

---

# Nanorhéomètre pour l'étude de fluides confinés des échelles macroscopiques vers les tailles moléculaires

Léo Garcia, Chloé Barraud, Jérôme Giraud, Cyril Picard,  
Élisabeth Charlaix, Benjamin Cross

Université de Grenoble-Alpes  
LIPHY-CNRS  
38041 Grenoble Cedex 9, France  
benjamin.cross@univ-grenoble-alpes.fr

---

*RÉSUMÉ.* Nous présentons ici un rhéomètre original permettant l'étude de systèmes fluides de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Ce rhéomètre développé à partir d'une géométrie de machine à forces de surface permet la mesure de la réponse mécanique à l'équilibre du système étudié en fonction du confinement. À partir de cet état d'équilibre, nous imposons une petite oscillation de la distance entre les surfaces afin de mesurer la réponse rhéologique proche de l'équilibre. Cette mesure est possible pour des confinements variant de 10 micromètres au nanomètre permettant en continu et dans une même expérience, l'étude du passage du macroscopique au microscopique.

*ABSTRACT.* We present a unique rheometer allowing the study of fluid systems from the macroscopic scale to the microscopic scale. This rheometer developed from a surface forces apparatus geometry allows the equilibrium measurement of the mechanical response of the studied system. From this state of equilibrium, we impose a small harmonic perturbation of the gap between surfaces to measure the rheological response in linear regime. It is possible for continuous confinement from 10 micrometers to nanometer in a single experiment, the study of the transition from macroscopic to the microscopic.

*MOTS-CLÉS :* rhéomètre, confinement, nanofluidique, SFA.

*KEYWORDS:* rheometer, confinement, nanofluidics, SFA.

---

DOI:10.3166/I2M.15.3-4.29-44 © 2016 Lavoisier

Les propriétés mécaniques de couches minces d'épaisseur micrométrique ou nanométrique sont de première importance. Elles interviennent dans de nombreux systèmes très variés comme les MEMS et NEMS (*Micro and Nano Electro-Mechanical Systems*), les couches minces fonctionnalisantes telles que celles déposées sur les films adhésifs d'emballage ou sur les vitrages ou encore dans les cosmétiques ou l'agroalimentaire. Aborder leur mesure mécanique reste un enjeu à ces échelles pour lesquelles on peut attendre un écart entre le comportement en volume macroscopique et celui en géométrie de basse dimensionalité, à l'échelle microscopique. La microscopie à force atomique (AFM) s'est imposée comme un outil très performant pour la mesure des propriétés mécaniques. L'objectif est de traduire à l'échelle nanométrique les essais d'indentation macroscopique afin de déterminer le module élastique de la couche mince. Pour des films minces et mous, ces mesures sont plus délicates à interpréter quantitativement car les forces de surface adhésives dominent sur les forces volumiques élastiques (Shull, 2002). Dans le cadre d'un film liquide, simple ou complexe, il n'existe pas à notre connaissance d'appareil permettant la mesure en continu des propriétés rhéologiques du macroscopique vers le microscopique.

Le nanorhéomètre présenté ici est basé sur une géométrie de Machine à forces de surface (SFA pour *Surface Forces Apparatus*). Dès la fin des années soixante, sous l'impulsion de Tabor et Winterton (Tabor, Winterton, 1969) accompagnés d'Israelachvili (Israelachvili, Tabor, 1972), les premiers SFA ont permis des mesures quantitatives du profil de forces de van der Waals entre deux surfaces dans le vide. Depuis, de nombreuses évolutions se sont greffées sur la base de l'appareil de Tabor : travail en milieu liquide, mesure des forces de friction. Le SFA reste un outil de choix pour les mesures fines des profils d'interaction et l'étude des systèmes confinés même si les expériences de SFA sont difficiles notamment dans la préparation et le contrôle des surfaces. De manière pratique, un SFA est constitué de deux surfaces macroscopiques entre lesquelles le système fluide à étudier est inséré. La distance entre les surfaces est contrôlée, variable et mesurée. La force d'interaction entre les surfaces, à travers le liquide, est mesurée par la déflexion d'un élément élastique sur lequel est monté l'une des surfaces. Les caractéristiques essentielles pour un SFA sont sa résolution en force et en déplacement, le choix des surfaces et des liquides confinés.

L'étude de systèmes confinés liquides, que ce soit des fluides newtoniens, des électrolytes ou des fluides complexes, nécessite simultanément l'examen des propriétés à l'équilibre et hors-équilibre pour en appréhender les principaux comportements rhéologiques. L'étude à l'équilibre permet de mesurer les propriétés structurales, les forces d'interaction dans le système. L'étude hors-équilibre permet, quant à elle, de déterminer, grâce à l'application d'un gradient au système, sa réponse à une sollicitation extérieure. Dans le cas de systèmes confinés, il est intéressant de pouvoir faire varier le confinement de manière continue et de mesurer les propriétés rhéologiques en fonction du confinement. Typiquement, un confinement variant de quelques microns pour lequel les propriétés en volume sont attendues jusqu'à des confinements moléculaires, sur un même système et dans une même expérience, permet d'aborder le passage du milieu macroscopique vers les tailles moléculaires. Ce type de confinement et les mesures mécaniques associées peut être mis en place dans un SFA. Nous

présentons ici un appareil basé sur le développement d'un SFA permettant de contrôler le confinement de quelques microns jusqu'à des tailles moléculaires et de mesurer les propriétés dynamiques des systèmes confinés en régime linéaire.

