



**HAL**  
open science

# Hydrodynamique à l'interface solide-liquide: étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire

Cécile Cottin-Bizonne

► **To cite this version:**

Cécile Cottin-Bizonne. Hydrodynamique à l'interface solide-liquide: étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT: . tel-00135329

**HAL Id: tel-00135329**

**<https://theses.hal.science/tel-00135329>**

Submitted on 7 Mar 2007

**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.

N° d'ordre : 129-2003

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I  
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

**THÈSE**

Pour l'obtention du  
**Diplôme de Doctorat**  
**Spécialité : Physique**

(arrêté du 25 avril 2002)

*présentée et soutenue publiquement le 23 septembre 2003 par*

Cécile COTTIN-BIZONNE

---

**Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures  
de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire**

---

**Devant la commission d'examen formée de :**

Monsieur Lydéric BOCQUET	Codirecteur de thèse
Madame Élisabeth CHARLAIX	Directrice de thèse
Monsieur Alain FUCHS	Rapporteur
Monsieur Jean-Paul GRELLIER	Membre invité
Monsieur Patrick KÉKICHEFF	Rapporteur
Monsieur David QUÉRÉ	Président
Madame Olga VINOGRADOVA	Examinatrice



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Je remercie Alain Pérez de m'y avoir accueillie.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble des examinateurs, à David Quéré pour avoir présidé le jury, à Alain Fuchs et à Patrick Kékicheff qui ont accepté de rapporter ce travail, qui plus est en période estivale, à Olga Vinogradova pour s'être déplacée depuis Mayence, ainsi qu'à Jean-Paul Grellier représentant la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) qui a financé cette thèse.

J'ai eu le privilège de bénéficier au cours de ma thèse d'un encadrement et d'un environnement exceptionnels d'une grande qualité scientifique (où notamment la collaboration entre théoriciens et expérimentateurs est très profitable), dans une ambiance toujours agréable et stimulante. Ce fut pour moi un véritable plaisir de travailler avec ces différentes personnes :

Élisabeth Charlaix a dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de dynamisme, je lui en suis très reconnaissante. Elle m'a fait profiter de ses remarquables compétences expérimentales et par ses nombreuses idées et son profond sens physique, elle a aussi énormément contribué à la progression de la partie numérique. Sa grande attention et son enthousiasme toujours tonifiant et communicatif, rendent le travail à ses côtés très agréable et enrichissant.

Lydéric Bocquet m'a initiée aux simulations de dynamique moléculaire et il a fait bien plus que cela, puisqu'il m'en a donné le goût ! Ses conseils et encouragements m'ont été précieux. Bien qu'il se défende d'avoir participé à la partie expérimentale, nos discussions à ce sujet ont sans aucun doute beaucoup apporté à la bonne évolution des expériences. Son agréable personnalité permet facilement d'interagir avec lui et sa grande vivacité d'esprit assure un échange très épanouissant.

Pour tout ce qu'ils m'ont apporté et tout ce que j'ai appris à leurs côtés j'exprime à Élisabeth et Lydéric mes plus vifs et chaleureux remerciements ainsi que ma profonde gratitude.

Je remercie aussi vivement Jean-Louis Barrat pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet, pour sa disponibilité et pour son investissement dans la mise en oeuvre des simulations de dynamique moléculaire. J'ai pu bénéficier de son exceptionnelle efficacité et de ses remarques enrichissantes.

Catherine Barentin a activement participé aux calculs de l'approche macroscopique. Elle a notamment obtenu une partie des résultats numériques ce qui m'a rendu un grand service. Merci pour sa précieuse collaboration et sa grande gentillesse.

J'ai eu le plaisir d'interagir avec Frédéric Restagno, mon "grand frère scientifique", dès le stage de DEA. Il m'a initiée aux secrets de la machine à forces de surfaces dont il a été l'un des concepteurs avant de m'en "confier les clefs". Il est toujours resté attentif à l'avancement de ma thèse. Je le remercie et lui suis très reconnaissante.

Je voudrais aussi remercier Jérôme Crassous qui a su être présent en cas d'ennuis sur la machine, tout en me laissant petit à petit prendre mon autonomie sur cette expérience.

Michel Monchanin a été d'une aide considérable pendant ces trois années de thèse. Il a toujours été disponible avec le sourire, pour concevoir de nouvelles pièces ou pour faire la "chasse aux poussières", allant même jusqu'à accepter de se déguiser pour rentrer dans la salle de la machine. Je le remercie chaleureusement.

Je tiens aussi à remercier vivement les électroniciens du laboratoire, Hervé Locatelli et Jean-Michel Combes. Ils m'ont aidée sans relâche devant les demandes sans cesse plus exigeantes concernant les bruits électroniques.

Merci aussi à Jean-Paul Rieu qui m'a initiée à l'AFM et a toujours été d'un grand secours en cas de questions plus épineuses à ce sujet et à Christophe Ybert qui m'a fait bénéficier de ses

*nombreuses connaissances expérimentales.*

*Je remercie aussi les personnes suivantes avec qui, de près ou de loin, j'ai eu l'occasion de collaborer : Jean Baudry, Stella Ramos-Canut, Jean-Claude Plénet, Alain Roger, Jean-François Palierne, Louis Renaud et Olivier Raccurt.*

*Je remercie également pour leur aide et leur gentillesse Geneviève Carasco, Christelle Macheboeuf, Jacques Chanel et Bruno Alexanian ainsi qu'Anna Aouizerat avec qui j'ai partagé le bureau pendant ces trois années.*

*Je remercie l'équipe du GEMPPM au sens large ainsi que la DGA pour s'être intéressées à ce sujet.*

*Je remercie aussi tout particulièrement Benjamin Cross, avec qui j'ai eu la chance et le plaisir de partager la machine à forces de surfaces ainsi que les grandes séances de nettoyage et les longues journées d'expériences associées. Il m'a plus d'une fois impressionnée par ses qualités d'expérimentateur et sa précision dans la manipulation de la machine. J'ai également beaucoup apprécié nos discussions quotidiennes qui vont bien me manquer.*

*Je remercie aussi les autres personnes qui ont fréquenté la machine à forces de surfaces et qui ont contribué à son évolution. Stéphane Jurine a séjourné au laboratoire au début de cette thèse, à l'époque poussiéreuse des problèmes de reproductibilité et son travail a grandement profité au projet. Stéphane Vouyovitch a eu la lourde tâche de lever une partie du mystère entourant la question de la raideur machine. Audrey Steinberger est arrivée au laboratoire pendant mes derniers mois de thèse et a dû subir une "formation soutenue et accélérée". C'est elle qui maintenant jouera avec l'appareil à forces de surfaces. Je ne m'inquiète pas pour elle, elle a su rapidement l'apprivoiser.*

*Je remercie également toutes les personnes qui par leur sympathie, par les échanges partagés au quotidien, par leur générosité ont aussi contribué à créer une ambiance chaleureuse, vivante et accueillante : Carole, David, Fabien, François, Guillaume, Jean, Kurt, Laetitia, Laurent et Sébastien.*

*Un grand merci enfin à la famille, à Micka et à ceux (ils se reconnaîtront) qui ont marqué ces trois années par des repas, discussions, promenades, voyages ...*

*Merci encore à tous !*

# Table des matières

<b>Introduction</b> . . . . .	9
<b>I. La condition limite hydrodynamique : état de l'art</b> . . . . .	13
1 Quelques travaux numériques et analytiques . . . . .	13
1.1 Influence de la rugosité . . . . .	13
1.2 Importance de l'interaction liquide-solide . . . . .	14
1.3 Linéarité de la condition limite . . . . .	15
1.4 Conclusions sur les études numériques et théoriques . . . . .	16
2 Différentes techniques expérimentales utilisées . . . . .	16
2.1 Vélocimétrie . . . . .	17
2.2 Mesures de dissipation . . . . .	20
3 Bilan sur les résultats expérimentaux récents . . . . .	30
<b>II. Le dispositif expérimental</b> . . . . .	31
1 Les machines à forces de surfaces . . . . .	31
1.1 La machine à forces de surfaces à lames de mica . . . . .	32
1.2 SFA en cisaillement : mesures de rhéologie. . . . .	32
1.3 SFA "dynamique" : mesures hydrodynamiques. . . . .	33
1.4 Le microscope à force atomique . . . . .	34
1.5 Conclusions . . . . .	35
2 Le SFA développé au LPMCN . . . . .	35
2.1 Les capteurs de mesures . . . . .	36
2.2 Protocole expérimental pour une étude de nanorhéologie . . . . .	39
2.3 Des mesures brutes aux grandeurs physiques . . . . .	41
2.4 Calibrations <i>a posteriori</i> . . . . .	44
3 Illustration : expérience de nanorhéologie . . . . .	45
4 Performances et choix d'instrumentation . . . . .	48
4.1 Résolution des capteurs . . . . .	48
4.2 Facteur limitant . . . . .	48
4.3 Positionnement des surfaces . . . . .	51
4.4 Diminution des effets thermiques pour le capteur capacitif . . . . .	53
4.5 Améliorations des caractéristiques électroniques de la pll . . . . .	55
4.6 Raideur machine . . . . .	57
5 Vers une détermination de la distance absolue . . . . .	61
5.1 Métallisation des surfaces . . . . .	62
5.2 Mesure de distance absolue . . . . .	63
6 Conclusion . . . . .	64

<b>III. Résultats expérimentaux sur la condition limite hydrodynamique pour des liquides simples</b>	65
1 Premiers résultats	65
1.1 Systèmes étudiés	65
1.2 Expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence de glissement	69
1.3 Expériences	71
2 Expériences en environnement de salle blanche	78
2.1 Mise en place d'un environnement de type "salle blanche"	78
2.2 Résultats	78
2.3 Conclusions	87
3 Bilan des résultats expérimentaux	87
<b>IV. Analyse des expériences de SFA et d'AFM pour l'étude de la condition limite hydrodynamique</b>	89
1 Sensibilité de l'analyse de nos résultats expérimentaux	89
1.1 Prise en compte des dissipations parasites	89
1.2 Résolution sur la détermination expérimentale de la longueur de glissement	93
1.3 Erreurs possibles liées à un mauvais traitement des données.	95
2 Variabilité dans les résultats expérimentaux obtenus pour des surfaces lisses.	97
2.1 Autres expériences de SFA	97
2.2 Expériences d'AFM	104
2.3 Conclusions	109
3 Variabilité dans les résultats expérimentaux obtenus pour des surfaces rugueuses.	109
3.1 Expériences réalisées en SFA	109
3.2 Expériences réalisées par AFM	109
4 Conclusion	112
<b>V. Effets conjugués de la rugosité et de la non mouillabilité sur la condition limite hydrodynamique</b>	115
1 Présentation du problème et motivations	115
1.1 Existence de nanobulles	116
1.2 Influence des nanobulles sur la condition limite hydrodynamique	116
1.3 Le mouillage composite	118
2 Approche numérique du mouillage composite à l'échelle nanométrique : la dynamique moléculaire	121
2.1 Liquide de Lennard-Jones en géométrie confinée-périodique	121
2.2 Les unités réduites de la simulation	122
2.3 Intégration des équations du mouvement par l'algorithme de Verlet	124
2.4 Détails techniques	125
3 Aspect statique : configurations de mouillage	126
3.1 Évolution de la pression avec la distance entre les parois	126
3.2 Remarque sur la stabilité thermodynamique du système	129
3.3 Bilan des situations de mouillage	133
3.4 Modélisation	134

---

4	Aspect dynamique . . . . .	139
4.1	Définition de la longueur de glissement . . . . .	139
4.2	Cas “mouillé” : le liquide occupe tout l’espace disponible . . . . .	141
4.3	Cas “démouillé” : présence d’une interface composite . . . . .	142
4.4	Limites du régime linéaire . . . . .	144
4.5	Influence de la pression . . . . .	144
4.6	Influence de la taille de la rugosité . . . . .	148
4.7	Influence de l’interaction solide-liquide . . . . .	156
4.8	Conclusion . . . . .	158
5	Bilan de l’étude par dynamique moléculaire . . . . .	160
6	Influence de la nature de la condition limite à l’échelle microscopique sur un écoulement macroscopique . . . . .	160
6.1	Présentation du système . . . . .	161
6.2	Méthode de résolution . . . . .	162
6.3	Glissement microscopique sous forme de "bandes" . . . . .	166
6.4	Glissement microscopique sous forme de plots . . . . .	176
7	Conclusions, liens avec les systèmes expérimentaux . . . . .	177
	<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>181</b>
	<b>Annexe. Autre détermination de la longueur de glissement dans l’approche numérique . . . . .</b>	<b>185</b>
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>190</b>





# Introduction

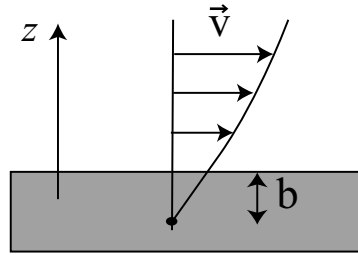
En hydrodynamique, un écoulement est décrit par l'équation d'évolution du champ de vitesse du fluide, défini comme un milieu continu. Selon des hypothèses faites sur la nature de l'écoulement, cette équation peut prendre différentes formes telle que, par exemple, l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un fluide newtonien. Lorsque le fluide évolue au voisinage d'une paroi, l'intégration de cette équation, en vue d'une détermination complète du mouvement du fluide, nécessite la donnée d'une condition limite décrivant les propriétés de la vitesse du fluide à la paroi. La condition de non-glissement à la surface solide, habituellement utilisée pour les fluides de viscosité non-nulle, est extrêmement robuste pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique [8]. Cette condition reste néanmoins un postulat de l'hydrodynamique.

La question de la validité et de la justification de cette condition a depuis longtemps suscité de nombreuses études tant expérimentales que théoriques et numériques. Afin de mettre en évidence une éventuelle possibilité de glissement du fluide à la paroi solide, la condition limite hydrodynamique peut être généralisée en termes d'une condition limite de *glissement partiel* exprimée sous la forme

$$\vec{V}_t = b \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} \quad (0.1)$$

où  $b$  est une longueur appelée longueur de glissement et  $\vec{V}_t$  est la vitesse tangentielle du fluide au voisinage de la paroi. La condition de non-glissement correspond au cas particulier où  $b = 0$ . La longueur de glissement peut être vue comme un coefficient de transport de l'interface traduisant l'équilibre entre la force visqueuse exercée par le fluide sur la paroi et la force de friction exercée par la paroi sur le fluide :  $\eta \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} = \lambda \vec{V}_t$ , où  $\eta$  est la viscosité du fluide et  $\lambda$  le coefficient de friction du fluide sur la paroi. La longueur de glissement est donc reliée à la viscosité du fluide et au coefficient de friction par  $b = \frac{\lambda}{\eta}$ . Elle correspond également à la distance entre le mur et la position à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule, comme indiqué sur la figure 0.1.

Coulomb [30] a été l'un des premiers à se pencher sur le problème de la condition limite hydrodynamique et en 1867, Maxwell [77] suggérait déjà la possibilité d'une condition de



**Fig. 0.1** : Définition de la longueur de glissement  $b$  à partir du profil de vitesse.

glissement partiel sous la forme de l'équation (0.1). Les premiers fondements théoriques justifiant le succès expérimental de la condition de non-glissement pour des écoulements à l'échelle macroscopique, n'ont été obtenus que dans les années 1970. Richardson [102] a ainsi montré que la présence d'inévitables rugosités microscopiques peut suffire à annihiler tout effet de glissement sur une surface solide pourtant parfaitement glissante localement.

La possibilité de glissement d'un fluide à la paroi solide, et la mise en défaut du postulat de non-glissement, ne devraient donc pouvoir se manifester qu'à des échelles sub-microniques. En vue d'une mise en évidence expérimentale, cette étude requiert des outils spécifiques, adaptés à l'exploration de telles échelles. Les premiers travaux expérimentaux significatifs de ce type datent des années 80. En 1984, Churaev [110] a réalisé des mesures de perte de charge dans des capillaires sous différentes conditions. Il montre alors que la fonctionnalisation de capillaires de verre, ainsi rendus hydrophobes, conduit à des longueurs de glissement d'une centaine de nanomètres. Dans les années 1990, la mise au point des machines de mesures de forces de surfaces (SFA) permet pour la première fois de réaliser des expériences de nanohydrodynamique. Deux équipes mettent alors en évidence l'absence de glissement, avec une résolution inférieure au nanomètre, sur deux systèmes interfaciaux lisses à l'échelle du nanomètre et pour des liquides mouillant parfaitement l'interface (mica/hexadécane, Horn *et al* en 1993 [54], métal/alcanes et liquides organiques, Georges *et al* [46]).

