus importante, provoquant une rupture de l'interface de plus en plus précoce.

On constate que les données expérimentales suivent bien la loi donnée par le modèle, pour des liquides variés, ayant des constantes d'Hamaker voisines mais de tensions de surface différentes, et des rayons de pointes très différents, couvrant 4 décades.

La Fig. 15 permet de comprendre l'influence des paramètres physiques des liquides sur le phénomène de *jump-to-contact*. On rappelle l'expression du nombre d'Hamaker :

$$H_a = \frac{4H_{pl}}{3\pi\gamma R^2} \quad (7.14)$$

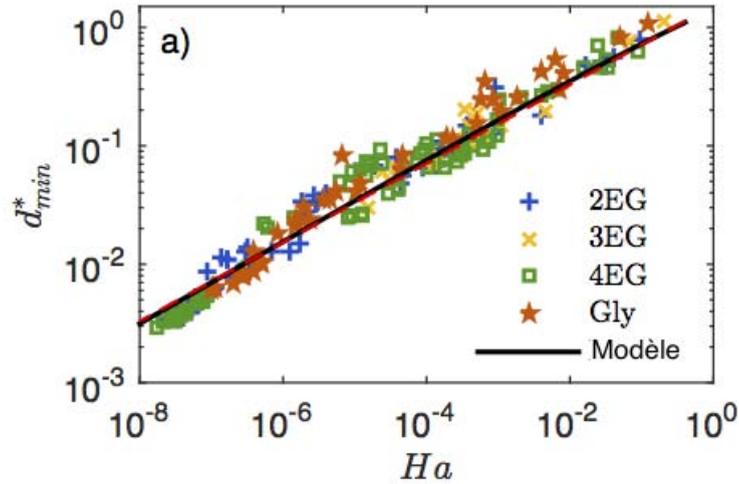


FIGURE 15: Seuils normalisés théoriques et expérimentaux de *jump-to-contact* $d_{min}^* = d_{min}/R$ en fonction du paramètre H_a , en coordonnées logarithmiques. Le modèle est donné par la loi 7.16.

Ce graphe en coordonnées logarithmiques montre que tous les résultats expérimentaux sont regroupés le long d'une droite de pente 1/3. Une régression linéaire permet de donner une dépendance expérimentale de d_{min}^* en fonction de H_a sous la forme :

$$d_{min}^* \simeq 1.53 H_a^{1/3} \quad (7.15)$$

avec une incertitude inférieure à 7%.

Cette représentation permet de mettre en évidence la remarquable cohérence des données expérimentales avec la loi d'échelle décrite au chapitre 5 section 5.3 par :

$$d_{min}^* \approx \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/3} H_a^{1/3} \approx 0.9 H_a^{1/3} \quad (7.16)$$

Cette loi, bien vérifiée expérimentalement, montre que les mécanismes dominants mis en jeu dans le processus de *jump-to-contact* ou de coalescence entre une sonde AFM sphérique et une flaque, dans l'air, sont liés aux forces de van der Waals qui tendent à déstabiliser

l'interface et aux forces de tension superficielle qui maintiennent sa cohésion.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment les mesures AFM permettent de vérifier expérimentalement le modèle théorique développé par René Alonso-Ledesma, décrivant l'interaction entre une sonde AFM sphérique et une flaque liquide, traité au chapitre 5.

Nous avons étudié les courbes de forces en mode Contact et montré leur manque de sensibilité et l'adéquation peu satisfaisante entre les résultats prévus par le modèle et ceux issus de ces mesures, en ce qui concerne le rayon des sondes et la distance d_{min} de *jump-to-contact*. Nous avons exploité les courbes de décalage en fréquence en mode FM et montré le progrès que constitue ce type de mesures par rapport au mode Contact, la différence fondamentale entre ces deux modes étant que les mesures statiques sont sensibles à la force alors que les mesures dynamiques sont sensibles au gradient de force, qui est la grandeur physique la plus intense lors du processus de *jump-to-contact* ou de coalescence.

Cette étude expérimentale permet de confirmer le rôle déterminant de la déformation de l'interface liquide dans le mécanisme de *jump-to-contact* ou de coalescence, et de mettre en évidence les ordres de grandeur de la distance seuil d_{min} . Nous avons mis en évidence le fait que les déformations jouent un rôle crucial pour de grands rayons de sonde ($R > 1\mu\text{m}$), et ce d'autant plus que le rayon est grand. Nous avons montré qu'au contraire ces déformations ont un rôle négligeable dans le cas de petits rayons, en construisant une courbe maîtresse de décalage en fréquence normalisé, sur laquelle viennent se superposer toutes les courbes expérimentales, quel que soit le liquide et les conditions de mesure (rayon de sonde et amplitude des oscillations).

La très bonne adéquation entre les données expérimentales et théoriques de d_{min}^* en fonction de H_a en coordonnées logarithmiques démontre que les mécanismes dominants de la coalescence dans l'air sont bien liés aux forces de van der Waals qui tendent à déstabiliser l'interface et aux forces de tension superficielle qui maintiennent sa cohésion.

D'autre part, par la loi d'échelle $d_{min}^* \approx H_a^{1/3}$, très bien vérifiée expérimentalement, cette étude permet d'avoir, pour chaque liquide caractérisé par son nombre d'Hamaker H_a , une valeur de la distance seuil d_{min} , pour un rayon de sonde donné. Ce résultat simple pourra être très utile dans le cadre de l'imagerie de surfaces liquides en mode Non Contact FM.

Chapitre 8

Coalescence de deux gouttelettes dans l'air

Le chapitre 2 a mis en évidence que les mécanismes de la coalescence entre deux gouttelettes, c'est-à-dire ceux responsables de la rupture de l'interface et la création du pont liquide entre les deux gouttes ne sont pas accessibles expérimentalement, par manque de résolution à la fois spatiale et temporelle.

Nous avons évalué l'échelle de temps sur laquelle se produit le phénomène de coalescence dans la chapitre 5 section 5.2.2 : le temps caractéristique τ_{vis} n'excède donc pas la microseconde.

D'autre part, nous avons montré que l'échelle de longueur caractéristique du phénomène est celle la déformation du liquide, pour le cas de la coalescence entre une goutte et une flaque. Radialement, cette longueur est de l'ordre de R rayon de la goutte, et sur l'axe z , elle est de l'ordre de d_{min} donc la dizaine de nanomètres.

Il est donc nécessaire d'adapter les moyens d'investigation à l'échelle d'étude et l'AFM est un outil parfaitement adapté en cela.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les mécanismes et ordres de grandeur impliqués dans la coalescence de deux gouttelettes, l'une déposée à l'extrémité du levier d'une sonde AFM, et l'autre déposée sur un support de verre. Nous allons suivre le même schéma d'étude que celui mené au chapitre 7 pour l'interaction goutte-flaque, basé sur les mesures de force en mode Contact ou les mesures de décalage en fréquence en mode FM.

Nous allons expliciter les forces susceptibles d'intervenir dans ce processus, les forces de van des Waals, les forces de drainage du film d'air entre les gouttelettes et les forces de tension superficielle. En revanche, contrairement au cas de l'interaction goutte-flaque, aucun modèle n'est pour l'instant disponible pour décrire les déformations subies à l'échelle du nanomètre

par les interfaces des deux gouttes. Cependant, comme nous avons constaté expérimentalement que la déformation d'une gouttelette engagée dans un processus de coalescence dans l'air, sur une flaque, est négligeable, nous conserverons, a priori, cette hypothèse pour le cas de deux gouttelettes de tailles comparables, en interaction dans l'air. Nous les modéliserons par deux portions de sphères indéformables. Cette hypothèse est confirmée par d'autres études expérimentales et est utilisée aussi pour la coalescence en milieu liquide lorsque la taille des gouttes n'excède pas $10 \mu\text{m}$ [Dagastine et al., 2005b].

Nous nous appuyerons sur l'étude expérimentale des courbes de spectroscopie, en mode Contact et en mode FM, pour dégager une loi d'échelle et étudier la dépendance de la distance seuil de coalescence d_{min} en fonction du rayon des gouttes et des caractéristiques physiques des liquides. Nous constaterons que cette loi d'échelle est différente de celle qui gouverne l'interaction sphère-liquide plan, tout en conservant les mêmes ordres de grandeur.

8.1 Etude théorique des forces de van der Waals entre deux portions de sphères

La situation géométrique qui nous intéresse ici est celle de deux portions de sphères rigides modélisant deux gouttelettes, l'une déposée à l'extrémité du levier de la sonde AFM et l'autre déposée sur un support, constitué ici d'une lamelle de verre. Nous avons exposé au chapitre 6 section 6.2.4 la méthode de dépôt de telles gouttelettes. L'image de la Fig. 1 illustre cette géométrie.

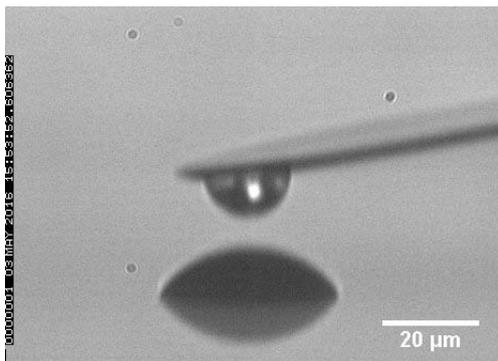


FIGURE 1: Deux gouttelettes de glycérol avant coalescence. La sonde est une sQube colloïde souple utilisée en mode Contact, la pointe colloïde n'est pas visible : la gouttelette de glycérol est de rayon $9 \mu\text{m}$ alors que le pointe est de rayon $3 \mu\text{m}$

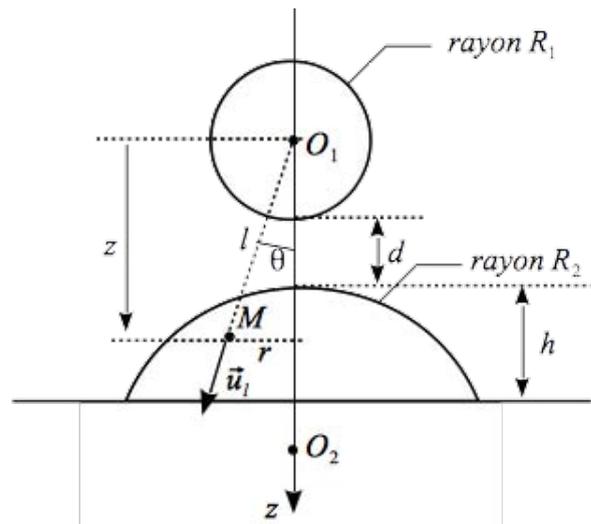


FIGURE 2: Schéma et notations pour l'interaction entre une sphère et une calotte sphérique.

8.1.1 Expression exacte de la force de van der Waals entre une sphère et une calotte sphérique

Calculons la force exercée par la sphère modélisant la gouttelette de la pointe sur une calotte sphérique modélisant la gouttelette posée. Nous allons montrer que cette force est très proche de celle correspondant à l'interaction de deux sphères, justifiant ainsi, par le principe des actions réciproques, la modélisation de la gouttelette sur la pointe comme une sphère et non une calotte sphérique.

La Fig. 2 explicite les notations. On désigne par O_1 et O_2 les centres des deux sphères, et h est la hauteur de la calotte sphérique de rayon de courbure R_2 , posée sur le support. R_1 désigne le rayon de la gouttelette fixée sur la sonde. On désigne par d la distance entre les deux surfaces sur l'axe de révolution (O_1z). Cet axe est, pour ce calcul uniquement, orienté vers le bas, et on choisit O_1 comme origine du repère des coordonnées cylindriques. On utilise l'expression de la force de van der Waals exercée par la sphère sur un point M de la calotte, calculée au chapitre 5 section 5.1.2 :

$$\begin{aligned} \vec{dF}_{sonde \rightarrow M} &= -8\pi R_1^3 \beta_l \rho_l^2 \frac{l}{(l^2 - R_1^2)^4} d\tau_M \vec{u}_l \\ \Rightarrow \vec{F}_{liq \rightarrow sonde} &= 8\pi R_1^3 \beta_l \rho_l^2 \iint_{calotte} \frac{l}{(l^2 - R_1^2)^4} \left(\frac{z}{l}\right) 2\pi r dr dz \vec{y} \end{aligned}$$

avec $l = O_1M = \sqrt{r^2 + z^2}$ et le vecteur unitaire $\vec{u}_l = \frac{\vec{OM}}{OM}$ et β_l la constante de van der Waals volumique du liquide.

Sachant qu'on définit la constante d'Hamaker du liquide par $H = \pi^2 \beta_l \rho_l^2$, la double intégrale à calculer est donc :

$$\begin{aligned} F_{pl} &= \int_{R_1+d}^{R_1+d+h} z dz \int_0^{\sqrt{R_2^2 - (R_1+R_2+d-z)^2}} 16R_1^3 H \frac{r dr}{(r^2 + z^2 - R_1^2)^4} \\ &= 16R_1^3 H \int_{R_1+d}^{R_1+d+h} \left(\frac{1}{6}\right) \left(\frac{1}{(z^2 - R_1^2)^3} - \frac{1}{[(R_2^2 - R_1^2 + z^2 - (R_1 + R_2 + d - z)^2]^3} \right) z dz \\ &= \frac{8}{3} R_1^3 H_{pl} (I - J) \end{aligned}$$

On choisit R_1 comme longueur caractéristique, on pose $a = R_2/R_1$, $h^* = h/R_1$ et $x = d/R_1$ qui est la variable intervenant dans le tracé des courbes force-distance. Le calcul de ces intégrales peut être effectué de manière analytique et, une fois simplifié par le logiciel de calcul formel Maple, la force exercée par la calotte sphérique sur la sphère constituant la sonde s'écrit de manière exacte :

$$\begin{aligned}
F_{liq \rightarrow sph} = & \frac{2}{3} \frac{H}{R_1} \left[\frac{1}{x^2(2+x)^2} - \frac{1}{[(1+x+h^*)^2-1]^2} \right. \\
& - \frac{1}{(1+a+x)^2} \left(\frac{-1}{\mathcal{A}+2(1+a+x)(1+h^*+x)} + \frac{1}{\mathcal{A}+2(1+a+x)(1+x)} \right) \\
& \left. + \frac{\mathcal{A}}{2(1+a+x)^2} \left(\frac{-1}{[\mathcal{A}+2(1+a+x)(1+h^*+x)]^2} + \frac{1}{[\mathcal{A}+2(1+a+x)(1+x)]^2} \right) \right]
\end{aligned} \tag{8.1}$$

avec $\mathcal{A} = a^2 - 1 - (1+a+x)^2$.

On peut vérifier la cohérence de ce résultat avec le cas de l'interaction sphère-plan calculée au chapitre 7 section 7.1.2.2 :

$$F \approx \frac{4HR^3}{6d^2(d+2R)^2} \tag{8.2}$$

On trouve bien ce résultat en effectuant le passage à la limite $a \rightarrow \infty$ dans l'expression 8.1.

8.1.2 Cas particulier : force sphère-sphère dans l'approximation de Derjaguin

Le cas $h = 2R_2$ (i.e. $h^* = 2a$) correspond au cas de l'interaction entre deux sphères. Si, de plus, on se place dans le cas où $d \ll R_1$ et R_2 (i.e. $x \ll 1$ et a), la simplification de l'expression 8.1 à l'aide de Maple, conduit à :

$$F \approx \frac{1}{6} \frac{H}{d^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \tag{8.3}$$

qui correspond à la force de van der Waals s'exerçant entre deux sphères dans l'approximation de Derjaguin [Israelachvili, 1967].

8.1.3 Validité de l'approximation de Derjaguin

Dans les études expérimentales de coalescence entre deux gouttelettes, le rayon de ces dernières est supérieur à 500 nm. Or la distance d entre gouttelettes que nous allons explorer correspond à la portée des forces de van der Waals, inférieure à 100 nm.

Dans toutes les expérimentations, les hauteurs relatives h/R_2 des calottes sphériques modélisant les gouttes sont toujours supérieures à 0.25, et le rayon de courbure de la gouttelette posée est toujours supérieur à celui de la gouttelette sur le levier : $a = R_2/R_1 > 1$. Le coefficient h^* est donc toujours supérieur à 0.25.

La Fig. 3 compare la forme exacte de la force de van der Waals donnée par 8.1 et la forme très simplifiée 8.3, dans le cas le plus défavorable où $h^* = 0.25$ et $R_1 = 1 \mu\text{m}$. La Fig. 4 donne l'écart relatif entre la forme exacte et la forme approchée.

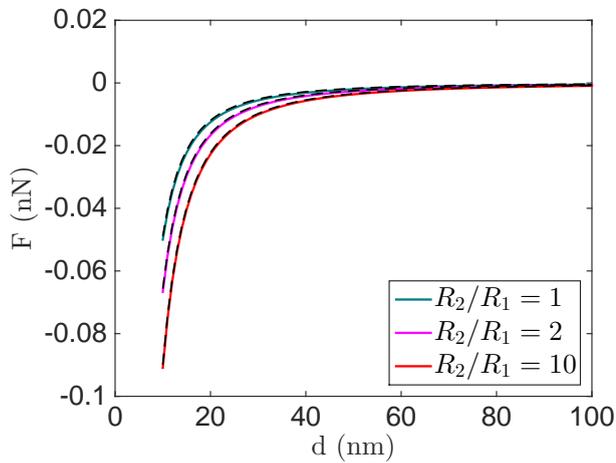


FIGURE 3: Représentation de la force de van der Waals théorique entre une sphère et une calotte sphérique pour $R_1 = 1 \mu\text{m}$ et 3 valeurs du rapport R_2/R_1 . En couleurs les graphes des expressions exactes et en pointillés les expressions approchées 8.3 correspondantes.

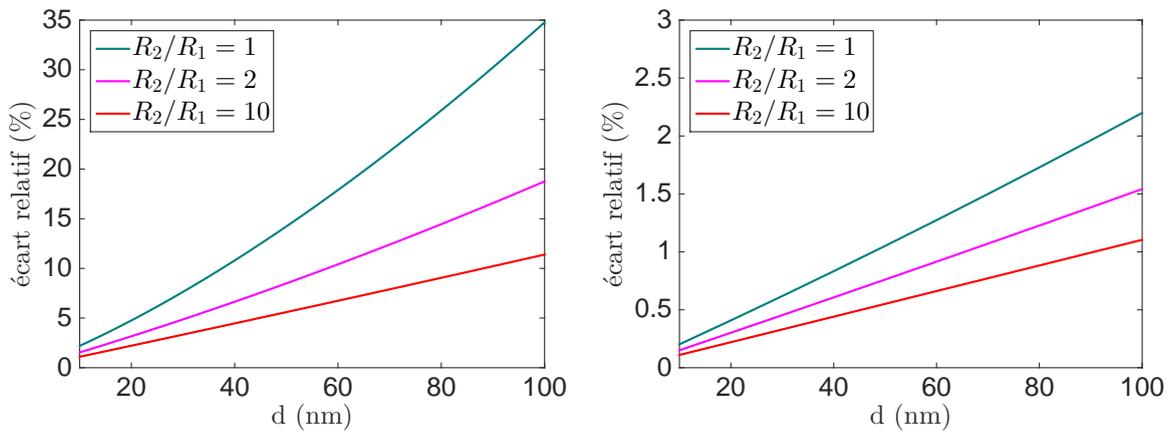


FIGURE 4: Ecart relatif entre la forme exacte et l'expression approchée de la force donnée par 8.3. Graphe de gauche : cas $R_1 = 1 \mu\text{m}$. Graphe de droite : cas $R_1 = 10 \mu\text{m}$

Pour le cas le plus défavorable, d'un très petit rayon de goutte ($R_1 = 1 \mu\text{m}$), avec une gouttelette posée sur le support de même taille, et de hauteur $h = 0.25 \times R_2$ (ce que nous n'avons jamais dans les présentes conditions expérimentales), l'écart relatif maximal entre les deux expressions de F est de 35% sur les 100 nm qui constituent la zone d'investigation des courbes de spectroscopie. Cet écart, bien qu'assez important pour d grand, passe au-dessous de 10% sur les 30 derniers nanomètres, qui constituent la zone de la coalescence.

Enfin, l'écart relatif diminue considérablement lorsque le rayon R_1 de la goutte sur le levier augmente, il est de moins de 1% pour un rayon de $10 \mu\text{m}$, dans la zone de coalescence. L'écart est positif : l'expression approchée sous-évalue légèrement la force (en valeur absolue) puisqu'elle ne prend en compte que la contribution des éléments des 2 corps les plus proches de la zone d'interaction, c'est l'approximation de Derjaguin.

En conclusion, la très faible portée des forces de van der Waals comparée à la taille des corps macroscopiques en jeu permet d'affirmer que seuls les éléments des deux corps les plus proches ont à être pris en compte dans l'interaction, dans les conditions où $d \ll R_1$. L'approximation de Derjaguin s'applique donc entre deux calottes sphériques et seul compte le rayon de courbure des surfaces en regard.

On pourra systématiquement utiliser la relation approchée 8.3 pour calculer la force de van der Waals entre deux gouttelettes de tailles comparables et de rayons supérieurs à $0.5 \mu\text{m}$.

8.2 Forces de drainage

Lorsque deux gouttelettes s'approchent l'une de l'autre, le film fluide entre elles doit être drainé et, selon la viscosité du fluide et la tension interfaciale du liquide des gouttelettes, ces dernières peuvent se déformer par l'action des contraintes visqueuses exercées par le fluide externe.

Nous allons calculer la force de drainage exercée par le fluide externe, qui est l'air dans nos expérimentations, sur la gouttelette déposée sur le levier. On modélise la goutte sur le levier et la goutte posée par des sphères rigides, respectivement de rayons R_1 et R_2 .

Les sphères approchent l'une de l'autre à la vitesse relative d'approche v_a . Par commodité, on se place dans le référentiel lié à la sphère de dessous, donc à la goutte posée. On note μ la viscosité du fluide à drainer et on se place dans l'approximation de lubrification, sous l'hypothèse $d \ll R_{1,2}$.

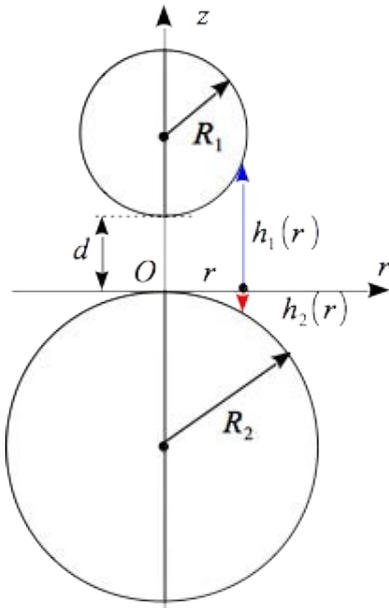
La figure Fig. 5 explicite les notations et la géométrie.

La distance $h(r)$ entre les deux interfaces, à la distance r de l'axe s'exprime donc par : $h(r) = h_1(r) + h_2(r) \simeq d + \frac{r^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = d + \frac{r^2}{2R_e}$ si on pose : $R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$, rayon moyen.

Le champ des vitesses dans le fluide est : $\vec{v}(r, z) = u(r, z)\vec{u}_r + w(r, z)\vec{u}_z$. Comme d et $r \ll R_e$, l'équation de continuité implique que $w \ll u$. Et les équations du mouvement dans l'approximation de lubrification sont :

$$\mu \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \approx \frac{\partial p}{\partial z} \quad (8.4)$$

$$\mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \approx \frac{\partial p}{\partial r} \quad (8.5)$$



$h_1(r)$ et $h_2(r)$ représentent les distances des surfaces des sphères au plan $z = 0$, à la distance r de l'axe de révolution de l'ensemble.

$$h_1 = d + R_1 - \sqrt{R_1^2 - r^2} \approx d + \frac{r^2}{2R_1}$$

$$h_2 = R_2 - \sqrt{R_2^2 - r^2} \approx \frac{r^2}{2R_2}$$

puisque $d \ll R_1$ et R_2 .

FIGURE 5: Schéma et notations pour le calcul de la force de drainage

Comme $w \ll u$, p dépend essentiellement de r ($|\frac{\partial p}{\partial r}| \gg |\frac{\partial p}{\partial z}|$), on peut intégrer l'équation 8.5 par rapport à z en notant $G = \partial p / \partial r$ le gradient radial de pression à la distance r :

$$u(r, z) = \frac{G(r)}{2\mu} (z^2 + bz + c) \quad (8.6)$$

où b et c sont déterminés par les conditions aux limites.

Sur les deux interfaces des gouttelettes, on suppose ici qu'il n'y a aucun glissement aux parois [Vakarelski et al., 2010]. On a donc la condition aux limites de nullité de la composante radiale du champ des vitesses sur les surfaces des gouttes :

$$\begin{aligned} u(z = -h_2) &= 0 \\ u(z = h_1) &= 0 \end{aligned}$$

Cela permet d'exprimer le champ des vitesses radiales :

$$u(r, z) = \frac{G(r)}{2\mu} [z^2 + (h_2 - h_1)z - h_1 h_2] \quad (8.7)$$

Le débit sortant par le cylindre de rayon r peut alors être exprimé en fonction de $G(r)$:

$$Q(r) = \int_{-h_2}^{h_1} 2\pi r u(r, z) dz = -\frac{\pi r G(r) h(r)^3}{6\mu} \quad (8.8)$$

D'autre part, le bilan de masse sur ce cylindre (en écoulement incompressible) implique $Q(r) = \pi r^2 v_a$. Cela conduit à une équation permettant d'exprimer $p(r)$:

$$G(r) = \frac{dp}{dr} = -\frac{3\mu r v_a}{2h^3} = -\frac{6\mu v_a}{d^3} \frac{r}{\left(1 + \frac{r^2}{2R_e d}\right)^3} \quad (8.9)$$

$\sqrt{R_e d}$ correspond à la portée des forces visqueuses. On intègre cette équation avec les conditions aux limites : $p(r \gg \sqrt{R_e d}) = P_{atm}$, la pression atmosphérique. Le champ des pressions entre les deux gouttes est donc :

$$p(r) = P_{atm} + \frac{3\mu R_e v_a}{d^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{r^2}{2R_e d}\right)^2} \quad (8.10)$$

La résultante verticale des forces exercées sur la sphère du haut est donc :

$$F_z = \int_0^{R_1} 2\pi r dr (p(r) - P_{atm}) \approx \frac{6\pi\mu v_a R_e^2}{d} \quad (8.11)$$

Le deuxième égalité ci-dessus est approchée, compte-tenu du fait que $R_1 \gg \sqrt{R_e d}$.

En conclusion, la force de drainage entre les deux sphères de rayons R_1 et R_2 dont les interfaces sont situées à la distance d , et approchant l'une de l'autre à la vitesse relative v_a , s'écrit :

$$F_D = \frac{6\pi\mu v_a R_e^2}{d} \quad \text{avec} \quad R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (8.12)$$

8.3 Courbes de spectroscopie et mesure de d_{min}

Les deux modes de fonctionnement, Contact et FM, ont été mis en œuvre pour étudier la coalescence entre deux gouttelettes. Une centaine de courbes de spectroscopie ont été réalisées, en collaboration avec Matthieu Protat, dont une dizaine de courbes force-distance en mode Contact. Le mode FM a été privilégié, puisque la sensibilité est bien supérieure dans les modes dynamiques.

Les méthodes expérimentales de réalisation et de traitement préalable de ces courbes ont été décrites au chapitre 6 puis utilisées et validées dans le cas des interactions entre une goutte et une flaque au chapitre 7. Nous reprenons ici les mêmes protocoles.

8.3.1 Spectroscopie en mode Contact

Expression théorique de la force de van der Waals en fonction de la distance :

La géométrie et les notations sont rappelées Fig. 6 :

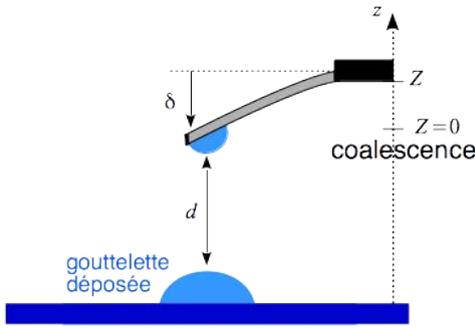


FIGURE 6: Schéma et notations pour l'étude des courbes de spectroscopie en mode Contact, dans le cas de la coalescence goutte-goutte.