### 1. Description générale : mesures et possibilités d'étude

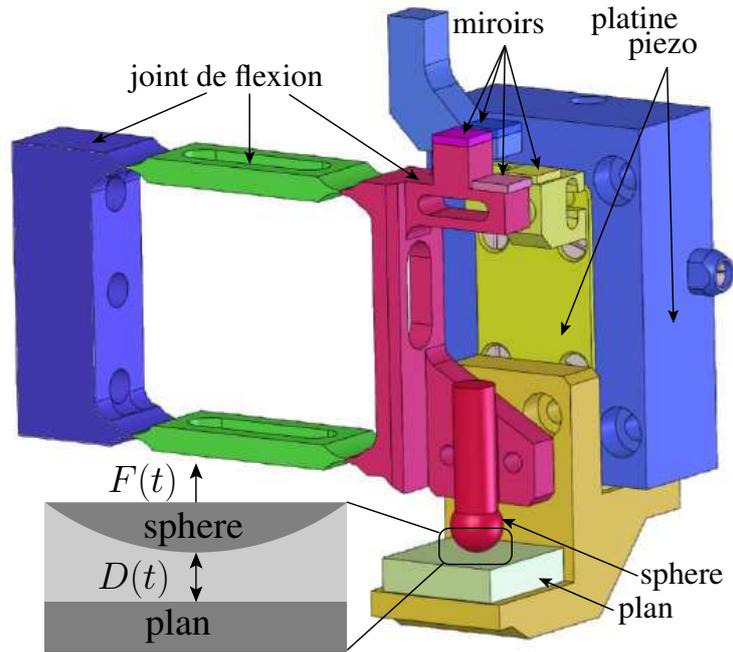


Figure 1. Schéma du cœur du SFA du LiPhy. Les parties en bleu sont fixes. La partie mobile de la platine piézoélectrique est représentée en vert (gris clair en version papier), et permet d'appliquer un mouvement vertical au plan. Le joint de flexion se comporte comme un parallélogramme déformable de sorte que la sphère fixée sur sa partie rose (gris foncé en version papier) est mobile en translation verticale sous l'effet des forces appliquées. Le déplacement relatif de la sphère et du plan est mesuré par l'intermédiaire des miroirs sur le haut du dispositif, l'autre paire de miroirs permettant de mesurer la déflexion du joint de flexion. Le rayon typique de la sphère de 3 mm

L'appareil à force de surface confine le système d'intérêt, comme un fluide, entre deux surfaces macroscopiques selon le schéma de la figure 1. Afin de connaître les propriétés du système, nous mesurons la distance entre les surfaces  $D(t)$  et la force s'exerçant sur la sphère  $F(t)$  au cours du temps. Ces grandeurs présentent une valeur moyenne temporelle  $\bar{D}$  et  $\bar{F}$ . A la distance  $\bar{D}$ , les surfaces interagissent et la force résultante entre les surfaces  $\bar{F}(\bar{D})$  rend compte de ces interactions (van der Waals, stérique, électrostatique, etc.). Les propriétés dynamiques du système sont sondées

à une fréquence  $\omega$  en imposant un déplacement harmonique entre les deux surfaces. Dans la configuration de drainage, ce déplacement est normal aux surfaces. Il induit une contrainte harmonique dans le film liquide et la contrainte normale est mesurée par le biais de l'amplitude  $f$  de composante de la force  $F(t)$  à la fréquence d'excitation  $\omega$ . L'amplitude  $d$  du déplacement harmonique est maintenu petit devant la distance nominale  $D$ , ce qui permet de faire l'étude en réponse linéaire du système, en petites perturbations.

L'utilisateur a donc ainsi accès à la mesure des forces d'interaction d'équilibre entre les surfaces via  $\bar{D}$  et  $\bar{F}$  et à la réponse dynamique du système à la distance  $\bar{D}$  et à la fréquence  $\omega$  via les deux nombres complexes  $d_{dyn} = de^{i\omega t}$  et  $f_{dyn} = fe^{i(\omega t + \psi)}$  représentant respectivement le déplacement harmonique imposée et la force harmonique mesurée. On note  $\psi$  le déphasage de la force par rapport au déplacement.

En petites perturbations, la force est attendue pour être proportionnelle au déplacement et dans ce cadre, on définit alors l'impédance hydrodynamique  $Z(\omega, \bar{D})$  comme la réponse dynamique en force du système à une excitation harmonique en distance entre les surfaces.

$$Z = \frac{f_{dyn}}{d_{dyn}} = Z' + jZ''$$

Cette impédance hydrodynamique traduit la réponse mécanique linéaire d'un empilement de couches solides et liquides. La mesure de cette grandeur nous renseigne donc sur les propriétés à la fois du liquide mais également du solide.  $Z'$  correspond à la partie élastique de la réponse linéaire tandis que  $Z''$  nous renseigne sur la dissipation. Par exemple, pour un fluide newtonien entre deux surfaces rigides, l'impédance mécanique totale peut être calculée analytiquement et s'écrit :

$$Z' = \frac{d\bar{F}}{d\bar{D}} \quad ; \quad Z'' = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{\bar{D}} \quad (1)$$

avec  $\eta$  la viscosité du liquide et  $R$  le rayon de la sphère. Dans cet exemple, la mesure de  $Z''$  renseigne bien évidemment sur la viscosité du liquide mais pas seulement puisque sa mesure permet aussi de caractériser le solide. A partir de  $Z''$ , on peut déduire très précisément la position hydrodynamique des surfaces solides et la comparer à la position du contact mécanique issue du profil de force de manière à avoir une description de la condition limite du champ de vitesse sur la surface solide : a-t-on des couches de liquide bloquées à la paroi ou au contraire un glissement du liquide ? Par ailleurs, si les surfaces solides ne sont pas infiniment rigides, l'impédance  $Z$  portera une signature de cette élasticité. Par les mesures du profil d'interaction  $\bar{F}(\bar{D})$  et de l'impédance mécanique  $Z(\omega, \bar{D})$ , l'utilisateur a alors plusieurs possibilités d'études pour des liquides newtoniens ou des fluides complexes :

- les mesures rhéologiques du macroscopique vers le microscopique : par exemple comment varie la viscosité avec le confinement ?
- l'étude des effets de surface (rugosité, mouillabilité, élasticité, porosité, etc.) sur la modification de la rhéologie comme par exemple l'influence de l'hydrophobie sur le

glissement hydrodynamique. De manière plus générale, établir le lien entre condition limite à la paroi macroscopique et profil de force d'équilibre.

– l'étude de systèmes visco-élastiques dans lesquels l'impédance mécanique permet de mesurer les modules visqueux et élastiques, en fonction de la fréquence et du confinement.