Dans le même temps, des simulations de dynamique moléculaire (Bocquet *et al* [7, 17]) sur des solides lisses à l'échelle atomique et des liquides de Lennard-Jones, concluent à l'absence de glissement lorsque l'interaction entre le fluide et le solide est de type mouillante. L'apparition de glissement, caractérisé par des longueurs pouvant atteindre la dizaine de nanomètres, est en revanche mise en évidence lorsque l'interaction entre le fluide et le solide devient non-mouillante (angle de contact du liquide sur le solide supérieur à  $90^\circ$ ).

Depuis le début des années 2000, l'étude expérimentale du glissement hydrodynamique a connu une très forte expansion et de nombreuses équipes travaillent actuellement sur la question. L'approche expérimentale a été fortement favorisée par le développement d'outils micro et nanofluidiques performants permettant une étude systématique du phénomène de glissement aux petites échelles. Des résultats de ces différents travaux, publiés en concomitance avec le déroulement de cette thèse, il ressort avant tout une absence manifeste de consensus général quant à l'existence et aux propriétés du glissement hydrodynamique. Nous présenterons dans le chapitre I une revue des systèmes étudiés, ainsi que des spécificités des techniques mises en oeuvre et des résultats obtenus par ces différentes équipes.

Au-delà de l'aspect purement fondamental de l'étude de la condition limite en hydro-

---

dynamique, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de glissement constituent un enjeu majeur inscrit dans le cadre de la récente évolution des micro et nanotechnologies. Les systèmes confinés aux échelles sub-microniques sont naturellement très sensibles aux effets de bords, dont le rôle reste essentiellement marginal aux échelles macroscopiques. Ainsi, la possibilité pour un liquide de glisser sur une surface solide peut avoir des conséquences importantes pour des écoulements en microcanaux en terme non-seulement de perte de charge, mais également de profil de vitesse transverse. Dans les techniques d'analyse chimique ou biologique par exemple, la présence de glissement peut réduire la dispersion hydrodynamique due au gradient de vitesse entre le centre et la paroi du canal, cette dispersion étant *a priori* néfaste pour la séparation des espèces. La présence ou non de glissement à la paroi joue également un rôle important dans le cadre d'écoulements au sein de milieux nanoporeux, où la compréhension des effets de dissipation mécanique est essentielle en vue, par exemple, d'une application dans les amortissements de structures [71].

Le travail que nous proposons dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte. L'étude de la nature et des propriétés de la condition limite hydrodynamique est abordée sous le double volet expérimental et numérique pour des fluides simples confinés à l'échelle nanométrique. Un appareil à forces de surfaces présentant la spécificité de posséder un mode de fonctionnement dynamique a été récemment développé dans notre laboratoire. Il permet d'effectuer des mesures de forces et de distances d'une grande précision, avec une résolution, pouvant atteindre quelques picomètres en mode dynamique, tout à fait adaptée aux échelles mises en jeu dans le phénomène de glissement. Nous nous sommes particulièrement intéressés, d'un point de vue expérimental, à l'influence de la nature (mouillante ou non-mouillante) de l'interaction entre le liquide et le solide sur la longueur de glissement. Après une description des principales caractéristiques de l'appareil, des améliorations spécifiques apportées en vue de l'étude du phénomène de glissement, ainsi que du protocole mis en place pour les mesures de nanorhéologie (chapitre II), nous présentons le principe de la détermination expérimentale de la longueur de glissement et les principaux résultats obtenus (chapitre III). Dans le chapitre IV, nous confrontons nos résultats expérimentaux à ceux des autres groupes. Une étude numérique, par des simulations de dynamique moléculaire, a été réalisée parallèlement aux expériences. Cette étude, présentée au chapitre V, vise à mettre en évidence l'influence de la rugosité sur le glissement et notamment l'effet conjugué de la rugosité et de la nature de l'interaction liquide-solide. Nous montrons en particulier qu'un tel effet pourrait être en mesure d'expliquer la grande diversité des résultats expérimentaux obtenus par les différentes équipes. Enfin, par une approche semi-analytique, nous abordons la question de l'influence d'une longueur de glissement localement définie à l'échelle microscopique sur un écoulement macroscopique.



## Chapitre I

# La condition limite hydrodynamique : état de l'art

Nous présentons dans ce chapitre les résultats les plus marquants ainsi que les travaux les plus récents concernant le problème de la condition limite hydrodynamique pour des fluides simples. Un intérêt particulier sera notamment porté vers les approches expérimentales. Pour une revue historique détaillée des études portant sur le phénomène de glissement, on pourra se référer à l'article de Vinogradova [126] et à la thèse de Pit [90].

## 1 Quelques travaux numériques et analytiques

Comme nous l'avons souligné en introduction, il ressort des travaux numériques et théoriques deux paramètres importants pour la condition limite hydrodynamique : la rugosité de l'interface et l'interaction entre le liquide et le solide. Voici quelques uns des résultats illustrant le rôle de chacun de ces paramètres.

### 1.1 Influence de la rugosité

La rugosité de la surface solide joue un rôle très important pour la condition limite. D'après les travaux de Richardson [102] évoqués en introduction, la présence de rugosités microscopiques suffit en général à rendre pertinente la condition limite de non-glissement pour un écoulement macroscopique, même si localement la surface solide est parfaitement glissante. Richardson résout pour cela l'équation hydrodynamique de Stokes pour un écoulement bidimensionnel soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé et évoluant au voisinage d'une paroi présentant un motif périodique de rugosité. La dimension caractéristique de

la rugosité,  $\epsilon$ , est choisie très inférieure à l'échelle typique  $L$  de l'écoulement volumique. En admettant que la paroi est partout mouillée par le fluide, Richardson montre alors qu'en présence de rugosité, la longueur de glissement  $b = V_t/\dot{\gamma}$  reste toujours de l'ordre de  $\epsilon$ , et ce quelque soit la nature locale de la condition limite hydrodynamique considérée (non-glissement ou glissement parfait). Du fait de la rugosité, le vecteur vitesse n'est pas invariant par translation, il y a un échange de quantité de mouvement dans la direction transversale à l'interface. Dans le cas de surfaces lisses et localement glissantes, il obtient une longueur de glissement infinie pour l'écoulement macroscopique.

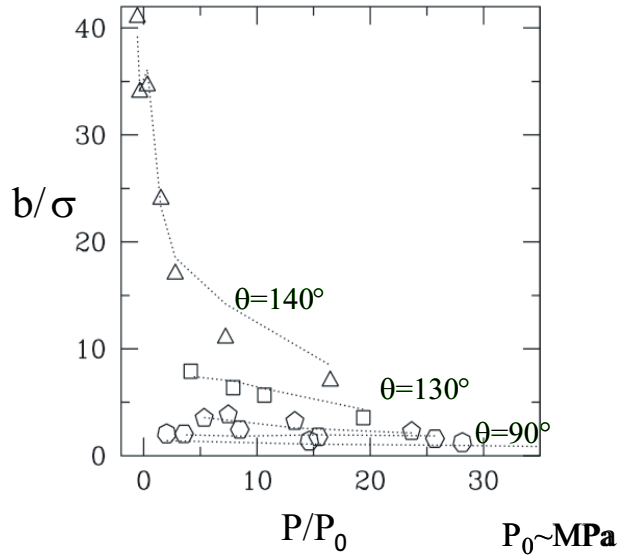
De nombreux travaux numériques ont pour objet l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique. Bocquet et Barrat [17] réalisent notamment une analyse des fluctuations autour de l'équilibre. D'après la théorie de la réponse linéaire d'Onsager, la dynamique des petites fluctuations autour d'un état d'équilibre peut être décrite par les équations de Navier-Stokes, et des conditions aux limites associées. Il est alors possible de déterminer les coefficients de transport du liquide en volume et à l'interface, et donc en particulier la longueur de glissement. Pour cela ils déterminent par des simulations de dynamique moléculaire, la fonction de corrélation temporelle de la quantité de mouvement d'un liquide confiné entre deux surfaces solides. Ils trouvent ainsi que même pour des surfaces présentant une très faible rugosité, cette dernière favorise le transfert de quantité de mouvement et qu'aucun glissement à la paroi ne se manifeste pour un liquide mouillant la surface solide. Ils montrent également que la condition hydrodynamique de non glissement doit être appliquée sur un plan, appelé plan hydrodynamique, se situant à une distance d'environ une taille atomique du solide (dans le liquide). La position du plan hydrodynamique peut devenir importante dans le cas où le profil de vitesse est très courbé près de la paroi ( $\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \neq 0$ ). Cette position permet alors de définir le taux de cisaillement  $\frac{\partial v}{\partial z}$  qui caractérise la prolongement linéaire donnant accès à la longueur de glissement.

Jabbarzadeh *et al* [63] ont étudié, par des simulations de dynamique moléculaire, l'influence d'une rugosité nanométrique périodique sur des écoulements d'alcanes de différentes longueurs de chaîne carbonée. Ils obtiennent des longueurs de glissement qui augmentent avec la périodicité de la rugosité, et diminuent avec l'amplitude de la rugosité. Ces longueurs de glissement augmentent par ailleurs avec la longueur des chaînes des molécules d'alcanes et sont très faibles pour des molécules de petite taille. C'est la taille relative des molécules de fluide et de la rugosité des parois qui détermine la présence d'une condition limite de glissement ou de non glissement.

## 1.2 Importance de l'interaction liquide-solide

Il ressort de plusieurs travaux numériques que l'interaction liquide-solide est un paramètre essentiel pour la condition limite hydrodynamique. Par des simulations de dynamique moléculaire, Thompson et Robbins [117] ont montré qu'il pouvait y avoir présence de glissement pour un fluide confiné entre des parois lisses, uniquement dans le cas où l'interaction liquide-solide est faible. Barrat et Bocquet [7, 6] ont mis en évidence, pour un fluide de Lennard-Jones, des longueurs de glissement pouvant atteindre une quinzaine de nanomètres pour une interaction solide-liquide non mouillante, caractérisée par un angle de contact d'environ  $140^\circ$ . Ils soulignent aussi l'importance de la pression : plus la pression est forte, plus la longueur de glissement est faible. Sur la figure I.1 est représentée l'évolution

de la longueur de glissement avec la pression pour différentes interactions liquides-solides.



**Fig. I.1:** Évolution de la longueur de glissement avec la pression pour différentes interactions liquide-solide, d'après [6]. Chaque symbole est associé à une interaction liquide-solide donnée. Les triangles représentent les points calculés pour l'interaction la plus faible (qui correspond à l'angle de contact du liquide sur le solide le plus grand, de  $140^\circ$ ),  $\sigma$  représente le diamètre moléculaire.

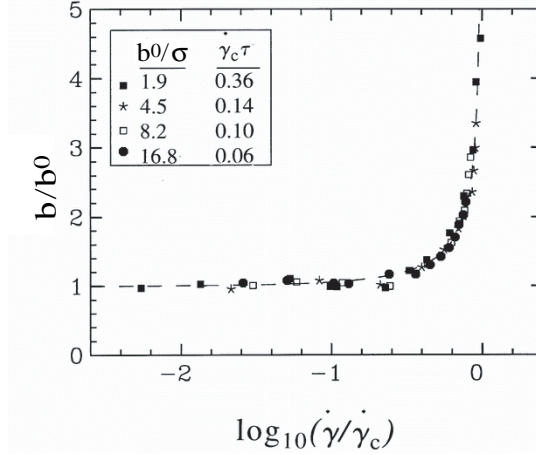
### 1.3 Linéarité de la condition limite

La condition limite de glissement partiel, définie par la relation (0.1) relie la vitesse tangentielle du fluide au taux de cisaillement à la paroi, par l'intermédiaire de la longueur de glissement. Dans le cas le plus général, la longueur de glissement  $b$  peut elle-même dépendre du taux de cisaillement. La condition limite hydrodynamique est alors qualifiée de non-linéaire : la vitesse tangentielle à la paroi présente alors une évolution relativement complexe en fonction du taux de cisaillement ; c'est par exemple le cas pour l'écoulement d'un fluide complexe au voisinage d'une paroi. Dans le cas contraire, où  $b$  ne dépend pas du taux de cisaillement, on parlera d'une condition limite linéaire : la vitesse tangentielle du fluide à la paroi est alors directement proportionnelle au taux de cisaillement.

Thompson et Troian [118] ont montré, par des simulations de dynamique moléculaire, qu'il pouvait exister, pour un fluide newtonien, une relation non linéaire entre le taux de cisaillement au niveau de la paroi solide et la longueur de glissement. Pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  élevés, la longueur de glissement augmente avec le cisaillement et diverge même au-delà d'une valeur critique  $\dot{\gamma}_c$ . Cette valeur critique dépend de l'interaction entre le liquide et le solide et peut être liée au temps de relaxation des molécules dans le système considéré. Il est également possible d'identifier une condition limite universelle : la figure I.2 représente l'évolution de  $\frac{b}{b^0}$  en fonction de  $\log(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c})$  où  $b$  est la longueur de glissement et  $b^0$  est la valeur limite de la longueur de glissement pour les faibles taux de cisaillement. Thompson et Troian proposent la loi d'évolution suivante :  $b = b^0 \cdot \left(1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{-\frac{1}{2}}$ . Cette relation



suggère que pour  $\dot{\gamma} \simeq \dot{\gamma}_c$  le phénomène de glissement peut avoir des effets macroscopiques. Il faut noter cependant que la valeur moyenne du taux de cisaillement critique déterminée par ces simulations est de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  ce qui est relativement élevé par rapport aux taux de cisaillement rencontrés dans les expériences (ne dépassant jamais en général  $10^5 \text{ s}^{-1}$ ).



**Fig. I.2:** Évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement (les grandeurs sont adimensionnées) pour un liquide monoatomique (d'après [118]).

## 1.4 Conclusions sur les études numériques et théoriques

Les études numériques et théoriques présentées montrent l'importance de l'état de surface (rugosité très faible) et de la nature de l'interaction liquide-solide (plutôt non mouillante) pour l'apparition de glissement à la paroi. La condition limite hydrodynamique reste linéaire pour des fluides simples tant que les taux de cisaillement ne sont pas trop élevés. En présence de glissement, l'échelle caractéristique mise en évidence par ces travaux, est le nanomètre. L'étude expérimentale de la condition limite hydrodynamique requiert donc des techniques spécifiques adaptées à l'échelle nanométrique. Nous décrivons dans la suite les principaux travaux et résultats expérimentaux des différentes équipes impliquées dans la question.

## 2 Différentes techniques expérimentales utilisées

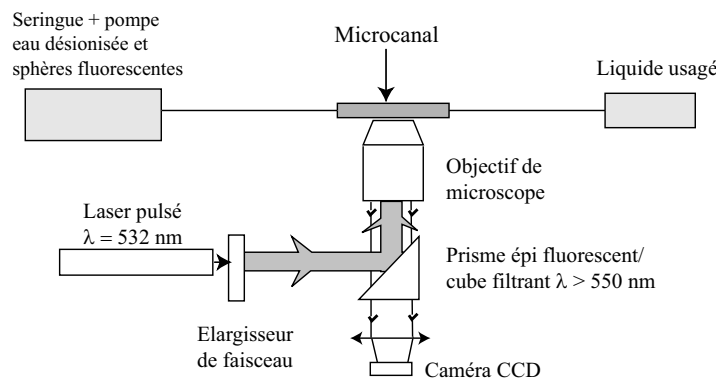
Les techniques expérimentales utilisées pour étudier le problème de la condition limite hydrodynamique peuvent être classées en deux grandes familles : les techniques permettant la mesure de la vitesse près de la paroi (vélocimétrie) et les expériences reposant sur des mesures de dissipation. Nous allons présenter ici une revue des principaux résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces différentes techniques. Le lecteur pourra, s'il le souhaite, directement passer au deuxième chapitre, où nous décrivons en détails l'approche expérimentale que nous avons adoptée dans cette thèse.

## 2.1 Vélométrie

Une manière d'accéder à la longueur de glissement consiste à déterminer la vitesse du fluide au voisinage de la paroi, soit par une mesure complète du profil de vitesse, soit par une mesure locale de la vitesse à la paroi.

### 2.1.1 Profil de vitesse complet

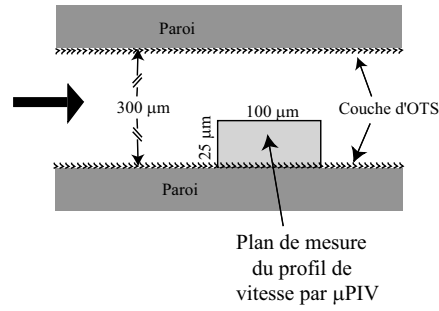
Par une technique de PIV (Particule Image Velocimetry), Tretheway et Meinhart [120] étudient les profils de vitesse de l'eau dans des canaux de  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m} \times 8,25 \text{ cm}$  lorsqu'un débit constant est imposé. Le liquide étudié est de l'eau désionisée contenant des sphères fluorescentes de  $300 \text{ nm}$  de diamètre. Ces sphères servent de marqueur et permettent de remonter au profil de vitesse de l'écoulement : elles sont excitées par un faisceau laser (elles absorbent la lumière verte et réémettent de la lumière rouge) pendant une durée de  $10 \text{ ns}$  qui correspond au temps d'un pulse laser combiné au temps de décroissance de la fluorescence. Un deuxième pulse laser est envoyé  $150 \mu\text{s}$  plus tard. Les deux images correspondant à ces excitations sont capturées par une caméra CCD ; celle-ci reçoit la lumière émise par les sondes fluorescentes. Les images sont analysées par un logiciel de PIV, qui permet de remonter au profil de vitesse. La résolution de l'appareil est de  $14,7 \mu\text{m}$  dans la direction de l'écoulement,  $1,8 \mu\text{m}$  dans la profondeur et  $0,9 \mu\text{m}$  dans la troisième direction. La figure I.3 représente le système de mesures  $\mu\text{PIV}$  utilisé.