Les variables expérimentales fournies par l'AFM sont : Z la position de la base du levier, après identification de sa position à la coalescence et δ est la déflexion verticale de levier, mesurée par le déplacement du spot sur le quadrant des photodiodes. Comme nous l'avons vu au chapitre 7 section 7.1, la distance d est liée à ces deux variables par :

$$d = Z + d_{min} + \delta - \delta_m = Z + d_{min} + s(V_z - V_{z,min}) \quad (8.13)$$

où $V_{z,min}$ est la valeur de la déflexion verticale en Volts à la coalescence, lorsque le gradient de force est maximal.

Dans l'approximation de Derjaguin, la force de van der Waals goutte-goutte s'exprime alors par :

$$F_{pl} = -\frac{H R_e}{6d^2} = -\frac{H R_e}{6(Z + d_{min} + s(V_z - V_{z,min}))^2} \quad \text{avec} \quad R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (8.14)$$

Exemple de résultat et valeur de d_{min} :

La Fig. 8 montre la courbe Force-distance de spectroscopie en mode Contact, pour la coalescence entre deux gouttelettes de glycérol. La sonde est une sonde sQube, de raideur $k = 0.19$ N/m, à pointe colloïde en SiO_2 . La gouttelette déposée à l'extrémité du levier a un rayon de courbure $R_1 = 9 \pm 0.5 \mu\text{m}$, la gouttelette déposée sur la lamelle de verre un rayon $R_2 = 22 \pm 1 \mu\text{m}$, rayons mesurés à l'image donnée par la caméra Dimax couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM (voir Fig. 7).

Dans l'expression du modèle de la force 8.14, la constante d'Hamaker est supposée connue, donnée par les tables, et les valeurs de d_{min} et R_e sont des paramètres ajustés pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le modèle. Dans l'exemple de la Fig. 8, la mesure optique donne $R_e = 6.5 \pm 1 \mu\text{m}$ et les valeurs issues de l'ajustement sont : $R_e = 16 \mu\text{m}$ et la distance seuil de coalescence $d_{min} = 14$ nm.

Les incertitudes sur la valeur de R_e mesurée optiquement sont liées à l'appréciation visuelle du contour des gouttelettes pour ajuster les cercles de régression. Celles sur les valeurs

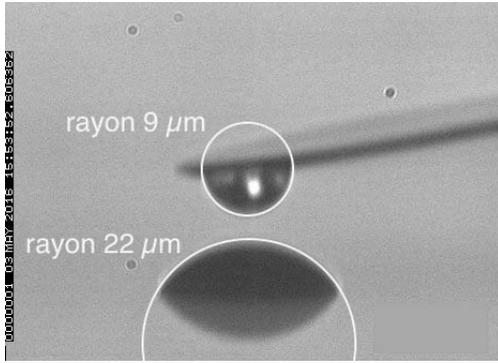


FIGURE 7: Image des deux gouttelettes avant la coalescence, permettant de mesurer leur rayon. Cette image a été réalisée par la caméra Di-max couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM.

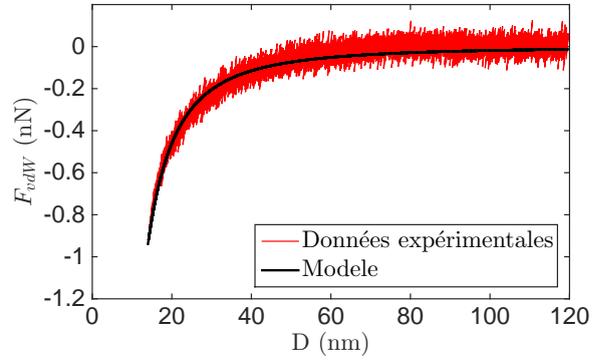


FIGURE 8: Courbe force-distance mesurée à la coalescence des deux gouttelettes de glycérine. La courbe rouge correspond aux données expérimentales et la courbe noire est le résultat du modèle 8.14 ajusté par la méthode des moindres carrés.

de R_e et d_{min} issues des ajustements sont évaluées en effectuant plusieurs mesures. Cela n'est pas possible pour chaque mesure car la méthode de dépôt des gouttelettes ne permet pas de maîtriser totalement les rayons de manière reproductible. Mais l'évaluation des incertitudes peut être faite pour un cas et le résultat peut donner un ordre de grandeur des incertitudes pour les autres cas.

Ainsi, pour des couples de gouttelettes de rayons quasiment identiques à ceux de la Fig. 7, quatre courbes force-distance ont été réalisées dans des conditions semblables et les ajustements donnent les résultats figurant dans le tableau 8.1 :

R_1 mesure optique (μm)	9	9	8	8
R_2 mesure optique (μm)	22	26	26	28
$R_e = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ (μm)	6.4	6.7	6.1	6.2
R_e issu du l'ajustement (μm)	16	28	26	28
d_{min} issu du l'ajustement (nm)	14.0	15.9	14.5	16.8

TABLE 8.1: Dispersion des résultats des ajustements pour R_e et d_{min} .

Pour cette série de mesures, les valeurs de R_e issues de l'ajustement sont beaucoup plus dispersées que celles de d_{min} . L'écart relatif sur la valeur de d_{min} est de 14%. L'écart relatif sur la valeur de R_e est de 38% pour cette série de mesures. Il est à noter que l'ajustement donne, dans de nombreuses expérimentations, des valeurs de R_e 2 à 3 fois supérieures à celles mesurées sur les images. Nous avons déjà évoqué les raisons possibles de ces écarts au chapitre

6, les mesures en mode Contact ne sont pas très satisfaisantes. Ces valeurs restent néanmoins d'ordre de grandeur convenable. On constate d'ailleurs que la valeur de R_e s'éloigne de la valeur de celle issue des images lorsque le rayon de courbure de la goutte posée sur le support augmente, signe que la déformation des plus grosses gouttelettes peut jouer un rôle.

La Fig. 10 compare les courbes force-distance pour trois couples de gouttelettes et deux liquides différents, le 3EG et le glycérol. La Fig. 9 montre les images de ces couples de gouttelettes, réalisées avec une caméra couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM.

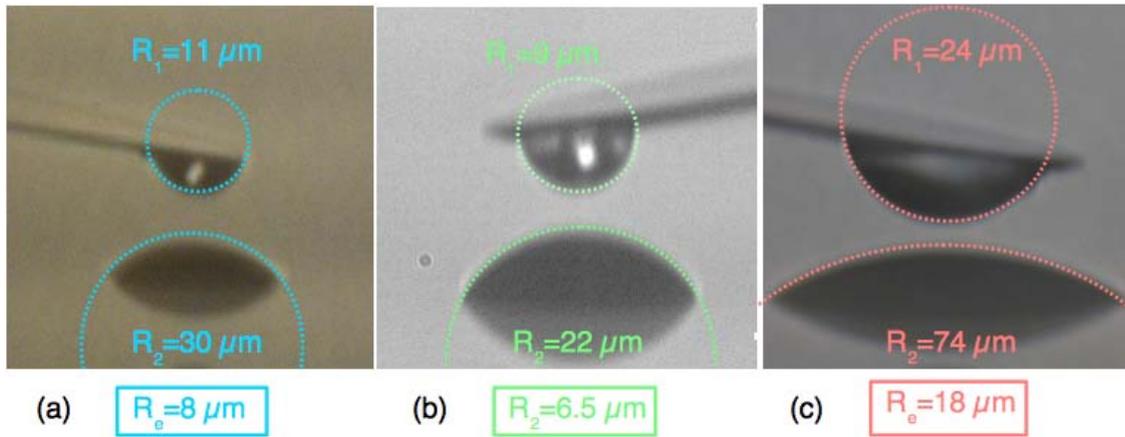


FIGURE 9: Images de couples de gouttelettes avant la coalescence, correspondant aux 3 cas de la figure Fig. 10, réalisées par la caméra couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM, et permettant de mesurer les rayons de courbure.

Les images (a) et (c) correspondent à des couples de gouttelettes de 3EG, réalisées avec caméra Unicam intégrée à l'AFM, l'image (b) à un couple de gouttelettes de glycérol, réalisée avec la caméra Dimax. Les couleurs apparaissant sur les images de la Fig. 9 correspondent à celles avec lesquelles les courbes expérimentales de la Fig. 10 sont tracées.

La courbe bleue correspond à une sonde Hydra *V-shaped*, de raideur $k = 0.11$ N/m, les deux autres à une pointe sQube colloïde, de raideur $k = 0.19$ N/m.

Les résultats sur ces trois exemples sont rassemblés dans le tableau 8.2 :

	courbe bleue	courbe verte	courbe rouge
Liquides	3EG	GLY	3EG
R_1 mesure optique (μm)	11	9	24
R_2 mesure optique (μm)	30	22	74
$R_e = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ (μm)	8	6.5	18
R_e issu de l'ajustement (μm)	10	16	39
d_{min} issu de l'ajustement (nm)	13.2	14.0	15.6

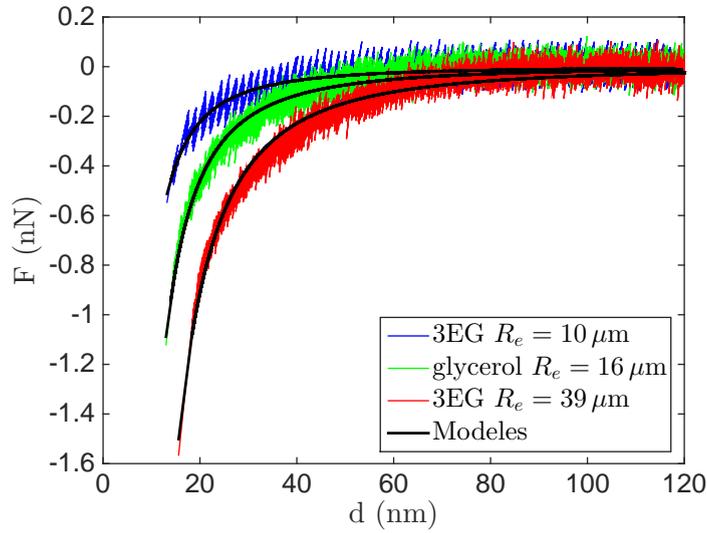


FIGURE 10: Courbes force-distance en mode Contact, pour 3 couples de gouttelettes.

TABLE 8.2: Résultats des ajustements pour les exemples montrés Fig. 10.

On constate que d_{min} augmente avec le rayon des gouttes : la force attractive est proportionnelle au rayon des corps en interaction. La force tendant à déstabiliser les interfaces étant plus importante lorsque R_e croît, la coalescence a lieu à une distance plus grande. Nous étudierons au 8.5 les rôles relatifs des force de van der Waals et de drainage, dans le processus de coalescence.

8.3.2 Spectroscopie en mode FM

Expression théorique du décalage en fréquence :

On considère la gouttelette déposée à l'extrémité du levier comme une sphère rigide, en interaction avec une gouttelette posée sur le support. Pour calculer le décalage de la fréquence de résonance de la sonde soumise à la force de van der Waals, on revient à l'expression démontrée au chapitre 4 section 4.6 :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2} \langle F_{pl} \times \delta \rangle = -\frac{f_0}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} F_{pl} \cos(x) dx$$

Dans le cas présent, la partie conservative F_{pl} de la force exercée par la gouttelette du support sur la sonde est la force de van der Waals exercée entre deux sphères rigides dans l'approximation de Derjaguin. En suivant la même démarche que pour le cas sphère-plan

étudié au chapitre 7 section 7.2, on exprime le décalage en fréquence relatif par :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \approx -\frac{H R}{12\pi k A^3} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(x) dx}{\left[\frac{Z+d_{min}}{A} + 1 + \cos(x)\right]^2} \quad (8.15)$$

Exemple de résultat et valeur de d_{min} :

La Fig. 12 montre la courbe de spectroscopie en mode FM, pour la coalescence entre deux gouttelettes de 4EG. La sonde est une sonde NOVASCAN, de raideur $k = 6.4 \text{ N/m}$, à pointe colloïde en SiO_2 . La gouttelette déposée à l'extrémité du levier a un rayon de courbure $R_1 = 8 \pm 0.5 \mu\text{m}$, la gouttelette déposée sur la lamelle de verre un rayon $R_2 = 18 \pm 1 \mu\text{m}$, rayons mesurés à l'image donnée par la caméra Unicam couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM (voir Fig. 11).

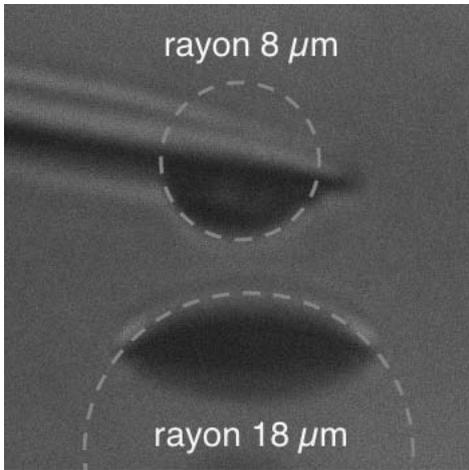


FIGURE 11: Image des deux gouttelettes avant la coalescence, permettant de mesurer leur rayon. Cette image a été réalisée par la caméra Unicam couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM.

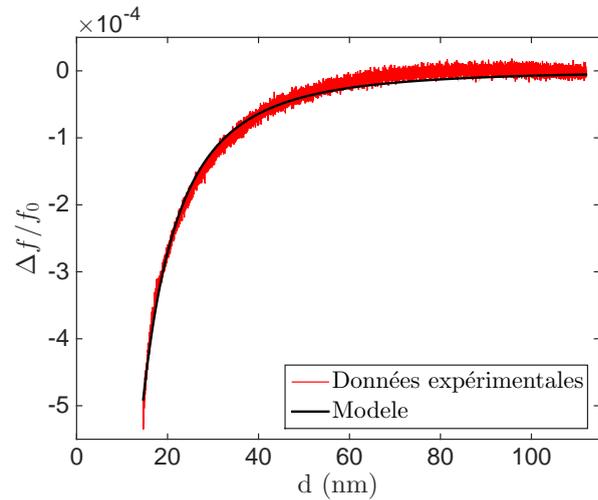


FIGURE 12: Courbe du décalage en fréquence normalisé, mesuré lors de la coalescence des deux gouttelettes de 4EG. La courbe rouge correspond aux données expérimentales et la courbe noire est le résultat du modèle 8.15 ajusté par la méthode des moindres carrés.

La détermination de d_{min} et R_e est réalisée par régression : la constante d'Hamaker est supposée connue, donnée par les tables, et les valeurs de d_{min} et R_e sont les deux paramètres ajustés pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le modèle. Dans l'exemple de la Fig. 12, $R_e = 5.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$, valeur mesurée sur l'image et les valeurs issues de l'ajustement sont : $R_e = 8.8 \mu\text{m}$ et la distance seuil de coalescence $d_{min} = 14.5 \text{ nm}$.

La Fig. 14 compare les courbes force-distance pour trois couples de gouttelettes et trois liquides différents, le 3EG, le 4EG et le glycérol. La Fig. 13 montre les images de ces couples de

gouttelettes, réalisées avec la caméra Unicam couplée au microscope optique inversé installé sur l'AFM.

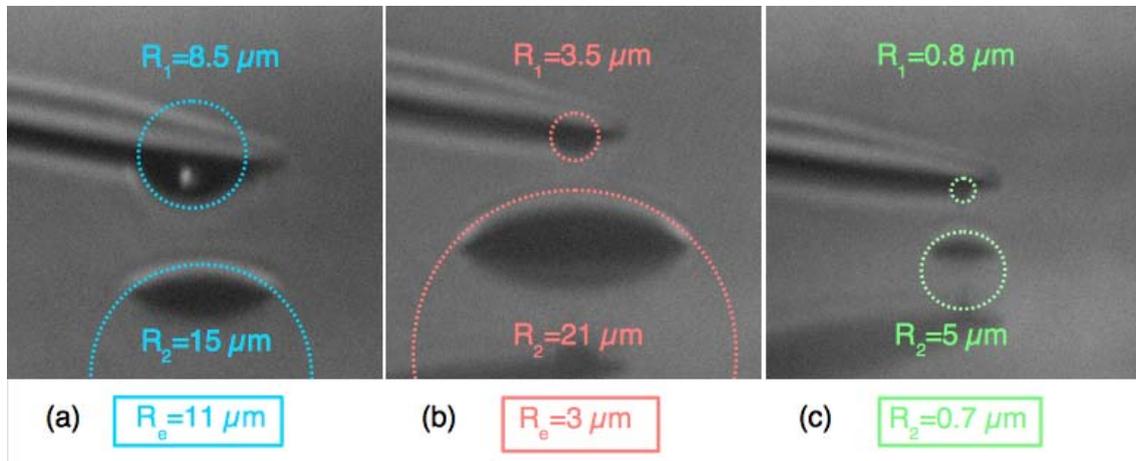


FIGURE 13: Images de couples gouttelettes avant la coalescence, correspondant aux 3 cas de la figure Fig. 14, réalisées par la caméra Unicam, et permettant de mesurer les rayons de courbure. (a) 3EG ; (b) 4EG ; (c) GLY. Les valeurs des rayons indiquées sont celles mesurées sur les images.

Les couleurs apparaissant sur les images de la Fig. 13 correspondent à celles avec lesquelles les courbes expérimentales de la Fig. 14 sont tracées. Les trois courbes correspondent à une sonde NOVASCAN colloïde avec pointe SiO_2 ou polystyrène, de rayon $0.5 \mu\text{m}$.

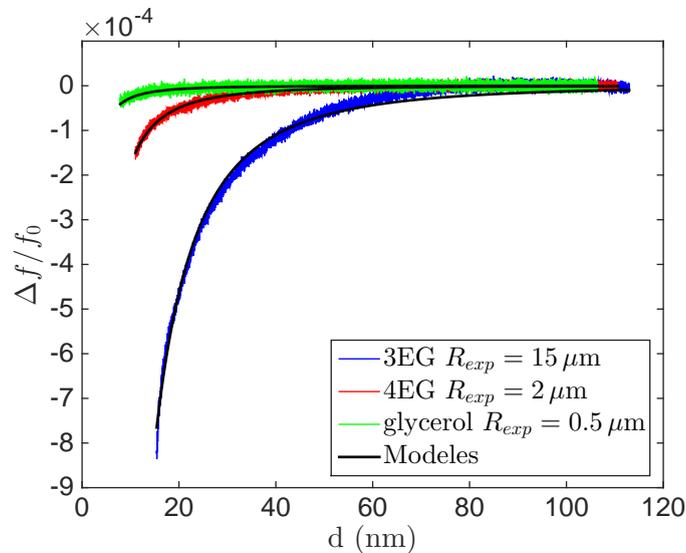


FIGURE 14: Courbes de spectroscopie en mode FM, pour 3 couples de gouttelettes.

Les résultats sur ces trois exemples sont rassemblés dans le tableau 8.3.

	courbe bleue	courbe rouge	courbe verte
Liquides	3EG	4EG	GLY
R_1 mesure optique (μm)	8.5	3.5	0.8
R_2 mesure optique (μm)	15	21	5
$R_e = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ (μm)	11	3	0.7
R_e issu de l'ajustement (μm)	15	2	0.5
d_{min} issu de l'ajustement (nm)	15.4	10.8	7.9

TABLE 8.3: Résultats des ajustements pour les exemples montrés Fig. 14.

On constate sur ce graphe que les courbes de modélisation sont bien ajustées sur les données expérimentales, ce qui montre que le modèle des sphères rigides est bien adapté à la description des forces de van der Waals entre les deux gouttelettes. Les déformations ne jouent aucun rôle tant que la distance d est strictement supérieure à d_{min} . Les déformations qui sont responsables de la coalescence n'apparaissent de manière significative qu'au moment du déclenchement de l'instabilité, contrairement à ce que nous avons mis en évidence dans le cas d'une sonde de rayon $R > 1\mu\text{m}$ en interaction avec une flaque. De la même manière, on note un bon accord entre les valeurs des rayons issues de l'ajustement et celles issues des mesures optiques, pour des tailles de gouttes couvrant presque 3 décades.

Nous devons signaler que sur certaines expérimentations en mode FM, nous avons été confrontés à des écarts très importants, la valeur de R_e issue de l'ajustement étant 10 à 50 fois plus grande que celle mesurée sur les images. Une explication possible de ces écarts pourrait être la présence de pollution sur les interfaces, particules ou accumulation de charges mal drainées localement. Ces cas ont été systématiquement exclus des résultats présentés dans la suite.

En conclusion, nous retrouvons ici le fait que les mesures en mode FM, sont plus précises et sensibles que celles en mode Contact. Elles montrent que le modèle des sphères rigides convient bien pour décrire les interactions de van der Waals entre deux gouttelettes jusqu'au moment de la coalescence. Lorsque la distance d atteint la valeur d_{min} , l'instabilité est déclenchée : c'est seulement à cette distance qu'intervient la déformation des interfaces, à $d = d_{min}$ celle-ci diverge et provoque leur rupture.

8.4 Analyse des résultats

Une centaine de courbes de spectroscopie concernant la coalescence de deux gouttelettes ont été réalisées, pour des valeurs de rayons couvrant environ 3 décades. La plupart ont été réalisées en mode FM. Pour chaque courbe, on détermine le couple de valeurs de d_{min} et R_e qui minimisent l'écart quadratique moyen entre les données expérimentales et le modèle, selon l'expression 8.3 pour la force en mode Contact et 8.15 pour le décalage en fréquence en

mode FM.

Pour comprendre l'influence des paramètres physiques des liquides et du rayon des gouttes sur la coalescence, comme pour le cas de la coalescence goutte-flaque, on peut tracer d_{min}/R_e en fonction du nombre d'Hamaker expérimental $H_a = \frac{4H}{3\pi\gamma R_e^2}$, la valeur de R_e étant celle issue des ajustements (voir Fig. 15). Comme la valeur de la constante d'Hamaker et de la tension superficielle sont du même ordre de grandeur pour les liquides utilisés dans nos expérimentations, la plage de variation de H_a est essentiellement imposée par celle des rayons des gouttelettes, et couvre 5 décades. Les mesures obtenues pour les grands H_a sont plus bruitées, car elles correspondent aux très petits rayons, pour lesquels les mesures des décalages en fréquence sont affectées d'un rapport signal/bruit plus faible.

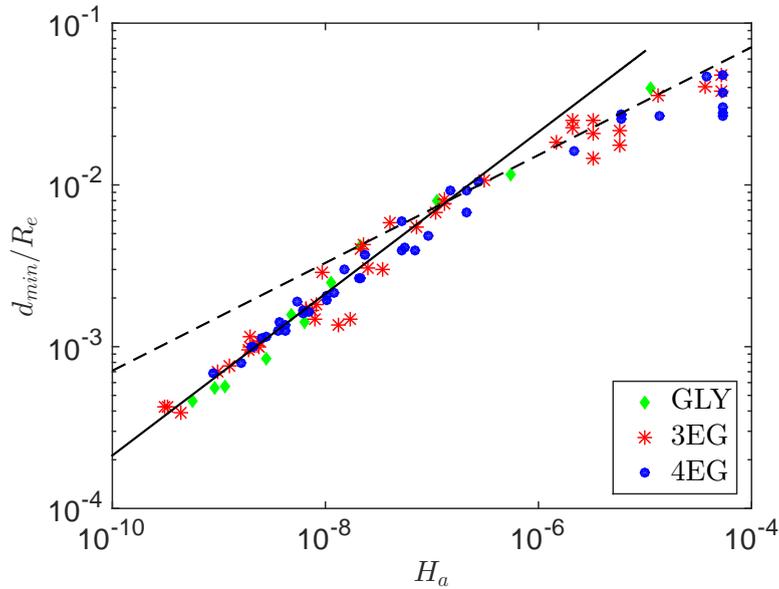


FIGURE 15: Graphe en coordonnées logarithmiques donnant la distance seuil de coalescence normalisée $d_{min}^* = d_{min}/R_e$ en fonction du nombre d'Hamaker expérimental H_a . Les points de couleur représentent les données expérimentales pour les 3 liquides utilisés. La droite en pointillés est la relation pour le cas goutte-flaque, de pente $1/3$: $d_{min}^* = 1.53 H_a^{1/3}$. La droite de régression en trait plein est de pente $1/2$: $d_{min}^* = 20.4 H_a^{1/2}$.

Une première analyse montre que les données expérimentales se répartissent le long de deux courbes distinctes, dont l'une est la courbe correspondant à la coalescence entre une gouttelette et une flaque, la droite $d_{min}^* = 1.53 H_a^{1/3}$. L'autre est une droite de pente plus grande. Une régression linéaire en coordonnées logarithmiques, pour le domaine $H_a < 2 \cdot 10^{-7}$ donne l'équation $\log(d_{min}^*) = 1.31 + 0.50 \log(H_a)$. On peut donc dégager la loi d'échelle

expérimentale qui relie d_{min}^* à H_a :

$$\frac{d_{min}}{R_e} \simeq 20.4 \left(\frac{4H}{3\pi\gamma R_e^2} \right)^{1/2} \quad (8.16)$$

Ainsi, ce graphe permet de dégager 2 tendances, selon la valeur de H_a . La transition entre les deux comportements est assez nette et a lieu pour $H_a \simeq 2.10^{-7}$, ce qui correspond à un rayon $R_e = \left(\frac{4H}{3\pi\gamma H_a} \right)^{1/2} \approx 1 \mu\text{m}$.

Les cas des petits rayons, $R_e < 1\mu\text{m}$, c'est à dire les grandes valeurs de H_a , correspondent dans nos expérimentations à une dissymétrie entre les deux rayons, celui de la goutte posée est bien plus grand. La force d'interaction entre les deux gouttelettes tend vers celle entre sphère et plan puisque $R_2 \gg R_1$. Dans ces situations, la goutte posée sur le support tend à adopter le comportement d'une flaque, la déformation de son interface à l'approche d'une gouttelette, de rayon de courbure beaucoup plus faible que le sien, commence à ne plus être négligeable et le point de fonctionnement qui décrit la situation physique tend à se placer sur la courbe théorique du cas goutte-flaque.

Pour les valeurs de H_a inférieures à 2.10^{-7} , ce qui correspond environ à $R_e > 1\mu\text{m}$, on observe l'apparition d'un nouveau régime décrit par une dépendance de d_{min}^* en fonction de H_a selon l'équation 8.16.

Pour interpréter la loi d'échelle $d_{min}^* = 1.53 H_a^{1/3}$ du cas goutte/flaque, nous avons utilisé au chapitre 5 la condition d'égalité des raideurs équivalentes des forces prépondérantes en présence (tension superficielle et force de van der Waals). Nous avons travaillé avec les raideurs puisque l'interface de la flaque se déforme et c'est ce qui permet de comprendre le seuil de déclenchement de l'instabilité. Dans le cas de coalescence entre deux gouttelettes de tailles comparables, nous avons vu que le modèle des sphères rigides semble bien expliquer la forme des courbes de spectroscopie. Dans ce modèle de sphères indéformables, pour interpréter la loi d'échelle 8.16, nous pouvons écrire simplement l'égalité des deux forces antagonistes au déclenchement de l'instabilité :

$$\begin{aligned} F_{s-s} &\sim F_\gamma \\ \Rightarrow \frac{H R_e}{6d^2} &\sim \frac{\gamma}{R_e} 2\pi R_e^2 \\ \Rightarrow d_{min}^* &\propto H_a^{1/2} \end{aligned}$$

où F_{s-s} est la force de van der Waals entre deux sphères rigides et F_γ est la force de tension superficielle. Ce raisonnement qualitatif ne permet pas de retrouver la valeur du préfacteur apparaissant dans la loi d'échelle expérimentale 8.16. Néanmoins il permet d'expliquer la dépendance de d_{min} en fonction de H_a , et de conforter notre conjecture de rigidité des gouttelettes jusqu'au moment de la coalescence.

Une autre approche du phénomène peut être effectuée à partir du graphe de la Fig. 16. Sur ce graphe, figurent à la fois les points expérimentaux des expériences de coalescence entre deux gouttelettes et aussi les courbes théoriques de $d_{min} = f(R)$ pour les cas de l'interaction goutte-flaque. On y retrouve les deux régimes mis en évidence dans le diagramme de la Fig. 15 selon la valeur du rayon, mais nous faisons apparaître ici un critère supplémentaire, celui du rapport des rayons des gouttelettes. Le régime goutte-flaque correspond aux petits rayons ($R_e < 1\mu\text{m}$), pour lesquels les points expérimentaux se placent sur les courbes en trait plein $d_{min} = f(R)$, données par les relations 5.26 et 5.21, démontrées au chapitre 5. On peut constater que la plupart des cas de gouttes dissymétriques ($R_2 > 6R_1$) se positionnent dans ce régime, ce que nous avons discuté ci-dessus. L'autre régime, spécifique de la coalescence goutte-goutte, correspond aux grands rayons ($R_e > 1\mu\text{m}$). Dans ce régime, le graphe montre que d_{min} ne dépend pas du rayon, ce qui correspond à la loi d'échelle 8.16.