### **1.1. Description mécanique du nanorhéomètre**

La figure 1 représente un schéma de l'appareil à forces de surfaces réalisé. Une sphère et un plan confinent le liquide d'intérêt. Le plan est relié à un élément piézo-électrique (LISA Physik Instrument) et la sphère est reliée à un élément élastique qui permet de mesurer la force exercée par le plan sur la sphère via le liquide. Lorsqu'une contrainte est appliquée, l'élément élastique se déforme et la mesure de son déplacement donne accès à la force comme lorsqu'un ressort se déforme. On peut noter dès à présent que l'élément élastique doit assurer une translation pure pour éviter toute composante de rotation qui fausserait les mesures. Pour cela nous sommes partis sur une géométrie de type joint de flexion étudiée par Smith (Smith *et al.*, 1987).

Le déplacement relatif des surfaces est réalisé via un bloc de translation composé d'une platine de translation micrométrique (M126, Physik Instrument) utilisée pour les déplacements de plus de quelques micromètres sur laquelle est montée une platine piézoélectrique pour les déplacements nanométriques quasi statiques et harmoniques. Le système est vertical de manière à pouvoir plonger le système sphère-plan dans un bain et ainsi d'ouvrir aussi le SFA à l'étude des liquides volatils.

Le déplacement relatif entre les surfaces et le déplacement du joint de flexion sont mesurés par un double interféromètre de Nomarski grâce à deux paires de miroirs. Pour le réglage de l'interféromètre, nous devons ajuster le parallélisme entre les miroirs deux à deux afin d'optimiser la sensibilité. L'ensemble de l'expérience possède deux tilts à cet usage composés de deux jeux de moteurs pas à pas (M230 et M228, Physik Instrument). Le réglage de l'interféromètre peut être fait en déporté, depuis un programme développé, ce qui permet un affinement des réglages lors d'éventuelles dérives thermiques. Par ailleurs, c'est une volonté d'avoir choisi cette solution de manière à pouvoir réguler thermiquement dans le futur l'expérience sans avoir à intervenir manuellement sur les réglages. Cet instrument est tout optique ce qui présente l'avantage d'avoir un étalon de longueur stable donné par la longueur d'onde du laser pour la robustesse des mesures. Dans les phases de calibration, nous faisons dérouler la différence de marche optique entre les miroirs grâce à un système bobine-aimant constitué d'une bobine liée de manière rigide au bâti et d'un aimant collé au joint de flexion. Ce système permet d'exercer sur le joint de flexion une force strictement proportionnelle au courant appliqué à la bobine. Il peut également être utilisé pour piloter le SFA en force imposée.

Les forces et déplacements mis en jeu étant très faibles (de l'ordre du nanonewton et du picomètre), nous avons isolé mécaniquement et thermiquement l'expérience de l'environnement extérieur. L'expérience se trouve au rez-de-chaussée, dans une petite

pièce, isolé thermiquement, à laquelle on accède par un sas. Dans cette pièce, l'expérience est posée sur une table anti-vibration MinusK lestée de 350 kg qui se comporte comme un filtre passe-bas mécanique à une fréquence de 0,5 Hz. L'ensemble de la table anti-vibration est dans une boîte de polyuréthane. L'ensemble des appareils de mesure est dans le sas à partir duquel remonte quelques cables pour piloter l'expérience depuis l'étage supérieur.

Enfin, pour éviter (et ça reste le plus difficile) la contamination des échantillons par des particules indésirables, la salle d'expérience est maintenue dans un environnement type salle blanche en surpression pendant le montage des échantillons et lorsque les expériences sont à l'arrêt.

### 1.2. Contrôle du système piézo-électrique

Pour déplacer le plan on utilise un élément piézoélectrique (LISA, Physik Instrument) dont on a modifié la commande pour l'alimenter indépendamment par ses deux bornes électriques. Le but de ce changement est de pouvoir non pas contrôler la position de la platine piézo-électrique (qu'on mesure par ailleurs et dont la valeur en soit n'a pas d'importance) mais sa vitesse qui est un paramètre bien plus intéressant dans les expériences de SFA, c'est ce paramètre qui permet d'assurer le caractère quasi statique des expériences. Sur l'une des bornes on applique donc une rampe de tension générée par un boîtier électronique fabriqué par nos soins et imposant un déplacement  $D$  qui varie linéairement dans le temps. Sur l'autre borne on applique une tension harmonique utilisée pour les mesures dynamiques, via une détection synchrone. Le déplacement résultant total est donc  $D(t) = \bar{D} + d \cos(\omega t) = \bar{D} + Re(d_{dyn})$ .

Le déplacement quasi statique doit pouvoir être effectué à des vitesses inférieures à 1 Ångström par seconde lorsque les surfaces sont proches du contact, et à plusieurs centaines de nanomètres par seconde lorsqu'on est loin de celui-ci. Pour réaliser ce déplacement à vitesse contrôlée, nous avons utilisé un montage intégrateur piloté par un générateur de tension. Le circuit intégrateur est composé d'un condensateur de 10  $\mu\text{F}$  avec un très faible courant de fuite (935C2W10K de chez Cornell Dubilier) et d'une résistance de 10 M $\Omega$ . Il est alimenté par une tension constante  $V_e$  entre 0.1 mV et 1 V délivrée par un GBF Agilent. L'intégration est réalisée par un amplificateur opérationnel (LTC6090) qui permet de fournir une tension entre 0 V et 120 V correspondant à la plage de tension du piézoélectrique. Cet intégrateur donne une vitesse constante  $u = \alpha V_e / RC$ , avec  $\alpha$  la sensibilité du piézo-électrique, de l'ordre de 100 nm/V. Une fois la vitesse fixée, le système répond avec une stabilité de l'ordre de quelques picomètres par seconde. A cause de la résolution du GBF, on ne peut asservir la vitesse à moins de 1 pm/s près. La gamme de vitesse de déplacement des surfaces varie de 10 pm/s à 100 nm/s environ.

L'excitation dynamique fournie par la détection synchrone (SR 830 Stanford Research), d'amplitude réglable de 4 mV à 0,5 V, est directement appliquée sur l'autre borne du piézoélectrique. Dans la gamme de fréquence utilisée de 10 à 300 Hz ceci

donne des amplitudes dynamiques de quelques Angströms jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres.