**Fig. I.3:** Schéma de principe du système  $\mu\text{PIV}$ .

Les mesures sont faites dans un plan de  $25 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  (voir figure I.4) à l'aide d'un dispositif de translation du système. La résolution spatiale du profil de vitesse (et en particulier la précision sur la localisation du mur) est de  $\pm 450 \text{ nm}$ .

Pour des canaux hydrophiles (en verre), ils n'observent pas de glissement. Par contre, pour des canaux hydrophobes ils obtiennent une vitesse de glissement d'environ 10% de la valeur de la vitesse de l'écoulement, ce qui correspond à une longueur de glissement de l'ordre du micromètre. Les canaux sont rendus hydrophobes par silanisation avec de l'octadécyltrichlorosilane (OTS) ; l'angle caractéristique de l'eau sur le verre traité est de  $120^\circ$ . L'épaisseur de la couche d'OTS est au maximum de  $2,3 \text{ nm}$ , elle reste donc beaucoup plus fine que la taille du canal, et bien inférieure aux longueurs de glissement observées. La linéarité de la condition limite n'a pas été testée dans cette étude.

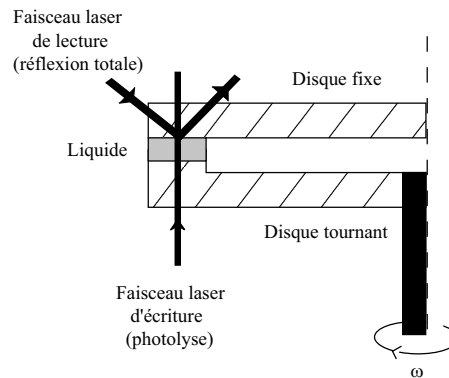


**Fig. I.4:** Schéma d'une coupe de microcanal étudié par Tretheway et Meinhart. La zone sur laquelle le profil de vitesse est déterminé par  $\mu$ PIV apparaît en gris clair.

• **Conclusions sur la technique par PIV :** Cette technique présente l'avantage de donner accès au profil de vitesse et permet ainsi une mesure directe des vitesses de glissement. La plus grande incertitude est ici liée à la détermination de la position du mur (essentielle pour évaluer la longueur de glissement). Cette position étant déterminée à  $\pm 450$  nm dans le dispositif utilisé par Tretheway et Meinhart, il leur est impossible de mesurer des longueurs de glissement avec une résolution inférieure à cette valeur.

### 2.1.2 Vitesse à la paroi

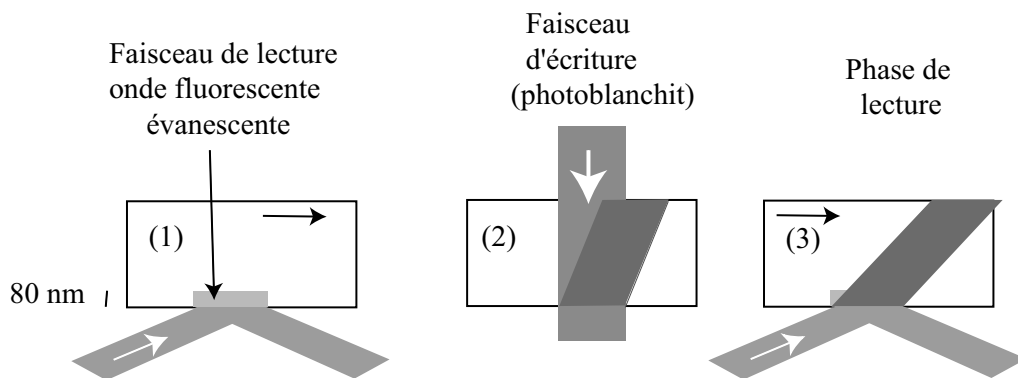
Pit *et al* [91, 92, 93] ont développé une technique originale, basée sur la réflexion totale et le recouvrement de fluorescence après photoblanchiment (FRAP), pour sonder un écoulement proche d'une paroi. Ils déterminent la vitesse locale de l'écoulement avec une résolution en distance d'environ 100 nm depuis la paroi. Un liquide est cisailé entre deux disques parallèles sur une piste circulaire de 32 mm de rayon moyen et 5 mm de large (voir figure I.5). L'épaisseur du fluide est d'environ 190  $\mu$ m. Le taux de cisaillement peut être ajusté entre  $10^2$  et  $10^4$   $s^{-1}$ . Des sondes fluorescentes de taille comparable à celle des molécules du fluide simple étudié sont utilisées comme traceur de l'écoulement. Ces sondes fluorescentes sont photoblanchies à l'intérieur d'un cylindre (de diamètre 60  $\mu$ m) perpendiculaire aux faces du disque, par l'impulsion courte (20 ms) d'un faisceau laser focalisé de forte intensité (phase d'écriture). Un second faisceau laser arrive alors sur la surface en réflexion totale. L'onde évanescente associée sonde la fluorescence au voisinage de la



**Fig. I.5:** Schéma de principe du dispositif utilisé pour les expériences de FRAP.

surface sur une profondeur de pénétration d'environ 80 nm (phase de lecture). L'intensité de ce faisceau est beaucoup plus faible que celle du faisceau de photoblanchiment, ce qui permet d'exciter la fluorescence sans produire de photoblanchiment additionnel. L'intensité de fluorescence croît au cours du temps à cause du transport par convection et par diffusion des sondes non photoblanchies dans la zone éclairée par l'onde évanescente. La cinétique de recouvrement de fluorescence après photoblanchiment reflète la vitesse du fluide au voisinage de la paroi. Pour résumer, l'expérience peut être décomposée en trois étapes comme indiqué sur la figure I.6 :

- (1) : l'onde évanescente, associée au laser de faible puissance en réflexion totale, excite les sondes fluorescentes pour donner une valeur d'intensité de référence ;
- (2) : le laser de grande puissance photoblanchit les marqueurs pendant 50 ms (phase d'écriture) ;
- (3) : l'onde évanescente, associée au laser de faible intensité, excite sur la même zone les sondes fluorescentes non photoblanchies (phase de lecture). Au début l'intensité de fluorescence est faible, puis l'écoulement du liquide emmène de nouvelles sondes dans la zone de lecture, tout en "évacuant" les sondes photoblanchies. On observe donc une augmentation de l'intensité, jusqu'à retrouver la valeur de référence.



**Fig. I.6:** Schéma de principe du dispositif utilisé pour les mesures de FRAP.

Pit *et al* réalisent ensuite une analyse des signaux en tenant compte de la diffusion et de la convection. Les longueurs de glissement sont déterminées avec une résolution d'environ 20%. Ils ont étudié l'écoulement d'hexadécane sur des surfaces de saphir (les surfaces nues ont une rugosité de 0,4 nm rms). Ces surfaces ont été traitées chimiquement afin de présenter différentes caractéristiques de mouillabilité. Ils aboutissent aux principaux résultats suivants (cf tableau I.1) :

- Pour une surface nue de saphir, totalement mouillante pour l'hexadécane, ils obtiennent une longueur de 175 nm  $\pm$  50 nm.
- Pour une surface de saphir traitée de façon incomplète par un silane, le FDS (perfluorodécane-trichlorosilane), ils n'observent pas de glissement. Le greffage étant incomplet la surface présente une certaine rugosité. Ils attribuent le non-glissement à cette rugosité. L'angle de contact de l'hexadécane sur ces surfaces fluorées est de 65°, mais il y a présence d'une très forte hystérésis de mouillage ce qui confirme le fait que la couche de FDS ne soit pas complète.

Traitement	Angle de contact de l'hexadécane sur la surface	Rugosité supérieure à 0.4 nm rms ?	Longueur de glissement
UV-ozone	0°	non	175 nm ± 50 nm
FDS incomplet	65°	oui, couche incomplète	0 nm
OTS	40°	non	400 nm ± 100 nm
OTS incomplet	non donné	oui, couche incomplète	100 nm ± 50 nm
Acide stéarique adsorption évolue au cours du temps	25,4° à la fin	oui, puis = 0,4 nm rms à la fin	150 nm ± 50 nm puis 350 nm ± 50 nm à la fin

**Tab. I.1:** Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus par Pit *et al* par FRAP pour de l'hexadécane sur une surface de saphir traitée (la rugosité du saphir nu utilisé est de 0,4 nm rms).

- Pour une surface de saphir recouverte d'une monocouche d'OTS, la longueur de glissement mesurée est de 400 nm ± 100 nm. La condition limite est parfaitement linéaire puisqu'ils mesurent la même valeur de longueur de glissement pour des taux de cisaillement compris entre 200 et 2000 s<sup>-1</sup>. L'angle de contact de l'hexadécane sur la couche d'OTS est de 40°.
- Pour une couche d'OTS incomplète la longueur de glissement ne vaut plus que 100 nm ± 50 nm. Ils attribuent cette diminution de longueur de glissement à l'augmentation de rugosité liée au fait que la couche d'OTS est incomplète.
- Ils ont aussi réalisé des expériences avec de l'acide stéarique en solution dans l'hexadécane, ce qui permet d'avoir une modification *in situ* de la surface avec formation progressive au cours du temps d'une monocouche adsorbée. L'angle de contact de l'hexadécane avec la surface après adsorption de l'acide stéarique (légèrement oléophile) est de 25.4°. Ils observent une longueur de glissement variant de 150 nm ± 50 nm à 350 nm ± 50 nm au cours du temps.

• **Conclusions sur la technique par FRAP :** cette technique présente l'avantage de donner accès directement à la vitesse de l'écoulement près de la paroi. Néanmoins, la mesure de la longueur de glissement n'est pas directe puisqu'il faut analyser le retour de fluorescence par diffusion et convection des traceurs ; la zone d'analyse s'étend alors sur une zone plus grande que celle associée à l'onde évanescente, pouvant aller jusqu'à 1 μm de la paroi. La résolution effective est alors moins bonne que celle attendue pour une onde purement évanescente.

## 2.2 Mesures de dissipation

Il est possible d'accéder à la longueur de glissement sans déterminer directement la vitesse de glissement locale, mais à partir de la friction exercée par le liquide sur le solide.

Des expériences de perte de charge et de nanorhéologie ont été réalisées pour étudier ce problème de condition aux limites hydrodynamique.

### 2.2.1 Perte de charge

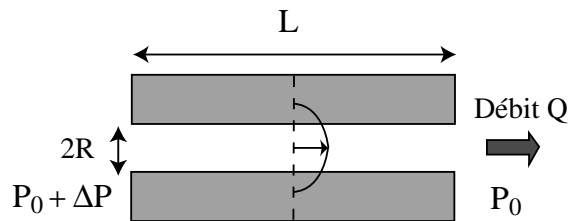
En étudiant la relation débit-pression dans un capillaire fin, il est possible d'avoir accès à la longueur de glissement effective associée à cet écoulement. Cette longueur de glissement est qualifiée d'effective, car elle est déterminée à partir de mesures macroscopiques de débit pour une différence de pression imposée. S'il y a des hétérogénéités locales de longueurs de glissement, la longueur de glissement déterminée sera en quelque sorte une moyenne de ces différentes longueurs de glissement (voir dernier chapitre), d'où la qualification de longueur de glissement *effective*. L'expression du débit  $Q$  pour un liquide soumis à une variation de pression  $\Delta P$  dans une conduite circulaire de rayon  $R$  (figure I.7) et une longueur de glissement effective  $b$  est :

$$Q = K_0 \Delta P$$

avec

$$K_0 = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \left(1 + \frac{4b}{R}\right)$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $L$  la longueur de la conduite. On retrouve l'expression classique du débit de Poiseuille augmentée d'un débit lié à la longueur de glissement  $b$ . En effet, puisque la vitesse ne s'annule pas à la paroi, on peut s'attendre à une augmentation du débit par rapport au cas d'une condition limite de non glissement. La longueur de glissement peut donc être directement estimée à partir du débit. Schnell [105] en 1956,



**Fig. I.7:** Schéma de principe des expériences de perte de charge. Le profil parabolique de vitesse dans le capillaire n'atteint pas une valeur nulle au niveau de la paroi, il y a présence d'une longueur de glissement.

Churaev *et al* [110] en 1984, Watanabee *et al* [129] en 1999 et Cheng et Giordano [26] (dans le cas de tubes à section rectangulaire, et non pas dans des capillaires) ont réalisé de telles expériences. Dans le tableau I.2 nous résumons les caractéristiques des systèmes étudiés par chacune de ces équipes ainsi que les longueurs de glissement correspondantes.

	Schnell [105]	Churaev [110]	Watanabee [129]	Cheng [26]
Liquides utilisés	eau	eau mercure	eau+glycérine eau	eau tétradécane hexadécane huile silicone
Nature de la surface	Verre	Quartz	Résine acrylique	Verre-résine
Traitement de surface	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Silice hydrophobe	-
Angle de contact	-	$70^\circ - 110^\circ$	$150^\circ$	-
Rugosité de la surface	-	-	10-100 $\mu\text{m}$	0,5 nm
Rayon du capillaire ou taille caractéristique du canal	250-800 $\mu\text{m}$	0,3-7,2 $\mu\text{m}$	6-12 mm	40-200 mm
Taux de cisaillement	100-300 $\text{s}^{-1}$	1-10000 $\text{s}^{-1}$	25-100 $\text{s}^{-1}$	300-5000 $\text{s}^{-1}$
Longueur de glissement dans le cas où du glissement est observé	2-8 $\mu\text{m}$	20-90 nm	200-450 $\mu\text{m}$	10-30 nm

**Tab. I.2:** Résultats expérimentaux obtenus par la technique pression-débit.

Commentons ces différents résultats :

**Schnell [105]** a été l'un des premiers à observer du glissement par des expériences de perte de charge. Il utilise des capillaires en verre rendus non mouillants par un dépôt de diméthylchlorosilane. Des capillaires de rayon 0,25 mm à 0,8 mm ont été utilisés. Il mesure le débit en fonction de la pression dans le cas mouillant et non mouillant. Il observe une augmentation du débit dans le cas non mouillant. Cette augmentation peut aller jusqu'à 5% de la valeur mesurée dans le cas mouillant, ce qui correspond à des longueurs de glissement de 8  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'écoulement devient turbulent, il n'observe plus d'écart entre le cas mouillant et le cas non mouillant, il n'y a plus de glissement.

**Churaev *et al* [110]** obtiennent des valeurs variables pour l'angle de contact d'avancée du fluide sur des capillaires pourtant silanisés dans les mêmes conditions. Ils attribuent cette variation à une silanisation non homogène le long du capillaire, et donc à une interaction liquide-solide non uniforme, ce qui va dans le sens de l'appellation longueur de glissement *effective*. Ils mettent en évidence une condition limite de non glissement dans le cas mouillant. Par contre, dans le cas non-mouillant, ils mesurent des longueurs de glissement allant jusqu'à une centaine de nanomètres. Des précautions nécessaires sont prises pour éviter les phénomènes de vaporisation et contrôler la température à 0,05°C près.

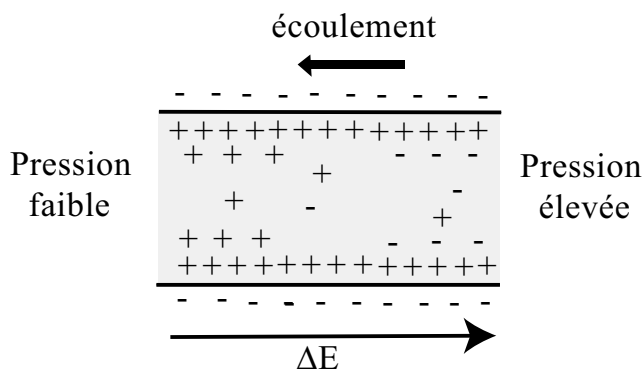
**Watanabee *et al* [129]** présentent des mesures de glissement pour des conduites de taille millimétrique. Dans le cas de conduites lisses (sans traitement hydrophobe) ils n'observent pas de glissement ; pour des conduites rendues super-hydrophobes ils obtiennent des longueurs de glissement de plusieurs centaines de micromètres. Ils observent ainsi une augmentation du débit de l'écoulement d'environ 14%. Ces surfaces sont super-hydrophobes car elles présentent des craquelures, pouvant piéger de l'air et ainsi augmenter le débit de l'écoulement. Un dégazage de l'eau ne modifie pas la valeur du glissement. Il est à noter que la condition limite hydrodynamique est parfaitement linéaire dans leur cas.