L'argument de dissymétrie avancé ci-dessus pour expliquer le fait que le régime de petits rayons correspond à une régime goutte-flaque ne semble pas le seul à intervenir puisque des cas dissymétriques de grands rayons se positionnent clairement dans le régime goutte-goutte, et des cas de très petits rayons, assez symétriques semblent suivre le régime goutte-flaque. Pour l'instant, les expérimentations menées ici ne nous permettent pas de comprendre cet aspect et une modélisation théorique est nécessaire.

Nous avons donc ici mis en évidence un régime spécifique pour la coalescence entre deux gouttelettes, dans lequel la distance d_{min} de coalescence ne dépend pas du rayon, contrairement au cas de la coalescence goutte-flaque. Cette loi expérimentale, traduite en terme de grandeur adimensionnée par la loi d'échelle 8.16 reposant sur l'hypothèse de gouttelettes indéformables, nous permet de conclure que pour des gouttelettes dans l'air, approchées l'une de l'autre à vitesse négligeable, les déformations des interfaces ne jouent aucun rôle, ni à l'échelle macroscopique, ni à l'échelle de d_{min} donc du nanomètre. Les graphes Fig. 15 et Fig. 16 montrent que le régime spécifique de la coalescence goutte-goutte donne une valeur de d_{min} bien inférieure à celle qui serait obtenue pour le régime goutte-flaque avec le même rayon. L'effet de l'absence de déformation des interfaces est très significatif. Dans le cas de deux gouttelettes, il faut que les interfaces soient bien plus proches pour déclencher l'instabilité, puisque celles-ci ne se déforment pas.

8.5 Diagramme de coalescence

Lorsque deux gouttelettes s'approchent l'une de l'autre à une vitesse constante v_a , elles exercent l'une sur l'autre une force hydrodynamique due au drainage du film fluide entre elles.

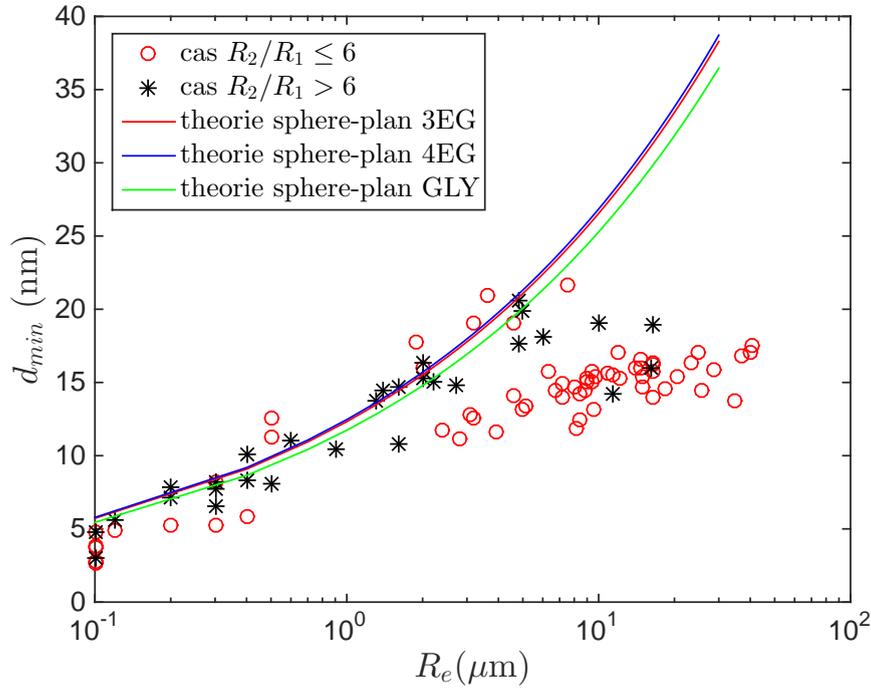


FIGURE 16: Distance seuil de coalescence pour deux gouttelettes d_{min} en fonction du rayon équivalent R_e , valeurs issues des ajustements. Les points représentent les données expérimentales, tous liquides confondus. Les courbes en trait plein représentent les relations théoriques $d_{min} = f(R)$, données par les relations 5.26 et 5.21, démontrées au chapitre 5 pour le cas sphère-plan, en vert pour le glycérol, en bleu pour le 4EG et en rouge pour le 3EG. Les courbes théoriques sont distinctes puisque les 3 liquides ont des tensions superficielles et des constantes d'Hamaker différentes.

Cette force a été calculée au 8.2, équation 8.12 :

$$F_D = \frac{6\pi\mu v_a R_e^2}{d} \quad \text{avec} \quad R_e = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

Cette force, répulsive, tend à déformer largement les gouttes (à l'échelle de leur rayon) lorsque la force hydrodynamique F_D devient du même ordre de grandeur que la force de tension superficielle, qui maintient leur forme sphérique. Pour deux gouttelettes dans l'air, nous avons vu, au chapitre 1 section 1.3, que la taille et les très faibles vitesses d'approche assurent que les gouttes restent indéformables à grande échelle, jusqu'à une distance assez faible, hors de portée de la résolution des caméras. Nous avons aussi analysé, section 8.4 qu'aucune déformation à l'échelle nanométrique n'intervient tant que d reste strictement supérieure à d_{min} , donc jusqu'au déclenchement de la coalescence.

Lors de l'approche de deux gouttes dans une fluide quelconque, il y a compétition entre les forces de van der Waals, attractives, et les forces hydrodynamiques de drainage du film de fluide entre les gouttes, répulsives. Nous allons étudier dans quelles conditions ces forces hydrodynamiques jouent un rôle dans le mécanisme de coalescence dans l'air.

8.5.1 Compétition entre forces de van der Waals et force hydrodynamique de drainage

Le rapport entre les forces de van der Waals et les forces hydrodynamiques de drainage a pour expression :

$$F^* = \frac{F_{s-s}}{F_D} = \frac{H}{36\pi\mu_{air}v_a d R_e} \quad (8.17)$$

On normalise la distance d entre les interfaces des deux gouttelettes par R_e : $d^* = d/R_e$, et on normalise la vitesse d'approche v_a par la vitesse caractéristique de drainage de l'air γ/μ_{air} : $v_a^* = v_a/(\gamma/\mu_{air})$. Ainsi, le rapport F^* varie en fonction de la distance normalisée selon la relation :

$$F^* = \frac{H_a}{48v_a^*d^*} \quad (8.18)$$

Pour étudier le rôle des forces hydrodynamiques, selon le rayon des gouttelettes et la vitesse d'approche, on peut tracer F^* en fonction de d^* (Fig. 17, Fig. 18 et Fig. 19). Sur ces graphes, la droite en pointillés correspond à la valeur expérimentale de d_{min} , calculée à partir de la loi expérimentale 8.16.

Pour des rayons assez importants ($H_a = 10^{-8}$) et des vitesses d'approche élevées, F^* peut être supérieur à 1, les forces hydrodynamiques répulsives peuvent retarder la coalescence. Cependant pour des gouttelettes telles que celle étudiées avec l'AFM, de rayon inférieur à $10 \mu\text{m}$, il faut des vitesses d'approche supérieures à 10^{-4} m/s pour que la force de van der Waals soit inférieure à la force de drainage à des distances supérieures à d_{min} . Cela signifie que les forces hydrodynamiques répulsives n'interviennent pas avant que ne se déclenche la coalescence, seules les forces de van der Waals et les forces de tension superficielle jouent un rôle dans le déclenchement du processus de coalescence.

En tout état de cause, pour des vitesses d'approche de l'ordre de celles utilisées en spectroscopie avec l'AFM, $v_a \approx 10^{-7}$ m/s, dans l'air, aucune déformation à l'échelle du rayon des gouttes n'est induite par les forces hydrodynamiques de drainage.

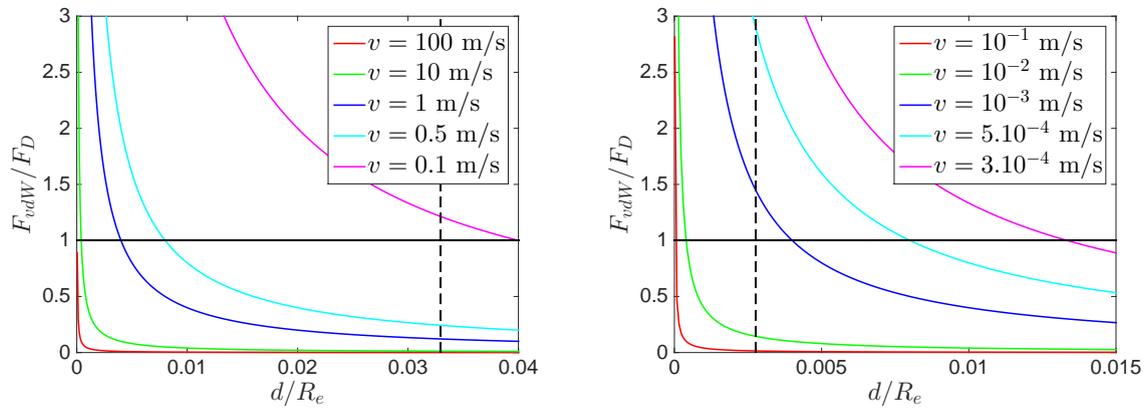


FIGURE 17: Graphes donnant $F^* = F_{vdW}/F_D$ en fonction de $d^* = d/R_e$ pour le 3EG, pour diverses vitesses d'approche. Graphe de gauche : $H_a = 10^{-5}$ i.e. $R_e = 0.22 \mu\text{m}$. Graphe de droite : $H_a = 10^{-8}$ i.e. $R_e = 7.0 \mu\text{m}$.

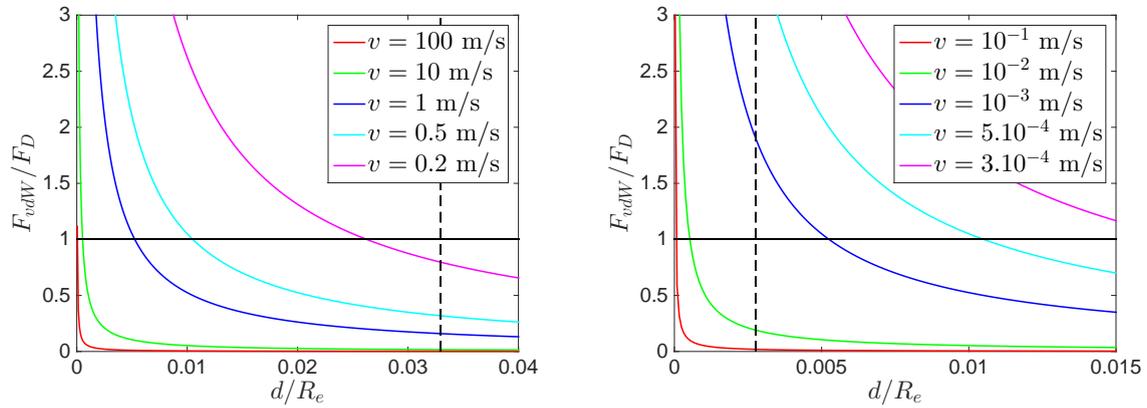


FIGURE 18: Graphes donnant F^* en fonction de d^* pour le glycérol, pour diverses vitesses d'approche. Graphe de gauche : $H_a = 10^{-5}$ i.e. $R_e = 0.21 \mu\text{m}$. Graphe de droite : $H_a = 10^{-8}$ i.e. $R_e = 6.7 \mu\text{m}$.

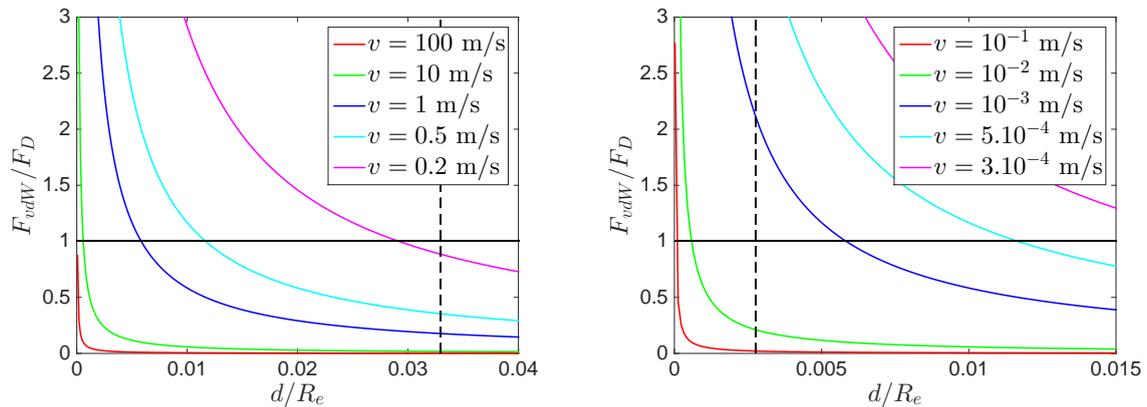


FIGURE 19: Graphes donnant F^* en fonction de d^* pour l'eau, pour diverses vitesses d'approche. Graphe de gauche : $H_a = 10^{-5}$ i.e. $R_e = 0.15 \mu\text{m}$. Graphe de droite : $H_a = 10^{-8}$ i.e. $R_e = 4.7 \mu\text{m}$.

8.5.2 Diagramme de coalescence

Nous allons nous appuyer sur le graphe logarithmique de d^* en fonction de H_a pour analyser l'importance relative des forces hydrodynamiques et des forces de van der Waals dans le mécanisme de coalescence et pour prévoir la distance seuil de déclenchement du processus.

Dans l'étude expérimentale du paragraphe 8.4, nous avons mis en évidence deux régimes : $d_{min}^* = 1.53 H_a^{1/3}$ correspondant à la coalescence goutte-flaque et $d_{min}^* = 20.4 H_a^{1/2}$ spécifique de la coalescence goutte-goutte.

D'autre part, nous pouvons tracer une courbe correspondant aux valeurs de d^* pour lesquelles la force de drainage est égale à la force de van der Waals. Cette valeur critique d_c^* de d^* , pour H_a donnée, et une vitesse d'approche donnée, correspond à la valeur de d en-deçà de laquelle la force résultante $F_{s-s} + F_D$ est attractive (négative). L'équation de cette courbe dans le diagramme $d^* = f(H_a)$ s'écrit : $F^* = 1$, ce qui donne, compte tenu de 8.18 :

$$d_c^* = \frac{H_a}{48v_a^*} \quad (8.19)$$

Il s'agit donc d'une droite de pente 1, dont l'ordonnée à l'origine dépend du paramètre v_a^* , la vitesse d'approche normalisée.

Pour diverses valeurs de v_a^* , on peut donc tracer le diagramme de coalescence de la Fig. 20.

Ce diagramme permet de prévoir quel rôle les forces hydrodynamiques de drainage jouent dans le processus de coalescence, selon la valeur du rayon et de la vitesse d'approche des gouttes. Le principe est de fixer une valeur de Re , c'est-à-dire le système physique des deux gouttes (leurs rayons et la nature du liquide). On fait diminuer la distance d entre les interfaces des gouttelettes : le système physique évolue donc à H_a constante, et dans cette évolution, d^* diminue. On se déplace graphiquement sur une verticale.

Pour que la coalescence se produise, il faut que soit respecté le double critère de coalescence :

$$d^* < d_{min}^* \quad (8.20)$$

$$\text{et } d^* < d_c^* \quad (8.21)$$

Graphiquement, ce critère est très simple à mettre en œuvre. Le domaine de valeurs de d et de H_a pour lequel on peut prévoir qu'il y aura coalescence correspond au domaine situé à la fois sous la courbe $d^* = d_{min}^*$ et sous la courbe $d^* = d_c^*$. Les graphes présentés dans les trois figures suivantes Fig. 21, Fig. 22, Fig. 23, permettent d'illustrer ce critère, dans 3

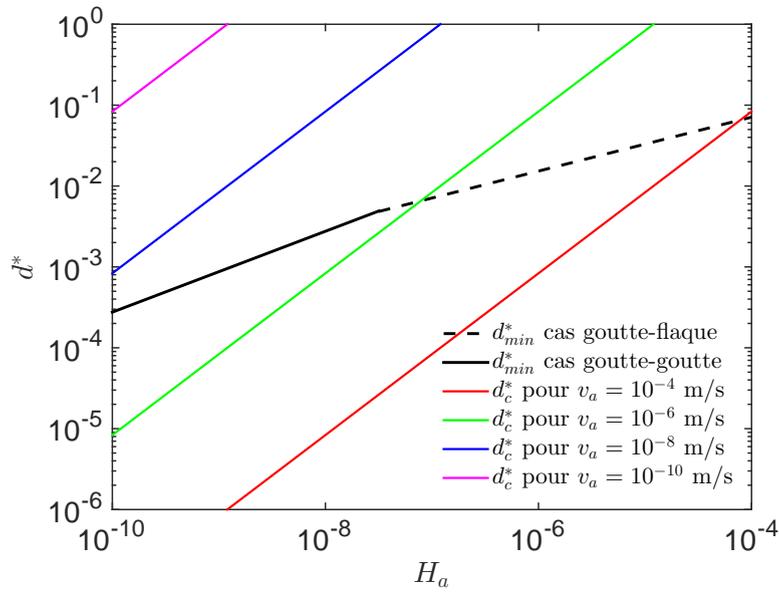


FIGURE 20: Diagramme de coalescence en coordonnées logarithmiques. Les droites noires correspondent à la valeur de $d^* = d_{min}^*$ seuil de déclenchement de la coalescence, les droites en couleur de pente 1 correspondent à $d^* = d_c^*$ limite du régime attractif, pour différentes vitesses d'approche. Pour une valeur de v_a donnée, le régime attractif, domaine où F_{s-s} est prépondérante devant la force de drainage, se situe au-dessous de la droite $d^* = H_a/(12v_a^*)$ de pente 1.

situations correspondant à 3 vitesses d'approche différentes. Sur ces diagrammes, ce domaine correspond aux points situés sous les courbes surlignées en vert.

Cas 1 : très faible vitesse d'approche $v_a = 10^{-8}$ m/s

La droite $d^* = d_c^*$ est toujours au-dessus de la courbe $d^* = d_{min}^*$, comme le montre la Fig. 21. Lorsqu'on diminue d , il y a drainage très lent du film d'air entre les gouttelettes, la force résultante $F = F_{vdW} + F_D$ est répulsive. Lorsqu'on atteint le point A, on passe en régime attractif, la distance est assez faible pour que la force de van der Waals compense les forces hydrodynamiques. Pourtant, aucune coalescence ne se produit. Il faut que les gouttes continuent à s'approcher pour que l'interface se déstabilise et que la coalescence se produise. Nous sommes dans une situation où les forces hydrodynamiques dues au drainage du film d'air n'interviennent pas dans le processus, c'est la force de van der Waals seule qui domine le mécanisme, et qui doit être prise en compte dans l'équilibre des forces avec la force capillaire sur l'interface. C'est typiquement la situation que nous avons avec les gouttelettes en AFM et c'est pourquoi nous n'avons pas pris en compte les forces hydrodynamiques dans tout le traitement précédent.

Cas 2 : vitesse d'approche intermédiaire $v_a = 5.10^{-7}$ m/s

La droite $d^* = d_c^*$ coupe la courbe $d^* = d_{min}^*$, comme le montre la Fig. 22. Selon la valeur de H_a c'est-à-dire du rayon des gouttes, on observe des comportements différents.

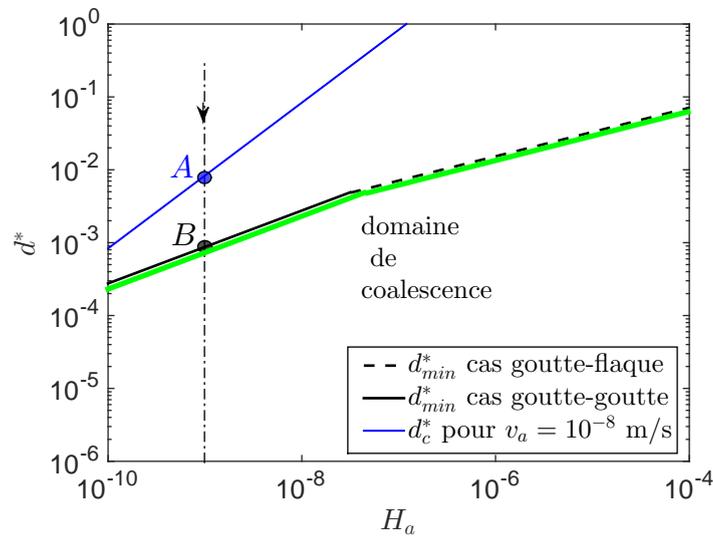


FIGURE 21: Diagramme de coalescence dans le cas 1 pour une vitesse d'approche très faible de $v_a = 10^{-8}$ m/s. Ici, $H_a = 10^{-9}$ donc $R_e \approx 20 \mu\text{m}$. Ce cas correspond aux vitesses d'approche des expérimentations AFM.

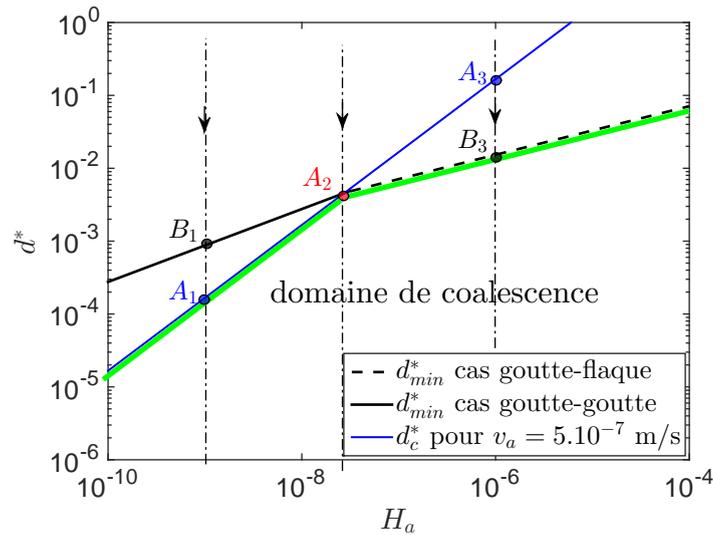


FIGURE 22: Diagramme de coalescence dans le cas 2 pour une vitesse d'approche de $v_a = 5.10^{-7}$ m/s.

1. Pour des très petits rayons : $H_a = 10^{-6}$ par exemple ($R_e \approx 0.7 \mu\text{m}$), on est dans la même situation que pour la cas 1. En effet, graphiquement, on constate que le régime devient attractif lorsqu'on franchit le point A_3 , mais la coalescence ne se produit pas pour autant, il faut encore approcher les gouttelettes pour que l'instabilité se déclenche. Ici encore, ce ne sont pas les forces hydrodynamiques qui gouvernent les processus, car les gouttes sont trop petites pour que le drainage joue un rôle. Dans ces conditions, pour étudier l'instabilité de coalescence, seules seront prises en compte dans les forces extérieures les forces de van der Waals.

2. Pour des rayons intermédiaires : $H_a = 5.10^{-7}$ ($R_e \approx 5 \mu\text{m}$), on atteint le régime attractif au point A_2 , au moment de la coalescence. La vitesse d'approche est suffisamment importante pour que les gouttes commencent à se déformer au juste moment de la coalescence, mais pas avant. On est dans un cas limite pour lequel les forces hydrodynamiques commencent à intervenir dans le mécanisme de déstabilisation des interfaces.
3. Pour de grands rayons : la vitesse d'approche est assez grande pour que les forces hydrodynamiques soient importantes, le régime reste répulsif jusqu'au point A_1 et au point B_1 prévu pour la coalescence, celle-ci ne se produit pas. Cela signifie que les mécanismes physiques doivent prendre en compte les deux types de forces, de van der Waals et hydrodynamiques et que les déformations des gouttes à grande échelle sont déterminantes dans le processus. Nous sortons du cadre de ce qui a été étudié en AFM dans cette thèse.

Cas 3 : vitesse d'approche élevée $v_a = 10^{-4}$ m/s

La droite $d^* = d_c^*$ est toujours au-dessous des droites de coalescence $d^* = d_{min}^*$, comme le montre la Fig. 23. Quelle que soit la valeur du rayon, la vitesse d'approche est assez grande

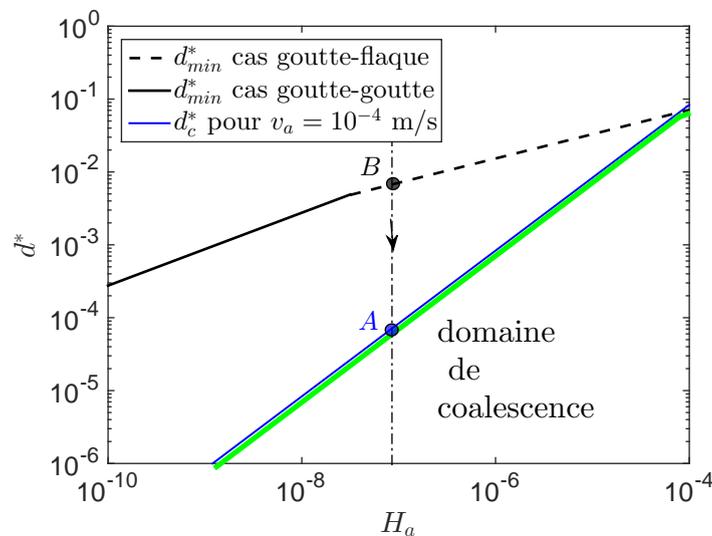


FIGURE 23: Diagramme de coalescence dans le cas 3 pour une vitesse d'approche de $v_a = 10^{-4}$ m/s.

pour que les forces hydrodynamiques contribuent au mécanisme. Lorsque d^* diminue, on atteint le point B , distance à laquelle la coalescence devrait se produire si seules les forces de van der Waals gouvernaient le processus. Or, on est en régime répulsif. Cela signifie que les interfaces vont se déformer, s'aplatir et il faudra encore approcher les interfaces avant que la coalescence ne se produise. Et cela interviendra en étant accompagné de la déformation des

gouttes, comme on l'observe dans des fluides externes visqueux, comme les cas de coalescence en milieu liquide.

Pour le cas de coalescence entre gouttes étudiée à l'échelle macroscopique au chapitre 2, le rayon est de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$, ce qui donne une valeur de H_a très petite (environ 10^{-12}). La taille des gouttes situe le système dans le cas 3 ou le cas 2 des points (A_1, B_1) . Les valeurs des vitesses d'approche étant dans la gamme de 10^{-6} à 10^{-4} m/s, le diagramme de coalescence permet de prévoir que les interfaces seront déformées par les forces visqueuses externes. Ces déformations ne sont cependant pas détectables dans les expérimentations du chapitre 2, vue la résolution spatiale dont nous disposons.

8.6 Conclusion

Nous avons dans ce dernier chapitre de la partie II, mis en œuvre toutes les notions, tant théoriques qu'expérimentales, vues dans les chapitres précédents, pour explorer le coalescence de deux gouttelettes à l'échelle du nanomètre. Nous avons exploité deux séries d'une centaine de courbes de spectroscopie, en mode Contact et surtout en mode FM, pour les cas de coalescence d'une gouttelette sur une flaque, et pour les cas de coalescence entre deux gouttelettes.

Nous avons tiré avantage de la grande sensibilité de l'AFM en mode FM, mode sensible au gradient de force qui est très grand lorsque la coalescence se déclenche.

Cela nous a permis de valider la théorie concernant l'interaction d'une sonde sphérique, pointe ou gouttelette déposée à l'extrémité du levier, sur une flaque.

Enfin nous avons étudié expérimentalement le comportement et la distance seuil de coalescence entre deux gouttelettes. Deux grandes tendances se dégagent selon les ordres de grandeur des rayons et du rapport des rayons, obéissant à deux lois d'échelle différentes.

Pour de très petites gouttelettes sur le levier, en coalescence avec une goutte déposée de taille souvent bien plus grande, le système tend à se comporter comme un système goutte-flaque, les déformations locales nanométriques de la gouttelette posée influencent le processus et conditionnent la valeur de la distance seuil de coalescence d_{min} .

Pour des gouttelettes sur le levier de taille dépassant $1\ \mu\text{m}$ environ, et une goutte posée de taille comparable, la distance seuil d_{min} est plus faible que dans le cas goutte-flaque, ce qui montre que les déformations des interfaces sont négligeables dans le mécanisme. Il faut approcher les gouttes plus avant pour déstabiliser les interfaces.