### 1.3. Capteur optique de déplacement

Nous avons deux capteurs de déplacement dans notre système: un pour mesurer le déplacement relatif entre les surfaces sphère-plan et l'autre pour mesurer la déflexion du joint de flexion (élément élastique nous permettant de connaître la force appliquée sur la sphère). Ces capteurs de déplacement sont adaptés de l'interféromètre de Nomarski (Nomarski, 1955) selon le principe présenté dans les travaux de L. Bellon (Paolino, Sandoval, 2013). Chaque interféromètre mesure la différence de marche entre deux faisceaux lasers polarisés perpendiculairement se réfléchissant chacun sur l'une des surfaces cibles dont on veut le déplacement relatif. La grande résolution de l'interféromètre Nomarski repose sur la recombinaison des faisceaux réfléchis dans l'élément séparateur de polarisations, ce qui permet de minimiser le trajet où les faisceaux sont physiquement séparés, à deux millimètres dans notre SFA.

Nos interféromètres utilisent un laser He-Ne (Melles-Griot 05-STP-912 de longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm d'une stabilité de 1 MHz sur 8 heures), un isolateur de Faraday (Newport ISO-04-650-LP), une fibre à maintien de polarisation (Newport F-PM630 FC/APC) équipée en sortie d'un collimateur (Newport F-H10-NIR APC) et d'un réducteur de faisceau (de coefficient 1/10 réalisé avec une lentille convergente de 20 cm de focale et une lentille divergente de 2 cm de focale). La polarisation du faisceau source est ensuite fixée à  $45^\circ$  des axes de l'élément biréfringent grâce à un polariseur de Glan-Taylor (Thorlabs DGL10) de grand facteur d'extinction (100 000 : 1) pour obtenir deux états de polarisation de même intensité  $I_s$  et  $I_p$  et de même phase optique.

Le faisceau source est ensuite divisé dans un cube séparateur non polarisant (BS010 Thorlabs avec traitement antireflet) pour alimenter chacun des interféromètres, et dirigé vers un même élément biréfringent séparateur de polarisation. Ce dernier, une lame de Savart modifiée selon (Bello Gonzalez, Kneer, 2008), sépare chacun des deux faisceaux incidents en deux faisceaux parallèles polarisés respectivement s et p, distants de 4 mm. Les quatre faisceaux séparés (une paire par interféromètre) se réfléchissent en incidence normale sur 3 miroirs, l'un solidaire du joint de flexion, un deuxième du bâti pour la mesure de la déflexion élastique, et le troisième du piézo-électrique pour la mesure du déplacement relatif des surfaces. Les miroirs de planéité  $\lambda/10$  sont collés à l'araldite sur leur support avec un minimum de colle.

Chaque paire de faisceaux réfléchis se recombine dans la lame de Savart en un faisceau polarisé elliptiquement, avec une différence de phase optique  $\phi = 4\pi\delta/\lambda + \phi_0$  entre les deux états s et p, où  $\delta$  est la distance entre les deux miroirs cibles et  $\phi_0$  un déphasage résiduel correspondant à la double traversée de la lame de Savart.

Les deux faisceaux sont alors envoyés via un cube séparateur dans la partie analyse du montage. L'interféromètre « de force » utilise une voie unique de détection

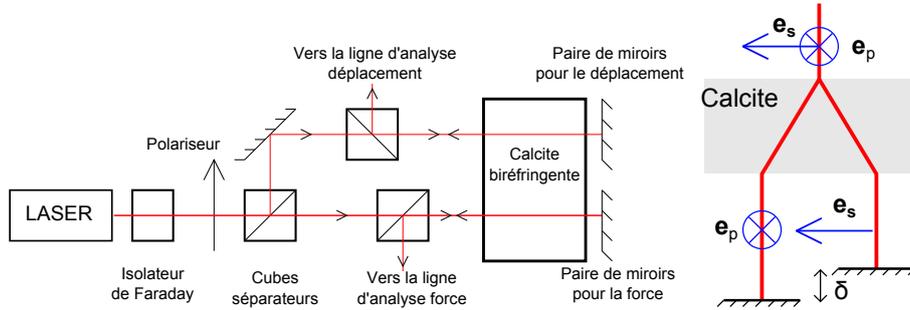


Figure 2. Principe du double interféromètre (hors voies d'analyse). La calcite biréfringente est montée en lame de Savart modifiée

telle que décrite par Schoenenberger (Schoenenberger, Alvarado, 1989). Celle-ci utilise classiquement un prisme de Wollaston dont les axes sont orientés à  $45^\circ$  de ceux de la lame de Savart, et deux photodiodes (Hamamatsu) utilisées en mode photovoltaïque. L'intensité des courants délivrés  $I_1$  et  $I_2$  est traitée par un convertisseur fait maison, réalisant analogiquement le calcul du contraste

$$V_\delta \propto \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = V_{off} + CV_0 \cos\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda} + \phi_0\right) \quad (2)$$

Le contraste  $C$  mesuré est typiquement de 0,9, et dépend principalement du parallélisme des miroirs et des différences entre les gains des photodiodes. La tension d'offset  $V_{off}$  est due à des coefficients de transmission et de réflexion légèrement différents pour les polarisations s et p sur les éléments optiques non bi-réfringents. Les deux paramètres  $CV_0$  et  $V_{off}$  sont calibrés en utilisant le système bobine-aimant qui fait défiler la phase optique en déplaçant le miroir du joint de flexion sur plusieurs longueurs d'onde.

Le maximum de sensibilité  $V_\delta/\delta$  est obtenu lorsque le signal est proche de zéro. Or compte tenu de la raideur du joint de flexion, seuls quelques nanomètres sont explorés en pratique de part et d'autre du point de déflexion nulle. Un compensateur de Babinet-Soleil placé en amont du système permet de positionner la phase optique de manière à avoir la sensibilité maximale (Schoenenberger, Alvarado, 1989) sur les mesures de force.