**Cheng *et al* [26]** n'observent pas de glissement pour l'eau, par contre ils observent des longueurs de glissement variant entre 10 et 30 nm pour les autres liquides. Ils notent une augmentation de la longueur de glissement avec la taille de la molécule d'alcane utilisée. L'incertitude de 5% sur la détermination de la hauteur de leurs canaux conduit à une incertitude expérimentale d'environ 15% sur la mesure du débit.

- **Conclusions sur la technique de perte de charge :** les expériences de perte de charge permettent effectivement de déterminer une longueur de glissement. Cependant la longueur de glissement à laquelle on a accès par cette technique ne peut être qu'une longueur de glissement *effective*. En effet, il est très difficile de connaître l'état de surface dans des microcanaux, et cet état est rarement homogène sur toute la longueur du canal (traitement chimique difficilement uniforme pour de telles géométries). La longueur de glissement mesurée correspond donc à une longueur de glissement moyennée sur tout le microcanal. Dans les expériences de Watanabee *et al*, réalisées à une échelle supérieure, les parois du canal ne sont pas homogènes, mais présentent des craquelures. De plus, il faut aussi noter que les sources d'imprécision sont importantes pour ce type d'expériences : il est difficile de déterminer précisément la section moyenne du canal ainsi que la valeur de la viscosité, qui varie très rapidement avec la température si cette dernière n'est pas régulée.

### 2.2.2 Mesures électrocinétiques

Churaev *et al* [28] ont effectué récemment des expériences d'électrocinétique pour étudier le problème de la condition limite hydrodynamique. Ils imposent un écoulement d'une solution de KCl  $10^{-4}$ M dans des capillaires de quartz de rayon 5 à 6  $\mu\text{m}$ . Un équilibre est alors réalisé entre le courant d'écoulement associé au mouvement des charges dans les doubles couches électriques près des surfaces, et le courant ohmique dans le volume de l'électrolyte. Ils mesurent le potentiel d'écoulement associé à la différence de pression imposée.



**Fig. I.8:** Représentation schématique de l'écoulement d'un liquide chargé soumis à une différence de pression  $\Delta P$ , définition du potentiel d'écoulement  $\Delta E$ . Un équilibre est réalisé entre le courant d'écoulement associé au mouvement des charges dans les doubles couches électriques près des surfaces, et le courant ohmique dans le volume de l'électrolyte.

Ils réalisent cette expérience après avoir traité les capillaires à l'aide de triméthylchloro-



rosilanes (pour les rendre non mouillants). L'angle de contact de l'eau sur ces surfaces traitées est de  $70^\circ$ . Le traitement de surface n'est pas homogène, la surface est recouverte de pics hydrophobes de 20 nm de haut, séparés de 100 nm. Dans ce cas il y a présence de glissement, et il faut tenir compte du coefficient de glissement dans l'expression du potentiel électrocinétique [132] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = - \left( \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta K} \right) (1 + \gamma\eta\kappa)$$

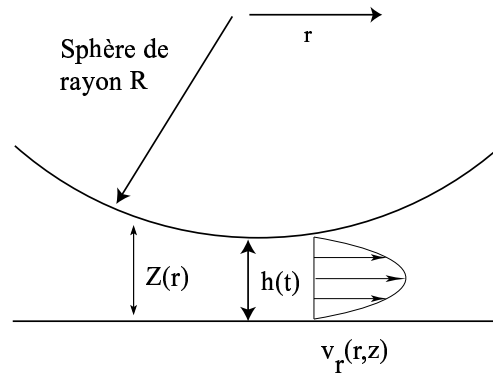
où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $\zeta$  le potentiel zéta [82],  $\eta$  la viscosité dynamique,  $K$  la conductivité électrique de la solution,  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye et  $\gamma = \frac{v_s}{\tau_s}$  le coefficient de glissement (où  $v_s$  est la vitesse de glissement et  $\tau_s$  le tenseur de contrainte au niveau du mur). Ils obtiennent ainsi une longueur de glissement ( $b = \gamma\eta$ ) allant de 5 à 8 nm. La longueur de glissement mesurée est une longueur "effective" puisque l'état de surface n'est pas homogène. La principale limitation de leur expérience est liée au mode opératoire : pour déterminer la valeur du potentiel  $\zeta$ , ils réalisent l'expérience en rajoutant à la solution de KCl un tensioactif non-ionique qui vient s'adsorber à la surface du capillaire, la rendant ainsi hydrophile. Ils présument alors l'absence de glissement et déduisent directement  $\zeta$  de la mesure électrocinétique. Il n'est cependant pas certain que la valeur du potentiel électrocinétique de surface  $\zeta$  ne soit pas modifiée par l'ajout de ce surfactant, ce qui conduirait à un changement dans l'expression de  $\frac{\Delta E}{\Delta P}$ , autre que la modification associée à la présence de la longueur de glissement.

### 2.2.3 Expériences de nanorhéologie

Nous présentons enfin un dernier type d'expériences, basées sur des mesures de dissipation, permettant d'étudier le problème de la condition limite à la paroi. Il s'agit de mesurer la force visqueuse associée à l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère et un plan ou entre deux cylindres, connaissant la distance entre ces surfaces (voir figure I.9). L'échelle caractéristique des longueurs de glissement étant le nanomètre, il est nécessaire de sonder l'écoulement à de telles échelles, d'où l'appellation d'expériences de *nanorhéologie*. Deux dispositifs expérimentaux sont adaptés à cette étude : les microscopes à force atomique (notés AFM par la suite pour "Atomic Force Microscope") et les machines à forces de surfaces modifiées (notés SFA pour "Surface Force Apparatus"). Nous allons présenter ici les résultats établis par les équipes utilisant ces dispositifs sans rentrer dans le détail des techniques. Le problème de la condition limite hydrodynamique a été étudié expérimentalement au cours de ce travail de thèse à l'aide d'un appareil à forces de surfaces. Nous reviendrons donc largement sur la description de cet appareil dans le chapitre suivant, puis, dans le chapitre III présentant les résultats expérimentaux, nous décrirons comment accéder à la longueur de glissement à partir des mesures de nanorhéologie. Nous comparerons alors directement nos résultats à ceux obtenus par des équipes utilisant des techniques comparables.

★ **Machines à forces de surfaces** Le problème de la condition limite hydrodynamique a été étudié à l'aide de SFA par plusieurs équipes.

- **Chan et Horn [25]** ont réalisé des expériences de SFA avec trois liquides newtoniens : l'octaméthylcyclotetrasiloxane (OMCTS), le n-tétradécane, et le n-hexadécane confinés entre deux surfaces de mica lisses à l'échelle moléculaire. Ils trouvent un bon



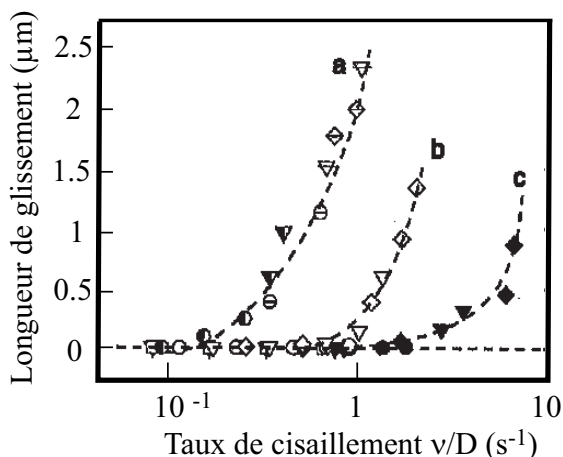
**Fig. I.9:** Représentation schématique de l'écoulement sondé lors d'une expérience de nanorhéologie, pour une géométrie sphère-plan.

accord avec la théorie hydrodynamique et une condition limite de non-glissement pour une distance entre les surfaces supérieure à 50 nm.

- **Georges *et al* [46]** ont étudié l'écoulement de liquides simples (n-dodécane, n-hexadécane, OMCTS) entre différentes surfaces de cobalt, platine ou d'or. Ces surfaces sont obtenues par un dépôt métallique sur du borosilicate et du mica. La rugosité de ces surfaces est de 1 à 2 nm. Dans tous ces cas, le liquide utilisé mouille les surfaces étudiées. Ils obtiennent un comportement dynamique en bon accord avec les lois de l'hydrodynamique et une condition limite de non-glissement à la paroi, pour une distance entre les surfaces supérieure à quelques couches moléculaires.
- **Baudry *et al* [9]** ont étudié l'écoulement de glycérol entre une sphère et un plan de différentes natures chimiques : la sphère (en verre) et le plan (silicium) sont recouverts d'un dépôt métallique. Ainsi, les expériences ont été réalisées pour :
  - (i) Une configuration non mouillante : une sphère recouverte d'or et un plan recouvert de thiols déposés sur de l'or. L'angle d'avancée du glycérol sur l'or est de  $76^\circ$ , et sur une surface de thiols cet angle est de  $94^\circ$ . Ils obtiennent une longueur de glissement de 38 nm ne dépendant pas du taux de cisaillement (la condition limite est linéaire).
  - (ii) Une configuration partiellement mouillante : une sphère et un plan recouverts de cobalt. L'angle d'avancée du glycérol sur le cobalt est de  $60^\circ$ . Ils n'obtiennent pas de glissement.
- **Zhu *et al* [134]** ont étudié la condition limite hydrodynamique pour quatre systèmes différents :
  - (i) Du tétradécane sur des surfaces mouillantes de mica. Ils n'observent dans ce cas pas de glissement.
  - (ii) Du tétradécane sur des surfaces recouvertes de surfactants adsorbés (angle de contact du tétradécane sur ces surfaces :  $12^\circ$ ).
  - (iii) Du tétradécane sur des surfaces de mica recouvertes d'une monocouche méthylée (SAM d'OTE, l'angle de contact du tétradécane sur ces surfaces est de  $44^\circ$ ).
  - (iv) De l'eau sur la même monocouche méthylée (SAM d'OTE), l'angle de contact de l'eau sur ces surfaces est de  $110^\circ$ .

Dans les cas (ii) à (iv), ils obtiennent des longueurs de glissement dépendant très fortement du taux de cisaillement. Comme indiqué sur la figure I.10 ils mesurent des longueurs de glissement allant jusqu'à  $2 \mu\text{m}$ . Toutes leurs surfaces étudiées sont lisses

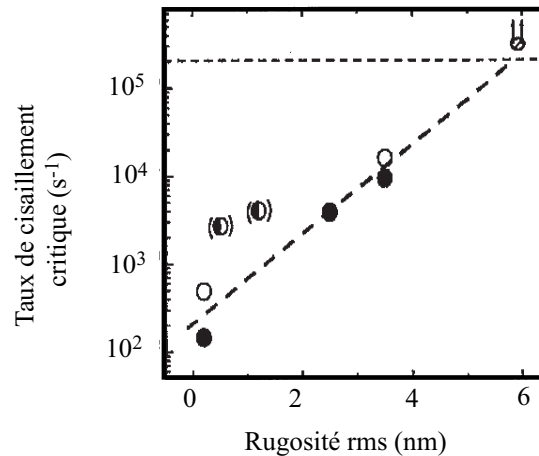
à l'échelle moléculaire.



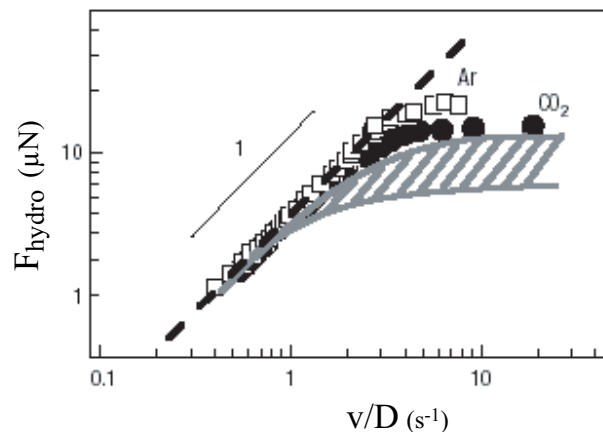
**Fig. I.10:** Évolution de la longueur de glissement observée avec un “taux de cisaillement” effectif. La courbe (a) correspond à l’angle de contact de  $110^\circ$  et la courbe (b) à l’angle de  $44^\circ$  et la courbe (c) à celui de  $12^\circ$ . La correspondance des différents symboles est expliquée dans la référence [134].

- **Zhu *et al* [135] et Granick *et al* [49]** ont étudié l’influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique en considérant différentes surfaces : du mica recouvert d’OTS polymérisé ou d’une distribution non homogène de polystyrène rendu hydrophobe par un greffage d’OTE. Ils observent que la rugosité a tendance à diminuer le glissement, et déterminent pour chaque rugosité une valeur critique du taux de cisaillement au-delà de laquelle la condition limite hydrodynamique de non glissement n’est plus valable. Comme reporté sur la figure I.11, ce taux de cisaillement critique augmente quasiment de façon exponentielle avec la rugosité. Pour une rugosité de 6 nm rms, il faut déjà atteindre des taux de cisaillement supérieurs à  $10^5 s^{-1}$  pour observer du glissement. Nous commenterons plus en détails ces résultats dans le chapitre IV.
- **Granick *et al* [49]** ont étudié l’influence de la présence et de la nature d’un gaz dissout sur la condition limite. Ils trouvent ainsi que selon la nature du gaz dissout (voir figure I.12), il est possible d’observer une condition limite de glissement, même pour un liquide mouillant le solide.

★ **Microscope à force atomique.** Plusieurs équipes ont aussi réalisé une étude de la condition limite hydrodynamique à l’aide d’un microscope à force atomique. Une sphère micrométrique est collée sur la pointe d’AFM, d’où le nom parfois donné à ce type d’expériences : “technique de la sonde colloïdale”.

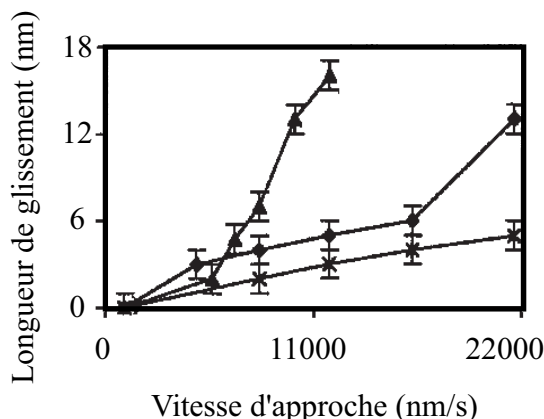


**Fig. I.11:** Évolution du taux de cisaillement critique au-delà duquel la condition limite hydrodynamique de non-glissement n'est plus valable en fonction de la rugosité des surfaces étudiées (d'après la référence [135]).



**Fig. I.12:** Évolution de la force hydrodynamique avec le taux de cisaillement, la pente de valeur 1 correspond à une situation de non-glissement. Le liquide est de l'eau confinée entre deux parois de mica (mouillantes). L'eau est saturée avec des gaz de différentes natures : de l'argon ou du dioxyde de carbone. La région hachurée correspond à des situations où la quantité de gaz dissout n'était pas contrôlée, conduisant à des résultats non reproductibles (d'après [49]).

- **Craig *et al* [32]** ont étudié l'écoulement de solutions de sucrose de différentes concentrations entre une sphère de silice (collée sur une pointe d'AFM) et un plan de mica. La sphère (de rayon  $10,4 \mu\text{m}$ ) et le plan sont recouverts d'un dépôt d'or et de thiols. L'angle d'avancée de l'eau sur de telles surfaces est de  $70^\circ$  et l'angle de recul est de  $40^\circ$ . Ils n'observent pas de glissement pour de faibles taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement plus importants, ils obtiennent des longueurs de glissement d'environ une quinzaine de nanomètres. La valeur de la longueur de glissement mesurée dépend de la viscosité du liquide ainsi que de la vitesse d'approche, comme indiqué sur la figure I.13.
- **Bonaccorso *et al* [19]** ont observé par AFM des longueurs de glissement de 8 à 9 nm



**Fig. I.13:** Évolution de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche, pour des solutions de différentes viscosités (d'après [32]) : 19,2 mPa.s (croix) , 38,9 mPa.s (diamants) et 80,3 mPa.s (triangles).

pour un écoulement d'eau entre du mica (plan) et du verre (sphère de rayon  $10\ \mu\text{m}$ ). Ces deux surfaces sont totalement mouillantes pour l'eau et de rugosité inférieure à un nanomètre rms. La condition limite est linéaire, puisque la longueur de glissement obtenue ne dépend pas du taux de cisaillement (le taux de cisaillement maximum étudié est d'environ  $10^4\ \text{s}^{-1}$ ). Ils étudient aussi les éventuels effets électrostatiques liés à la présence de la double couche de Debye.