Enfin, nous avons construit un diagramme de coalescence, qui permet, selon les valeurs des rayons des gouttelettes et la nature des liquides et du fluide externe, de trouver rapidement le critère de coalescence et de comprendre quels mécanismes et quelles forces gouvernent

le processus de coalescence. Pour des vitesses d'approche et des rayons assez faibles, les forces hydrodynamiques sont insuffisantes pour s'imposer dans le mécanisme et la distance d_{min} , seuil d'instabilité, peut être déterminée en étudiant la compétition entre les forces de van der Waals qui tendent à déstabiliser l'interface et les forces de tension superficielle qui maintiennent sa cohésion. Cela implique en particulier qu'aucune déformation des gouttes à grande échelle ne se produit, elles restent sphériques.

Pour des vitesses d'approche et des rayons plus importants (ou des fluides externes plus visqueux), les forces hydrodynamiques sont puissantes et on ne peut pas prévoir la distance seuil de coalescence par les seules considérations des forces de van der Waals. Les gouttes se déforment à plus grande échelle et les études menées dans cette thèse sont insuffisantes.

Troisième partie

Oscillations de retour à l'équilibre

Chapitre 9

Oscillations libres de retour à l'équilibre

Ce dernier chapitre est consacré à la description de l'étape finale du processus de coalescence dans le cas du régime inertiel, pour des fluides très peu visqueux. La phase d'expansion du pont liquide, formé à la rupture des interfaces, se termine lorsque les deux fronts d'onde capillaires se sont propagés jusqu'aux extrémités des gouttes, au niveau des disques d'attache. Pendant cette phase d'expansion, une très faible partie de l'énergie initiale a été dissipée, une grande quantité d'énergie est encore emmagasinée dans le fluide, sous forme d'énergie cinétique et d'énergie de surface. La dernière étape du processus consiste alors en une dissipation de cette énergie par l'intermédiaire d'oscillations libres, faiblement amorties, jusqu'à ce que le pont global atteigne un état d'équilibre.

La Fig. 1 illustre en quelques images une séquence typique comprenant l'expansion du pont

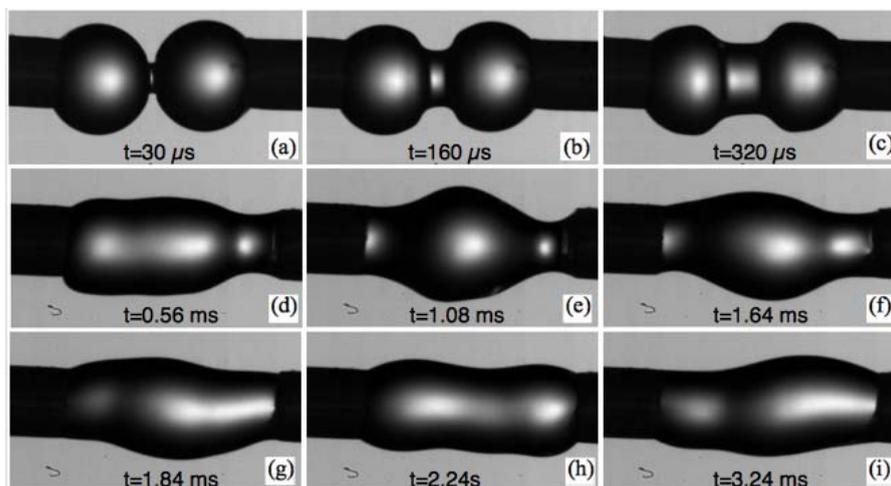


FIGURE 1: Évolution du pont liquide après le perçage des interfaces. (a) à (c) : phase d'expansion du pont connectant les deux gouttes. (d) à (i) oscillations du pont complet.

(images (a) à (c)) et les oscillations constituant la phase finale (images (d) à (i)).

L'échelle de longueur concernée par ces phénomènes correspond à la taille du système fluide dans son ensemble, c'est-à-dire la longueur du pont L , et l'échelle de temps correspond au temps de relaxation $L/U_{vis} \approx 70$ ms pour l'eau.

Notre objectif ici est de déterminer les modes propres d'oscillation du pont attaché, en considérant que ces oscillations ont lieu autour de la position d'équilibre finale du pont, qui n'est pas un cylindre, et dont la forme est conditionnée par la valeur de L .

Dans un premier temps, nous chercherons donc à caractériser l'état d'équilibre du système final, du point de vue expérimental en utilisant le dispositif optique décrit au chapitre 1, et du point de vue théorique en résolvant l'équation de Young-Laplace. Nous montrerons que cet état d'équilibre n'est pas cylindrique, sauf pour une longueur de pont spécifique L_c que nous calculerons.

La Fig. 2 montre deux exemples de formes statiques correspondant à l'équilibre final, images et contours détectés expérimentalement et calculés. Pour les ponts courts ($L < L_c$), la forme d'équilibre est concave, pour les ponts longs ($L > L_c$), la forme d'équilibre est convexe.

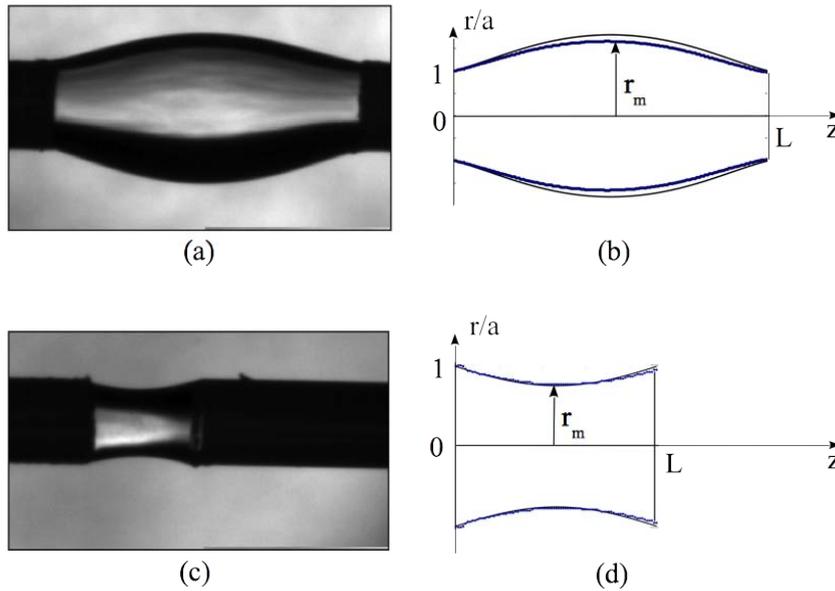


FIGURE 2: Exemples de formes statiques : (a) et (b) correspondent à un pont long ($L > L_c$), la forme d'équilibre est convexe. (c) et (d) correspondent à un pont court ($L < L_c$), la forme d'équilibre est concave. (a) et (c) : Images données par la caméra rapide. (b) et (d) Contours détectés expérimentalement (en bleu) et calculés numériquement par résolution de l'équation de Young-Laplace (en noir).

Nous effectuerons ensuite une étude des oscillations libres faiblement amorties, autour de la position d'équilibre finale. Pour le volet expérimental de l'étude, nous développons une méthode originale d'extraction des 4 premiers modes propres, méthode qui exploite les propriétés de symétrie de ces modes. Cela permet de mesurer les fréquences propres et les amortissements de ces modes. Parallèlement, nous calculerons numériquement les fréquences

propres, en modélisant le problème par un écoulement potentiel, sous les hypothèses de petites amplitudes d'oscillations, en négligeant les effets de la gravité et de la viscosité.

De très nombreux travaux ont été publiés sur les modes d'oscillation des systèmes fluides dont la dynamique est régie par la tension superficielle, depuis les travaux pionniers de Rayleigh [Rayleigh, 1878] concernant l'instabilité des jets, jusqu'aux études de fragmentation des filaments liquides [Villermaux, 2006] par exemple. Concernant les gouttelettes, les modes d'oscillations ont été déterminés théoriquement, pour une goutte libre [Miller and Scriven, 1968], [Prosperetti, 1980], ou attachée [Prosperetti, 2012]. Les oscillations et la stabilité des colonnes et filaments liquides n'ont été étudiés que récemment, théoriquement [Nicolás and Vega, 2000], et expérimentalement [Vega and Montanero, 2009], mais uniquement dans le cas d'oscillations autour d'une forme cylindrique. La stabilité des ponts attachés non cylindriques a été explorée ces dernières années [Slobozhanin and Perales, 1993], [Messegueur et al., 1995], mais aucun travail théorique ou expérimental n'a été réalisé sur les modes et les fréquences propres d'oscillations pour de telles structures.

9.1 Description de l'état d'équilibre final

L'importance de l'état d'équilibre final se justifie par le fait que, dans notre modélisation, il constitue la forme autour de laquelle les oscillations de retour vers l'équilibre se déroulent.

9.1.1 Conditions et résultats expérimentaux

Pour l'étude expérimentale de la forme d'équilibre du pont, on utilise le dispositif d'observation par caméra rapide décrit au chapitre 1. L'étude des oscillations sera effectuée uniquement sur l'eau et les solutions aqueuses de MgSO_4 , les autres fluides utilisés (PDMS et paraffine) sont trop visqueux pour être le siège d'oscillations en fin de coalescence. Les gouttes initiales sont considérées comme deux sphères tronquées, de rayons R , attachées à des disques de rayons a (voir Fig. 3(a)).

Le processus complet de coalescence (y compris les oscillations finales) a une durée de 100 ms tout au plus. Or, dans le dispositif expérimental de formation et de croissance des gouttes (voir chapitre 1), le débit volumique n'excède jamais $100 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Ainsi, le volume de liquide injecté durant le processus est de moins de $3\cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$, alors que le volume des gouttelettes initiales est de $V = 2\cdot\frac{4}{3}\pi R^3 \approx 1 \text{ mm}^3$. On pourra donc, vues les conditions expérimentales, considérer que l'ensemble du processus a lieu à volume constant.

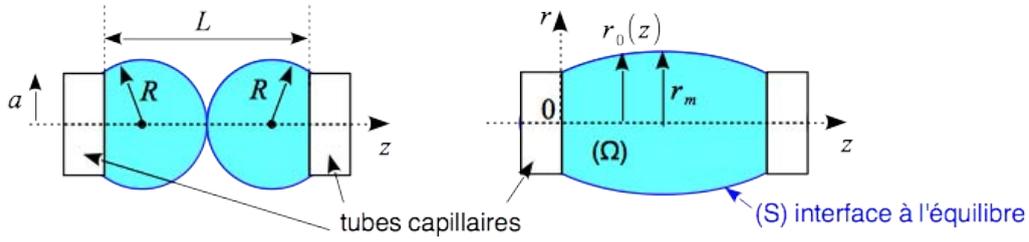


FIGURE 3: Schéma et notations : (a) Gouttes initiales. (b) Forme d'équilibre du pont final. r_m est le rayon au milieu du pont et $r_0(z)$ paramètre la forme d'équilibre.

Ainsi, nous sommes conduits à étudier un pont liquide (eau) de volume V fixé, issu de deux gouttes initiales, attachées à deux disques en regard, de rayons a et séparés par une distance L (voir Fig. 3). Puisque les deux gouttes se touchent, R et L sont liés par :

$$L = 2(R + \sqrt{R^2 - a^2}) \Rightarrow R = \frac{a^2}{L} + \frac{L}{4} \quad (9.1)$$

L'état d'équilibre et les oscillations sont caractérisés par 4 nombres sans dimension :

- le **nombre de Bond** $B_0 = \rho g a^2 / \gamma$, qui compare la pesanteur et les forces de tension superficielles,
- le **nombre d'Ohnesorge** $Oh = \mu / \sqrt{\rho a \gamma}$, qui compare l'inertie aux forces visqueuses dans un écoulement régi par la tension superficielle,
- la **finesse du pont** $L^* = L/a$, qui compare la longueur du pont à son rayon aux bords,
- le **volume réduit** $V^* = V / (\pi a^2 L)$, qui compare le volume du pont (égal à celui des deux gouttes initiales) au volume du cylindre de mêmes longueur et rayon.

Dans nos expérimentations avec les solutions aqueuses, le nombre de Bond et le nombre d'Ohnesorge sont inférieurs à 10^{-2} . Cela nous conduit à négliger les effets de la pesanteur et à prévoir que la viscosité affectera uniquement l'évolution à long terme des oscillations, en les amortissant faiblement.

Dans les expérimentations effectuées, B_0 et Oh ne varient pas. En revanche, nous avons fait varier le paramètre de finesse du pont L^* sur une gamme de 2 à 7 environ. Les rayons des gouttes initiales varient de 200 à 400 μm , et le rapport des rayons reste compris entre 1 et 1.6. C'est pour cela que dans les développements théoriques, nous avons considéré deux gouttes identiques.

Étude du volume final

Le volume total des deux gouttes (sphères tronquées) est donné par :

$$V = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{L}{2} \right)^2 \left(3R - \frac{L}{2} \right) \quad (9.2)$$

En remplaçant l'expression de R donnée par l'équation 9.1, dans 9.2, on obtient la relation entre L^* et V^* :

$$V = \frac{2}{3}\pi \left(\frac{L}{2}\right)^2 \left(\frac{3a^2}{L} + \frac{L}{4}\right) \quad (9.3)$$

$$\Rightarrow V^* = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{(L^*)^2}{12}\right) \quad (9.4)$$

Le volume du pont peut être mesuré expérimentalement à l'état d'équilibre final, en utilisant les contours détectés (représentés par la fonction $r = r_0(z)$) et en supposant que le pont est axisymétrique. On a alors :

$$V = \int_0^L \pi r_0^2(z) dz \quad (9.5)$$

La Fig. 4 (a) compare les valeurs du volume du pont à l'équilibre, mesurées expérimentalement comme indiqué ci-dessus et les valeurs calculées par la relation théorique 9.4. L'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est très bon, indépendamment du fait que les gouttes initiales soient ou non de même rayon. Cela nous confirme que le pont évolue bien à volume constant et qu'une légère dissymétrie des rayons des gouttes initiales n'a pas d'impact sur la forme d'équilibre finale.

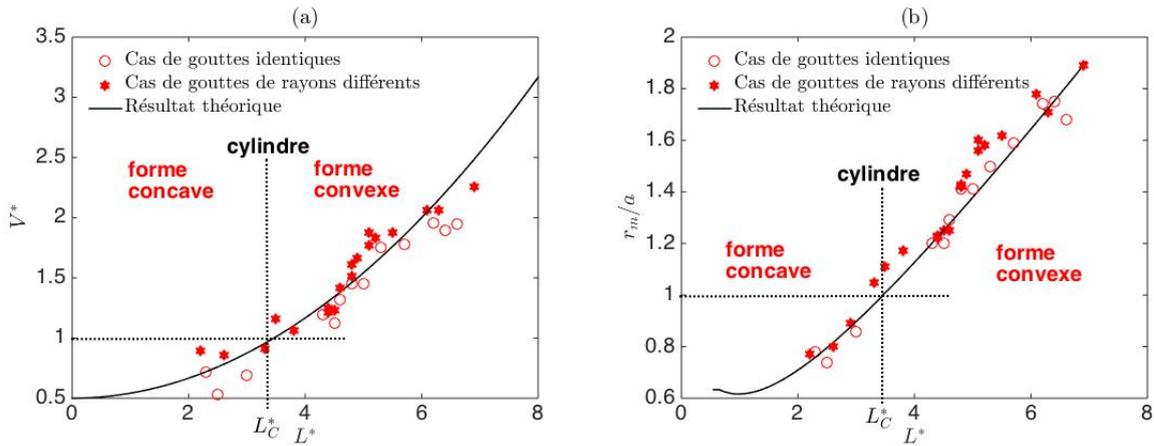


FIGURE 4: Caractéristiques géométriques de la forme d'équilibre du pont. (a) Volume normalisé V^* en fonction de la finesse L^* . Les points rouges correspondent aux données expérimentales et la courbe noire au modèle de l'équation 9.4. (b) Rayon du pont en son milieu. La courbe noire correspond au modèle décrit au 9.1.2.

Concavité de la forme d'équilibre

De l'équation 9.4, on déduit la valeur L_c^* de L^* pour laquelle la forme d'équilibre est un cylindre de rayon a . C'est la valeur pour laquelle $V^* = 1$: $L_c^* = \sqrt{12} \simeq 3.46$. Selon la valeur de L^* par rapport à L_c^* , la forme d'équilibre du pont est concave ou convexe, comme le montrent les exemples de la Fig. 2. Nous voyons apparaître ici une longueur pertinente pour caractériser la forme d'équilibre : le rayon r_m au milieu du pont. Celui-ci est inférieur à a pour les

ponts courts, concaves (cas $L^* < L_c^*$), et supérieur à a pour les ponts longs, convexes (cas $L^* > L_c^*$). La figure 4 (b) montre l'évolution de r_m/a en fonction de L^* : elle montre que, dans la gamme de valeurs de L^* explorée expérimentalement, r_m est pratiquement proportionnel à L . Il est intéressant de noter que la forme d'équilibre ne dépend que de la finesse du pont L^* , elle n'est pas influencée par les dissymétries des rayons initiaux, ni par la présence de sel de MgSO_4 dans l'eau.

En outre, nous avons utilisé deux valeurs différentes des rayons a des tubes capillaires d'attache ($180 \mu\text{m}$ ou $305 \mu\text{m}$), et il s'avère que la forme d'équilibre ne dépend pas de a .

Enfin, la Fig. 5 montre les contours supérieur et inférieur du pont à l'équilibre (en bleu), ainsi que la différence entre eux (en rouge). On constate qu'ils sont symétriques, puisque leur écart (en rouge) est très proche de zéro. Sur l'ensemble des cas expérimentaux traités pour cette thèse, cet écart ne dépasse pas $0.06a$. Nous pouvons en conclure que les effets de la pesanteur sont négligeables sur la forme d'équilibre.

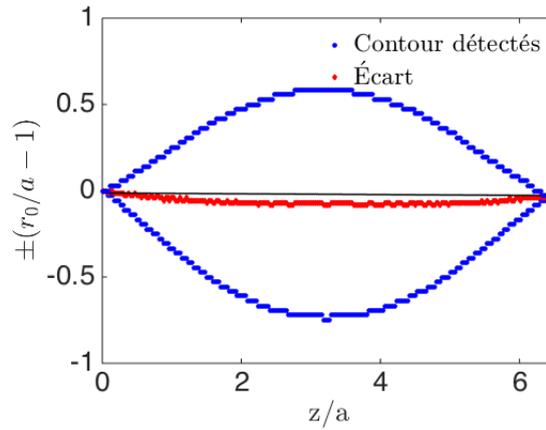


FIGURE 5: Effets négligeables de la pesanteur : $\pm(r_0/a - 1)$ correspond au déplacement de l'interface à l'équilibre par rapport à la situation cylindrique. Les points bleus représentent les contours supérieur et inférieur détectés, les points rouges leur écart. On constate que cet écart reste très faible, moins de 10% de a , ce qui montre que la forme d'équilibre est très peu influencée par la pesanteur.

9.1.2 Détermination théorique de la forme d'équilibre

Pour décrire la forme de la surface (S) du pont (voir Fig. 3) à l'équilibre, nous utilisons les coordonnées cylindriques. Nous pouvons choisir entre deux représentations paramétriques : $r = r_0(z)$ ou $[r, z] = [r(s_0), z(s_0)]$, où s_0 est l'abscisse curviligne le long de la courbe représentant l'intersection de la surface (S) avec le plan méridien d'observation. La première représentation est plus adaptée à la description des résultats expérimentaux, la deuxième est préférable pour les calculs théoriques.

La forme de la surface libre à l'équilibre, (S), est gouvernée par l'équation de Young-Laplace :

$$F = K - \frac{\Delta P}{\gamma} = 0 \quad \text{pour } (r, z) \in (S) \quad (9.6)$$

qui impose que la courbure moyenne K de la surface prenne une valeur constante sur toute l'interface, imposée par la différence de pression entre le liquide du pont et l'air extérieur. A l'équilibre, $K = K_0$, dont l'expression en coordonnées curvilignes est donnée par :

$$K_0 = -\frac{d\alpha}{ds_0} + \frac{\cos \alpha}{r} \quad (9.7)$$

où α est l'angle que fait la tangente à la surface avec l'axe des z (voir Fig. 6). Les conditions aux limites, au niveau des disques de rayon a , correspondent aux conditions d'attache sur le bord des disques :

$$r_0(z) = a \text{ pour } z = 0 \text{ et } z = L \quad (9.8)$$

De plus, le volume normalisé V^* doit être égal au volume des deux gouttes initiales, tel que nous l'avons écrit par l'équation 9.4 :

$$\frac{1}{a^2 L} \int_0^L r_0(z)^2 dz = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{L^{*2}}{12} \right) \quad (9.9)$$

Pour une valeur donnée de L^* , il existe une famille continue de formes axisymétriques qui satisfont à l'équation de Young-Laplace 9.6, paramétrée soit par l'écart de pression ΔP , soit par le volume V du pont. Nous avons calculé numériquement la forme d'équilibre en résolvant les équations 9.6 à 9.9 par une méthode de continuation de type Newton-Raphson (voir Annexe B).

Dans les cas traités dans cette thèse, la convergence est très rapide (moins de 10 itérations). Le code a été réalisé par David Fabre, en utilisant le logiciel FreeFem++, basé sur la méthode des éléments finis. Elle présente l'avantage de définir un maillage pour le calcul de la forme d'équilibre pour chaque valeur de L^* considérée, maillage que l'on conservera pour le calcul des modes et des fréquences propres.

Pour différentes valeurs de L^* , on peut ensuite superposer et comparer les formes d'équilibre calculées numériquement et celles détectées expérimentalement. La Fig. 2 montre deux exemples, l'un dans un cas concave, l'autre dans un cas convexe. Les contours expérimentaux, en bleu et les contours théoriques, en noir sont très proches. Pour une comparaison systématique, sur l'ensemble des valeurs de L^* explorées expérimentalement, on peut calculer théoriquement le rayon r_m au milieu du pont et le comparer à celui mesuré. La Fig. 4 (b) montre la très bonne adéquation entre les rayons mesurés et ceux issus du calcul numérique.

9.2 Modes et fréquences propres d'oscillation - Étude théorique dans le cas cylindrique

Nous étudions maintenant les modes et fréquences propres d'oscillations libres du pont attaché, sous les hypothèses d'un écoulement potentiel et de faibles déformations par rapport à la position d'équilibre. L'hypothèse de faibles déformations nous permettra de linéariser les équations régissant l'écoulement. Comme nous l'avons justifié précédemment par les valeurs du nombre de Bond et du nombre d'Ohnesorge, nous négligeons les effets de la pesanteur et la viscosité.

9.2.1 Formulation du problème

L'écoulement dans le pont est supposé irrotationnel et décrit par le potentiel des vitesses $\phi(z, r, \theta, t)$, défini dans tout le volume (Ω) du pont. Le champ des vitesses $\vec{v} = \vec{\nabla}\phi(z, r, \theta, t)$. La pression est donnée par l'équation de Bernoulli linéarisée :

$$p = -\rho \frac{\partial \phi(z, r, \theta, t)}{\partial t}. \quad (9.10)$$

Pour décrire la forme de l'interface à un instant t , on utilise la déformation η dans la direction normale à la surface moyenne (S) (voir Fig. 6). La déformation normale η est reliée à la déformation radiale η_r (qui sera préférée dans les méthodes de mesure expérimentales) par : $\eta_r = \eta \cos(\theta)$.

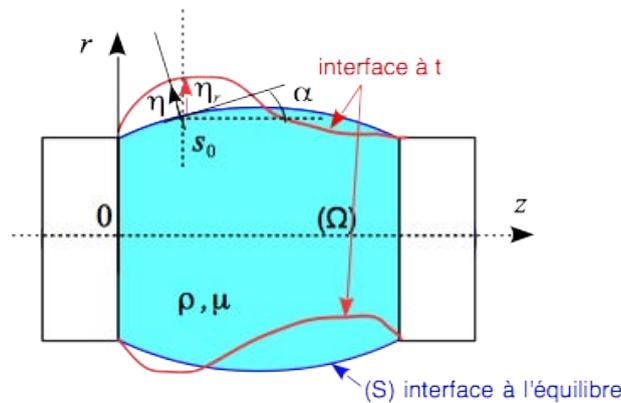


FIGURE 6: Schéma et notations pour l'étude des oscillations autour de la forme d'équilibre. η est le déplacement normal de l'interface et η_r son déplacement radial par rapport à la position d'équilibre finale.

Les fonctions inconnues $[\phi(z, r, \theta, t); \eta(s_0, \theta, t)]$ sont déterminées par les équations concernant le champ de pression et de vitesse à l'intérieur du volume de fluide (Ω) et par les conditions aux limites, sur l'interface liquide-air (S) et sur les disques d'attache :

$$\Delta\phi = 0 \text{ pour } (z, r) \in \Omega \quad (9.11)$$

$$\partial_z\phi = 0 \text{ pour } z = -0 \text{ et } z = L, \quad (9.12)$$

$$\eta = 0 \text{ pour } z = 0 \text{ et } z = L, \quad (9.13)$$

$$\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\phi = \frac{\partial\eta}{\partial t} \text{ sur } (S), \quad (9.14)$$

$$\gamma K_1 = -\rho \frac{\partial\phi}{\partial t} \text{ sur } (S), \quad (9.15)$$

où \mathbf{n}_0 est la normale à la surface moyenne (S), dirigée vers l'extérieur. Les conditions aux limites 9.12 et 9.13 traduisent l'absence de flux au niveau des disques d'attache et les conditions d'attache des lignes de contact sur les bords des disques. Les conditions 9.14 et 9.15 traduisent les conditions aux limites cinématiques et dynamiques sur la surface libre. La correction K_1 à la courbure moyenne peut être écrite sous la forme (voir Annexe D équation D.6) :

$$K_1(\eta) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial s_0} \left(r \frac{\partial\eta}{\partial s_0} \right) - \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial s_0} \right)^2 + \frac{\cos^2\alpha}{r^2} - \frac{m^2}{r^2} \right] \eta. \quad (9.16)$$

Compte tenu de la linéarité de ce système d'équations, on peut chercher la solution de ce système sous la forme d'une combinaison linéaire de modes propres, et l'écrire formellement comme suit :

$$[\phi(z, r, \theta, t); \eta(s_0, \theta, t)] = \sum_{m,n} A_{mn} [-i\hat{\phi}_{mn}(z, r); \hat{\eta}_{mn}(s_0)] e^{im\theta - i\omega_{mn}t}, \quad (9.17)$$

où ω_{mn} sont les fréquences propres, $[\hat{\phi}_{mn}(z, r); \hat{\eta}_{mn}(s_0)]$ les vecteurs propres, et A_{mn} leurs amplitudes. Un mode donné est caractérisé par deux entiers : m représente le nombre de nœuds dans la direction azimutale et n le nombre de nœuds dans la direction longitudinale.

Les amplitudes sont déterminées par les conditions initiales. Dans notre cas, c'est la rupture des interfaces qui a déterminé les conditions initiales. Pour la suite, nous faisons l'hypothèse que seuls subsistent les premiers modes, ceux de plus petites fréquences. Les modes de fréquences plus élevées, correspondant à des longueurs d'onde plus faibles, donc de plus grandes courbures, impliquent par conséquent des gradients de vitesses plus importants. Ils nécessitent plus d'énergie pour être excités avec une amplitude notable et surtout ils ont été amortis par la dissipation visqueuse beaucoup plus rapidement et conditionnent assez peu l'évolution à long terme des oscillations.

Nous vérifierons cette hypothèse lorsque nous aurons extrait expérimentalement ces premiers modes.

Nous allons donc nous intéresser aux 4 premiers modes, correspondant aux plus petites valeurs de m et n : $(m, n) = (1, 0), (0, 1), (1, 1)$ et $(0, 2)$.

9.2.2 Forme des modes et fréquences propres théoriques

Le cas des oscillations autour une forme d'équilibre cylindrique est connu [Lamb, 1945] et le calcul complet rappelé en annexe C. Dans ce cas, il existe des solutions semi-analytiques au problème. Les fréquences propres sont obtenues en résolvant l'équation de dispersion, pour chaque valeur de m , les vecteurs d'onde étant imposés par les conditions d'attache aux bords : $k_n = n\pi/a$.