Pour le déplacement, comme nous souhaitons mesurer la distance sphère-plan sur plusieurs microns, nous devons procéder différemment de manière à ne pas avoir des défauts de sensibilité périodique. L'idée est d'utiliser la méthode de détection en quadrature décrite par Bellon et al (Paolino, Sandoval, 2013). Le faisceau divisé en deux parties d'égale intensité est envoyé sur deux voies d'analyse similaires à celle décrite ci-dessus, l'une d'entre elles comportant en outre une lame quart d'onde qui ajoute  $\pi/2$  au déphasage optique  $\phi$ . On accède ainsi à deux contrastes en quadrature  $C_x \sim \cos \phi(\delta)$  et  $C_y \sim \sin \phi(\delta)$  de sorte à avoir toujours une sensibilité non nulle sur l'une des voies quelle que soit la phase optique. Nous accédons au déplacement

quasi statique en calculant *a posteriori*  $\phi(\delta) = \text{atan}(C_y/C_x)$ . Pour le déplacement dynamique, nous avons développé un montage électronique fournissant un signal analogique  $U(t) = \alpha\delta\phi(t)$  qui reproduit en temps réel les petites variations  $\delta\phi(t)$  de la phase optique autour d'une valeur moyenne  $\bar{\phi}$ . Ce dispositif permet de mesurer par détection synchrone les composantes réelle et imaginaire du déplacement harmonique sphère-plan. La résolution du capteur de distance relative sphère-plan est ainsi de l'Angström pour le déplacement quasi statique et de quelques picomètres pour le déplacement dynamique.

#### 1.4. Capteur de force

Le corps d'épreuve du capteur de force est le joint de flexion. Le joint de flexion conçu et dimensionné au laboratoire a été réalisé par électro-érosion à l'atelier mécanique de l'institut Néel de Grenoble. Il est en alliage d'aluminium 7075. Concernant sa raideur, nous l'avons dimensionnée de sorte à établir un bon compromis entre la résistance aux gradients des forces attractives et la résolution en force (5000 N/m est le bon compromis dans notre SFA compte tenu de la résolution de notre détection de déplacement). Afin d'assurer un guidage en translation le plus fin possible, la raideur résiduelle en rotation doit être importante. Pour cela, nous avons choisi la géométrie proposée par Smith (Smith *et al.*, 1987) dont les rotations résiduelles sont de l'ordre de 15 nrad par microns de déplacement. D'un point de vue dynamique, de manière à assurer une bande passante suffisamment large, le joint de flexion doit être aussi léger que possible.

La déflexion  $x(t) = x_{dc} + \bar{x}_{dyn}\cos\omega t$  du joint de flexion étant mesurée, il faut déterminer sa raideur  $K$  ainsi que sa fonction de transfert dynamique  $\bar{H}(\omega)$  pour remonter aux composantes quasi statique  $F_0 = Kx_{dc}$  et harmonique  $f_{dyn} = \bar{H}(\omega)\bar{x}_{dyn}$  de la force  $F(t)$  qui lui est appliquée. Le comportement dynamique du joint de flexion est essentiellement régi par une équation différentielle du second ordre qui se traduit par une fonction de transfert mécanique:

$$\bar{H}(\omega) = M(\omega_0^2 - \omega^2) + i\alpha\omega \quad (3)$$

où  $M$  est la masse effective du joint de flexion équipé de son échantillon,  $\omega_0^2 = K/M$ , et  $\alpha$  est le coefficient de friction intrinsèque mesuré en l'absence de surface.

Pour effectuer la calibration dynamique, une force oscillante est appliquée au joint de flexion grâce au système bobine-aimant alimenté par une détection synchrone SR 830 et la réponse en déplacement est mesurée par la même détection synchrone. De plus, le courant qui parcourt la bobine est lu par une autre détection synchrone de façon à connaître exactement la force induite par la bobine sur l'aimant. La réponse en fréquence est ajustée par l'équation (3) (voir figure 3). La fréquence de résonance  $f_{res} = \omega_0/2\pi$  est typiquement égale à 118 Hz et le facteur de qualité  $Q=M\omega_0/2\alpha$  de l'ordre de 500.

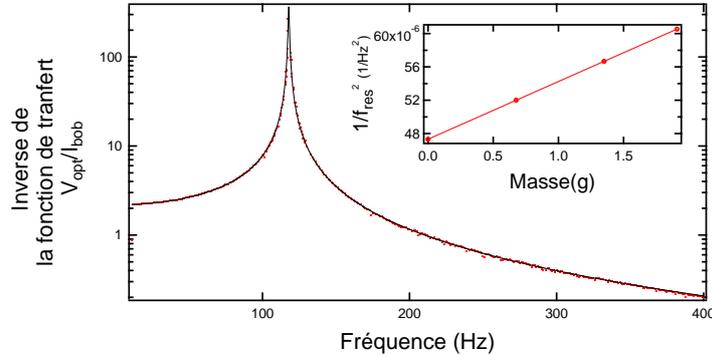


Figure 3. Inverse de la fonction de transfert du joint de flexion mesurée grâce au système bobine-aimant (points). En trait continu, l'ajustement avec une fonction de transfert du 2nd ordre. En inset, l'inverse du carré de la fréquence de résonance est tracé en fonction de la masse ajoutée sur le joint de flexion.

Pour déterminer la raideur du joint de flexion, nous utilisons la méthode des masses ajoutées (inset de la figure 3). Nous en déduisons une raideur de 5707 N/m et la valeur de la masse équivalente  $M_0$  à vide (sans échantillon) de 6,84 g.

## 2. Quelques possibilités de mesures dans le cas d'un fluide newtonien

Nous allons montrer les possibilités de l'appareil présenté ici. Nous commençons par présenter un profil de force d'équilibre puis nous montrons que ces mesures permettent la détermination de la constante de Hamaker du système, caractéristique des interactions de van der Waals, et du module Young des surfaces confinantes. Nous montrons aussi comment l'adhésion du système permet une mesure de la rugosité d'interface. Nous présentons ensuite le comportement en dissipation du système et montrons que l'origine hydrodynamique des distances coïncide avec le contact mécanique nous permettant de poser une condition limite hydrodynamique univoque issue du comportement microscopique dans le système. Enfin, nous présentons un écart avec l'hydrodynamique macroscopique lorsque, sous très fort confinement, le système ne coule plus.

Pour chacune des expériences présentées, le fluide utilisé est l'hexadécane. Son comportement est celui d'un liquide newtonien avec une viscosité indépendante du taux de cisaillement. Tous les résultats présentés dans cette section ont été réalisés sur le même échantillon. Celui-ci se compose d'un plan de borosilicate flotté et d'une sphère en verre d'un rayon  $R = 3,24 \pm 0,02$  mm (mesuré après l'expérience) séparés par un film d'hexadécane (Sigma-Aldrich). Les expériences ont été réalisées à une température de  $300 \pm 1$  K.