- **Sun *et al* [113]** pour un plan de mica et une sphère de borosilicate (de diamètre de  $9\ \mu\text{m}$ ) et du propanol, obtiennent une longueur de glissement comprise entre 10 et 14 nm. La rugosité des surfaces est inférieure à un nanomètre rms. Le propanol est complètement mouillant pour les surfaces étudiées. La longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement, celui-ci pouvant atteindre  $5 \cdot 10^5\ \text{s}^{-1}$ .
- **Bonaccorso *et al* [18]** ont étudié, par AFM, l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique. Ils utilisent un plan de borosilicate et une sphère de silicone traitée pendant une durée variable avec une solution aqueuse de KOH (30 %) de manière à créer une rugosité comprise entre 0,7 nm rms et 12,2 nm rms. Pour une solution de sucrose mouillant les surfaces utilisées, ils mesurent un glissement augmentant avec la rugosité.
- **Vinogradova *et Yakubov* [127]** ont développé une analyse des expériences d'AFM utilisant une sonde colloïdale, tenant compte de la géométrie du cantilever (sur lequel est fixée la sphère) et des forces résiduelles agissant sur celui-ci. Ils ont réalisé des expériences avec une sonde en forme de "bonhomme de neige" : une sphère de rayon environ égal à  $5\ \mu\text{m}$  est collée sur une sphère de plus grand rayon (environ  $10\ \mu\text{m}$ ). Pour des sphères de silice, un substrat de silicium et des solutions aqueuses de NaCl (de concentration  $10^{-3}$  à  $10^{-1}\text{M}$ ), totalement mouillantes pour ces surfaces, ils n'observent pas de glissement. Pour des sphères de polystyrène de rugosité 2,5 nm rms et 1 nm pic à pic, avec des solutions aqueuses non mouillantes (angle de contact à l'avancée d'environ  $90^\circ$ ), ils observent du glissement avec des longueurs caractéristiques d'environ 10 nm. Ces longueurs de glissement ne dépendent ni de la distance séparant les surfaces, ni du taux de cisaillement (condition limite linéaire).

	Craig [32]	Bonaccorso [19]	Sun [113]	Bonaccorso [18]	Vinogradova [127]
Liquide utilisé	sucrose	eau	propanol	sucrose	eau + NaCl
Sphère	or+thiols	verre	borosilicate	silicium traité	(a)silice (b)polystyrène
Plan	or+thiols	mica	mica	borosilicate	silicone
Rugosité	-	<1 nm rms	<1 nm rms	variable de 0,3 à 12 nm rms	(a) <1 nm rms (b) 3 nm rms
Angle de contact	70°	0°	0°	0°	(a) 0° (b) 90°
Longueur de glissement	0 à 15 nm	8 à 9 nm	10 à 14 nm	augmente avec rugosité (jusqu'à 900 nm)	(a) 0 nm (b) 10 nm
Linéarité de la condition limite	non linéaire augmente le taux de cisaillement	linéaire	linéaire	linéaire	linéaire

**Tab. I.3:** Comparaison des différents résultats expérimentaux sur la condition limite hydrodynamique obtenus par AFM.

Nous avons résumé dans le tableau I.3 les résultats expérimentaux sur la condition limite hydrodynamique établis par des expériences d'AFM.

• **Conclusions sur les expériences de nanorhéologie.** Des expériences de nanorhéologie réalisées pour des systèmes apparemment comparables conduisent à des résultats très différents. Il semblerait donc que l'état de surface joue un rôle très important. Nous verrons dans le chapitre IV que ces expériences sont délicates à interpréter pour obtenir une information fiable sur la longueur de glissement.

### 3 Bilan sur les résultats expérimentaux récents

Nous distinguons deux grandes familles de techniques expérimentales :

- **La vélocimétrie**

- Mesure du profil de vitesse complet : la plus grande incertitude porte sur la détermination de la position de la paroi, ce qui fixe une valeur minimale des longueurs de glissement pouvant être observées (dans les expériences présentées, ces valeurs minimales sont d'environ 450 nm).
- Mesure de la vitesse près de la paroi : cette technique présente l'avantage de donner accès directement à la vitesse près de la paroi. Néanmoins l'analyse des signaux est délicate : il faut tenir compte de la diffusion et de la convection, de sorte que la zone sondée peut s'étendre jusqu'à quelques micromètres (zone plus grande que celle sondée par l'onde évanescente).

- **Les expériences reposant sur des mesures de dissipation**

- Perte de charge : cette technique permet de déterminer une longueur de glissement moyenne. La résolution est néanmoins limitée par la détermination de la section moyenne du canal.
- Expériences de nanorhéologie : elles sont tout à fait adaptées pour la détermination de longueurs de glissement à l'échelle nanométrique, cependant ces expériences sont délicates à interpréter.

Il y a une très grande diversité dans les résultats obtenus avec ces différentes techniques pour des systèmes *a priori* similaires :

- diversité sur la valeur des longueurs de glissement (allant d'une valeur nulle à quelques micromètres),
- diversité aussi quant à la linéarité de cette condition limite hydrodynamique,
- pas de consensus sur le lien entre les caractéristiques de la surface et la longueur de glissement.

Nous présenterons par la suite les résultats que nous avons établis avec des expériences de nanorhéologie. Nous regarderons en fin de ce travail comment un effet conjugué de la rugosité et de la non mouillabilité peut conduire à une grande diversité dans les longueurs de glissement. Présentons avant cela le dispositif expérimental développé et utilisé au cours de ce travail pour étudier ce problème.

## Chapitre II

# Le dispositif expérimental

Dans ce chapitre nous présentons la technique utilisée pour l'étude expérimentale de la condition limite hydrodynamique. Comme nous l'avons vu précédemment, c'est à une échelle nanométrique que nous pouvons espérer mettre en avant le phénomène de glissement. Pour cela nous utilisons une machine à forces de surfaces permettant de réaliser des expériences de nanorhéologie. Cet appareil de mesures de forces de surfaces a été initialement construit par Frédéric Restagno, Jérôme Crassous et Élisabeth Charlaix [99]. Au cours de mon travail de thèse j'ai plus particulièrement contribué à l'évolution de cette machine vers une configuration adaptée aux expériences de nanorhéologie, et au développement d'une méthodologie expérimentale permettant des mesures systématiques de forces dynamiques. Nous verrons plus en détails dans le chapitre suivant comment, à partir des expériences de SFA, remonter à la condition limite hydrodynamique. Nous allons d'abord rappeler ici le principe des machines à forces de surfaces, puis nous décrirons les caractéristiques de la machine utilisée. Nous détaillerons ensuite la mise en place et le déroulement typique d'une expérience. Nous présenterons enfin les modifications et évolutions apportées sur la machine pour permettre les expériences de nanorhéologie.

## 1 Les machines à forces de surfaces

Depuis les dernières décennies, l'étude des forces à l'échelle du nanomètre est devenue un domaine en pleine expansion grâce au développement de techniques adaptées à cette échelle. Ainsi, les appareils à forces de surfaces permettent de mesurer à l'échelle nanométrique la force d'interaction entre deux surfaces (généralement deux cylindres ou une sphère et un plan) connaissant la distance qui les sépare. La mise au point de ces techniques dans les années 80 a nécessité le contrôle des déplacements à l'échelle de l'angström,



notamment dans le cadre de l'étude des interactions colloïdales. Il est apparu intéressant de mesurer également les forces hydrodynamiques induites par le mouvement du liquide confiné. De premières mesures de nanorhéologie ont été réalisées dans les années 80 par Chan et Horn [25] avec la technique d'appareil à forces de surfaces.

Avant de décrire l'appareil utilisé et développé au cours de ce travail et de présenter en quoi c'est un outil particulièrement adapté à l'étude de la condition limite hydrodynamique, revenons brièvement sur l'historique et sur le développement technologique des différents appareils à forces de surfaces existants.

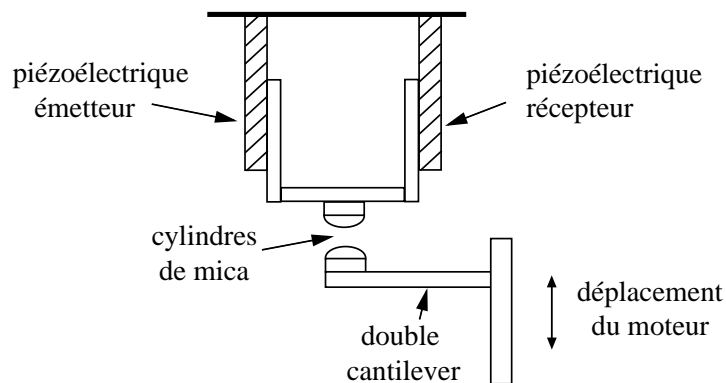
## 1.1 La machine à forces de surfaces à lames de mica

Tabor [115] et Israelachvili [60] ont développé plusieurs générations d'appareils à forces de surfaces. Ceux-ci permettent de mesurer les forces d'interaction entre des surfaces de mica lisses à l'échelle atomique pour des distances de séparation atteignant  $1 \mu\text{m}$ , avec une résolution en distance de  $0,1 \text{ nm}$ . Ce type de SFA utilise des lames de mica clivées, donc moléculairement lisses. Les lames sont partiellement argentées puis collées sur des cylindres de silice. Ces cylindres sont placés de telle sorte que leurs axes soient perpendiculaires. L'interface entre les deux surfaces argentées forme un interféromètre. Un faisceau de lumière blanche est envoyé à travers les deux surfaces. La mesure de la position et de la forme des franges colorées permet de déterminer la forme des deux surfaces, l'indice de réfraction du liquide entre les surfaces ainsi que la distance entre les surfaces. C'est la méthode dite des Franges d'Égal Ordre Chromatique (FECO). Cette méthode est décrite par Israelachvili dans [60]. La mesure de la force est alors simple. Un des cylindres est fixé à l'extrémité d'un système élastique, cantilever (système formé par deux parallélogrammes, assurant un guidage en translation), l'autre à l'extrémité d'un cristal piézoélectrique. Ce dernier permet de modifier la distance entre les surfaces, puis la variation de distance correspondante est mesurée indépendamment. Le principe de mesure de la force repose sur le fait que tout écart entre le déplacement imposé -par l'intermédiaire d'une différence de potentiel appliquée au piézoélectrique- et le déplacement mesuré entre les surfaces correspond à une déflexion du ressort sur lequel est fixé l'un des cylindres. Connaissant la raideur du ressort, il est alors aisé de remonter à la force subie par le cylindre solidaire du ressort. Il faut noter que dans cette technique il n'existe qu'une mesure de distance à l'échelle de l'angström. La mesure de la force, c'est à dire la déflexion du ressort, fait intervenir un déplacement imposé estimé par l'intermédiaire de la calibration d'un élément piézoélectrique.

## 1.2 SFA en cisaillement : mesures de rhéologie.

Pour mieux connaître les caractéristiques d'un liquide confiné, des SFA modifiés, permettant de mesurer la réponse en cisaillement de couches nanométriques, ont été développés, par différents groupes : Klein [65], Parker *et al* [85], Granick *et al* [3, 87], Israelacvilli et Mc Guiggan [62]. Les forces de cisaillement imposées peuvent varier sur une large gamme en amplitude et en fréquence. Présentons ici par exemple, le principe de fonctionnement du SFA modifié par Granick *et al*. La mesure du cisaillement est réalisée grâce à un bimorphe piézoélectrique représenté sur la figure II.1. L'un des cylindres de mica est collé sur ce bimorphe et l'autre sur un ressort, lui-même relié à un picomoteur qui impose le déplacement. Le bimorphe est constitué de deux épaisseurs de matériau piézoélectrique collées de part et d'autre d'une pièce rectangulaire mince. Lorsqu'une tension est appliquée sur

l'un des éléments piézoélectriques (l'émetteur) celui-ci se déforme. La dissipation visqueuse du liquide confiné résiste à cette déformation, et le déplacement réel est déterminé par la lecture de la tension induite sur l'autre matériau piézoélectrique (récepteur).



**Fig. II.1:** Schéma de principe du SFA en cisaillement (développé par S. Granick).

### 1.3 SFA “dynamique” : mesures hydrodynamiques.

Il peut aussi être intéressant de connaître les propriétés hydrodynamiques d'un liquide confiné. Chan et Horn [25] ont mesuré des forces hydrodynamiques en rapprochant simplement les surfaces avec une vitesse continue. Des machines à forces de surfaces ont été mises au point de manière à étudier ces forces de manière “dynamique”. Précisons leur mode de fonctionnement :

**S. Granick** a modifié le SFA en cisaillement décrit précédemment de manière à permettre une étude dynamique. Le cylindre de mica du bas est lié à un double bimorphe piézoélectrique (voir la figure II.2) pouvant engendrer des déplacements dynamiques dans la direction normale aux surfaces. Un déplacement sinusoïdal de faible amplitude est appliqué au bimorphe piézoélectrique du bas (émetteur) et le déplacement résultant est enregistré sur le bimorphe piézoélectrique du haut (récepteur) [38, 48]. Les réponses en phase (partie élastique) et en opposition de phase (partie visqueuse) par rapport au déplacement peuvent être distinguées.

A l'aide de cette machine de forces dynamique, S. Granick a réalisé des expériences de nanorhéologie pour l'étude du glissement [134, 135]. Nous reviendrons sur ce point dans les chapitres suivants.

**A. Tonck, J.-L. Loubet et J.-M. Georges** [119] ont développé, à l'École Centrale de Lyon, un autre type de machine à forces de surfaces permettant de faire des mesures dynamiques. Cette machine utilise deux capteurs capacitifs II.3 : l'un sert à mesurer la distance entre une sphère et un plan, et l'autre à mesurer la déflexion d'un cantilever sur lequel le plan est fixé. Connaissant la raideur  $k$  de ce cantilever on peut remonter à la force d'interaction sphère-plan par la relation  $F = kx$ . Ces deux capteurs de déplacement permettent notamment de s'affranchir des non linéarités et de tout problème de calibration des actionneurs de déplacements piézoélectriques. Nous reviendrons plus loin sur le fonctionnement

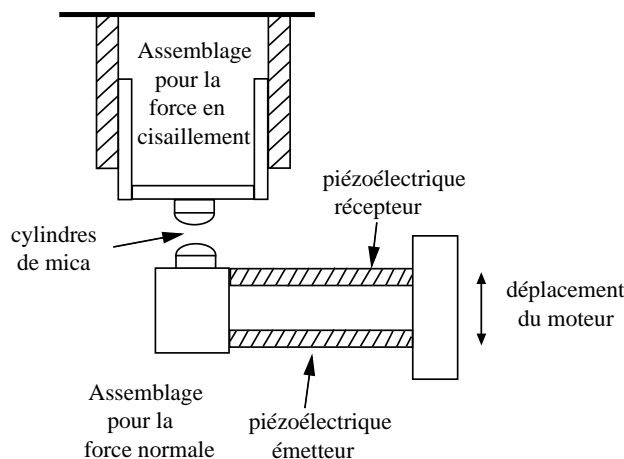


Fig. II.2: Schéma de principe du SFA “dynamique” développé par S. Granick.

des capteurs capacitifs. En superposant une petite oscillation dynamique au déplacement quasistatique imposé à la sphère, on a accès au mode “dynamique” de la machine et il est alors possible de faire des mesures hydrodynamiques de nanorhéologie.

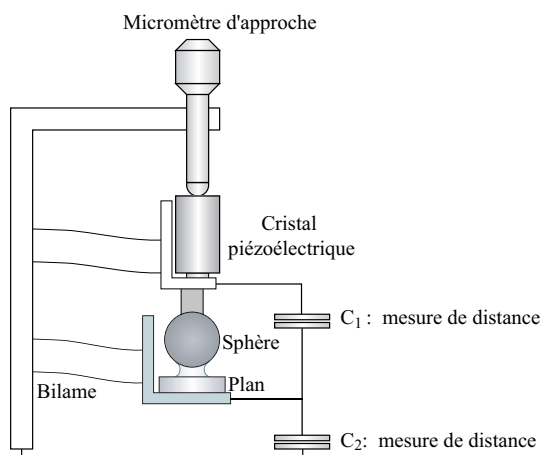


Fig. II.3: Schéma de principe du fonctionnement du SFA à capteurs capacitifs.