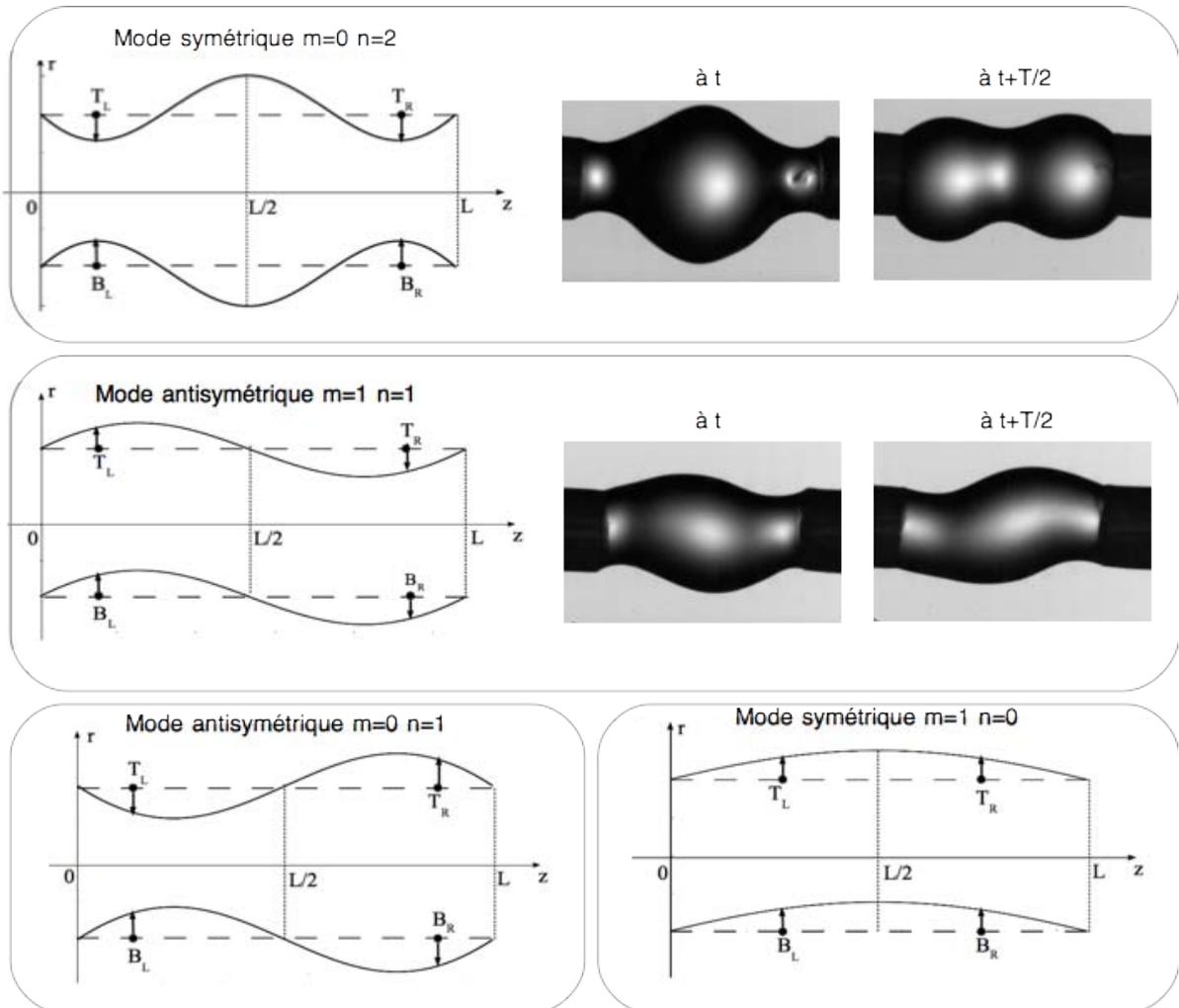


FIGURE 7: Forme des 4 premiers modes dans le cas d'une forme moyenne (S) cylindrique. Pendant les oscillations, on peut noter qu'à certains instants, un seul de ces modes est présent, comme l'indiquent les images sélectionnées, correspondant à un cas $L^* = 5.6$. T est la période du mode concerné.

La Fig. 7 donne la forme des 4 premiers modes du cas cylindrique. En observant les images capturées par la caméra rapide, nous relevons un fait assez remarquable : à certains instants lors des oscillations, la forme du pont correspond, non pas à une superposition de plusieurs modes, mais à un mode pur, les autres étant éteints à cet instant précis. D'autre

part, même si la forme d'équilibre n'est pas cylindrique (comme c'est le cas sur les images de la Fig. 7, pour lesquelles la forme d'équilibre est convexe), l'allure globale des modes propres est assez similaire à celle du cas cylindrique. Nous verrons en revanche que les fréquences propres des modes sont différentes.

En outre, la Fig. 8 donne l'évolution des fréquences propres théoriques, calculées en annexe C.

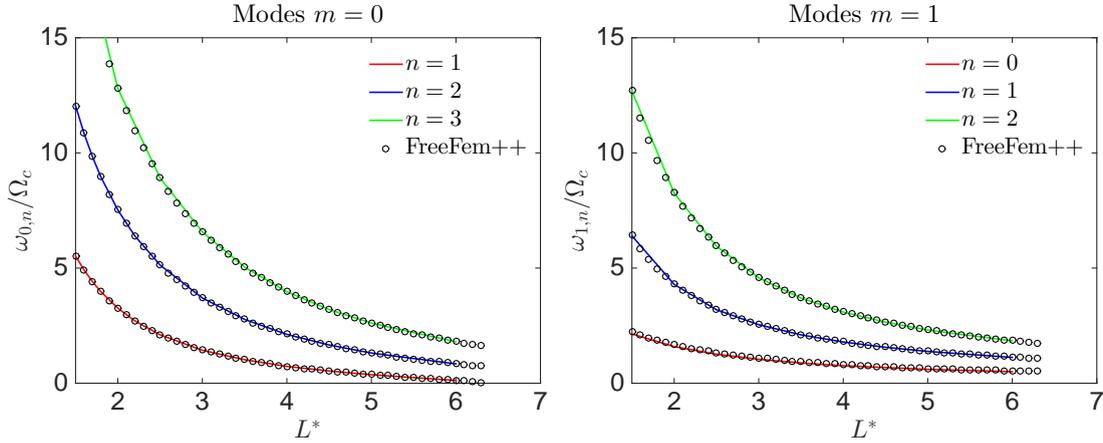


FIGURE 8: Évolution des fréquences propres des premiers modes d'oscillation autour d'une forme moyenne cylindrique.

Il est à noter que le mode (0,1) est un mode instable pour des ponts dont la finesse L^* est supérieure à 6.3. En effet, le graphe de la Fig. 8 montre que la courbe rouge atteint l'axe $\omega = 0$ pour cette valeur de L^* . Pour $L > 6.3a$, en excitant ce mode, on provoquerait la déstabilisation du pont cylindrique et sa rupture.

Ces modes ont des propriétés de symétrie caractéristiques, apparentes sur la Fig. 7 :

- Les modes $m = 0$ sont à symétrie de révolution autour de l'axe z , les modes $m \neq 0$ ne le sont pas. En particulier, le mode $m = 1$ est un mode antisymétrique par rapport à un plan méridien.
- Les modes correspondant à n pair sont symétriques par rapport au plan médian $z = L/2$, les modes correspondant à n impair sont antisymétriques par rapport à ce plan.

Ces propriétés de symétrie sont conservées pour les modes d'oscillation autour d'une forme moyenne non cylindrique, puisque les conditions aux limites conservent les mêmes symétries que dans le cas cylindrique. Nous allons les exploiter pour extraire expérimentalement les 4 premiers modes précédents et mesurer leur fréquence et leur amortissement.

9.3 Mesure des fréquences propres

9.3.1 Méthode d'extraction expérimentale des premiers modes propres

Pour les études expérimentales, nous définissons un point M quelconque de l'interface par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) , et nous caractérisons l'amplitude de la déformation du pont par le déplacement radial η_r par rapport à la position d'équilibre final : $\eta_r(z, \theta, t) = r(z, \theta, t) - r_0(z, \theta, t)$ (voir Fig. 6). Le suivi de la forme de l'interface par ombroscopie, décrit au chapitre 1, permet de tracer l'évolution temporelle de η_r pour n'importe quel point de l'interface.

La Fig. 9 montre 4 séquences temporelles typiques, pour 4 points T_L , T_R , B_L et B_R de l'interface, symétriques 2 à 2 par rapport à l'axe z ou par rapport au plan médian $z = L/2$, et correspondant au plan méridien $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$. Les coordonnées respectives de ces points sont : $(z, \theta) = (+z_p, 0)$, $(L - z_p, 0)$, $(+z_p, \pi)$ and $(L - z_p, \pi)$ (voir la position de ces points Fig. 7).

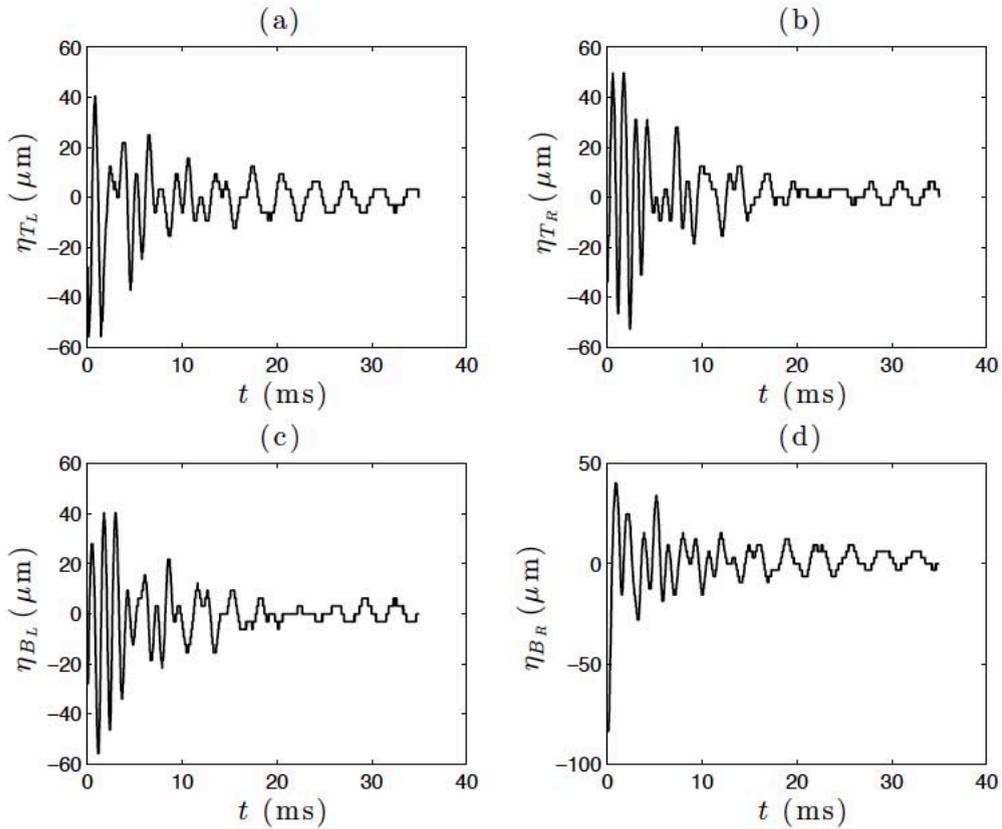


FIGURE 9: Évolution temporelle du déplacement radial η_r pour les 4 points T_L (fig.(a)), T_R (fig.(b)), B_L (fig.(c)) et B_R (fig.(d)), choisis symétriques l'un de l'autre sur l'interface (voir Fig. 7).

Comme on pouvait le prévoir, les signaux sont complexes, et aucune fréquence particulière n'apparaît. Rien de surprenant : il n'y a aucune raison pour que la rupture d'interface initiale sélectionne un mode particulier.

Avec les arguments développés au paragraphe précédent, nous faisons l'hypothèse que seuls les 4 premiers modes sont excités. Sous ces hypothèses, nous pouvons décomposer la fonction

$\eta_r(z, \theta, t)$ sur la base de ces 4 modes :

$$\eta_r(z, \theta, t) = \eta_{0s}(z, t) + \eta_{0a}(z, t) + \eta_{1s}(z, t) \cos(\theta) + \eta_{1a}(z, t) \cos(\theta) + \eta_{1s}^*(z, t) \sin(\theta) + \eta_{1a}^*(z, t) \sin(\theta), \quad (9.18)$$

Le premier indice apparaissant dans les notations de ces modes correspond à la valeur de m (0 ou 1) et la lettre correspond aux propriétés de symétrie du mode par rapport au plan $z = L/2$, s pour un mode symétrique (de n pair) et a pour un mode antisymétrique (de n impair). Les modes η_{1s} et η_{1a} correspondent à des oscillations dans le plan vertical alors que η_{1s}^* et η_{1a}^* correspondent à des oscillations dans le plan horizontal. Ces derniers ne peuvent pas être mesurés sur nos images, puisque nous ne disposons que d'une seule caméra, donnant la forme de l'interface dans un plan vertical $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$.

En exploitant les propriétés de symétrie, à partir des 4 signaux $\eta_r(T_R)$, $\eta_r(T_L)$, $\eta_r(B_R)$ et $\eta_r(B_L)$ de la figure 9, on peut construire 4 autres, par combinaisons linéaires :

$$\begin{aligned} \eta_{0s}(z_p, t) &= \frac{\eta(T_R) + \eta(T_L) + \eta(B_R) + \eta(B_L)}{4}, \\ \eta_{0a}(z_p, t) &= \frac{\eta(T_R) - \eta(T_L) + \eta(B_R) - \eta(B_L)}{4}, \\ \eta_{1s}(z_p, t) &= \frac{\eta(T_R) + \eta(T_L) - \eta(B_R) - \eta(B_L)}{4 \cos(\theta_{1s})}, \\ \eta_{1a}(z_p, t) &= \frac{\eta(T_R) - \eta(T_L) + \eta(B_R) - \eta(B_L)}{4 \cos(\theta_{1s})}. \end{aligned}$$

La Fig. 10 montre l'évolution temporelle des 4 signaux extraits par les combinaison linéaires ci-dessus.

Cette étude fait intervenir le paramètre z_p qui définit la localisation des points sur l'axe z . Pour optimiser la précision des mesures, on choisit les points au voisinage des ventres de vibration des modes, de manière à avoir une amplitude maximale et un meilleur rapport signal/bruit. Le choix de la valeur de z_p et la valeur de l'angle θ_{1s} (qui n'est pas connue) influenceront les amplitudes des modes, qui ne seront déterminées qu'à un facteur constant près. Ainsi, par cette méthode, nous ne pourrons pas comparer les amplitudes relatives des différents modes, ni étudier d'éventuels effets non linéaires qui pourraient intervenir à grande amplitude. Ce dernier aspect sera discuté plus loin.

En revanche, si on reste dans l'hypothèse des petites déformations, nous disposons ici d'une méthode assez rapide à mettre en œuvre pour mesurer les fréquences et les coefficients d'amortissement des 4 modes.

La forme très régulière des 4 signaux de la Fig. 10, contrastant avec celle des signaux bruts de la Fig. 9, nous permet de conclure que nous avons effectivement isolé des modes propres : en effet, les signaux font apparaître une seule fréquence, ou au moins une fréquence

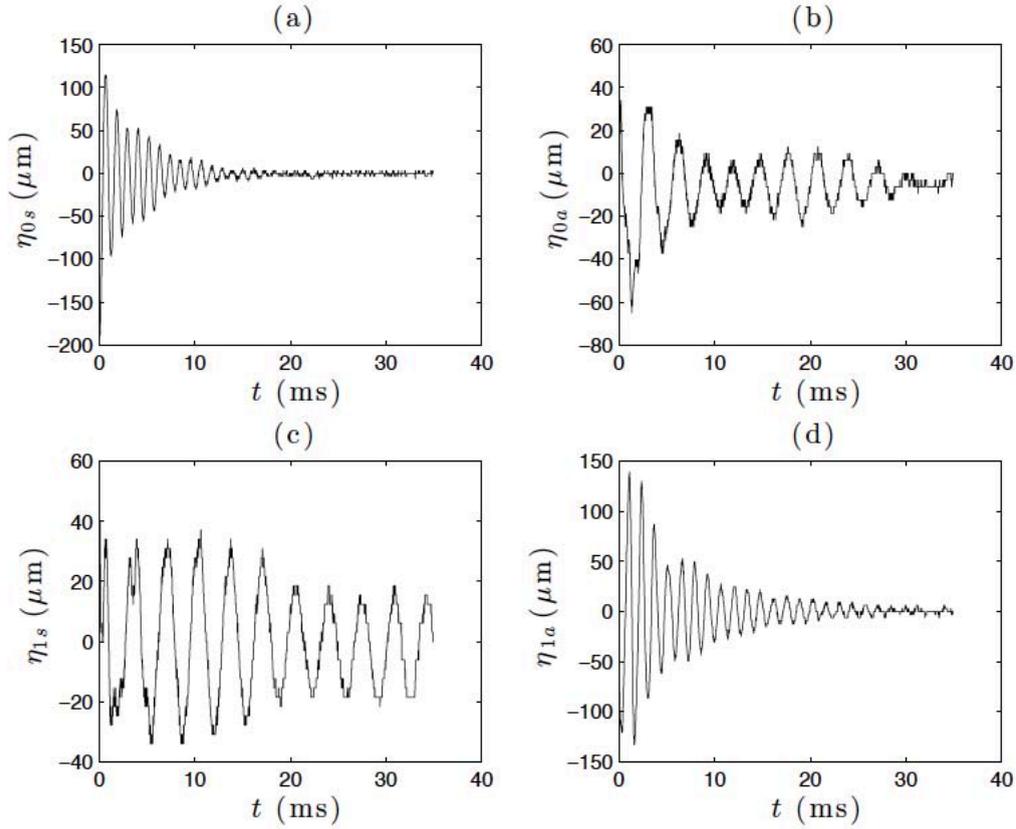


FIGURE 10: Évolution temporelle des 4 signaux extraits, que nous attribuons aux modes $0s$ (fig.(a)), $0a$ (fig.(b)), $1s$ (fig.(c)), $1a$ (fig.(d)).

dominante, que l'on est capable de mesurer.

Compte tenu des propriétés de symétrie de chacun, nous pouvons associer les modes expérimentaux $0s$, $0a$, $1s$ et $1a$ aux modes théoriques caractérisés par le couple (m, n) , respectivement égal à $(0,2)$, $(0,1)$, $(1,0)$ et $(1,1)$.

9.3.2 Méthode de mesure des fréquences propres et amortissements

Pour les signaux extraits, s'ils sont d'amplitude suffisante, nous prévoyons une évolution temporelle de nature pseudo-sinusoïdale amortie. C'est ce qui est observé dans de nombreux cas, comme les cas (a) et (d) de la Fig. 10. Pour mesurer la fréquence et le coefficient d'amortissement, nous pouvons utiliser deux méthodes, une méthode temporelle, une méthode spectrale.

L'évolution temporelle de η_{ij} peut être modélisée par :

$$\eta_{ij}(t) = c_{ij} + ae^{-\beta_{ij}t} \cos(\omega_{ij}t + \phi_{ij}) \quad (9.19)$$

Un ajustement de ce modèle sur les points expérimentaux (par la méthode des moindres carrés), avec comme paramètres d'ajustement c_{ij} , β_{ij} , ω_{ij} et ϕ_{ij} permet d'obtenir la pulsation propre ω_{ij} et le coefficient d'amortissement β_{ij} du mode (i, j) .

L'autre méthode consiste à calculer le spectre de ce signal (par Transformée de Fourier Discrète, en utilisant la fonction pré-programmée de Transformée de Fourier Rapide de Matlab). Pour le signal pseudo-sinusoïdal η_{ij} , le module de la transformée de Fourier est une fonction lorentzienne qui s'exprime par :

$$|\mathcal{F}_{ij}(\omega)| = \frac{\mathcal{F}_m}{\sqrt{\beta_{ij}^2 + (\omega_{ij} - \omega)^2}} \quad (9.20)$$

La fréquence propre est donnée par la valeur de ω au maximum, et la largeur du pic (valeurs de la pulsation pour lesquelles $|\mathcal{F}_{ij}|$ vaut $\mathcal{F}_m/\sqrt{2}$) vaut $\beta_{ij}/\sqrt{2}$.

La Fig. 11 illustre les deux méthodes, pour le signal η_{0s} de la Fig. 10.

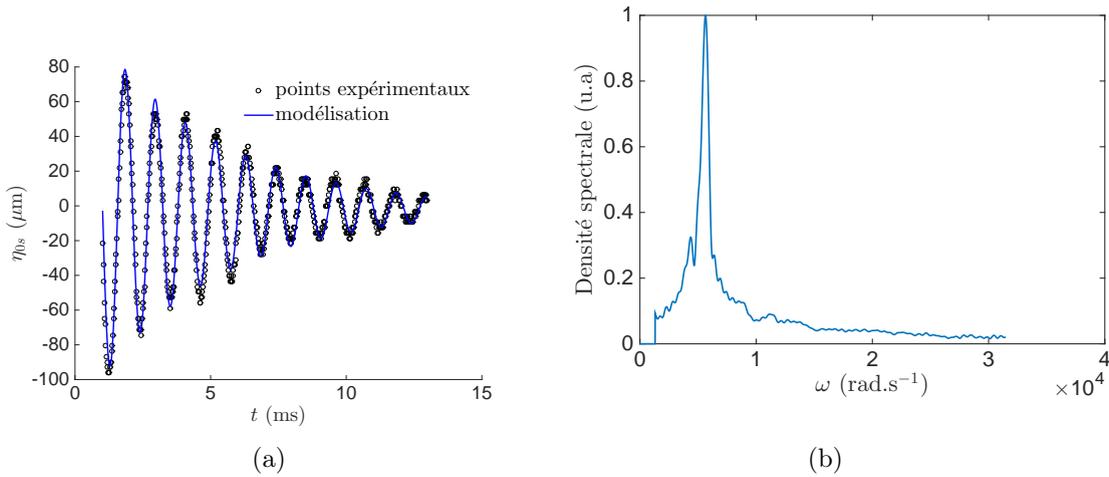


FIGURE 11: Illustration des 2 méthodes de mesure de la fréquence propre et du coefficient d'amortissement d'un mode. L'exemple correspond au signal η_{0s} de la Fig. 10. (a) Méthode temporelle : l'ajustement du modèle 9.19 aux données conduit à $\omega_{0s} = 5.6 \pm 0.1 \cdot 10^3 \text{ rad/s}$ et $\beta_{0s} = 220 \pm 10 \text{ s}^{-1}$. (b) Méthode spectrale : l'abscisse du maximum donne $\omega_{0s} = 5.65 \pm 0.01 \cdot 10^3 \text{ rad/s}$ et la largeur du pic conduit à $\beta_{0s} = 240 \pm 5 \text{ s}^{-1}$.

Dans le cas traité ici, pour la mesure de la fréquence propre, l'accord entre les deux méthodes est très bon (moins de 1 % d'écart). Pour le coefficient d'amortissement, les mesures sont entachées d'une plus grande incertitude, surtout lorsque le signal est très faiblement amorti, et l'accord entre les deux méthodes est acceptable, de l'ordre de 10 %.

Lorsque l'amplitude du mode est plus faible, une seconde fréquence peut intervenir dans le signal et masquer l'amortissement, comme c'est le cas pour les modes η_{0a} et η_{1s} de la Fig. 10. Ce phénomène a été assez souvent observé pour des modes dont les fréquences propres sont voisines. Dans l'exemple traité ici, le signal du modes $0a$ fait apparaître deux fréquences : la principale à 2.1×10^3 rad/s et une fréquence secondaire à 1.8×10^3 rad/s. Inversement, le signal du mode $1s$ contient une fréquence principale estimée à 1.8×10^3 rad/s et une fréquence secondaire à 2.1×10^3 rad/s. Ce pourrait être la signature d'un effet de couplage non linéaire entre modes de fréquences voisines.

9.3.3 Présentation et analyse des résultats expérimentaux

Les méthodes d'extraction expérimentale des modes $0s$, $0a$, $1s$ et $1a$ ont été appliquées sur environ 40 expériences de coalescence avec de l'eau pure ou des solutions aqueuses de MgSO_4 . Pour chacune, les fréquences propres et les coefficients d'amortissement ont été mesurés (par les 2 méthodes pour la majorité d'entre elles). Les incertitudes relatives sur les mesures de fréquences propres n'excèdent pas 2% (liées aux incertitudes sur la méthode de régression temporelle et aux écarts de résultats entre les deux méthodes de mesure). La Fig. 12 montre l'ensemble des résultats de mesure des fréquences propres et de coefficients d'amortissement, normalisés par la pulsation caractéristique $\Omega_c = \sqrt{\gamma/\rho a^3}$ pour permettre la comparaison des expériences réalisées avec des valeurs de a différentes ($a = 180 \mu\text{m}$ et $a = 305 \mu\text{m}$).

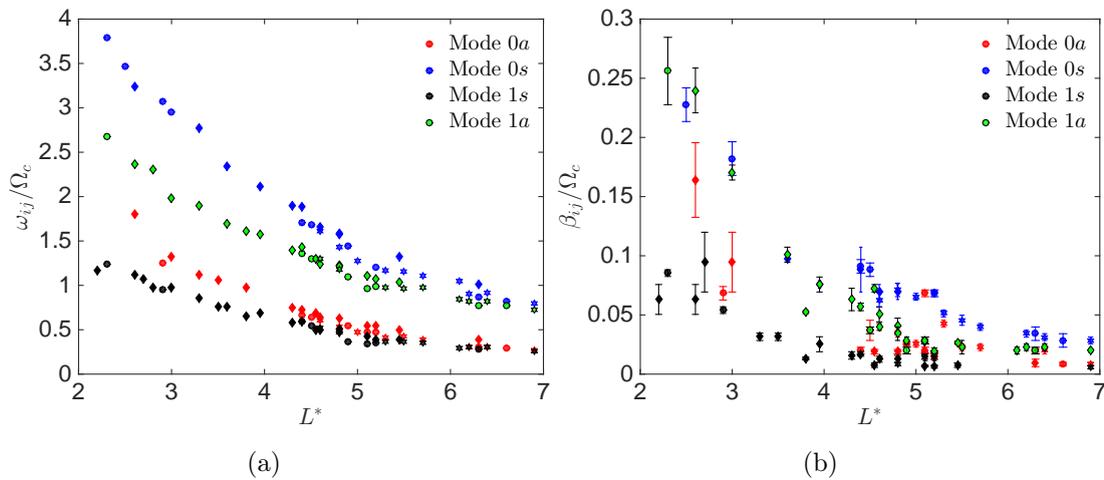


FIGURE 12: (a) Pulsations normalisées ω_{ij}/Ω_c en fonction de L^* . (b) Coefficients d'amortissement normalisés β_{ij}/Ω_c en fonction de L^* . Les cercles correspondent à l'eau pure avec $a = 180 \mu\text{m}$, les étoiles au MgSO_4 avec $a = 180 \mu\text{m}$ et les losanges à l'eau pure avec $a = 305 \mu\text{m}$.

En premier lieu, il est remarquable que les fréquences et les coefficients d'amortissement mesurés soient regroupés, pour un mode donné, sur une courbe unique, quelle que soit

la valeurs de a , indépendamment de la taille des goutte initiales, de leur éventuel défaut d'alignement au départ, et de la présence ou non de sels de MgSO_4 . Les valeurs de ces grandeurs ne dépendent pas des conditions initiales, donc pas de l'amplitude des modes excités.

Les fréquences et coefficients d'amortissement mesurés s'avèrent donc être des propriétés caractéristiques des modes d'oscillation, dépendant des propriétés physiques du liquide, et de ses propriétés interfaciales, mais pas des conditions initiales d'excitation des modes.

En ce qui concerne les fréquences propres, on observe sur le graphe de la Fig. 12 (a) que les modes peuvent être regroupés par deux. D'un côté, les modes $0s$ et $1a$, dont les fréquences propres sont plus élevées et convergent les unes vers les autres aux grandes valeurs de L^* . D'un autre côté, les modes $0a$ et $1s$, de fréquences plus faibles et convergeant également les unes vers les autres aux grands L^* . On observe le même regroupement et les mêmes tendances sur les courbes d'amortissement, bien que les résultats concernant les β_{ij} soient plus dispersés, entachés d'une incertitude plus importante, essentiellement parce que les valeurs des β_{ij} sont de l'ordre de 10 fois plus faibles que celle des ω_{ij} .