### 2.1. Forces de surface

La figure 4 montre la force d'interaction entre les surfaces en fonction de la distance qui les séparent. La force quasi statique mesurée entre les surfaces approchées l'une de l'autre à la vitesse de 1 nm/s ne montre pas les forces oscillantes habituellement observées avec de l'hexadécane confiné entre des lames de mica. Les surfaces de borosilicate fondu sont pourtant lisses à l'échelle moléculaire, avec une rugosité mesurée aux rayons X (Léger, s. d.) n'excédant pas 0,2 nm rms sur 1mm<sup>2</sup>. L'absence de forces oscillantes pourrait être attribuée au caractère vitreux des surfaces et à l'absence d'ordre cristallin à longue portée, empêchant une structuration en couche du hexadécane sur des échelles spatiales compatibles avec le diamètre de la région sondée (de l'ordre de la dizaine de micromètres).

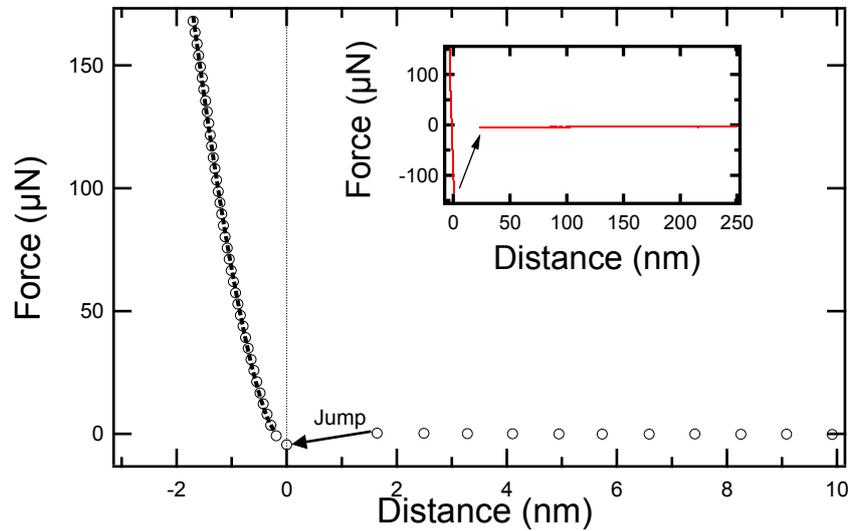


Figure 4. Profil de force lors du contact entre une sphère de borosilicate et un plan de borosilicate flotté séparés par du n-hexadécane. Le saut au contact est matérialisé par une flèche et le zéro mécanique est représenté par un trait vertical. Il est positionné à 1 nm près. Dans le contact le profil de force est ajusté par la loi de Hertz (équation 6). L'encart représente l'adhésion au retour lorsqu'on éloigne les surfaces l'une de l'autre. Lorsque l'adhésion prend fin, le système lâche et on observe un nouveau saut marqué par une autre flèche

A l'aller on observe un saut au contact des surfaces, sous l'effet des forces attractives de van der Waals. Cette instabilité se produit lorsque la raideur de la force d'interaction  $k_{VDW} = -A_{SLS}R/3D^3$ , où  $A_{SLS}$  est la constante de Hamaker solide/liquide/solide, devient égale à celle du joint de flexion. Le saut en force (qui est ici mesuré avec plus de précision que le saut en distance) est alors

$$\Delta F = K^{2/3}(A_{SLS}R/3)^{1/3} \quad (4)$$

La valeur expérimentale  $\Delta F = 4,7 \mu\text{N}$  donne avec la raideur du joint de flexion  $K = 5707 \text{ N/m}$ , une constante de Hamaker borosilicate/hexadécane/borosilicate égale à  $A_{SLS} = 2,95 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Nous avons calculé la constante de Hamaker borosilicate/hexadécane/borosilicate par l'approximation des indices optiques (Israelachvili, 1992)

$$A_{SLS} = \frac{3}{2} kT \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\epsilon_1(i\nu_n) - \epsilon_2(i\nu_n)}{\epsilon_1(i\nu_n) + \epsilon_2(i\nu_n)} \right)^2 \quad (5)$$

avec  $\nu_n = n \cdot kT/\hbar$ . Les grandeurs  $\epsilon_1(i\nu_n)$  et  $\epsilon_3(i\nu_n)$  sont les permittivités de l'hexadécane et du borosilicate calculées aux fréquences  $\nu_n$ . Ce calcul nous conduit à une constante de Hamaker  $A_{SLS} = 2,97 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  avec l'indice du verre de 1,50 et de l'hexadécane 1,433. La valeur expérimentale, déduite du saut au contact, est en très bonne adéquation avec la valeur calculée.

L'origine mécanique des distances est fixée au point de réception du saut qui marque l'émergence d'une force de répulsion élastique des surfaces en contact. Cette force est en excellent accord avec la loi du contact de Hertz

$$F_h = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} \delta^{3/2} \quad (6)$$

où  $\delta = -D_0$  est l'indentation,  $E^* = E/2(1 - \nu^2)$  le module d'Young réduit, et  $\nu$  le coefficient de Poisson. L'ajustement en pointillé sur la figure 4 correspond au module d'Young réduit  $E^* = 34 \pm 1 \text{ GPa}$ , ce qui en prenant la valeur tabulée  $\nu = 0,2$  pour le module de Poisson du borosilicate, donne pour valeur de son module d'Young  $E = 65 \pm 1 \text{ GPa}$ . Cette valeur correspond bien à celle donnée par les principaux fournisseurs de verres borosilicates Schott, PGO et Corning.