## 1.4 Le microscope à force atomique

Nous allons très brièvement rappeler le principe du microscope à force atomique. Cet instrument a en effet été utilisé par de nombreuses équipes pour étudier le problème de la condition limite hydrodynamique. C’est un instrument mécano-optique qui permet d’obtenir une image à l’échelle atomique de surfaces non conductrices [13]. Une pointe de faible rayon de courbure (environ quelques dizaines de nanomètres) est fixée sur une petite lame élastique dont la déflexion est mesurée, généralement, par une méthode optique. La résolution de la mesure de la déflexion de la pointe est de l’ordre de 0,1 nm. Les leviers utilisés

ayant des raideurs de l'ordre de 1 N/m la résolution en force est d'environ 0,1 nN. Le déplacement de la lame élastique se fait par l'intermédiaire d'une platine piézoélectrique. La mesure de la distance est déterminée à partir du déplacement de la lame (par calibration des éléments piézoélectriques) auquel on soustrait le déplacement de la pointe  $\delta x = F/k$ . Les mesures de nanorhéologie se font avec une sphère collée sur la pointe. Les sphères utilisées en microscopie en force atomique ont des rayons micrométriques, très différents des rayons des sphères utilisées en machine à force de surface (compris entre quelques millimètres et quelques centimètres). Il faut aussi noter qu'il n'y a pas, contrairement aux expériences en machine de forces, de guidage en translation de la sphère.

Le microscope à force atomique présente l'avantage d'être un appareil commercial permettant des mesures aisées. Néanmoins, la calibration de chacun des éléments (comme par exemple le déplacement des piézoélectriques, ou encore la raideur du cantilever) intervenant dans la mesure, n'est pas immédiate (cet instrument n'a pas été conçu pour refaire de manière systématique ces calibrations). Ceci constitue donc une difficulté supplémentaire pour les expériences d'étude de la condition limite, pour lesquelles il est indispensable de connaître parfaitement les caractéristiques de chacun des éléments intervenant dans la mesure.

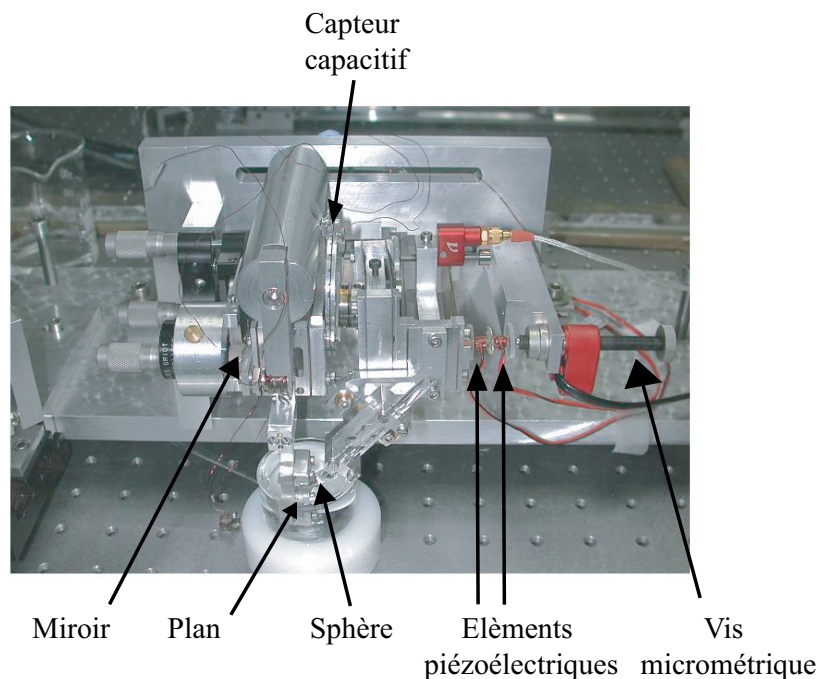
## 1.5 Conclusions

Nous distinguons donc plusieurs types de machines à forces de surfaces, permettant soit des études statiques, soit des études de nanorhéologie en cisaillement ou en écoulement de drainage (où le fluide est expulsé du contact sphère-plan). Les expériences en écoulement de drainage sont particulièrement adaptées à l'étude du problème de la condition limite comme nous le montrerons dans le chapitre suivant. Ce problème peut également être abordé à l'aide de microscopes à force atomique, appareils commerciaux qui présentent néanmoins l'inconvénient de comporter des éléments difficiles à calibrer. Il n'existe pas de SFA commercial permettant des mesures hydrodynamiques. Un tel SFA a été construit au LPMCN. En vue d'une étude des propriétés de glissement, une partie importante de ce travail de thèse a été consacrée au développement du SFA du laboratoire. Nous allons maintenant présenter cet appareil, ses spécificités, ainsi que les modifications qui lui ont été apportées.

## 2 Le SFA développé au LPMCN

Une photographie de l'expérience est proposée sur la figure II.4. La figure II.5 représente le schéma de principe de l'appareil à forces de surfaces utilisé et développé pendant cette thèse.

Cet appareil permet d'étudier les interactions entre une sphère et un plan, séparés d'une distance allant de quelques angströms à quelques micromètres. Un fluide peut être confiné dans l'espace séparant la sphère et le plan. Le rayon de la sphère est de l'ordre du millimètre. La géométrie sphère-plan est localement équivalente à la géométrie plan-plan *via* le théorème de Derjaguin [37, 59]. La sphère et le plan sont chacun guidés par un cantilever qui impose un déplacement en translation. Le système est donc unidimensionnel. Le mouvement relatif de la sphère par rapport au plan est obtenu par l'action d'un élément piézoélectrique. La force d'interaction est mesurée à partir de la déflexion du bilame élas-



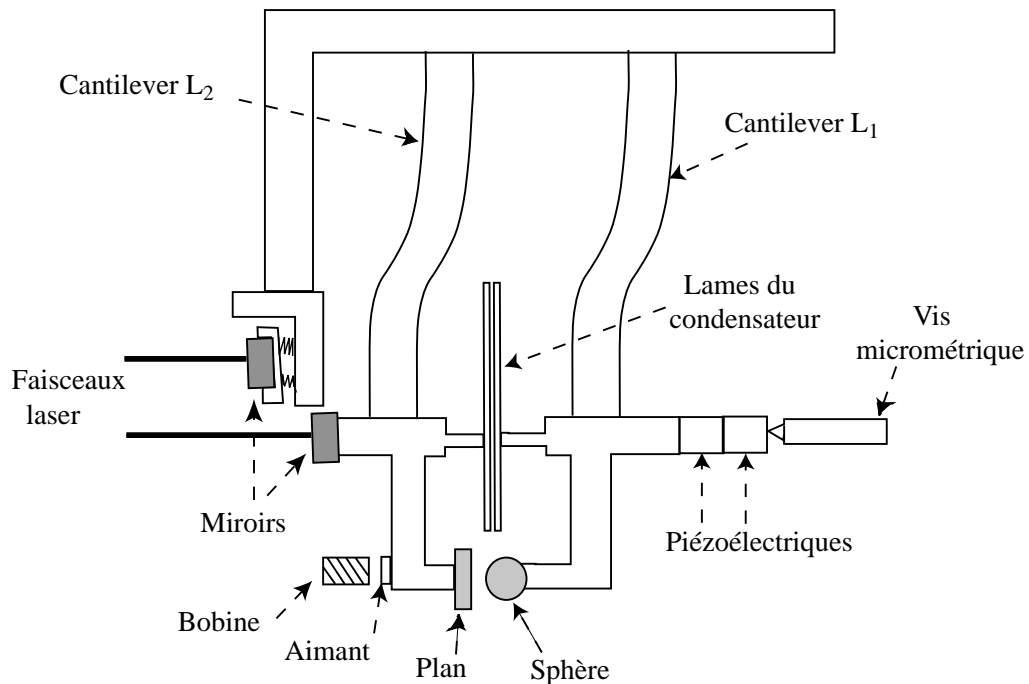
**Fig. II.4:** Photographie de l'appareil à force de surface utilisé et développé au cours de ce travail.

tique supportant le plan et par l'intermédiaire d'un capteur optique. Nous mesurons par ailleurs le déplacement relatif de la sphère par rapport au plan à l'aide d'un capteur capacitif. Dans le cas d'études en milieu liquide volatil la sphère et le plan sont immergés. En mode de fonctionnement dynamique, nous pouvons superposer au déplacement lent, une petite modulation sinusoïdale avec une amplitude de quelques angströms et une fréquence comprise entre 0 et 100 Hz. Nous mesurons alors la réponse en force à la fréquence excitatrice et ceci donne accès à la réponse dynamique du fluide confiné ou du milieu interstitiel. Décrivons maintenant les deux capteurs (capacitif et optique).

## 2.1 Les capteurs de mesures

### 2.1.1 Le capteur capacitif de déplacement.

Le capteur capacitif permet de déterminer le déplacement relatif de la sphère et du plan [101]. Nous mesurons la capacité entre deux armatures d'un condensateur liées rigidement, l'une à la sphère, l'autre au plan. Ainsi lorsque nous rapprochons les surfaces, nous rapprochons d'autant les armatures de la capacité. Ces armatures sont des disques métalliques de 3 cm de rayon. La capacité d'un tel condensateur vaut  $C = \frac{\epsilon_0 S}{H}$  où  $\epsilon_0$  est la permittivité électrique du vide,  $S$  la surface de l'armature et  $H$  la distance entre les armatures. Pour éviter la condensation entre les armatures,  $H$  est pris entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ , ce qui conduit à une valeur de capacité  $C$  comprise entre 250 et 500 pF. Ce condensateur est ensuite intégré dans un circuit oscillant de type LC. La mesure de capacité, et donc de la distance  $H$  entre les armatures du condensateur, est ainsi ramenée à une mesure de fréquence. La fréquence nominale du circuit est d'environ 10 MHz. La pulsation d'oscillation est mesurée soit à l'aide d'un fréquencemètre pour une lecture directe (on utilise alors un compteur



**Fig. II.5:** Schéma de principe de l'appareil à force de surface utilisé et développé au cours de ce travail. La partie optique n'est pas représentée.

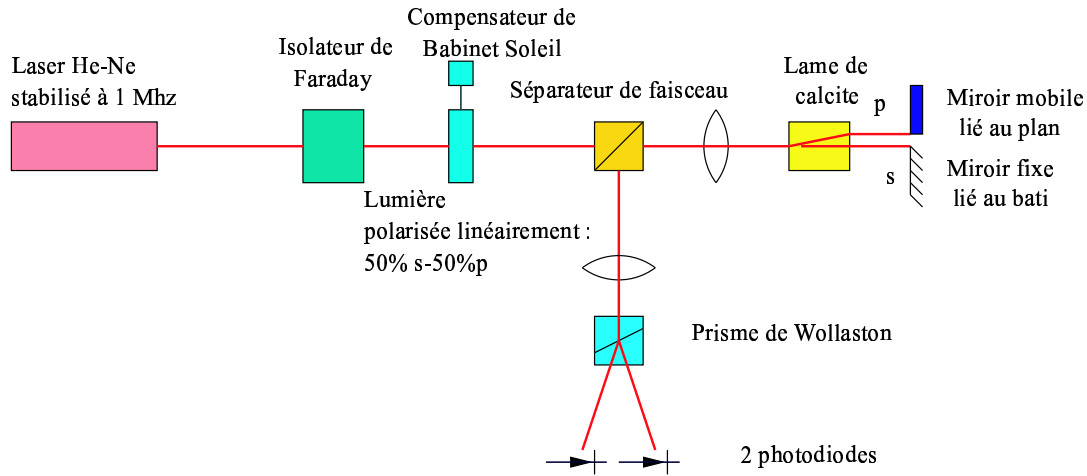
Hewlett Packard donnant accès à 12 digits pour une mesure sur une seconde) soit par l'intermédiaire d'une boucle à verrouillage de phase (aussi appelée pll pour "phase locked loop"), convertisseur fréquence-tension de haute résolution. Cette boucle à verrouillage de phase délivre un signal en tension qui peut être traité par une détection synchrone, ce qui présente un grand intérêt pour l'analyse dynamique des signaux.

En pratique, afin de déterminer les déplacements, nous n'utilisons pas directement la relation  $C = \frac{\epsilon_0 S}{H}$ , mais nous procédons à un étalonnage préalable du capteur avant chaque utilisation grâce à la mesure interférométrique décrite ci-après; ceci permet de tenir compte des capacités parasites. Sur la gamme de déplacements considérés ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) le capteur capacitif présente une réponse linéaire et, typiquement, un déplacement de 1 nm correspond à une variation de fréquence du circuit oscillant de 20 Hz (ce qui correspond à une variation de la tension en sortie de la pll d'environ 10 mV).

### 2.1.2 Le capteur optique de force.

Pour mesurer la force exercée sur le plan on se ramène à une mesure de déplacement. Le plan est fixé sur un bilame élastique dont l'extrémité se déplace proportionnellement à la force qu'il subit. En multipliant ce déplacement par la raideur mesurée du bilame dans le cas statique, ou par sa fonction de transfert dans le cas dynamique, on a accès à la force subie par le plan. La méthode de détermination de la raideur et de la fonction de transfert du bilame est expliquée au paragraphe 2.3.2. La déflexion du bilame est obtenue par une mesure interférométrique, avec un interféromètre de type Nomarski [79]. Le principe de cet interféromètre consiste à faire interférer deux faisceaux lumineux, correspondant aux deux polarisations perpendiculaires de la lumière, se réfléchissant, l'une sur un miroir lié à l'extrémité du bilame dont on veut mesurer le déplacement, l'autre sur un miroir de

référence, comme indiqué sur la figure II.6



**Fig. II.6:** Interféromètre de Nomarski utilisé dans la capteur optique de force.

Un laser He-Ne stabilisé à 1 MHz émet tout d'abord un faisceau lumineux qui passe à travers un isolateur de Faraday. La lumière est alors polarisée à 45 degrés des lignes neutres d'une calcite. En sortie de la calcite deux faisceaux d'égale intensité, correspondant à deux polarisations  $s$  et  $p$  arrivent sur les deux miroirs. Après réflexion, les faisceaux, déphasés d'une quantité  $\Phi$ , se recombinent (en retraversant la calcite) pour donner une lumière polarisée elliptiquement.

$\Phi$  est reliée à la distance  $\Delta x$  entre les deux miroirs par la relation :

$$\Phi = \frac{4\pi\Delta x}{\lambda} + \alpha, \quad (\text{II.1})$$

où

- $\lambda$  est la longueur d'onde du laser,
- $\alpha$  un déphasage constant dû à la traversée de la calcite et à l'écart entre les miroirs en l'absence de toute force de déflexion.

La détermination du déphasage  $\Phi$  permet alors de remonter au déplacement  $\Delta x$ .

À la sortie de la calcite la lumière réfléchie passe dans un séparateur de faisceau (lame semi-réfléchissante) puis est envoyée à travers une ligne d'analyse qui permet de déterminer  $\Phi$ . Un prisme de Wollaston, dont les lignes neutres sont orientées à  $45^\circ$  de celles de la calcite sépare le faisceau en deux polarisations linéaires  $s'$  et  $p'$  correspondant aux projections des polarisations  $s$  et  $p$  sur les lignes neutres du Wollaston. Deux photodiodes délivrent deux courants électriques proportionnels aux intensités des polarisations  $s'$  et  $p'$ . Ces courants sont ensuite convertis en deux tensions  $V_1$  et  $V_2$  :

$$V_1 = A[I_s + I_p + 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \Psi)],$$

$$V_2 = A[I_s + I_p - 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \Psi)],$$

où  $A$  est un coefficient de proportionnalité et  $I_s$  ( $I_p$ ) l'intensité lumineuse réfléchie par le miroir. Les signaux en tension obtenus sont alors traités pour donner une tension  $V$  sous la forme :

$$V = K \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} = CK \cos(\Phi + \Psi)$$

où

- $K$  est une constante de proportionnalité qui dépend des photodiodes,
- $C$  est la visibilité,
- $\Psi$  est un déphasage qui peut être réglé à l'aide du compensateur de *Babinet-Soleil*, de sorte à travailler au voisinage de l'égalité des éclairagements, où la sensibilité est maximale.

En pratique, il faut aussi tenir compte de l'*offset* de certains composants électroniques permettant d'obtenir  $V$ . En remplaçant  $\Phi$  par son expression (équation II.1), on peut alors écrire  $V$  sous la forme :

$$V = \frac{V_{max} + V_{min}}{2} + \frac{V_{max} - V_{min}}{2} \sin\left(\frac{4\pi\Delta x}{\lambda}\right)$$

d'où l'on déduit la relation permettant de déterminer le déplacement du miroir à partir de la mesure de la tension  $V$  :

$$\Delta x = \frac{\lambda}{4\pi} \arcsin\left(\frac{2V - (V_{max} + V_{min})}{V_{max} - V_{min}}\right)$$

Le capteur de force utilisé ici présente l'avantage de ne nécessiter aucune calibration. Le capteur optique possède une résolution statique et dynamique meilleure que l'angström, ce qui correspond à une résolution en force de 700 nN, pour une raideur du cantilever d'environ 7000 N/m. Nous donnerons au paragraphe 4.1 une description détaillée des résolutions des capteurs et du dispositif expérimental.