D'autre part, on observe une forte dépendance de la valeur des fréquences et des coefficients d'amortissement, normalisés par Ω_c , vis-à-vis de la finesse L^* du pont. Cela nous laisse penser que la normalisation par Ω_c n'est pas la meilleure pour comprendre ce qui gouverne ces oscillations. Cela revient à dire que le rayon des disques d'attache n'est pas le paramètre de longueur le plus pertinent pour décrire cette phase. Nous verrons par la suite que la longueur du pont ou la courbure de l'interface à l'équilibre, caractérisée par le rayon r_m au milieu du pont, sont des candidates plus pertinentes pour une bonne normalisation.

Enfin, on observe qu'aucun mode n'est instable, contrairement à ce que prédisait l'étude théorique du paragraphe 9.2.2 dans le cas d'un pont cylindrique. En effet, aucune des courbes de fréquences expérimentales n'approche l'axe $\omega = 0$. Nous reviendrons sur cet aspect plus loin.

Dans la section suivante, nous allons résoudre les équations présentées lors de la formulation du problème au paragraphe 9.2.1, pour des oscillations autour d'une forme moyenne non cylindrique. Cela nous permettra de comparer les résultats expérimentaux à ceux issus de la modélisation.

9.4 Résolution numérique

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux oscillations autour d'une forme moyenne (la forme d'équilibre) non cylindrique. Il n'existe alors aucune solution analytique et l'étude

nécessite une résolution numérique. Celle-ci a été réalisée par la méthode des éléments finis, mise en œuvre par David Fabre en utilisant le logiciel FreeFem++.

9.4.1 Principe de la méthode

La méthode des éléments finis se base sur une formulation variationnelle du problème, en introduisant deux fonctions tests $\phi^*(r, z)$ et $\eta^*(s_0)$. Le système d'équations linéaires 9.11 à 9.15 est alors réécrit sous la forme :

$$-\iint_{\Omega} \phi^* \cdot \Delta \hat{\phi} r dr dz + \int_S \phi^* \cdot (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \hat{\phi}_{mn} - \omega \hat{\phi}_{mn}) r ds_0 + \int_S \eta^* \left(\frac{\gamma}{\rho} K_1(\hat{\eta}_{mn}) - \omega \hat{\phi}_{mn} \right) r ds_0 = 0. \quad (9.21)$$

On intègre par parties le terme en Laplacien et le terme faisant intervenir la dérivée seconde de η dans l'expression de K_1 (voir eq. 9.16). Par souci de simplification, nous abandonnons les indices (m, n) , et nous obtenons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} & \omega \left[\int_S (\eta^* \hat{\phi} + \phi^* \hat{\eta}) r ds_0 \right] \\ = & \iint_{\Omega} \left(\nabla \phi^* \cdot \nabla \hat{\phi} + \frac{m^2}{r^2} \phi^* \hat{\phi} \right) r dr dz + \frac{\gamma}{\rho} \int_S \frac{\partial \eta^*}{\partial s_0} \frac{\partial \hat{\eta}}{\partial s_0} r ds_0 \\ & - \frac{\gamma}{\rho} \int_S \eta^* \left(\left[\frac{\partial \alpha}{\partial s_0} \right]^2 + \frac{\cos^2 \alpha}{r^2} - \frac{m^2}{r^2} \right) \eta^* \hat{\eta} r ds_0 \end{aligned} \quad (9.22)$$

L'expression 9.22 correspond à la formulation adaptée à la résolution numérique par la méthode des éléments finis de type P1.

Le maillage du domaine (Ω) est celui qui a été généré lors de la recherche de la forme statique (équilibre final). Les fonctions ϕ et ϕ^* définies dans le volume (Ω) sont discrétisées par projection sur une base de polynômes (à 2 dimensions) de degré 1 (P1). Les fonctions définies sur la surface (S) sont discrétisées par projection sur une base de polynômes (à 1 dimension) de degré 1. Le problème est alors traduit en terme matriciel, par une équation de la forme $AX = \omega BX$.

La résolution numérique est réalisée en utilisant FreeFem++, par une méthode proche de celle développée par [Mougel et al., 2014].

9.4.2 Validation de la méthode des éléments finis

La validation de la méthode de résolution par les éléments finis a été effectuée ici en considérant deux cas particuliers, pour lesquels il existe des solutions analytiques ou semi-analytiques. Le premier cas est celui d'une goutte sphérique ancrée par ses pôles et l'autre est le cas des oscillations autour d'une forme moyenne cylindrique.

9.4.2.1 Cas d'une goutte sphérique attachée

Nous considérons une goutte sphérique, attachée à ses pôles $(z, r) = (0, 0)$ et $(L, 0)$. La situation équivalente est celle d'une sphère oscillante, pourvu qu'on ne considère que les modes non axisymétriques ($n \neq 0$). En effet, seuls ces modes ont des nœuds localisés aux pôles, ce qui satisfait automatiquement aux conditions aux limites d'attache de la goutte. Le problème est bien connu, les solutions sont données par Lamb [Lamb, 1945]. La géométrie d'équilibre est une sphère de rayon R_0 , les modes propres sont décrits par les harmoniques sphériques Y_{lm} et les fréquences propres sont données par :

$$\omega_l^* = \sqrt{l(l-1)(l+2)} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_0^3}} = \sqrt{l(l-1)(l+2)} \Omega_R. \quad (9.23)$$

Remarquons ici que les fréquences propres de la sphère oscillante sont caractérisées par le seul nombre d'onde l , qui est égal à $n + m$ si on utilise les nombres d'onde n et m du pont liquide.

On peut donc effectuer le calcul numérique des fréquences propres par la méthode des éléments finis, pour le cas d'une surface moyenne (S) sphérique dont le rayon R_0 est beaucoup plus grand que a (en pratique nous prenons $R_0 = 10 \times a$), pour approcher le plus possible la situation de la sphère ancrée aux pôles. La table 9.1 compare les valeurs des pulsations propres calculées numériquement et celles issues de l'expression analytique 9.23, pour plusieurs valeurs de m et n .

$l=m+n$	ω_l^*/Ω_R	ω_{1n}/Ω_R	ω_{2n}/Ω_R	ω_{3n}/ω_R
2	0.08944	0.09108 ($n = 1$)	0.08945 ($n = 0$)	
3	0.17320	0.17674 ($n = 2$)	0.17326 ($n = 1$)	0.17321 ($n = 0$)
4	0.26833	0.27477 ($n = 3$)	0.26835 ($n = 2$)	0.26835 ($n = 1$)
5	0.37416	0.38451 ($n = 4$)	0.37460 ($n = 3$)	0.37422 ($n = 2$)

TABLE 9.1: Fréquences propres d'une sphère attachée à ses pôles. Solution analytique ω_l^* données par 9.23 (avec $l = m + n$) comparée aux résultats numériques ω_{mn} pour divers modes propres.

L'accord entre les deux séries de résultats est très satisfaisant, surtout pour $n \geq 2$. Les légères différences pour le cas $n = 1$ proviennent du fait que la condition d'ancrage aux pôles a été remplacée, dans le calcul numérique, par un ancrage sur des disques de rayon non nul.

9.4.2.2 Cas des oscillations autour d'une surface moyenne cylindrique

Dans ce cas, la résolution analytique est donnée en Annexe C. La Fig. 8 compare les valeurs calculées par les deux méthodes. A nouveau, nous pouvons constater que l'accord

entre les deux séries de valeurs est excellent, l'écart relatif entre les fréquences calculées par les deux méthodes est de l'ordre de 10^{-3} .

Cela nous donne toute confiance dans la méthode de résolution numérique par les éléments finis, que nous allons maintenant appliquer au cas des oscillations autour d'une forme moyenne non cylindrique.

9.4.3 Résultats numériques dans le cas non cylindrique

La mise en œuvre de la méthode commence par la détermination de la forme d'équilibre, décrite au 9.1. Cette forme est entièrement caractérisée, pour un liquide donné, par la valeur de L^* .

La Fig. 13 représente les fréquences des 4 premiers modes : $0a$ ($m = 0$ et $n = 1$), $0s$ ($m = 0$ et $n = 2$), $1s$ ($m = 1$ et $n = 0$) et $1a$ ($m = 1$ et $n = 1$), en fonction de la finesse du pont L^* . Les deux cas, cylindrique ($V^* = 1$) et non cylindrique (V^* calculé en fonction de L^* par la relation 9.4), sont représentés.

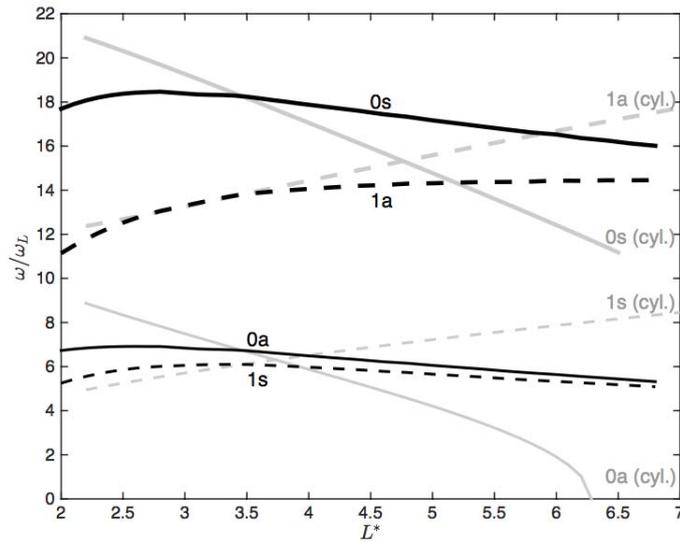


FIGURE 13: Fréquences propres des 4 premiers modes, normalisées par $\Omega_L = \sqrt{\gamma/\rho L^3}$. Les courbes grises représentent le cas cylindrique et les courbes noires le cas non cylindrique.

Comme nous l'avons observé sur les résultats expérimentaux, $\Omega_c = \sqrt{\gamma/\rho a^3}$ n'est pas une normalisation très pertinente pour les fréquences propres, ce qui signifie que le rayon des disques d'attache ne joue pas un rôle déterminant dans le mécanisme qui gouverne les oscillations. En revanche, la longueur du pont, qui conditionne la forme d'équilibre, pourrait être une échelle de longueur plus pertinente. La Fig. 13 présente les fréquences propres théoriques normalisées par $\Omega_L = \sqrt{\gamma/\rho L^3}$.

Pour une forme moyenne cylindrique, nous constatons encore une forte dépendance des fréquences propres vis-à-vis de L^* , croissance pour les modes $1a$ et $1s$ et forte décroissance pour les modes $0s$ et $0a$.

D'autre part, on retrouve l'annulation des fréquences propres de ce dernier mode au-delà de $L^* = 2\pi$: ce mode est alors instable, et le pont peut rompre si ce mode est excité. Cette instabilité disparaît totalement dans le cas d'un pont formé par la coalescence de deux gouttes, les calculs numériques confirment sur ce sujet, nos observations expérimentales. Le fait que le pont résultant de la coalescence soit convexe retarde l'apparition de l'instabilité. Cela ne supprime pas l'instabilité, comme nous l'avons constaté expérimentalement : dans certains cas, si la longueur du pont est trop élevée, les gouttes coalescent, les oscillations se mettent en place et un mode instable conduit à la rupture du pont résultant.

Comme nous l'avons remarqué sur les résultats expérimentaux, les 4 modes se groupent deux à deux : les modes $0s$ et $1a$ d'une part, aux fréquences propres plus élevées, et qui tendent à converger l'un vers l'autre lorsque le pont s'allonge, et d'autre part les modes $0a$ et $1s$, de fréquences plus faibles et très proches sur le domaine de L^* exploré.

Nous remarquons en outre que les fréquences propres normalisées par Ω_L conservent une dépendance vis-à-vis de L^* , même si elle est moins importante qu'avec la normalisation en Ω_c . Cela fait de L une longueur plus pertinente que a pour représenter l'échelle caractéristique du phénomène, mais nous allons étudier dans la suite une autre échelle possible : le rayon r_m .

9.4.4 Comparaison des résultats et discussion

Nous avons mentionné, après analyse des résultats expérimentaux, que les conditions initiales n'ont aucune influence sur la valeur des fréquences propres des modes excités, pas plus que la valeur de a ou la présence de sels dans l'eau. Il est donc pertinent de comparer nos résultats expérimentaux à ceux issus de l'étude théorique, pour laquelle nous avons fait les hypothèses de faibles amplitudes d'oscillation et d'un comportement linéaire. La Fig. 14 présente les résultats comparés des fréquences expérimentales et théoriques pour les 4 modes étudiés, pour des valeurs de L^* variant de 2 à 7.

Globalement, l'accord entre valeurs expérimentales et résultats théoriques est assez satisfaisant. On observe un très bon accord pour les modes de petites fréquences $0a$ et $1s$. Pour les modes de plus grandes fréquences, $0s$ et $1a$, l'accord est un peu moins bon, notamment pour les ponts courts. Dans ces cas, les effets visqueux, qui sont essentiellement localisés au niveau des disques d'attache, prennent une part plus importante et pourraient expliquer en partie ces disparités. Au contraire, pour les ponts longs, correspondant à des formes d'équilibre convexes, l'accord est bon pour l'ensemble des modes étudiés.

Nous pouvons donc conclure que la théorie basée sur un écoulement potentiel non visqueux convient bien pour décrire les oscillations libres du pont et calculer les fréquences propres des

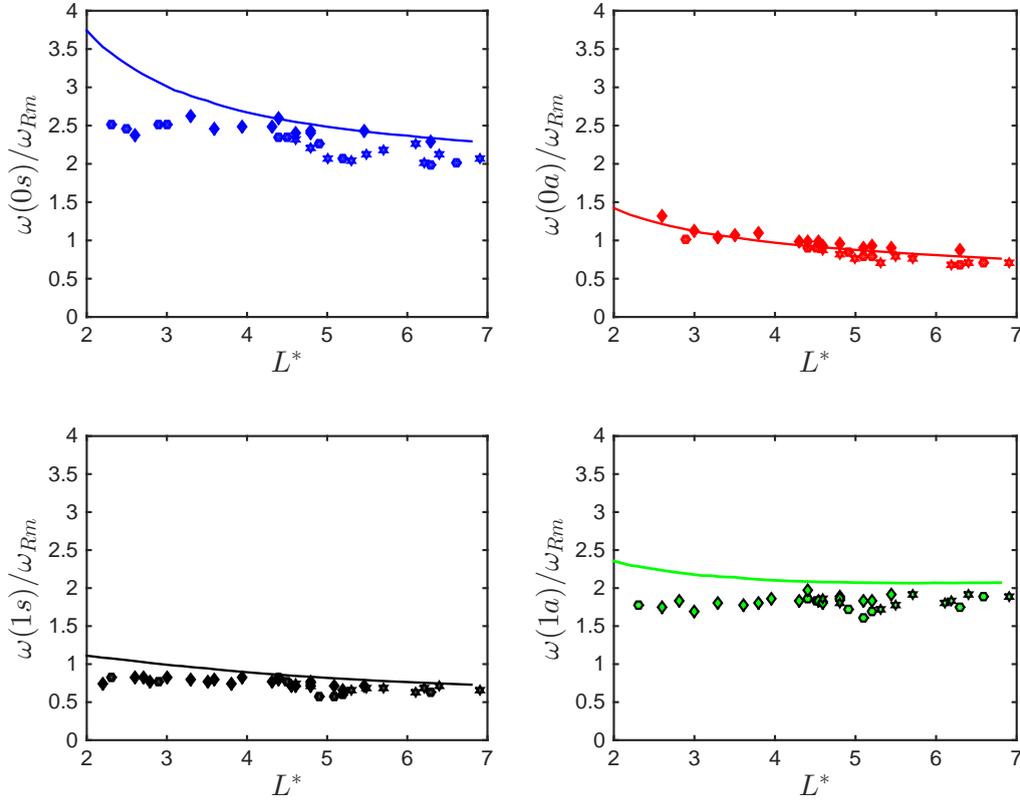


FIGURE 14: Fréquences propres des 4 premiers modes, normalisées par $\Omega_{Rm} = \sqrt{\gamma/\rho r_m^3}$. Les points représentent les résultats expérimentaux et les lignes les résultats calculés numériquement par la méthode des éléments finis.

modes.

La comparaison des fréquences propres dans le cas d'une forme moyenne cylindrique et non cylindrique nous a démontré l'influence très forte de la forme d'équilibre sur la valeur des fréquences propres. La longueur caractérisant cette forme d'équilibre, le rayon au milieu du pont r_m , est donc probablement une échelle de longueur pertinente pour caractériser les modes d'oscillations. Sur les graphes de la Fig. 14, les fréquences sont normalisées par $\Omega_{Rm} = \sqrt{\gamma/\rho r_m^3}$, et il est remarquable que cette normalisation conduit à des fréquences ω_{ij}/Ω_{Rm} pratiquement indépendantes de L et a . Cela signifie que la masse effective de fluide engagée dans les oscillations est proportionnelle à ρr_m^3 .

9.4.5 Coefficients d'amortissement

Compte tenu de la valeur du nombre d'Ohnesorge (de l'ordre de 10^{-3}), le problème est pratiquement non visqueux, notamment si on n'étudie que les modes de grande longueur

d'onde et de faible courbure. Comme pour le cas des oscillations d'une goutte sphérique dans le vide [Lamb, 1945], la dissipation peut être calculée en conservant le modèle d'écoulement potentiel. Si on suppose que le champ des vitesses est caractérisé par une échelle de longueur r_m , le taux d'amortissement, pour tous les modes, doit suivre une loi d'échelle de la forme : $\beta_{Rm} = \mu/\rho r_m^2$. La Fig. 15 montre les coefficients d'amortissement expérimentaux, normalisés par β_{Rm} .

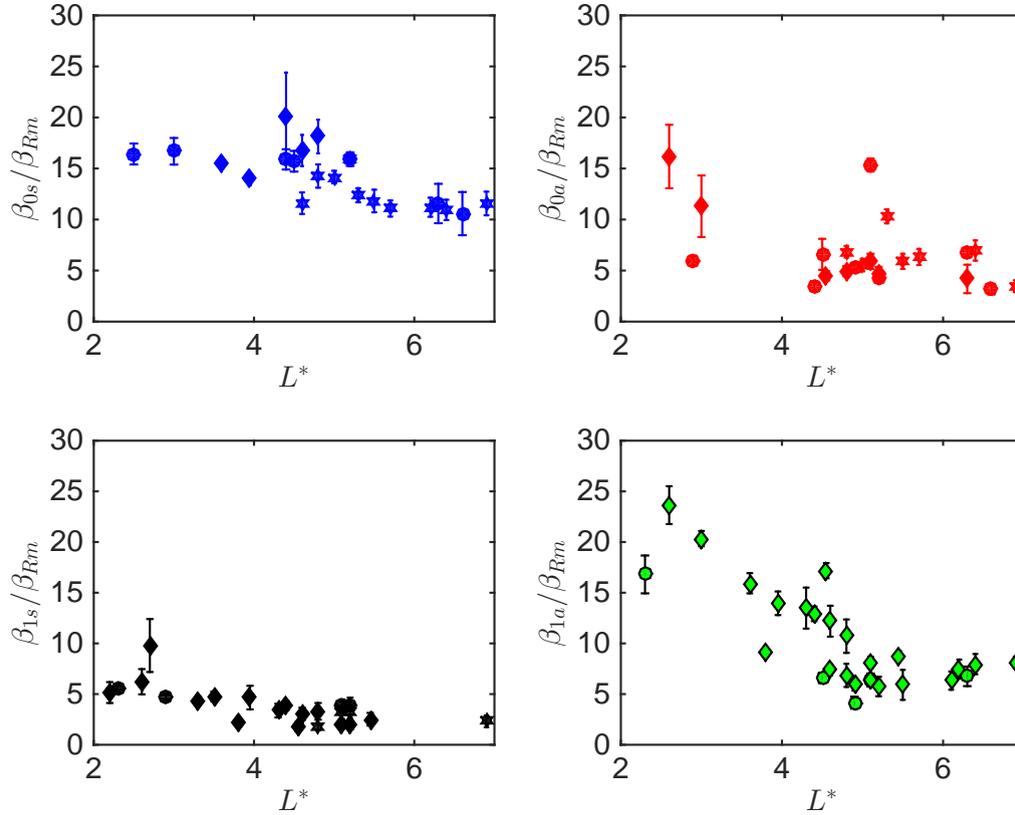


FIGURE 15: Coefficients d'amortissement normalisé par $\beta_{Rm} = \mu/\rho r_m^2$, pour les 4 modes extraits.

Comparé à la Fig. 12 (b), où les coefficients d'amortissement étaient normalisés par Ω_c et montraient une forte dépendance vis-à-vis de L^* , les coefficients β_{ij}/β_{Rm} ne dépendent plus que faiblement de L^* . Cela nous indique que la loi d'échelle proposée ci-dessus est plutôt pertinente. Compte tenu des larges barres d'erreur et de la dispersion des résultats, aucune conclusion plus précise ne peut être donnée. Une prise en compte de la viscosité dans le modèle devra être effectuée pour aller plus avant dans l'analyse.

9.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les oscillations libres faiblement amorties qui accompagnent le retour à l'équilibre après la rupture des interfaces. Nous avons montré que le système évolue à volume V constant durant l'ensemble du processus de coalescence et nous avons étudié les formes d'équilibre finales, atteintes par le système résultant et montré qu'elles sont caractérisées uniquement par la finesse $L^* = L/a$ ou le volume réduit $V^* = V/\pi La^2$. Nous avons mis au point une méthode expérimentale aisée à mettre en œuvre et très reproductible, pour extraire les modes propres de plus basses fréquences en exploitant leurs propriétés de symétrie. Nous avons pu mesurer les fréquences propres et les coefficients d'amortissement pour des valeurs de L^* allant de 2 à 7. La résolution numérique des équations linéarisées, par la méthode des éléments finis, nous a permis de comparer les valeurs expérimentales aux résultats théoriques, conduisant à un bon accord entre les deux.

Nous avons montré que l'échelle de longueur la plus pertinente dans cette étape de la coalescence est le rayon au milieu du pont r_m , qui caractérise la courbure moyenne de l'interface à l'équilibre. Par ailleurs, la bonne adéquation entre résultats théoriques et expérimentaux nous montre que les fréquences propres ne dépendent pas de l'amplitude des modes excités, et donc ne dépendent pas des conditions initiales au moment de la rupture des interfaces des gouttes. Ces deux arguments, qui allient considérations théoriques et expérimentales, nous permettent de penser qu'il n'y a pas de couplage entre les phénomènes physiques qui se sont produits lors des étapes précédentes (rupture des interfaces et expansion du pont) et les mécanismes qui gouvernent les oscillations de retour à l'équilibre. Seuls les caractéristiques physiques du liquide et le volume engagé dans le processus gouvernent cette dernière étape, le volume engagé conditionnant la forme d'équilibre finale, autour de laquelle les oscillations prennent place.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons traversé trois échelles de temps et de longueur pour explorer les principales étapes du phénomène de coalescence de deux gouttes dans l'air.

	longueur	vitesse	temps
rupture	$d_{min} \sim 10$ nm	1 m/s	10 ns
expansion	$R_m \sim 100$ μ m	1 m/s	1 ms
oscillations	$L \sim 1$ mm	1 m/s	10 ms

La figure Fig. 16 donne un synoptique des explorations effectuées dans cette thèse. Elle résume les 3 étapes étudiées, leurs échelles de longueur et de temps, les méthodes expérimentales exploitées et les résultats obtenus. Les mécanismes de déclenchement de l'instabilité conduisant à la rupture des interfaces des gouttes étant inaccessibles aux échelles de temps et de longueur optiques des caméras rapides, c'est l'AFM qui permet de sonder ce phénomène, par l'intermédiaire des courbes de spectroscopie en mode FM.

Les instants précoces de la phase d'expansion du pont liquide sont inaccessibles expérimentalement puisqu'en-deçà de la résolution spatiale et temporelle des caméras. Dès les instants ultérieurs ($t > 30 \mu$ s), nous pouvons suivre et modéliser la forme et les dimensions du pont dans deux régimes distingués par leur nombre d'Ohnesorge : le régime visqueux (le plus souvent étudié dans la littérature) et le régime inertiel, assez méconnu et pour lequel nous avons consacré l'essentiel de l'étude à cette échelle, depuis le début de l'expansion jusqu'à la fin des oscillations de la goutte résultante, une fois dissipé tout l'excès d'énergie de surface.

★ ★ ★

L'étape clé du processus de coalescence réside dans le déclenchement d'une instabilité basée sur la compétition, à l'échelle du nanomètre, entre forces attractives de van der Waals et forces de tension superficielle. Elle aboutit à la rupture des interfaces et la formation d'un pont liquide dont le rayon de courbure initial est de l'ordre de grandeur de la portée des forces de van der Waals.

Pour étudier les mécanismes responsables du perçage des interfaces, à l'échelle du nanomètre

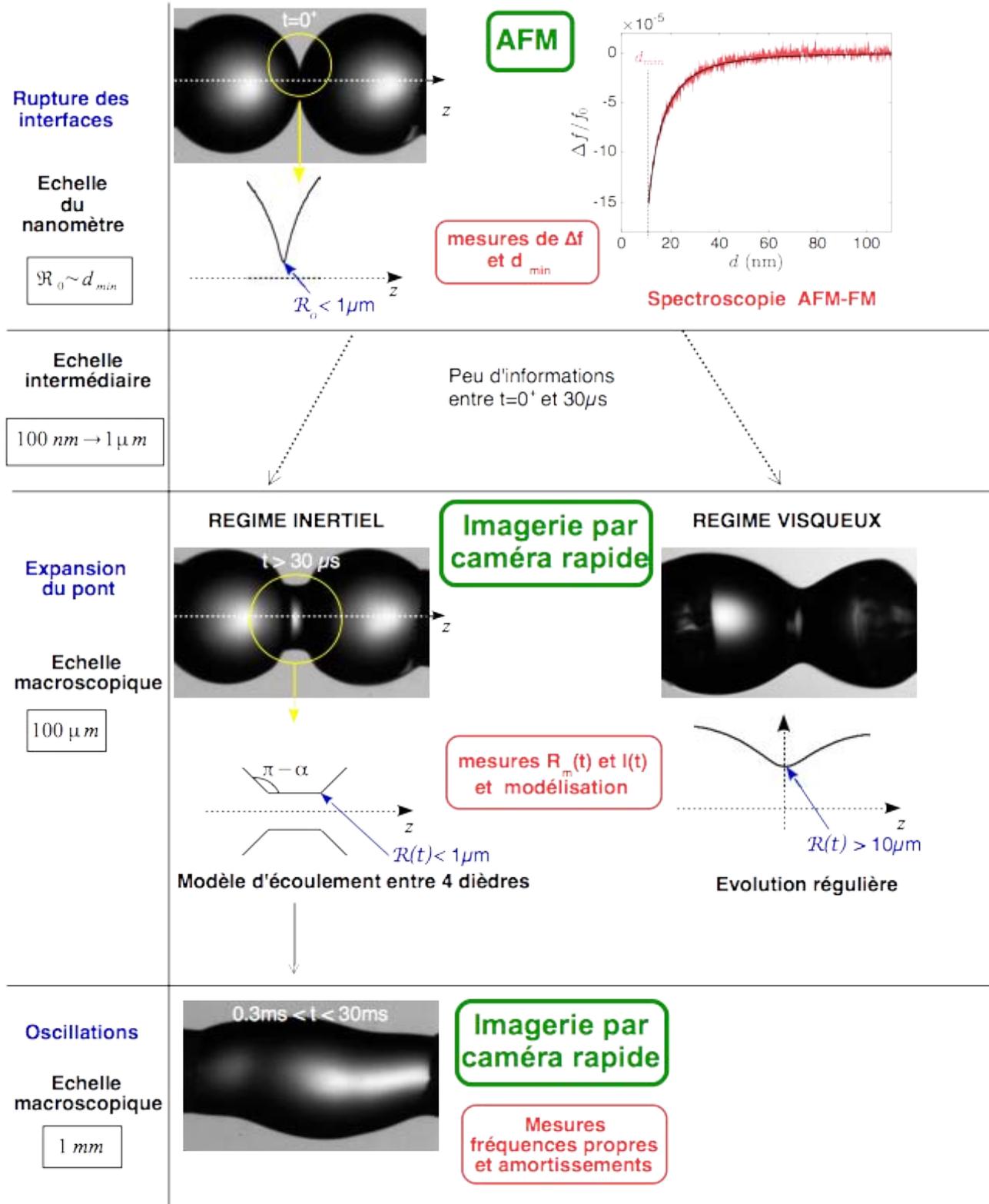


FIGURE 16: Synoptique des explorations effectuées dans cette thèse.

et des nanoNewtons, l'AFM est un outil bien adapté. Nous avons exploité en particulier les techniques de spectroscopie en mode dynamique de Modulation de Fréquence (courbe de $\Delta f/f_0$ Fig. 16) pour étudier expérimentalement les déformations de l'interface d'une flaque

liquide en interaction avec différentes sondes AFM, dont les rayons de courbure couvrent 4 décades, de quelques nm à quelques dizaines de μm . Nous avons mis en évidence l'existence de l'instabilité hydrodynamique de *jump-to-contact* au cours de laquelle l'interface liquide est déformée par les forces attractives de van der Waals imposées par la pointe et finit par se rompre, conduisant le liquide à mouiller irréversiblement la pointe. Nous avons mesuré la distance d_{min} à laquelle se déclenche cette instabilité, pour divers liquides de viscosités et tensions superficielles différentes, et pour des rayons de courbure de la sonde couvrant 4 décades. Nous avons confronté les résultats expérimentaux à ceux issus du modèle développé par René Alonso-Ledesma. Ce modèle nous a permis d'établir une loi d'échelle très simple reliant la distance de *jump-to-contact* au rayon R de la sonde et aux propriétés physiques du liquide représentées par le nombre d'Hamaker H_a : $d_{min}/R \approx H_a^{1/3}$. L'excellente concordance entre les résultats prévus par le modèle et les résultats expérimentaux obtenus en mode FM nous ont permis de conclure que ce mode, sensible au gradient de force très intense apparaissant au déclenchement de l'instabilité, est bien adapté à l'étude de la coalescence.