Au retour on observe une adhésion importante caractérisée par une force d'arrachement  $F_{adh} = 135 \mu\text{N}$ . Dans le cadre de la théorie Derjaguin/Muller/Toporov (Derjaguin *et al.*, 1975) appropriée ici, ceci correspond à une tension superficielle solide-liquide  $\gamma_{SL} = F_{adh}/4\pi R = 3,3 \text{ mN/m}$ . Dans le cadre des interactions de Van der Waals cette tension superficielle est liée à la constante de Hamaker solide/liquide/solide  $A_{SLS}$  par  $\gamma_{SL} = F_{adh}/4\pi R = A_{SLS}/24\pi a^2$  où  $a$  est un paramètre sub-moléculaire représentant la distance effective des surfaces en contact. Avec la valeur ci-dessus de la constante de Hamaker, le paramètre  $a$  déduit de la force d'adhésion est 0.11 nm. Cette valeur quelque peu inférieure à celle trouvée pour les interfaces mica/alcanes (Israelachvili, 1992) confirme bien la très faible rugosité des surfaces de borosilicate utilisées dans cette expérience.

## 2.2. Force hydrodynamique

Nous considérons maintenant la partie visqueuse de l'impédance hydrodynamique, c'est-à-dire l'amortissement induit par la présence d'un film liquide entre les surfaces. Les mesures reportées sur la figure 5 ont été réalisées avec des vitesses d'approche et de retrait de 0,1 à 4 nm/s et une amplitude d'oscillations  $d_{dyn}$  variant de 0,01 nm à 40 nm de façon à rester dans le domaine d'excitation linéaire :  $d_{dyn}/\bar{D} \leq 0,05$ .

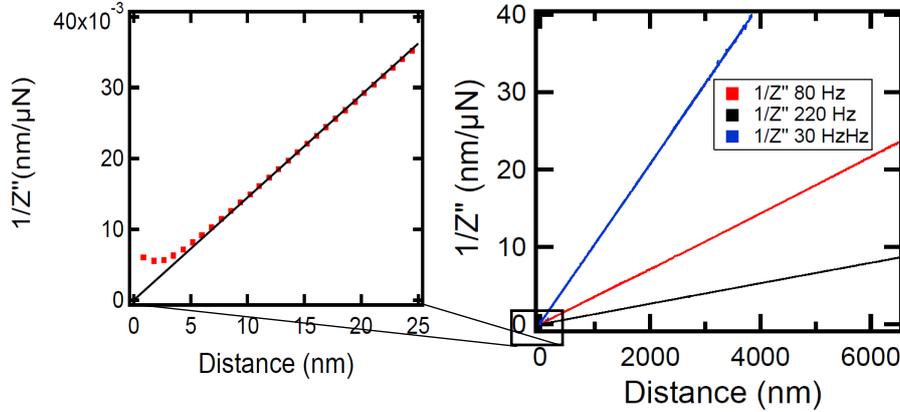


Figure 5. A droite : inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique tracée en fonction de la distance sphère-plan pour différentes fréquences : 30, 80 et 220 Hz. A gauche, agrandissement pour la fréquence 80 Hz

On remarque que l'inverse de  $Z''$  varie linéairement avec la distance entre les surfaces, ceci pour les différentes fréquences étudiées. Ce comportement est attendu pour l'écoulement d'un liquide newtonien entre des surfaces rigides, et la pente de la variation linéaire est liée à la viscosité macroscopique par l'expression  $1/6\pi\eta\omega R^2$  (1). Les valeurs des pentes mesurées sont effectivement dans le rapport des fréquences de travail, et donnent une valeur de la viscosité macroscopique de l'hexadécane  $2,87 \pm 0,05$  mPa.s à 300 K. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs tabulées (3,03 mPa.s à 298 K et 2,67 mPa.s à 303 K).

La variation linéaire de  $1/Z''$  en fonction de  $\bar{D}$  détermine aussi l'épaisseur hydrodynamique du film liquide en écoulement, et son extrapolation à  $1/Z'' = 0$  définit le plan de vitesse nulle, c'est-à-dire l'origine hydrodynamique des distances. Les trois fréquences étudiées déterminent ainsi chacune une valeur de l'origine hydrodynamique. Ces origines concordent l'une avec l'autre dans la limite de 1 nm, et correspondent également à la position de l'origine mécanique définie ci-dessus à partir du saut au contact. On en déduit que la condition limite hydrodynamique de l'hexadécane sur les surfaces de borosilicate est une condition de glissement nul, qui s'applique à 1 nanomètre près, sur les surfaces solides.

### 2.3. Elasto-hydrodynamique

A une distance du contact de l'ordre de 5 nm, le comportement de  $1/Z''$  en fonction de la distance s'écarte de la variation linéaire observée à plus grande distance. Cette déviation est due à la déformation ultime des surfaces confinantes sous l'effet de la force hydrodynamique (Leroy, Charlaix, 2011), qui dans le cas de surfaces parfaitement rigide, deviendrait infinie au contact.

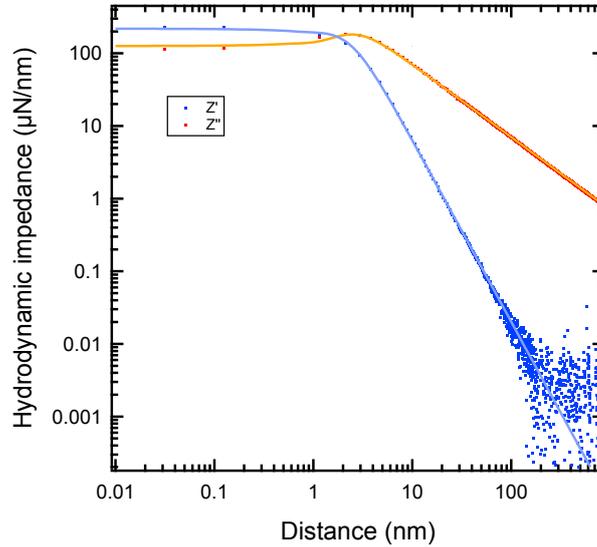


Figure 6. Impédances hydrodynamiques en échelle log-log (points) et théorie développée par Leroy (ligne continue)

Il a été montré (Leroy, Charlaix, 2011) que le comportement d'un film liquide newtonien soumis à un écoulement de drainage oscillant est régi par la longueur élastohydrodynamique  $D_c = 8R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$ , qui vaut 6,2 nm dans notre expérience effectuée à 220 Hz. Lorsque la distance entre les surfaces est petite devant  $D_c$ , le film liquide se décompose en deux parties, une partie centrale d'épaisseur inférieure à  $D_c$  et une partie périphérique d'épaisseur supérieure à  $D_c$ . Dans la partie centrale, le liquide ne s'écoule plus et le déplacement relatif entre les surfaces est encaissé par une déformation élastique des surfaces solides. Dans la partie périphérique, le liquide s'écoule et la limitation de l'écoulement à la partie périphérique conduit à une saturation de l'impédance hydrodynamique observée à la figure 6. Lorsque la distance entre les surfaces est supérieure à  $D_c$ , le liquide s'écoule dans tout le film. Ce régime asymptotique permet d'étudier les propriétés rhéologiques du liquide (Leroy *et al.*, 2012). Cependant lorsque la distance devient comparable à  $D_c$ , la pression de lubrification déforme substantiellement les surfaces, permettant une mesure des propriétés mécaniques des surfaces, sans contact.