Nous venons de décrire le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du glissement à la paroi, présentons maintenant le déroulement typique d'une expérience.

## 2.2 Protocole expérimental pour une étude de nanorhéologie

Dans ce paragraphe nous allons décrire la mise en place d'une expérience "typique" et nous l'illustrerons dans la partie suivante par l'étude de la rhéologie du dodécane confiné entre des surfaces de Pyrex, expérience déjà réalisée par d'autres équipes, mais qui présente l'intérêt de valider le bon fonctionnement de la machine.

### 2.2.1 Mise en place des capteurs

La machine à force de surface, et en particulier ses capteurs, constituent un outil extrêmement sensible qui requiert un certain nombre de réglages avant chaque utilisation.

- **Le capteur interférométrique de déplacement** doit être réglé de manière très fine après chaque intervention susceptible de modifier la position de la machine à force de surface.

- **Réglage du parallélisme des lames du condensateur** : la sensibilité du capteur de déplacement dépend du réglage du parallélisme et de la distance entre les armatures du condensateur plan-plan. Ce parallélisme doit être vérifié (et réglé si nécessaire) avant chaque



expérience. Il est assuré mécaniquement grâce à une rotule que l'on bloque lorsque les deux armatures sont mises en contact. On sépare ensuite les armatures puis on les rapproche lentement à nouveau jusqu'au contact électrique. Le parallélisme est jugé correct lorsque ce contact est obtenu pour une fréquence du circuit oscillant inférieure à 9,6 MHz ; on éloigne ensuite les armatures d'environ 60  $\mu\text{m}$ , les expériences sont ainsi réalisées pour une fréquence moyenne du circuit oscillant d'environ 10,8 MHz.

### 2.2.2 Mise en place des surfaces

Après avoir réglé les capteurs, nous fixons les pièces supportant la sphère et le plan sur la machine à forces de surfaces. Ces pièces doivent être fixées de manière très raide. Il est nécessaire de procéder le plus rapidement possible de manière à ne pas contaminer les surfaces, leur propreté étant un point crucial pour les expériences en SFA. La sphère doit être initialement positionnée à moins de 5  $\mu\text{m}$  du plan, de manière à s'assurer que la course de l'élément piézoélectrique déplaçant la sphère permette d'atteindre le contact entre les deux surfaces. Nous détaillerons au paragraphe 4.3 la procédure mise en place pour répondre à ces exigences. Une goutte de liquide est ensuite placée entre les surfaces.

### 2.2.3 Déroulement d'une expérience

Une fois les capteurs réglés et les surfaces mises en place, nous pouvons réaliser une expérience de nanorhéologie.

Nous partons typiquement d'une distance d'environ 1  $\mu\text{m}$  entre les surfaces, puis les rapprochons à l'aide d'un élément piézoélectrique, de manière quasi-statique, à une vitesse comprise entre 1  $\text{\AA}/\text{s}$  et 20  $\text{\AA}/\text{s}$ . Les variations quasi-statiques du déplacement et de la force sont déterminées de la manière suivante : les signaux sont filtrés à l'aide d'un filtre passe-bas analogique avec une fréquence de coupure à 2 Hz, puis acquis tous les centièmes de seconde. Une moyenne des 100 points acquis pendant une seconde est ensuite réalisée de manière à ne conserver qu'un point par seconde. Nous notons  $h_{dc}$  (respectivement  $F_{dc}$ ) le déplacement (respectivement la force) quasi-statique entre la sphère et le plan. Il faut bien noter que  $h_{dc}$  est mesuré à l'aide du capteur capacitif (et n'est donc pas établi à l'aide d'une calibration de l'élément piézoélectrique).

Un autre élément piézoélectrique permet d'imposer à la sphère un petit déplacement sinusoïdal d'amplitude variable et de fréquence pouvant aller jusqu'à 110 Hz. Les amplitudes que nous utilisons usuellement sont comprises entre 1 et 8  $\text{\AA}$ , mais il est possible d'élargir significativement cette gamme, notamment vers les grandes amplitudes. Les signaux sont démodulés par l'intermédiaire de détecteurs synchrones double phase, synchronisés sur la fréquence excitatrice. Le temps d'intégration du signal sur les détecteurs synchrones dépend de la vitesse d'approche. Pour une vitesse de quelques angströms par seconde, ce temps est typiquement de 300 ms. Il est alors possible d'accéder à des mesures dynamiques de l'interaction sphère-plan. Nous notons  $\tilde{h}_{ac}$  (respectivement,  $\tilde{F}_{ac}$ ) l'amplitude complexe de la composante oscillante du déplacement (respectivement de la force).

La distance  $h$  entre la sphère et le plan peut alors être écrite sous la forme :

$$h(t) = h_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{h}_{ac}e^{j\omega t}], \quad (\text{II.2})$$

et la force d'interaction :

$$F(t) = F_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{F}_{ac}e^{j\omega t}]. \quad (\text{II.3})$$

## 2.3 Des mesures brutes aux grandeurs physiques

Nous allons ici préciser comment obtenir la force et le déplacement quasistatiques, le module et la phase de la force oscillante ainsi que ceux du déplacement oscillant à partir des signaux fournis par les capteurs.

### 2.3.1 Calibration du capteur capacitif

Avant chaque expérience, il est nécessaire de calibrer le capteur capacitif de déplacement. Celui-ci fournit un signal  $S$ , qui peut être soit une fréquence en hertz (mesure avec le fréquencemètre), soit une tension en volts (mesure avec la pll). Ce signal est relié au déplacement  $h$  par la relation affine  $S = A(h + h_0)$ . L'étape de calibration permet d'établir la valeur numérique du coefficient de proportionnalité  $A$ . Pour cela on choisit une distance entre les lames du condensateur proche de celle utilisée lors de l'expérience. On applique ensuite une force sur le plan par l'intermédiaire d'un système bobine-aimant (un aimant est fixé sur le porte-plan et une bobine, alimentée par un courant variable, se trouve face à cet aimant). En l'absence de mouvement de la sphère, un déplacement  $x$  du plan correspond au même déplacement relatif sphère-plan. Le capteur optique donne une valeur du déplacement  $x$  (indépendamment de toute calibration), il est donc possible de faire correspondre les variations de fréquence et de tension du capteur capacitif et de sa pll associée, à une variation de distance. Typiquement pour un déplacement quasi-statique de 1 nm on mesure une variation de l'ordre de 20 Hz sur le fréquencemètre et de 10 mV sur la boucle à verrouillage de phase. Cette calibration est refaite pour chaque expérience.

Ce capteur capacitif est un capteur de déplacement relatif : il ne donne accès à la distance entre les deux surfaces qu'à une constante  $h_0$  près. L'origine des distances est définie comme étant la position du contact mécanique entre les surfaces. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 3.

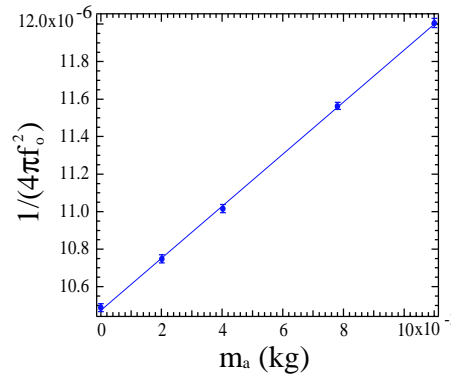
### 2.3.2 Détermination de la raideur du bilame

Pour déterminer la force quasistatique exercée sur le plan, il est nécessaire de connaître la raideur du bilame. Cette raideur est calibrée de la manière suivante : on rajoute différentes masses sur le bilame et on relève, pour chaque masse, la valeur de la fréquence de résonance du bilame correspondante. Cette fréquence est obtenue en enregistrant à l'aide d'un analyseur de spectre, la réponse du bilame à une excitation en force, excitation réalisée à l'aide du système bobine-aimant.

Sur la figure II.7 est représentée l'évolution de la fréquence de résonance  $f_0$  avec la masse ajoutée  $m_a$ . La relation :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + m_a}},$$

où  $m$  la masse du cantilever permet alors de déduire de ces mesures la raideur  $k$  du bilame. Au cours de cette thèse, nous avons d'abord utilisé des lames de cuivre d'épaisseur 0,6 mm



**Fig. II.7:** Évolution de l'inverse du carré de la pulsation de résonance du cantilever en fonction de la surcharge ajoutée. En trait plein, le meilleur ajustement linéaire de ces données. De la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite on déduit la valeur de la raideur et la masse du système cantilever/porte-plan :  $k = 7200 \pm 90$  N/m et  $m = 75 \pm 1$  g.

ce qui correspondait à une raideur d'environ 3000 N/m, puis nous sommes ensuite passés à des lames de cuivre plus épaisses (0,8 mm) de raideur 7200 N/m.

### 2.3.3 Fonction de réponse du contact

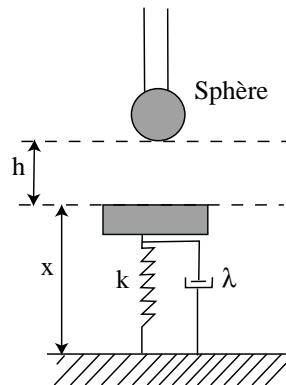
Lors d'une étude dynamique, on réalise d'abord une analyse spectrale de manière à choisir une fréquence d'excitation pour laquelle le système est peu bruité (cf graphe II.13). Une fois cette fréquence déterminée, il est nécessaire de connaître la réponse fréquentielle du bilame afin d'évaluer la force dynamique exercée sur le plan à partir de la déflexion  $x$  du ressort sur lequel il est fixé. Nous pouvons, avec une bonne approximation, modéliser le système bilame, plan et porte-plan par un système masse-ressort et un amortissement visqueux (figure II.8).

L'équation du mouvement de la masse  $m$  (masse effective du système plan, porte-plan et bilame) se met alors sous la forme :

$$m\ddot{x} + \lambda\dot{x} + kx + F(t) = 0,$$

- $x$  est le déplacement du plan par rapport au bâti
- $\lambda$  est l'amortissement lié à la friction du cantilever sur l'air et à la dissipation interne au bilame,
- $k$  est la raideur équivalente du capteur de force,

- $F(t)$  représente les forces s'exerçant sur le plan (par exemple les forces exercées par la bobine ou la sphère).  $F(t)$  dépend aussi de  $h$ , déplacement relatif de la sphère et du plan.



**Fig. II.8:** Représentation schématique du système bilame, porte-plan et plan.

En régime sinusoïdal, et dans le cas où l'amplitude de l'excitation harmonique est suffisamment petite pour que la réponse du cantilever soit linéaire, on obtient la fonction de transfert du bilame de forme suivante :

$$\tilde{H}_{tr}(\omega) = \frac{k\tilde{x}_{ac}(\omega)}{\tilde{F}_{ac}(\omega)} = \frac{-1}{-\frac{\omega^2 m}{k} + \frac{j\omega\lambda}{k} + 1} = \frac{-1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j\xi\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)} \quad (\text{II.4})$$

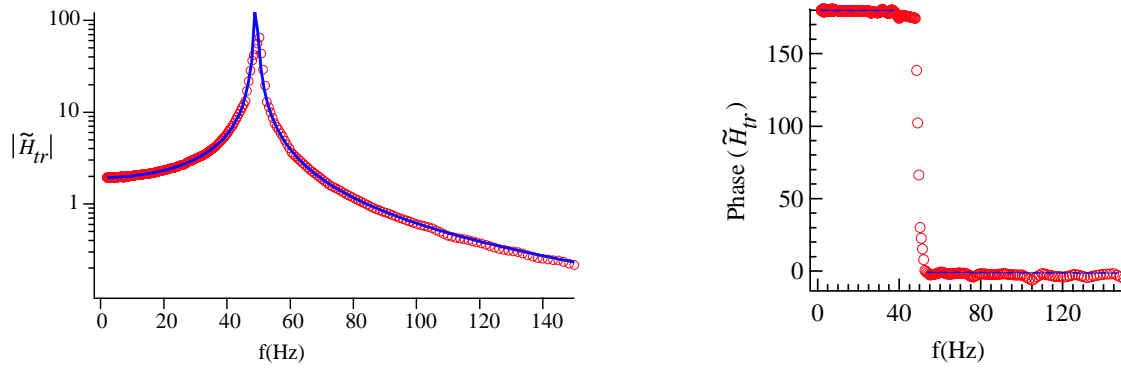
avec

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ et } \xi = \frac{\lambda}{\sqrt{km}}.$$

On peut vérifier que cette modélisation de la fonction de transfert du bilame de force correspond bien, sur la gamme de fréquences étudiées, à celle observée expérimentalement. Pour cela, on observe à l'analyseur de spectre la réponse (en module et en phase) du bilame vis à vis d'une excitation en force à l'aide du système bobine-aimant<sup>1</sup>. On ajuste ensuite les paramètres ( $\omega_0$  et  $\xi$ ) du modèle précédent pour qu'ils coïncident avec le module et la phase de la fonction de transfert expérimentale (figure II.9).

L'ajustement de la fonction de transfert modèle avec la réponse expérimentale diffère de moins de 1% sur la plage 0-140 Hz. Cet ajustement dépend de la masse du système cantilever, plan, porte-plan. Il est donc nécessaire de déterminer à nouveau la fonction de transfert dès que cette masse est susceptible d'avoir changé (nouveau plan, porte plan ...)

<sup>1</sup> Lors de ces expériences, les lames de la capacité sont séparées au maximum, de manière à ce qu'elles ne perturbent pas cette mesure en y rajoutant un terme de frottement fluide.



**Fig. II.9:** Module et phase de la fonction de transfert du cantilever du capteur de force entre 0 et 150 Hz. Pour le module, nous avons représenté en trait plein, le meilleur ajustement des données expérimentales par la relation (II.4)

## 2.4 Calibrations *a posteriori*

Après l'expérience il est nécessaire de faire quelques mesures supplémentaires, de manière à déterminer parfaitement le signal physique.

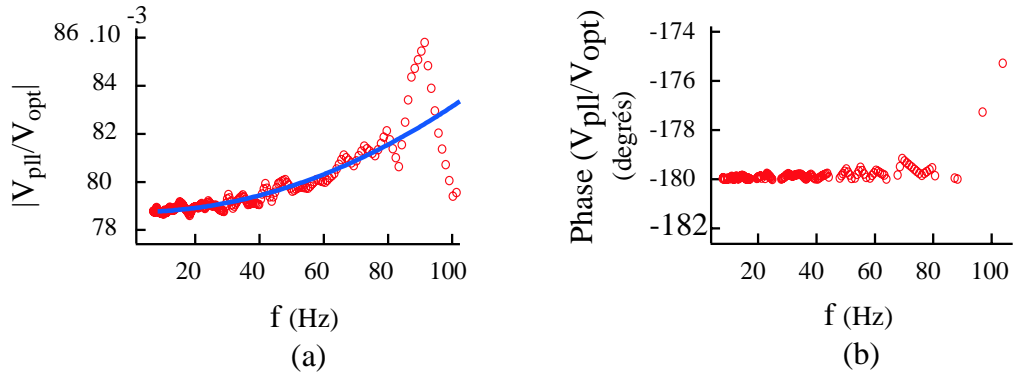
### 2.4.1 Force résiduelle

Dans une mesure de force dynamique, le bilame supportant le plan est soumis à une force visqueuse supplémentaire à celle mesurée dans la fonction de transfert, force associée à l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité. Cet amortissement visqueux s'ajoute à la force d'interaction sphère-plan. Afin de diminuer cet effet parasite, une des armatures du condensateur est percée de 30 trous d'environ 1 mm de diamètre. Ces trous permettent de faciliter l'écoulement d'air entre les armatures. L'amortissement supplémentaire est déterminé *a posteriori* de la façon suivante : la sphère est éloignée du plan, sans que la distance entre les armatures de la capacité ne soit modifiée. On enregistre alors les signaux dynamiques de la même manière que précédemment et on note l'évolution de cette force résiduelle en fonction du déplacement  $h$  variant entre 0 et 2  $\mu\text{m}$ . La distance entre les lames du condensateur ne varie donc que de 2  $\mu\text{m}$  autour de sa valeur nominale qui est d'environ 100  $\mu\text{m}$ . La variation résultante de l'amortissement reste en général très faible. Cette force dite "résiduelle", est alors soustraite à la force précédemment obtenue de manière à n'avoir plus que la force résultant de l'interaction sphère-plan.