Pour explorer la coalescence entre deux gouttelettes en AFM, nous avons développé une technique expérimentale de dépôt des gouttelettes de taille micrométrique à l'extrémité du micro-levier et sur le support. Pour ce faire, nous avons mis au point un dispositif spécifique de vision optique latérale. Nous avons ainsi pu suivre la géométrie des gouttelettes, mesurer leur rayon, détecter le moment de la coalescence et voir la forme du ménisque résultant. Nous avons mesuré la distance d_{min} pour différents rayons de gouttelettes et établi une loi d'échelle pour l'interaction goutte-goutte, différente de celle de l'interaction goutte-flaque : $d_{min}/R \sim H_a^{1/2}$. Cette loi d'échelle suggère que les gouttelettes restent pratiquement indéformables et sphériques jusqu'au déclenchement de l'instabilité, compte tenu de leur rayon très petit et de la vitesse d'approche imposée par l'AFM. Avec ces résultats, nous avons pu élaborer un modèle de coalescence, pour prévoir, selon la taille des gouttelettes, leur vitesse d'approche et la viscosité du fluide externe, la distance à laquelle se déclenchera l'instabilité et quels seront les mécanismes dominants qui interviendront lors du phénomène (forces de van der Waals et tension superficielle, mais aussi forces hydrodynamiques de drainage du fluide externe).

Une fois le pont liquide formé, l'interface possède, juste après le perçage, une courbure négative très forte. En effet, le rayon de courbure \mathcal{R}_0 dans un plan méridien est de l'ordre de grandeur de la distance seuil $d_{min} \sim 10$ nm (voir Fig. 16) . La forte dépression engendrée (plusieurs dizaines de MPa) provoque un engouffrement du fluide des gouttes vers le pont et une expansion très rapide de ce dernier.

Notre traversée s'est donc poursuivie à l'échelle macroscopique, par une investigation de l'évolution temporelle de la forme et des dimensions du pont. Sur le plan expérimental, cette étude est réalisée à l'aide d'images capturées en ombroscopie par une caméra rapide, de résolution spatiale voisine de $5 \mu\text{m}$ et de résolution temporelle voisine de $10 \mu\text{s}$. En suivant l'évolution temporelle de l'interface du pont liquide, sans avoir accès directement au champ

des vitesses ni à la pression dans le liquide. Par le suivi de l'évolution temporelle de la longueur et du rayon du pont, nous avons mis en évidence plusieurs régimes, selon la valeur du nombre d'Ohnesorge (voir Fig. 16).

Dans le cas d'un régime visqueux ou mixte, à nombre d'Ohnesorge supérieur à 1, aucune *singularité* de surface à l'échelle macroscopique n'est observée (voir Fig. 16). Le rayon de courbure initial \mathcal{R}_0 est de l'ordre de d_{min} et le profil du pont évoluent de manière régulière. Ce dernier peut être modélisé par une parabole de rayon de courbure au centre $\mathcal{R}(t)$, la dépression au centre du pont et l'écoulement restant liés à cette courbure : $\Delta P \simeq \gamma(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{\mathcal{R}(t)})$. L'expansion du pont à l'échelle macroscopique se fait dans la continuité de ce qui a eu lieu lors du perçage des interfaces.

Le cas du régime inertiel (à petit nombre d'Ohnesorge) nous a révélé une géométrie de pont très particulière : l'interface fait apparaître des zones de rayon de courbure $\mathcal{R} < 1 \mu\text{m}$ non mesurable à l'échelle macroscopique des caméras rapides (voir Fig. 16), que nous avons appelé *singularités*. Ces *singularités* se propagent de part et d'autre de la zone où elles prennent naissance, en conservant un rayon de courbure inférieur à la résolution macroscopique. Elles sont un lien entre l'échelle du nanomètre où elles sont générées et l'échelle macroscopique du milieu dans lequel elles se propagent. Par une analyse de Fourier spatiale de la forme de l'interface, nous avons montré que ces *singularités* correspondent bien, à l'échelle macroscopique, à une discontinuité de pente. Nous avons modélisé la forme de l'interface par un système de deux paquets d'ondes capillaires prenant naissance sur la zone de rupture et se propageant de part et d'autre jusqu'aux extrémités des gouttes. En construisant expérimentalement la relation de dispersion de ces ondes, nous avons montré que les composantes de plus courte longueur d'onde se propagent sans dispersion, constituant deux fronts d'onde qui évoluent sans se déformer. En se propageant de part et d'autre du lieu de rupture, ces deux fronts laissent en aval une plage de courbure méridienne nulle, conférant au centre du pont une forme quasi-cylindrique. Cette forme très spécifique du pont liquide est la signature du régime inertiel.

A partir de ces constatations expérimentales, nous construisons un modèle d'écoulement à 2 dimensions basé sur la forme auto-similaire du pont : nous modélisons les parois du pont par un système de 4 dièdres (voir Fig. 16), les arêtes des dièdres représentant les points de *singularité* avals. Nous faisons l'hypothèse d'un écoulement potentiel parfait, hors des zones de *singularité*. Ces dernières concentrent toute la vorticité générée par les tr  s grandes courbures, qui sont localisées dans des régions de volume négligeable à l'échelle macroscopique. Au cours de l'expansion, la vorticité reste localisée et faible, la dissipation qu'elle engendre est négligeable par rapport à l'excès d'énergie de surface initial. La validation de ce modèle est effectuée par le calcul de l'évolution temporelle du rayon du pont $R_m(t)$, en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. En outre, le champ des vitesses et le champ de pression calculés par ce modèle sont compatibles avec une évolution auto-similaire de la plage de courbure méridienne nulle.

Le fait que ce modèle décrive correctement l'évolution temporelle de R_m et de la forme du pont permet de conclure que la courbure $1/\mathcal{R}(t)$ n'a pas d'influence sur l'écoulement global.

Seule compte la géométrie du pont, façonnée par les deux fronts d'ondes solitaires : hormis dans les zones très localisées de *singularité*, l'écoulement dans sa globalité n'est pas gouverné par les courbures très grandes aux points A_i , mais seulement par la rupture de pente autour de ces points. Le champ des vitesses fait apparaître un point d'arrêt au milieu du pont, qui repousse les lignes de *singularité* A_i vers l'extérieur et provoque l'expansion radiale du pont. Ainsi, dans le cas du régime inertiel, nous pouvons conclure que l'écoulement dans la phase d'expansion, à l'échelle macroscopique, ne garde qu'une trace très localisée des phénomènes qui ont eu lieu au moment du perçage des interfaces : l'excès d'énergie de surface et l'existence des régions de très forte courbure constituant les fronts d'onde capillaires, qui n'ont cependant pas d'influence sur la dynamique globale.

Enfin, moins d'1 ms après le perçage, les fronts d'onde atteignent les bords d'attache (ou les extrémités des gouttes si celles-ci étaient libres), se réfléchissent et interfèrent pour donner naissance à des modes d'oscillation globaux du pont. Lors de la phase d'expansion en régime inertiel, une très faible part de l'excès d'énergie de surface est dissipée, le reste est transformé en énergie cinétique. Les oscillations amorties qui succèdent à cette phase permettent la dissipation de cette énergie et le retour à l'équilibre pour la goutte résultante. Nous avons mesuré les fréquences des modes excités par la rupture des interfaces, puis les avons comparées aux valeurs calculées par un modèle hydrodynamique d'écoulement potentiel, résolu par la méthode des éléments finis. Nous avons montré que ces modes ne dépendent pas des conditions initiales de coalescence (vitesses d'approche, faibles défauts d'alignement des gouttes et mécanisme de déclenchement de la rupture), mais seulement de la nature du fluide et de la longueur du pont. En particulier, les fréquences propres dépendent de la forme d'équilibre de la structure finale.

★ ★ ★

En conclusion, nous souhaitons rappeler les principaux résultats originaux obtenus à chaque échelle.

Les études menées dans cette thèse à l'échelle du nanomètre soulignent les grandes performances de la microscopie à force atomique en mode FM pour l'étude des liquides, sa grande sensibilité dans les mesures basées sur les gradients de forces. L'AFM en mode FM offre, pour l'étude de la coalescence entre gouttes (ou entre bulles) de grandes perspectives. Elles nous ont permis de dégager deux lois d'échelle différentes selon qu'il s'agit de l'interaction goutte-flaque ou goutte-goutte et de prévoir la valeur de la distance seuil de déclenchement de l'instabilité conduisant à la formation du pont liquide. En diminuant la taille des gouttelettes formées, et en développant un modèle théorique de déformations des interfaces pour le cas de l'interaction goutte-goutte, il sera possible d'améliorer notre connaissance des mécanismes de déstabilisation des interfaces à l'échelle du nanomètre. En opérant en phase liquide plutôt que dans l'air, cela permettra d'une part d'étudier les effets des forces visqueuses et de prendre

en compte les forces de drainage et les déformations d'interfaces, d'autre part, d'explorer les interactions moléculaires (modèles doubles-couches et effets des tensioactifs par exemple).

Concernant l'ouverture du pont, nous avons mis en évidence un régime inertiel étonnant au cours duquel la dépression responsable du flot de liquide dans le pont n'est plus liée à la courbure maximale de l'interface. Deux régions de courbures très grandes, localisées aux extrémités du pont, sont toujours présentes. Cependant, il n'est pas possible d'estimer la courbure maximale de l'interface à partir de la dynamique globale de l'expansion du pont, car cette dernière est directement régie par la brutale variation de pente de l'interface. La courbure maximale ($\mathcal{R} < 1\mu\text{m}$) étant découplée de l'écoulement à grande échelle ($\approx 100\mu\text{m}$), de très petites échelles peuvent survivre jusqu'à la fin de la phase d'expansion, contrairement à ce qui passe dans les régimes plus visqueux où la courbure maximale est directement liée à la dépression au centre du pont par la relation de saut de Laplace. La transition entre le régime visco-inertiel classique initial avec courbure maximale au centre du pont et le nouveau régime inertiel découvert dans cette thèse peut difficilement être mise en évidence à l'aide d'expérimentation. Il pourra en revanche probablement être étudié par le moyen de simulations numériques directes.

Pour terminer, la coalescence de deux gouttes peut aussi se révéler être un moyen simple et reproductible de générer des oscillations libres sur un pont liquide attaché, en vue d'étudier la rhéologie interfaciale de systèmes complexes, ou les conditions de stabilité et de fragmentation de filaments liquides.

Annexe A

Champ des vitesses pour l'écoulement entre 4 dièdres

Le champ des vitesses dans le pont modélisé par 4 dièdres, est obtenu en superposant les écoulements correspondant aux quatre dièdres de sommets A_i disposés symétriquement comme l'indique la Fig. 1. \vec{v}_i correspond au champ des vitesses qui existerait si le dièdre de sommet A_i était seul. Il faut exprimer les champs des vitesses \vec{v}_i en passant des coordonnées polaires locales de chaque dièdre aux coordonnées (r, z) qui repèrent la position d'un point dans le pont (voir Fig. 1). L'expression des champs des vitesses $\vec{v}_i(r, z)$ est alors :

$$\begin{aligned}\vec{v}_1(r, z) &= C(m+1)u_1^m[-\cos(m\theta_1)\vec{u}_z + \sin(m\theta_1)\vec{u}_r] \\ \vec{v}_2(r, z) &= C(m+1)u_2^m[\cos(m\theta_2)\vec{u}_z + \sin(m\theta_2)\vec{u}_r] \\ \vec{v}_3(r, z) &= C(m+1)u_3^m[\cos(m\theta_3)\vec{u}_z - \sin(m\theta_3)\vec{u}_r] \\ \vec{v}_4(r, z) &= C(m+1)u_4^m[-\cos(m\theta_4)\vec{u}_z - \sin(m\theta_4)\vec{u}_r]\end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}u_1 &= [(R_m - r)^2 + (z - l/2)^2]^{1/2} \\ u_2 &= [(R_m - r)^2 + (z + l/2)^2]^{1/2} \\ u_3 &= [(R_m + r)^2 + (z + l/2)^2]^{1/2} \\ u_4 &= [(R_m + r)^2 + (z - l/2)^2]^{1/2}\end{aligned}$$

et les angles θ_i sont définis différemment, selon la zone considérée (voir Fig. 1).

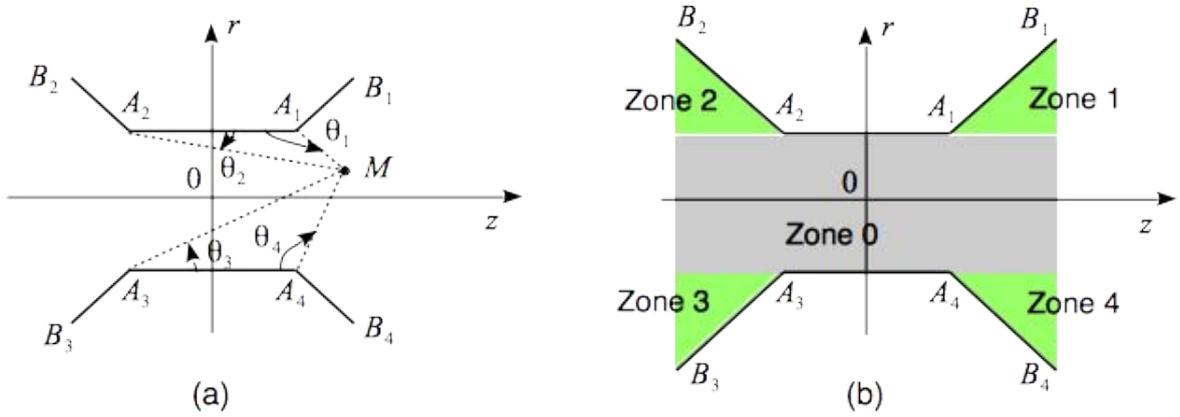


FIGURE 1: (a) Définition des angles permettant de calculer le champ des vitesses. (b) Définition des zones pour les expressions des angles.

- Zone 0 : $-R_m \leq r \leq R_m$. Dans cette zone, $\vec{v}(r, z) = \sum_{i=1}^4 \vec{v}_i(r, z)$, les 4 dièdres participent à l'écoulement.

$$\theta_1 = \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_1}\right)$$

$$\theta_2 = \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_2}\right)$$

$$\theta_3 = \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_3}\right)$$

$$\theta_4 = \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_4}\right)$$

- Zone 1 : $r \geq R_m$ et $z \geq l/2$. Dans cette zone, le dièdre de sommet A_2 ne participe pas à l'écoulement, et on exclut aussi l'écoulement dû au dièdre de sommet A_3 pour conserver la symétrie de l'écoulement. On a alors $\vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_4$.

$$\theta_1 = 2\pi - \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_1}\right)$$

$$\theta_2 = -\arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_2}\right)$$

$$\theta_3 = \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_3}\right)$$

$$\theta_4 = \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_4}\right)$$

- Zone 2 : $r \geq R_m$ et $z \leq -l/2$. Dans cette zone, le dièdre de sommet A_1 ne participe pas à l'écoulement, et on exclut aussi l'écoulement dû au dièdre de sommet A_4 pour

conserver la symétrie de l'écoulement. On a alors $\vec{v} = \vec{v}_2 + \vec{v}_3$.

$$\begin{aligned}\theta_1 &= -\arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_1}\right) \\ \theta_2 &= 2\pi - \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_2}\right) \\ \theta_3 &= \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_3}\right) \\ \theta_4 &= \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_4}\right)\end{aligned}$$

- Zone 3 : $r \leq R_m$ et $z \leq -l/2$. Dans cette zone, le dièdre de sommet A_4 ne participe pas à l'écoulement, et on exclut aussi l'écoulement dû au dièdre de sommet A_1 pour conserver la symétrie de l'écoulement. On a alors $\vec{v} = \vec{v}_2 + \vec{v}_3$.

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_1}\right) \\ \theta_2 &= \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_2}\right) \\ \theta_3 &= 2\pi - \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_3}\right) \\ \theta_4 &= -\arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_4}\right)\end{aligned}$$

- Zone 4 : $r \leq R_m$ et $z \geq l/2$. Dans cette zone, le dièdre de sommet A_3 ne participe pas à l'écoulement, et on exclut aussi l'écoulement dû au dièdre de sommet A_2 pour conserver la symétrie de l'écoulement. On a alors $\vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_4$.

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_1}\right) \\ \theta_2 &= \arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_2}\right) \\ \theta_3 &= -\arccos\left(\frac{l/2 + z}{u_3}\right) \\ \theta_4 &= 2\pi - \arccos\left(\frac{l/2 - z}{u_4}\right)\end{aligned}$$

Annexe B

Méthode de continuation pour le calcul de la forme d'équilibre du pont

La forme de la surface libre à l'équilibre, (S) , est gouvernée par l'équation de Young-Laplace :

$$F = K - \frac{\Delta P}{\gamma} = 0 \quad \text{pour } (r, z) \in (S) \quad (\text{B.1})$$

A l'équilibre, la courbure moyenne $K = K_0$, dont l'expression en coordonnées curvilignes est donnée par :

$$K_0 = -\frac{d\alpha}{ds_0} + \frac{\cos \alpha}{r} \quad (\text{B.2})$$

où α est l'angle que fait la tangente à la surface avec l'axe des z (voir Fig. 6).

Les conditions aux limites, au niveau des disques de rayon a , correspondent aux conditions d'attache sur le bord des disques :

$$r_0(z) = a \quad \text{pour } z = 0 \text{ et } z = L \quad (\text{B.3})$$

De plus, le volume normalisé V^* doit être égal au volume des deux gouttes initiales, tel que nous l'avons écrit par l'équation 9.4 :

$$\frac{1}{a^2 L} \int_0^L r_0(z)^2 dz = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{L^{*2}}{12} \right) \quad (\text{B.4})$$

Pour une valeur donnée de L^* , il existe une famille continue de formes axisymétriques qui satisfont à l'équation de Young-Laplace B.1, paramétrée soit par l'écart de pression ΔP , soit par le volume V du pont. Le calcul numérique de la forme d'équilibre est effectué par une méthode de continuation (méthode de type Newton-Raphson). Les étapes de la méthode sont les suivantes :

1. On démarre le processus avec deux fonctions d'essai pour $\Delta P/\gamma$ et le contour $[r, z](s_0)$ passant par les deux extrémités du pont $(z, r) = [0, a]$ et $(z, r) = [L, a]$. On

peut par exemple partir d'une forme cylindrique. On calcule la courbure moyenne κ_0 de cette forme d'essai à partir de l'eq. B.1.

2. On incrémente la fonction F par $F = F_0 + F_1$, avec $F_0 = K_0 + \Delta P/\gamma$, et on en déduit la correction $F_1 = K_1$ à apporter à la courbure moyenne pour mieux approcher la solution d'équilibre.
3. On utilise la relation D.6 (voir annexe D) qui donne K_1 en fonction du déplacement normal de l'interface $\eta(s_0)$ et de ses dérivées. La résolution du problème inverse conduit à la valeur du déplacement normal $\eta(s_0)$ qu'il faut appliquer pour annuler le désaccord de la courbure.
4. On déforme l'interface à l'aide de la valeur de η précédemment calculée, puis on itère les étapes 2 à 4 jusqu'à ce que $|F| < \epsilon$, où ϵ est la valeur du seuil de convergence, à fixer (par exemple $\epsilon = 10^{-12}$).
5. On calcule enfin le volume correspondant au contour limite issu des itérations ci-dessus par la relation $V^* = \frac{1}{a^2 L} \int_0^L r_0(z)^2 dz$ et on compare à la valeur attendue correspondant au volume des gouttes initiales : $V_0^* = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{L^*{}^2}{12}\right)$. En cas de désaccord entre les deux valeurs, il faut recommencer les itérations 1 à 4, en modifiant la fonction d'essai $\Delta P/\gamma$, jusqu'à ce que $V^* - V_0^* < \epsilon$.

Annexe C

Calcul des modes et fréquences propres pour un pont cylindrique

C.1 Équations

Les trois grandeurs Φ potentiel des vitesses, ξ déformation radiale de l'interface par rapport à la forme de repos cylindrique et p champ de pression, obéissent aux équations couplées :

$$\Delta\Phi = 0 \quad \text{écoulement potentiel} \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{p}{\rho} = -\frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad \text{relation de Bernoulli} \quad (\text{C.2})$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right)(r = a, z) = \frac{\partial\xi}{\partial t} = i\omega\xi \quad \text{par définition de } \xi \quad (\text{C.3})$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z = 0 \quad \text{et } z = L \quad \text{pas de flux aux extrémités du pont} \quad (\text{C.4})$$

$$\xi(z = 0) = \xi(z = L) = 0 \quad \text{condition d'attache aux capillaires} \quad (\text{C.5})$$

$$p = -\gamma\kappa = -\gamma\left(\frac{\xi}{a^2} + \frac{1}{a^2}\frac{\partial^2\xi}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}\right) \quad (\text{C.6})$$

En éliminant la pression, cela conduit au système suivant :

$$\Delta\Phi = 0 \quad (\text{C.7})$$

$$i\omega\Phi = \frac{\gamma}{\rho} \left(\frac{\xi}{a^2} + \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z}(r, z=0) = \frac{\partial \Phi}{\partial z}(r, z=L) = 0 \quad (\text{C.9})$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)(r=a, z) = i\omega\xi(z) \quad (\text{C.10})$$

$$\xi(z=0) = \xi(z=L) = 0 \quad (\text{C.11})$$

On cherche les modes propres, donc les solutions pour lesquelles la dépendance temporelle est en $e^{i\omega t}$. D'autre part, la dépendance azimutale est en $e^{im\theta}$. On cherchera les pulsations propres pour chaque mode azimutal, donc en fixant la valeur de m . On résout en séparant les variables : on cherche $\phi(r, z) = f(r)g(z)$

$$\Delta\Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \quad (\text{C.12})$$

ce qui conduit à :

$$[f''(r) + \frac{1}{r}f'(r)]g(z) - \frac{m^2}{r^2}f(r)g(z) + f(r)g''(z) = 0 \quad (\text{C.13})$$

Cela impose, pour $g(z) : g''(z) + k^2g(z) = 0$, et compte-tenu des conditions aux limites : $g(z) = \cos(k_n z)$ avec $k_n = \frac{n\pi}{L}, n \in \mathbb{N}$.

f est alors solution de l'équation de Bessel : $f''(r) + \frac{1}{r}f'(r) - \frac{m^2}{r^2}f(r) - k_n^2f(r) = 0$, dont la solution est la fonction de Bessel modifiée $I_m(r)$.

Finalement, la solution générale de cette équation de Laplace, avec les conditions aux limites imposées ici, s'écrit :

$$\phi(r, \theta, z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{im\theta} e^{i\omega t} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n \frac{I_m(k_n r)}{I_m(k_n a)} \cos(k_n z) \right) \quad (\text{C.14})$$

L'objectif est de trouver les valeurs des pulsations propres pour chaque mode azimutal m .

C.2 Expression de $\xi(r, z)$

La condition aux limites (C.2) est une équation différentielle qui permet de déterminer $\xi(r, z)$. La méthode de résolution est inspirée de celle utilisée par Henderson et Miles [Henderson and Miles, 1994]. L'équation différentielle est :

$$\frac{\gamma}{\rho} \left[\frac{(1-m^2)}{a^2} \xi + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} i\omega \Phi_n \cos(k_n z) \quad (\text{C.15})$$

La solution générale de cette équation est la somme de deux termes :

- une solution particulière de l'équation complète : $\sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n z)$
- une solution générale de l'équation homogène, qu'on décompose en deux termes, l'un symétrique par rapport au plan $z = L/2$, l'autre antisymétrique par rapport à ce plan.

$$\xi(r, z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n z) - (A_s C_s(z) + A_a C_a(z)) \quad (\text{C.16})$$

C.2.1 Expression de A_n

L'équation (C.2) donne :

$$A_n = \frac{-i\omega\Phi_n}{\left(\frac{\gamma}{\rho a^2}\right)(a^2 k_n^2 + m^2 - 1)} \forall n \in \mathbb{N} \quad \text{si } m \neq 1 \quad \text{et pour } n > 0 \quad \text{si } m = 1 \quad (\text{C.17})$$

Pour le cas $m = 1$, le terme A_0 ne peut pas être déterminé par la relation ci-dessus, car il s'agit dans ce cas d'un terme résonnant ($A_0 \rightarrow \infty$). A_0 sera calculé avec $C_s(z)$.

C.2.2 Fréquences propres des modes libres

Si on n'impose pas la condition d'attache du pont aux capillaires, les fréquences propres peuvent être déterminées par la méthode de Sir Lamb [Lamb, 1945].

On résout le système des équations (C.1) à (C.5) en supprimant la condition d'attache aux bords. Pour ξ , on ne garde que la solution particulière : $\sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n z)$.

La condition (C.4) donne :

$$\omega^2 A_n = \frac{\gamma}{\rho a^3} (k_n a) \frac{I'_m(k_n a)}{I_m(k_n a)} (a^2 k_n^2 + m^2 - 1) A_n \quad (\text{C.18})$$

compte-tenu de l'expression de A_n donnée par ???. Cela donne la fréquence propre du mode libre n :

$$\Omega_n^2 = \left(\frac{\gamma}{\rho a^3}\right) (k_n a) \frac{I'_m(k_n a)}{I_m(k_n a)} (a^2 k_n^2 + m^2 - 1) \quad \text{pour } n \geq 1 \quad (\text{C.19})$$

Ces fréquences ne sont pas celles des modes propres du pont attaché mais elles interviendront dans les calculs par la suite.

Remarque :

Pour $m \geq 2$, Ω_0 n'est pas déterminé par la relation ci-dessus. En effet :

$$\Phi = \Phi_0 \frac{I_m(k_0 r)}{I_m(k_0 a)} + \left(\sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n \frac{I_m(k_n r)}{I_m(k_n a)} \cos(k_n z) \right) \quad \text{avec } k_0 = 0 \quad (\text{C.20})$$

Or, pour $r \rightarrow 0$, $I_m \sim r^m$, donc le premier terme de la somme est : $\Phi_0 \frac{r^m}{a^m}$.

La condition (C.4), devient :

$$\Phi_0 \frac{m}{a} + \left(\sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n \frac{I_m(k_n r)}{I_m(k_n a)} \cos(k_n z) \right) = i\omega A_0 + i\omega \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n z) \quad (\text{C.21})$$

$$\text{avec } A_0 = \frac{-i\omega \Phi_0}{\left(\frac{\gamma}{\rho a^2}\right)(m^2 - 1)}$$

$$\text{cela donne : } \Omega_0^2 = \frac{\gamma}{\rho a^3} m(m^2 - 1) = \Omega_c^2 m(m^2 - 1)$$

Dans toute la suite , on notera $T_n = \frac{I_m(k_n r)}{I_m(k_n a)}$ et on fera intervenir la pulsation caractéristique du phénomène : $\Omega_c^2 = \frac{\gamma}{\rho a^3}$

C.2.3 Calcul de $C_s(z)$ et $C_a(z)$

Cas $m = 0$

C_s et C_a sont les solutions de $f''(z) + \frac{1}{a^2} f(z) = 0$, respectivement symétriques et antisymétriques par rapport au plan $z=L/2$, telles que :

$$C_s(0) = C_a(0) = 1 \text{ et } C_s(L) = C_a(L) = 1$$

$$C_s(z) = \frac{1}{\cos\left(\frac{L}{2a}\right)} \cos\left(\frac{1}{a}\left(z - \frac{L}{2}\right)\right)$$

$$C_a(z) = \frac{1}{\sin\left(\frac{L}{2a}\right)} \sin\left(\frac{1}{a}\left(\frac{L}{2} - z\right)\right)$$

Pour résoudre , on développe ces fonctions en série de Fourier :

- on les prolonge par parité sur $[-L; L]$
- on les rend périodiques de période $2L$

On calcule ensuite les coefficients de Fourier.