Plus précisément l'impédance hydrodynamique en présence de surfaces élastiques s'écrit

$$Z = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} p^* \left( \frac{D_c}{D} \right) \quad (7)$$

où  $p^*$  est un facteur complexe tabulé dans (Leroy, Charlaix, 2011) dont la partie imaginaire tend vers l'unité dans le régime asymptotique. On a représenté sur la figure 6 cette expression théorique calculée sans aucun paramètre ajustable, en utilisant la valeur  $D_c = 6,2$  nm obtenue à partir des paramètres macroscopiques du système obtenus.

nus précédemment : module réduit  $E^* = 34$  GPa tenant compte des deux surfaces, et viscosité de l'hexadécane 2,87 mPa.s. L'accord excellent, illustre la capacité de notre instrument à mesurer de façon robuste les impédances mécaniques sur 5 ordres de grandeur, et à quantifier les effets fins qui régissent la dynamique des systèmes mous confinés.

Il faut en particulier noter que dans le régime asymptotique, la décroissance en  $\bar{D}^{-5/2}$  de la partie réelle de l'impédance reflète une indentation extrêmement ténue des surfaces élastiques, de l'ordre de  $2d_{dyn}(D_c/4\bar{D})^{3/2}$ . [NB : soit à 100nm, une indentation de 4 pm par nanometre d'excitation]. Dans notre expérience où  $d_{dyn} = 0.8$  nm à une distance  $\bar{D}$  de 500 nm, les amplitudes d'indentation du borosilicate sont de l'ordre de 2 picomètres. Il n'est pas intuitif que des déplacements aussi faibles par rapport à l'échelle atomique puissent jouer un rôle quantitatif dans l'écoulement de films liquides minces. De fait pour un solide aussi rigide que le borosilicate, les effets élasto-hydrodynamiques n'avaient été mis en évidence qu'avec des liquides visqueux (20 mPa.s, (Villey *et al.*, 2013)). Une gamme de fréquences plus élevée nous a permis d'observer pour la première fois ce phénomène avec un liquide simple, de viscosité proche de l'eau.

Pour conclure, lorsque les distances de confinement deviennent inférieures à quelques nanomètres, il est important d'être capable d'imposer et de mesurer des déplacements avec une résolution picométrique. Il en va de la réponse linéaire du système obtenue pour des compressions de l'ordre du pourcent de la distance nominale. Ainsi, le comportement sous fort confinement mis en exergue dans ces expériences est rendu possible par les excellentes résolutions dans les mesures de déplacement. Le comportement de l'hexadécane observé à des distances inférieures à 5 nm, s'explique parfaitement par les effets élasto-hydrodynamique et ne reflète aucunement une modification intrinsèque de ses propriétés rhéologiques sous l'effet du confinement (solidification sous confinement par exemple). Ainsi, ces expériences effectuées sur un liquide simple illustrent que des mesures de déplacement de résolution picométrique sont nécessaires pour accéder aux propriétés nano-mécaniques intrinsèques des systèmes mous confinés.

#### Remerciements

*Nous souhaitons remercier Jean-Luc Mocellin de l'Institut Néel pour la conception et la réalisation des amplificateurs des photodiodes et Bruno Travers pour la réalisation du pilotage électronique en vitesse de la platine piezo-électrique.*

#### Bibliographie

- Bello Gonzalez N., Kneer F. (2008). Narrow-band full stokes polarimetry of small structures on the sun with speckle methods. *Astronomy and Astrophysics*, vol. 480, p. 265-275.
- Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P. (1975). Effect of contact deformation on adhesion of particles. *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 53, n° 2, p. 314-326.

- Israelachvili J. (1992). *Intermolecular and surface forces* (second éd.). London, Academic Press.
- Israelachvili J., Tabor D. (1972). The measurement of van der waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 331, n° 1584, p. 19–38. Consulté sur <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/331/1584/19>
- Léger L. (s. d.).  
*Communication privée.*
- Leroy S., Charlaix E. (2011). Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elasticity. *J. Fluid Mech.*, vol. 674, p. 389-407.
- Leroy S., Steinberger A., Cottin-Bizonne C., Restagno F., Léger L., Charlaix E. (2012, Jun). Hydrodynamic interaction between a spherical particle and an elastic surface: A gentle probe for soft thin films. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 264501. Consulté sur <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.264501>
- Nomarski G. (1955). Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées. *J. Phys. Radium*, vol. 16, p. 95.
- Paolino P., Sandoval L., F. A. A. and Bellon. (2013). Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, p. 095001.
- Schonenberger C., Alvarado S. F. (1989). A differential interferometer for force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, n° 10, p. 3131-3134.
- Shull K. R. (2002, 31 1). Contact mechanics and the adhesion of soft solids. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 36, n° 1, p. 1–45. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X01000390>
- Smith S., Chetwynd D., Bowen D. (1987). Design and assessment of monolithic high precision translation mechanism. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 20, p. 977-983.
- Tabor D., Winterton R. H. S. (1969). The direct measurement of normal and retarded van der waals forces. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 312, n° 1511, p. 435–450. Consulté sur <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/312/1511/435>
- Villey R., Martinot E., Cottin-Bizonne C., Phaner-Goutorbe M., Leger L., Restagno F. *et al.* (2013). Effect of surface elasticity on the rheology of nanometric liquids. *Phys Rev Lett*, vol. 111, p. 215701.