On obtient, tous calculs faits, les développements suivants :

$$C_s(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s \cos(k_{2n}z) \quad \text{avec} \quad C_{2n}^s = \frac{4 \tan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n)^2 \pi^2}{(L/a)^2}} \quad \text{et} \quad C_0^s = \frac{2 \tan(L/2a)}{(L/a)}$$

$$C_a(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \cos(k_{(2n+1)}z) \quad \text{avec} \quad C_{2n+1}^a = \frac{-4 \cotan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{(L/a)^2}}$$

Cas $m \geq 2$

C_s et C_a sont les solutions de $f''(z) + \frac{1-m^2}{a^2}f(z) = 0$

On pose $\mu = \sqrt{m^2 - 1}$

$$C_s(z) = \frac{1}{\cosh\left(\frac{L\mu}{2a}\right)} \cosh\left(\frac{\mu}{a}\left(z - \frac{L}{2}\right)\right)$$

$$C_a(z) = \frac{1}{\sinh\left(\frac{L\mu}{2a}\right)} \sinh\left(\frac{\mu}{a}\left(\frac{L}{2} - z\right)\right)$$

Selon le même principe, la décomposition de Fourier est :

$$C_s(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s \cos(k_{2n}z) \quad \text{avec} \quad C_{2n}^s = \frac{4 \operatorname{th}(\mu L/2a)}{(\mu L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n)^2 \pi^2}{(\mu L/a)^2}} \quad \text{et} \quad C_0^s = \frac{2 \operatorname{tanh}(\mu L/2a)}{(\mu L/a)}$$

$$C_a(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \cos(k_{(2n+1)}z) \quad \text{avec} \quad C_{2n+1}^a = \frac{-4 \operatorname{cotanh}(\mu L/2a)}{(\mu L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{(\mu L/a)^2}}$$

Cas $m = 1$

C_s et C_a sont les solutions de $f''(z) = 0$.

- terme antisymétrique :

$$C_a(z) = 1 - 2z/L = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2+1n}^a \cos(k_{(2n+1)}z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \cos(k_{(2n+1)}z) \quad (\text{C.22})$$

- terme symétrique :

$$C_s(z) = \left(\frac{2z}{L} - 1\right)^2 = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s \cos(k_{(2n)}z) = \frac{1}{3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{16}{\pi^2(2n)^2} \cos(k_{(2n)}z) \quad (\text{C.23})$$

C.3 Relation de dispersion du mode m

C.3.1 Cas $m = 0$

$$(C.2) \Rightarrow A_n = \frac{-i\omega\Phi_n}{\left(\frac{\gamma}{\rho a^2}\right)(a^2 k_n^2 - 1)}$$

$$(C.4) \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n T_n k_n \cos(k_n z) = \sum_{n=0}^{\infty} i\omega A_n \cos(k_n z) - \sum_{n=0}^{\infty} i\omega C_n \cos(k_n z)$$

avec $C_{2n} = C_{2n}^s$ et $C_{2n+1} = C_{2n+1}^a$.

Par conséquent, compte-tenu de la définition de Ω_n :

$$\text{- si } n \text{ pair : } A_{2n} = A_s C_{2n}^s \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2}$$

$$\text{- si } n \text{ impair : } A_{2n+1} = A_a C_{2n+1}^a \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2}$$

D'autre part, la condition aux limites (4) impose :

$$\xi(0) = 0 \Rightarrow A_0 + \sum_{n=0}^{\infty} A_n - A_s - A_a = 0$$

$$\xi(L) = 0 \Rightarrow A_0 + \sum_{n=0}^{\infty} A_n - A_s + A_a = 0$$

$$\text{D'où : } A_s = \sum_{n=1}^{\infty} A_{2n} \text{ et } A_a = \sum_{n=1}^{\infty} A_{2n+1}$$

En injectant les expressions de A_n ci-dessus, cela donne :

$$\text{- Relation de dispersion des modes symétriques : } \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2} = 1$$

$$\text{- Relation de dispersion des modes antisymétriques : } \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2} =$$

1

Rappel :

$$C_0^s = \frac{2 \tan(L/2a)}{(L/a)} ; \quad C_{2n}^s = \frac{4 \tan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n)^2 \pi^2}{(L/a)^2}}$$

$$C_{2n+1}^a = \frac{-4 \cotan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{(L/a)^2}}$$

C.3.2 Cas $m \geq 2$

Relations de dispersion identiques à celles du cas $m = 0$, avec les expressions des C_n correspondantes.

- Relation de dispersion des modes symétriques : $\sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2} = 1$

- Relation de dispersion des modes antisymétriques : $\sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2} = 1$

Rappel :

$$C_{2n}^s = \frac{4 \tanh(\mu L/2a)}{(\mu L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n)^2 \pi^2}{(\mu L/a)^2}} \text{ et } C_0^s = \frac{2 \tanh(\mu L/2a)}{(\mu L/a)}$$

$$C_{2n+1}^a = \frac{-4 \operatorname{cotanh}(\mu L/2a)}{(\mu L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{(\mu L/a)^2}}$$

C.3.3 Cas $m = 1$

Le terme quadratique dans la solution symétrique $C_s(z)$ est nécessaire et correspond à la présence du terme d'ordre 0 dans le développement de $\Phi(r,z)$.

En effet, $\xi(z) = A_0 + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n z) - A_s C_s(z) - A_a C_a(z)$

$$(C.2) \quad \begin{aligned} &\Rightarrow \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = 0 \text{ (équation homogène)} \\ &\Rightarrow -i\omega \Phi_0 = \frac{\gamma}{\rho} A_s \frac{d^2 C_s}{dz^2} = \frac{8\gamma}{\rho L^2} A_s \end{aligned}$$

d'où la nécessité d'un terme quadratique ($\frac{d^2 C_s}{dz^2}$ non nul).

$$(C.4) \quad \Rightarrow \frac{\Phi_0}{a} = i\omega A_0 - i\omega A_s C_0^s$$

En combinant cette relation, et celle ci-dessus issue de (C.2), il vient :

$$A_0 = A_s \left(\frac{1}{3} + \frac{8\Omega_c^2 a^2}{\omega^2 L^2} \right)$$

D'autre part : $A_n = \frac{-i\omega\Phi_n}{(a\Omega_c^2)(a^2k_n^2)}$ pour $n > 0$

En effectuant la même démarche que pour le cas $m = 0$, on obtient les relations de dispersion des modes :

- Relation de dispersion des modes symétriques : $\frac{1}{3} + \frac{8\Omega_c^2 a^2}{\omega^2 L^2} + \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n}^s \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2} = 1$

- Relation de dispersion des modes antisymétriques : $\sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2} = 1$

Rappel : $C_0^s = \frac{1}{3}$; $C_{2n}^s = \frac{16}{\pi^2(2n)^2}$ et $C_{2n+1}^a = \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2}$

Remarque

La recherche des pulsations propres se ramène à la résolution de $F(\omega^2) = 1$, les différentes fonctions F ayant des branches infinies pour les pulsations propres Ω_n des modes libres. On peut donc prévoir que les pulsations propres recherchées seront situées entre les Ω_n .

C.4 Expressions des premiers modes propres

C.4.1 Cas $m = 0$

$$A_0 = A_s C_0^s \text{ et } A_{2n} \left(1 - \frac{\Omega_{2n}^2}{\omega^2}\right) = A_s C_{2n}^s$$

$$A_{2n+1} \left(1 - \frac{\Omega_{2n+1}^2}{\omega^2}\right) = A_a C_{2n+1}^a$$

Rappel :

$$C_0^s = \frac{2 \tan(L/2a)}{(L/a)} ; \quad C_{2n}^s = \frac{4 \tan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n)^2 \pi^2}{(L/a)^2}}$$

$$C_{2n+1}^a = \frac{-4 \cotan(L/2a)}{(L/a)} \frac{1}{1 - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{(L/a)^2}}$$

Ce qui nous permet d'écrire l'expression de ξ pour le mode $m = 0$, pour chaque pulsation propre ω calculée :

$$\begin{aligned}\xi(z) &= A_s \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n}^s \frac{\Omega_{2n}^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2} \cos(k_{2n}z) + A_a \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \frac{\Omega_{2n+1}^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2} \cos(k_{2n+1}z) \\ &= \xi_s(z) + \xi_a(z)\end{aligned}$$

C.4.2 Cas $m = 1$

$$A_0 = \left(\frac{1}{3} + 8 \frac{\Omega_c^2 a^2}{\omega^2 L^2}\right) A_s \text{ et } A_{2n} = A_s \frac{C_{2n}^s}{\left(1 - \frac{\Omega_{2n}^2}{\omega^2}\right)}$$

$$A_{2n+1} = A_a \frac{C_{2n+1}^a}{\left(1 - \frac{\Omega_{2n+1}^2}{\omega^2}\right)}$$

$$\begin{aligned}\text{d'où : } \xi(z) &= A_s \left(\frac{1}{3} + 8 \frac{\Omega_c^2 a^2}{\omega^2 L^2}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n}^s \frac{\Omega_{2n}^2}{\omega^2 - \Omega_{2n}^2} \cos(k_{2n}z) + A_a \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^a \frac{\Omega_{2n+1}^2}{\omega^2 - \Omega_{2n+1}^2} \cos(k_{2n+1}z) \\ &= \xi_s(z) + \xi_a(z)\end{aligned}$$

Rappel :

$$C_0^s = \frac{1}{3} ; C_{2n}^s = \frac{16}{\pi^2(2n)^2} \text{ et } C_{2n+1}^a = \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2}$$

Annexe D

Expressions de la courbure

D.1 Coordonnées cylindriques

Nous supposons que la surface libre du liquide peut être décrite par les coordonnées cylindriques. On note $r(z)$ la position de la surface moyenne, et $\eta_r(z, \theta, t)$ le déplacement par rapport à la surface moyenne (d'équilibre) dans la direction radiale. La position de la surface à un instant t est alors donnée par $G(r, z, \theta, t) = 0$, où G est une fonction distance, définie par $G(r, z, \theta, t) = r - [r(z) + \epsilon \eta_r(z, \theta, t)]$. Ainsi, le vecteur normal est déduit de G par $\mathbf{n} = \frac{\nabla G}{|\nabla G|}$. Comme par construction $\epsilon \ll 1$, on effectue un développement limité en ϵ . On note à l'aide de "primes" la dérivée par rapport à z ($r' = dr/dz$). D'autre part, comme nous nous intéressons aux modes propres, la dépendance en θ est de la forme $e^{im\theta}$. On remplacera donc la dérivation par rapport à θ par la multiplication par im . Ainsi, nous obtenons :

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \epsilon \mathbf{n}_1, \quad (\text{D.1})$$

avec

$$\mathbf{n}_0 = \frac{1}{(1+r'^2)^{1/2}} \begin{bmatrix} -r' \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}_{(z,r,\theta)}, \quad \mathbf{n}_1 = \frac{1}{(1+r'^2)^{3/2}} \begin{bmatrix} -\eta'_r \\ -r'\eta'_r \\ im(1+r'^2)/r \end{bmatrix}_{(z,r,\theta)}.$$

La courbure moyenne est alors donnée par $K = \nabla \cdot \mathbf{n}$. En exprimant cette quantité en $r = r(z) + \epsilon \eta_r$ et en développant selon ϵ , nous obtenons

$$K = K_0(z) + \epsilon K_1(z),$$

avec

$$K_0(z) = -\frac{r''}{(1+r'^2)^{3/2}} + \frac{r'}{r(1+r'^2)^{1/2}} \quad (\text{D.2})$$

et

$$K_1(z) = -\frac{1}{(1+r'^2)^{3/2}}\eta_r'' + \left(\frac{3r'r''}{(1+r'^2)^{5/2}} - \frac{r'}{r(1+r'^2)^{3/2}} \right) \eta_r' + \frac{(m^2-1)}{r^2(1+r'^2)^{1/2}}\eta_r. \quad (\text{D.3})$$

D.2 Coordonnées curvilignes

Exprimons maintenant les grandeurs K_0 et K_1 en terme d'abscisse curviligne s_0 (abscisse curviligne sur la surface moyenne (S)). On note η le déplacement dans la direction normale \mathbf{n}_0 à la surface (S). Les dérivées par rapport à s_0 sont symbolisées par des points, pour les distinguer des dérivées par rapport à z .

Si $\alpha(s_0)$ désigne l'angle entre la surface (S) et l'axe des z , on a les relations géométriques suivantes [de Gennes et al., 2005] :

$$\dot{z} = \cos \alpha; \quad \dot{r} = \sin \alpha; \quad r' = \frac{dr}{dz} = \tan \alpha;$$

$$r'' = \frac{d \tan \alpha}{dz} = \frac{d \tan \alpha}{d\alpha} \frac{d\alpha}{ds_0} \frac{ds_0}{dz} = \frac{\dot{\alpha}}{\cos^3 \alpha}.$$

En remplaçant ces expressions dans D.2, nous obtenons l'expression de la courbure moyenne de la surface d'équilibre (S) :

$$K_0(s_0) = -\dot{\alpha} + \frac{\cos \alpha}{r}. \quad (\text{D.4})$$

Exprimons maintenant la perturbation K_1 à la courbure moyenne, dans ce système de coordonnées curvilignes. Pour cela, il nous faut d'abord exprimer le déplacement radial η_r et ses dérivées par rapport à z en fonction du déplacement normal η et de ses dérivées par rapport à s_0 . Par des considérations géométriques et après calculs, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \eta_r &= \frac{\eta}{\cos \alpha}; \\ \eta_r' &= \frac{1}{\cos \alpha} \frac{d\eta_r}{ds_0} = \frac{1}{\cos \alpha^2} \dot{\eta} + \frac{\dot{\alpha} \sin \alpha}{\cos \alpha^2} \eta; \\ \eta_r'' &= \frac{1}{\cos \alpha} \frac{d\eta_r'}{ds_0} = \frac{1}{\cos \alpha^3} \ddot{\eta} + \frac{\dot{\alpha} \sin \alpha}{\cos \alpha^2} \dot{\eta} + \frac{3\dot{\alpha} \sin \alpha}{\cos \alpha^4} \dot{\eta} + \left(\frac{\dot{\alpha}^2(3-2\cos^2 \alpha)}{\cos^5 \alpha} + \frac{\ddot{\alpha} \sin \alpha}{\cos \alpha^4} \right) \eta. \end{aligned}$$

En réinjectant ces expressions dans D.3 et en réarrangeant les termes, nous aboutissons à la relation suivante :

$$K_1(z) = K_1(s_0) + \frac{dK_0}{ds_0} \tan \alpha \eta, \quad (\text{D.5})$$

où $K_1(s_0)$ est l'expressions recherchée, pour la perturbation à la courbure moyenne en coordonnées curvilignes,

$$K_1(s_0) = -\ddot{\eta} - \frac{\sin \alpha}{r} \dot{\eta} + \left(\frac{m^2}{r^2} - \frac{\cos^2 \alpha}{r^2} - \dot{\alpha}^2 \right) \eta. \quad (\text{D.6})$$

Le terme correspondant aux dérivées de K_0 dans D.5 correspond au fait que la direction dans laquelle on mesure le déplacement est différente d'un système de coordonnées à l'autre.

Bibliographie

- Aarts, D., Lekkerkerker, H., Guo, H., Wegdam, G., and Bonn, D. (2005). Hydrodynamics of Droplets Coalescence. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 95(1) :164503–1–164503–4.
- Aimé, J., Couturier, G., Boisgard, R., and Nony, L. (2002). Relationship between the non linear behaviour of an oscillating tip-microcantilever system and the contrast at the atomic scale. *Appl.Phys.Let*, 140(3-4) :333–338.
- Albrecht, T., Grütter, P., Horne, D., and Rugar, D. (1991). Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J.Appl.Phys*, 69(1) :668.
- Alonso-Lesdesma, R., D., L., and Tordjeman, P. (2012a). Nanoscale Deformation of a Liquid Surface. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 108(1) :106104.
- Alonso-Lesdesma, R., D., L., and Tordjeman, P. (2012b). Supplementary material corresponding to : Nanoscale Deformation of a Liquid Surface. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 108(1) :106104.
- Alonso-Lesdesma, R., D., L., and Tordjeman, P. (2013). AFM Tip Effect on a ThinLiquid Film. *Langmuir*, 29(1) :7749–7757.
- Alonso-Lesdesma, R., Tordjeman, P., and D., L. (2012c). Multiscale deformation of a liquid surface in interaction with a nanoprobe. *PHYSICAL REVIEW E*, 85(1) :061602–1–061602–10.
- Alonso-Lesdesma, R., Tordjeman, P., and D., L. (2014). Dynamics of a thin liquid film interacting with an oscillating nano-probe. *Soft Matter*, 10(1) :7736–7752.
- Amarouchene, Y., Cristobal, G., and Kellay, H. (2001). Noncoalescing drops. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 87(20) :206104–1–206104–4.
- Aston, D. and Berg, J. (2001). Quantitative Analysis of Fluid Interface-Atomic Force Microscopy. *J.Colloid Interface Sci.*, 235(1) :162–169.
- Bhushan, B. (2010). *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer.
- 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. (1982). Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 49(1) :57.
- 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.
- 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 cantilever. *Nanotechnology*, 14(1) :1–6.
- Butt, H. and Jaschke, M. (1995). Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 6(1) :957.
- Butt, H., 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, N., Kuhl, T., Tadmor, R., Lin, Q., and Israelachvili, J. (2004). Large Deformations during the Coalescence of Fluid Interfaces. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 92(2) :0204501–1.
- Chesters, A. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions : A Review of Current Understanding . *Chemical Engineering Research and Design*, 69(A4) :259–270.
- Chesters, A. and Hofman, G. (1982). Bubble coalescence in pure liquids. *Applied Scientific Research*, 38(1) :353–361.
- Crassous, J., Charlaix, E., Gayvallet, H., and Loubet, J. (1993). Experimental Study of a Nanometric Liquid Bridge with a Surface Force Apparatus. *Langmuir*, 9(1) :1995–1998.
- Dagastine, R., Chau, T., Chan, D., Stevens, G., and Grieser, F. (2005a). Interaction forces between oil-water particle interfaces - Non-DLVO forces. *Faraday Discuss*, 129(1) :111.
- Dagastine, R., Manica, R., Carnie, S., Chan, D., and Stevens, G. (2005b). Dynamic Forces Between Two Deformable Oil Droplets in Water. *Science*, 313(1) :210.
- de Gennes, P. (2001). Some remarks on coalescence in emulsions of foams. *Chemical Engineering Science*, 56(19) :5449–5450.
- de Gennes, P., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D. (2005). *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin.
- de Malmazet, E., Risso, F., Masbernat, O., and Pauchard, V. (2015). Coalescence of contaminated water drops at an oil/water interface : Influence of micro-particles. *Colloid and Surfaces A*, 482(1) :514–528.
- Dell'Aversana, P., Banavar, J., and Koplik, J. (1996). Suppression of coalescence by shear and temperature gradients. *Physics of Fluids*, 8(1) :15–28.

- Dell'Aversana, P., Tontodonato, V., and Carotenuto, L. (1997). Suppression of coalescence and of wetting : The shape of the interstitial film. *Physics of Fluids*, 9(9) :2475–2485.
- Duchemin, L., Eggers, J., and J., J. (2003). Inviscid coalescence of drops. *J.Fluid Mech.*, 487(1) :167–178.
- Ducker, W., Xu, Z., and Israelachvili, J. (1994). Measurement of Hydrophobic and DVLO Forces in Bubble-Surface Interactions in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 10(1) :3279.
- 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(1) :9790–9798.
- Eggers, J., Lister, J., and Stone, H. (1999). Coalescence of liquid drops. *J.Fluid Mech.*, 401(1) :293–310.
- Garcia, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6) :197–301.
- Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Rev.Mod.Phys.*, 75(1) :949–981.
- Goldstein, H. (1964). *Mécanique classique*. Presses Universitaires de France.
- Guggisberg, M., Bammerlin, M., Loppacher, C., Pfeiffer, O., Abdurixit, A., Barwich, V., Bennewitz, R., Baratoff, A., Meyer, E., and Güntherodt, H.-J. (2000). Separation of interactions by non contact force microscopy. *Physical Review B*, 61(16) :11 151–11 155.
- Guyon, E., Hulin, J.-P., and Petit, L. (2012). *Hydrodynamique physique*. EDP SCIENCES - CNRS.
- Hamaker, H. (1937). The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(1) :1058–1072.
- Henderson, D. and Miles, J. (1994). Surface-wave damping in a circular cylinder with a fixed contact line. *J.Fluid Mech.*, 275(1) :285–299.
- H.J.Butt (1994). A Technique of Measuring the Force between a Colloidal Particle in Water and a Bubble. *J.Colloid Interface Sci.*, 166(1) :109.
- Hopper, R. (1990). Plane Stokes flow driven by capillarity on a free surface. *J.Fluid Mech.*, 213(1) :349–375.
- Hopper, R. (1993a). Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity : Part I, Theory. *J.Am.Ceram.Soc.*, 76(12) :2947–2952.
- Hopper, R. (1993b). Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity : Part II, Shape Evolution. *J.Am.Ceram.Soc.*, 76(12) :2953–2960.
- Hutter, J. and Bechhoefer, J. (1993). Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev.Sci.Instrum.*, 64(1) :1868.

- Hölscher, H., Allers, W., Schwarz, U., Schwarz, A., and Wiesendanger, R. (1999). Determination of the Tip-Sample Interaction Potentials by Dynamic Force Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 83(23) :4780.
- Hölscher, H., Schwarz, U., and Wiesendange, R. (1998). Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy. *Applied Surface Science*, 140(1) :344–351.
- Israelachvili, J. (1967). *Intermolecular and Surface Forces*. ELSEVIER.
- Israelachvili, J. and Tabor, D. (1972). The Measurements of van der Waals dispersion forces in the range of 1.5 to 130 nm. *Proc.Royal.Soc.A*, 331(1) :19.
- J.Giessibl, F. (1997). Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010–16015.
- J.Giessibl, F. (2000). A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force spectroscopy. *Applied Physics Letter*, 78(24) :123–125.
- Klaseboer, E., Chevaillier, J., Gourdon, C., and Masbernat, O. (2000). Film Drainage between Colliding Drops at Constant Approach Velocity : Experiments and Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1) :274–285.
- Klaseboer, E., Chevaillier, J., Masbernat, O., and Gourdon, C. (2006). Effect of mass transfer on the film drainage between colliding drops. *Colloid and Interface Science*, 299(1) :472–485.
- Lamb, S. H. (1945). *Hydrodynamics*. Courier Corporation.
- Laurent, J., Steinberger, A., and Bellon, L. (2013). Functionalized AFM probes for force spectroscopy : eigenmode shapes and stiffness calibration throught thermal noise measurements. *Nanotechnology*, 24(1) :0957.
- L.Landau and E.Lifschitz (1967). *Théorie de l'élasticité*. MIR.
- Lockie, H., Manica, R., Stevens, G., Grieser, F., Chan, D., and Dagastine, R. (2011). Precision AFM Measurements of Dynamic Interactions between Deformable Drops in Aqueous Surfactant and Surfactant-Free Solutions. *Langmuir*, 27(1) :2676–2685.
- Martin, Y., Williams, C., and Wickramasinghe, H. (1987). Atomic force microscope-force mapping and profiling on sub-100 Å scale. *J.Appl.Phys*, 61(1) :4723.
- Menchaca-Rocha, A., Martínez-Daválos, A., Núñez, R., Popinet, S., and Zaleski, S. (2001). Coalescence of liquid drops by surface tension. *PHYSICAL REVIEW E*, 63(1) :046309–1–046309–5.
- Messeguer, J., Slobozhanin, L., and Perales, J. (1995). A review on the stability of liquid bridges. *Adv.Space Res.*, 16(7) :(7)5–(7)14.

- Miller, C. and Scriven, L. (1968). The oscillations of a fluid droplet immersed in another fluid. *J.Fluid Mech*, 32(1) :417.
- Mortagne, C., Chireux, V., Alonso-Ledesma, 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) :012802–1–012802–7.
- Mougel, J., Fabre, D., and Lacaze, L. (2014). Waves and instabilities in rotating free surface flows. *Mechanics & Industry*, 15(1) :107–112.
- Nicolás, A. and Vega, J. (2000). Linear oscillations of axisymmetric viscous liquid bridges. *Z.Angew.Math.Phys*, 51(1) :701.
- Orr, F. and Scriven, L. (1975). Comment on "The Capillary binding force of a liquid bridge". *Powder Technology*, 12(1) :191–193.
- Paulsen, J., Burton, J., and Nagel, S. (2011). Viscous to inertial crossover in liquid drop coalescence. *Phys.Rev.Letter*, 106(11) :4501.
- Paulsen, J., Burton, J., Nagel, S., Appathurai, S., Harris, M., and Basaran, O. (2012). The inexorable resistance of inertia determines the initial regime of drop coalescence. *Proc.Natl.Acad.Science USA*, 109(18) :6857–6861.
- Paulsen, J. D. (2013). Approach and coalescence of liquid drops in air. *PHYSICAL REVIEW E*, 88(1) :063010–1–063010–13.
- Prosperetti, A. (1980). Free oscillations of drops and bubbles : the initial-value problem. *J.Fluid Mech*, 19(1) :149.
- Prosperetti, A. (2012). Linear oscillations of constraints drops, bubbles, and plane liquid surfaces. *Phys. Fluids*, 24(1) :032109.
- Pruppacher, H. and Klett, J. (2010). *Microphysics of Clouds and Precipitations*. Springer.
- Raisin, J., Reboud, J.-L., and Atten, P. (2011). Electrically induced deformations of water-air and water-oil interfaces, in relation with electrocoalescence . *Journal of Electrostatics*, 69(4) :275–283.
- Raphaël, E. and De Gennes, P. (1996). Capillary-gravity waves caused by a moving disturbance : Wave resistance. *PHYSICAL REVIEW E*, 53(1) :3448–3455.
- Rayleigh, L. (1878). On the instability of jets. *Proc.London Math Soc.*, 10(1) :4–13.
- Richard, D. and Raphaël, E. (1999). Capillary-gravity waves. The effect of viscosity on the wave resistance. *Europhys. Lett.*, 48(1) :031603.
- Rodriguez, T. and Garcia, R. (2002). Tip motion in Amplitude Modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy : Comparison between continuous and point-mass models. *Applied Surface Science*, 80(9) :1646–1648.

- Sader, J. (1998). Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *J.Appl.Phys*, 84(1) :64–76.
- Savva, N. and Bush, J. (2008). Viscous sheet retraction. *J.Fluid Mech.*, 626(1) :211–240.
- Slobozhanin, L. and Perales, J. (1993). Stability of liquid bridges between equal disks in an axial gravity field. *Phys.Fluids*, A5(1) :1305.
- Tabor, D. and Winterton, R. (1965). Direct Measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc.R.Soc.London Ser. A*, 312(1) :435.
- Thoroddsen, S., Takehara, K., and Etoh, T. (2004). The coalescence speed of a pendent and a sessile drop. *J.Fluid Mech.*, 527(1) :85–114.
- Tsao, K.-H. and Koch, D. L. (1994). Collisions of slightly deformable, high Reynolds number bubbles with short-range repulsive forces. *Phys. Fluids*, 6(1) :2591–2625.
- Vakarelski, I., Manica, R., Tang, X., O’Shea, S., Stevens, G., Grieser, F., and Dagastine, R.R. and Chan, D. (2010). Dynamic interactions between microbubbles in water. *Proc. Natl. Acad.Sci. USA*, 107(1) :11177.
- Vega, E. and Montanero, J. (2009). Damping of linear oscillations in axisymmetric liquid bridges. *Phys.Fluids*, 21(1) :092101.
- Villermaux, E. (2006). Fragmentation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39(1) :419.
- Visser, J. (1972). On Hamaker constants : a comparison between Hamaker constants and Lifschitz-van der Waals constants. *Advanced Colloid Interface Sci.*, 3(1) :331–363.
- Wu, M., Cubaud, T., and Ho, C.-M. (2004). Scaling law in liquid drop coalescence driven by surface tension. *Phys. Fluids*, 16(7) :L51–L54.