### 2.4.2 Calibration électronique de la boucle à verrouillage de phase

Comme nous l'avons déjà souligné, nous récupérons deux types de signaux provenant du capteur capacitif : la fréquence d'oscillation lue par le fréquencemètre et une tension en sortie de la boucle à verrouillage de phase. Pour des expériences dynamiques, cette tension est analysée par une détection synchrone synchronisée sur la fréquence d'excitation du système. Les variations dynamiques de la tension en sortie de la boucle à verrouillage de phase sont associées aux variations dynamiques de la distance sphère-plan. Pour retrouver les variations de déplacement, il est nécessaire de tenir compte des caractéristiques électroniques de la boucle à verrouillage de phase dans le traitement des données, il faut plus précisément tenir compte de la dépendance fréquentielle du gain et du déphasage de cette pll. Il est donc nécessaire de calibrer la réponse dynamique de la boucle à verrouillage

de phase : on utilise pour cela le système bobine-aimant, pour imposer un déplacement dynamique identique sur le plan et sur l'une des armatures du condensateur (l'autre étant fixe). On calibre alors la pll en module et en phase à partir de la réponse du capteur optique. Si la réponse fréquentielle de l'électronique était constante,  $\frac{V_{pll}}{V_{opt}}$  devrait avoir un module constant, indépendant de la fréquence, et une phase toujours nulle, puisque les déplacements du plan et de la lame du condensateur sont identiques. Sur la figure II.10 est représentée une courbe caractéristique de calibration électronique de la pll. On observe une légère dépendance du module avec la fréquence. Cette dépendance est calibrée, et prise en compte dans le traitement des données.



**Fig. II.10:** Fonction de transfert dynamique du convertisseur fréquence-tension.

Cet étalonnage doit être refait après chaque série d'expériences car il dépend très fortement du réglage du parallélisme des lames du condensateur.

Après avoir décrit les différentes calibrations nécessaires à une bonne transcription des signaux bruts en signaux physiques, présentons les résultats expérimentaux permettant de valider la procédure.

### 3 Illustration : expérience de nanorhéologie

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour des expériences de nanorhéologie du dodécane confiné entre des surfaces de Pyrex. Cette expérience, sur un système connu, présente l'intérêt de valider le fonctionnement de la machine. Une goutte de dodécane est placée entre la sphère et le plan. Elle forme un "macroménisque", c'est à dire que l'écoulement entre les surfaces sera le même que si les surfaces baignaient dans du liquide. Le dodécane mouille les surfaces en Pyrex. À partir des différentes grandeurs mesurées, et en utilisant les notations introduites ci-dessus, il est possible de définir la fonction de transfert du système :

$$\tilde{G}(\omega) \equiv \frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}} = G'(\omega) + jG''(\omega), \quad (\text{II.5})$$

où  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  sont respectivement la raideur et l'amortissement induits par le confinement du liquide.

Nous rappelons que dans le cadre de l'approximation de lubrification, la force hydrodynamique, visqueuse, exercée entre la sphère et le plan est la force de Reynolds, qui sous

l'hypothèse d'une condition limite de non glissement se met sous la forme (nous reviendrons sur ce point au chapitre III) :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h}, \quad (\text{II.6})$$

où

- $\eta$  est la viscosité du fluide
- $R$  est le rayon de la sphère
- $h$  est la distance sphère-plan et  $\dot{h}$  sa dérivée par rapport au temps

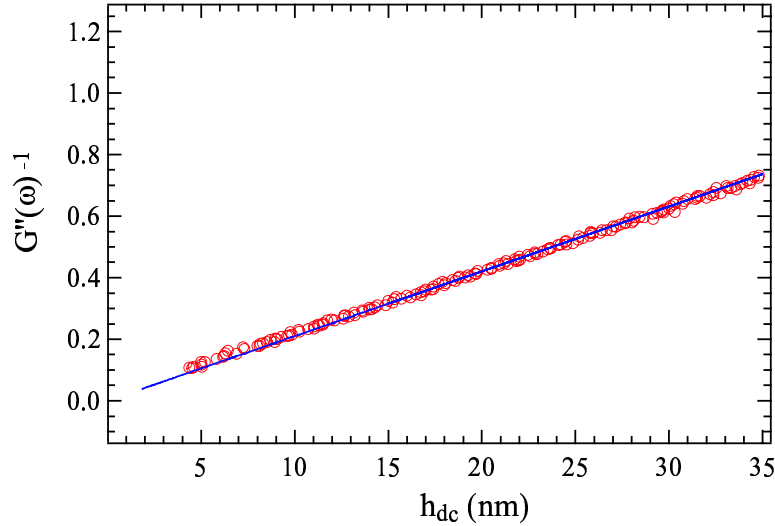
En particulier, si on impose un petit déplacement sinusoïdal  $\tilde{h}_{ac}$ , à la pulsation  $\omega$ , autour de la valeur moyenne de la distance entre les deux surfaces  $h_{dc}$ , l'équation II.6 devient :

$$\tilde{F}_{ac}(\omega) = \frac{j\omega 6\pi\eta R^2}{h_{dc}} \tilde{h}_{ac}, \quad (\text{II.7})$$

Pour du dodécane confiné entre les surfaces de Pyrex, nous obtenons une force en quadrature par rapport au déplacement, purement visqueuse ( $G'(\omega)=0$ ) et telle que, d'après (II.7) :

$$G''(\omega)^{-1} = \frac{h_{dc}}{6\pi\eta R^2\omega} \quad (\text{II.8})$$

Nous avons représenté pour ce système, sur la figure II.11, l'inverse de l'amortissement visqueux entre les surfaces, en fonction de la distance entre celles-ci, c'est à dire,  $G''(\omega)^{-1} = \Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}}\right)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , où  $\Im(z)$  représente la partie imaginaire de  $z$ .



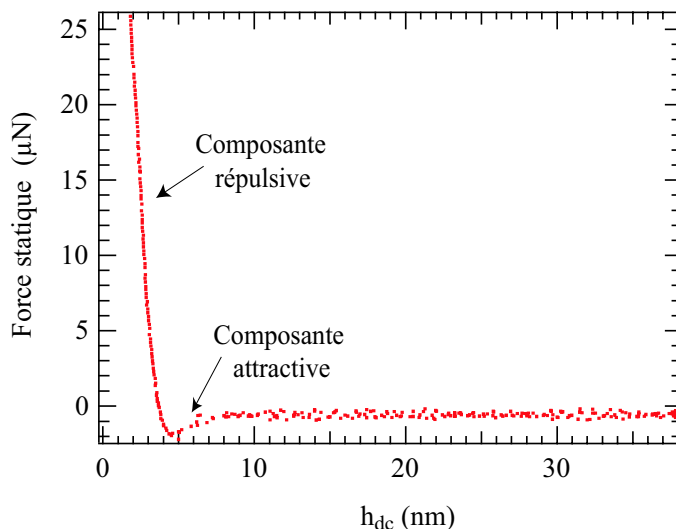
**Fig. II.11:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  et meilleur ajustement linéaire. La fréquence d'excitation est de 39 Hz. La distance  $h$  d'environ 5 nm correspond ici à la limite de validité de l'interprétation avec les lois de l'hydrodynamique.

Nous obtenons un bon accord entre la prévision théorique de l'équation (II.8) et les valeurs expérimentales puisque l'inverse de la dissipation varie linéairement avec la distance entre les surfaces, du moins pour les distances  $h \geq 5$  nm. Nous obtenons une droite dont la pente  $\frac{1}{6\pi\eta R^2\omega}$  permet de déterminer la viscosité du fluide. Connaissant le rayon de la sphère

( $R=2,8 \pm 0,1$  mm) et la fréquence de travail ( $f=39$  Hz), nous obtenons la valeur expérimentale de la viscosité  $\eta = 1,34 \pm 0,08$  mPa.s. À  $27^\circ\text{C}$  la valeur en volume de la viscosité du dodécane est de  $1,29$  mPa.s. La plus grande incertitude vient de la détermination de la courbure de la sphère. Celle-ci n'est déterminée qu'à environ 3 % par une mesure avec un pied à coulisse. Nous obtenons donc pour un liquide confiné, un bon accord avec les lois de l'hydrodynamique jusqu'à quelques nanomètres du contact. Ce résultat est en accord avec celui obtenu précédemment par Georges *et al.* [46] sur des systèmes équivalents.

L'amplitude de l'excitation sinusoïdale reste sensiblement constante au cours d'une expérience, de l'ordre de  $0,5$  nm. Nous avons vérifié que la courbe obtenue sur la figure II.11 était indépendante de cette amplitude. Nous sommes donc dans un domaine où les capteurs et le dodécane ont une réponse linéaire. Nous avons aussi vérifié le comportement linéaire de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de la pulsation  $\omega$ .

L'extrapolation de la courbe  $G''(\omega)^{-1}$  à la valeur nulle donne la position du "contact hydrodynamique" : cela localise  $h = 0$ , position à laquelle on applique la condition de non glissement.



**Fig. II.12:** force statique en fonction de la distance  $h$

La figure II.12 donne maintenant la force statique  $F_{dc}$  en fonction de la distance entre les surfaces  $h_{dc}$ . Cette force présente principalement deux régimes :

- Une composante attractive (force de Van der Waals)[119]. Cette force apparaît dans les derniers nanomètres avant le contact.
- Une force répulsive dans le contact.

La force répulsive donne accès à ce qu'on appelle le "contact statique". Celui-ci diffère du "contact hydrodynamique" de quelques nanomètres. Ceci est dû au fait que le fluide confiné dans un tel espace n'a plus la mobilité permettant un écoulement visqueux [36],[66], [61]. La détermination de l'origine du contact sera déterminée par la suite, à partir de cette force répulsive statique. Nous ne chercherons pas à établir la position du contact à partir de la théorie de JKR (Johnson, Kendall et Roberts) ou de DMT (Derjaguin, Müller



et Tabor) [59]. En effet, comme nous le verrons, les longueurs de glissement mesurées ne nécessitent pas une telle précision dans le traitement des données.

Ces expériences de nanorhéologie réalisées avec du dodécane permettent de valider le bon fonctionnement de l'appareil à forces de surfaces. Elles reproduisent notamment les résultats obtenus par Georges *et al* sur la rhéologie du dodécane confiné entre des surfaces de saphir (non déformables) peu rugueuses, qui ont été les premières expériences montrant la validité des lois de l'hydrodynamique macroscopique jusqu'à des distances de l'ordre de la dizaine de tailles moléculaires. Nous pouvions dès lors utiliser ce SFA pour étudier le problème de la condition limite hydrodynamique. Précisons avant cela les résolutions de cette machine à forces de surfaces.

## 4 Performances et choix d'instrumentation

Nous allons présenter ici la résolution des capteurs utilisés ainsi que les choix d'instrumentation effectués. Ces choix portent sur des objets variés : la limitation des vibrations mécaniques, le positionnement rapide des surfaces au début de chaque expérience, les modifications électroniques apportées au système pour faciliter les calibrations... Nous aborderons également la question de la raideur "intrinsèque" de la machine à force de surface.

### 4.1 Résolution des capteurs

#### 4.1.1 Résolution statique

La résolution statique, obtenue après étalonnage des capteurs et enregistrement des signaux au cours du temps, est de 1 Å pour le capteur de distance et d'environ 150 nN pour le capteur de force.

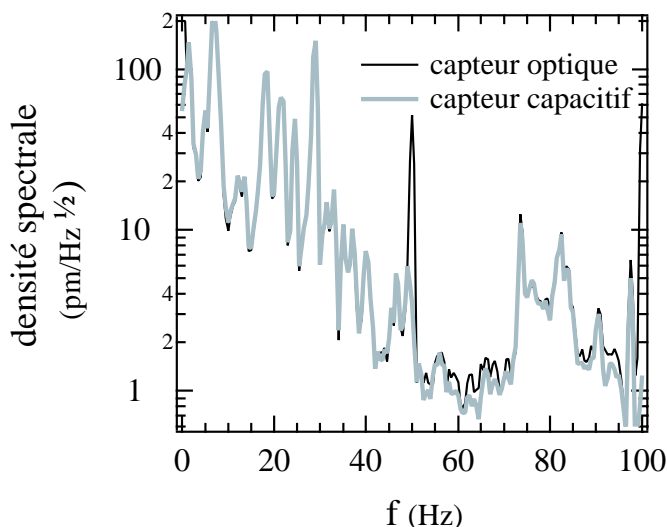
#### 4.1.2 Résolution dynamique

Les performances de la machine en mode dynamique peuvent être obtenues en réalisant à l'aide d'un analyseur de spectre, la transformée de Fourier des signaux issus des capteurs optique et capacitif. On observe, pour les deux capteurs, une densité spectrale de bruit inférieure à  $5 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$  sur une large gamme de fréquences (figure II.13). Par ailleurs on peut constater une très bonne superposition des signaux pour les deux capteurs (l'écart entre les signaux ne dépasse jamais  $2 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) ceci indique que ce sont les vibrations mécaniques qui limitent leur résolution. Les pics à 50 et 100 Hz sont des pics de bruit électronique. Les détections synchrones utilisées intègrent le signal sur une bande de fréquence d'environ 1 Hz. La détermination du déplacement en régime dynamique se fait donc environ à  $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$  près et la détermination de la force se fait à environ 10 nN près.

### 4.2 Facteur limitant

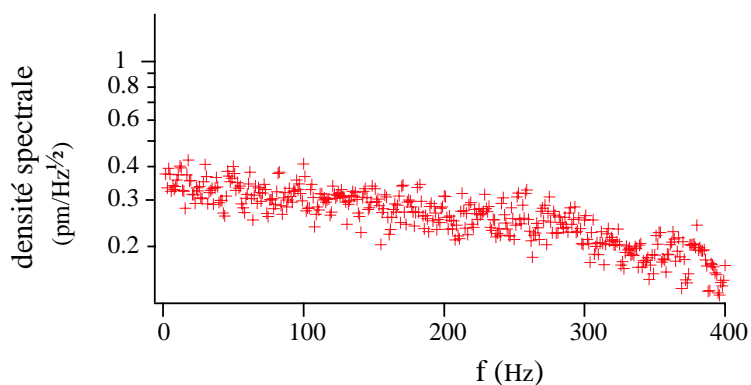
#### 4.2.1 Les vibrations mécaniques

Les performances de la machine sont limitées, pour le moment, par les vibrations mécaniques. Le bruit intrinsèque de chacun des capteurs (bruit électronique, fluctuations de



**Fig. II.13:** Densité spectrale de bruit convertie en distance. Les spectres observés sur les deux capteurs sont totalement superposables.

la longueur d'onde du laser...) est bien inférieur au bruit mécanique. Nous pouvons illustrer cela pour le capteur optique. La figure II.14 représente la densité spectrale de bruit obtenue lorsque les deux faisceaux lumineux correspondant aux polarisations  $s$  et  $p$  se réfléchissent sur le même miroir. On s'affranchit alors du bruit mécanique. La densité spectrale de bruit obtenue (environ  $0,4 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) est nettement inférieure à celle de quelques  $\text{pm}/\sqrt{\text{Hz}}$  correspondant à la résolution dynamique du capteur optique (cf figure II.13). Ainsi pour les fréquences inférieures à 10 Hz, la densité de bruit intrinsèque au capteur optique est 100 fois plus faible que celle associée à la résolution de la machine. Ce sont les vibrations mécaniques qui limitent la résolution du capteur optique. Une analyse du même type, conduisant à la même conclusion, peut être menée pour le capteur capacitif ainsi que pour les résolutions statiques [99, 101].



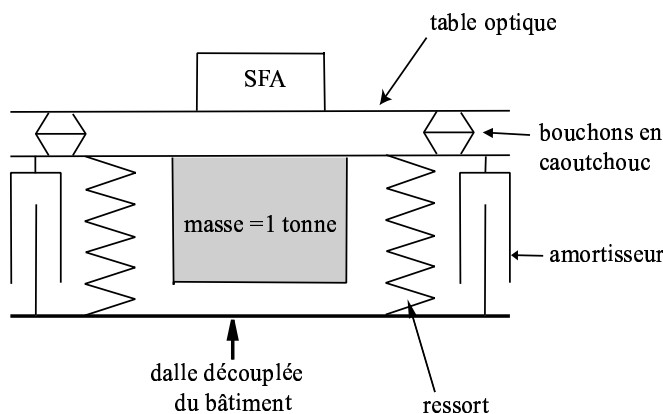
**Fig. II.14:** Densité spectrale de bruit du capteur optique lorsque les deux faisceaux lumineux se réfléchissent sur le même miroir.

Le facteur limitant la résolution des capteurs étant le bruit mécanique, il est nécessaire

de chercher à diminuer au maximum ce bruit.

#### 4.2.2 Isolation des vibrations extérieures

Dans le but d'accroître la précision, nous avons cherché à isoler au maximum la machine de toutes les vibrations extérieures. De nombreux tests ont été effectués et le système qui s'est avéré le plus efficace est de type "masse-ressort-amortisseur", tel que représenté de manière schématique sur la figure II.15.



**Fig. II.15:** Schéma du nouveau système d'amortissement.

La machine repose sur une table optique. Cette table repose elle-même sur une masse d'environ une tonne par l'intermédiaire de bouchons en caoutchouc (matériau viscoélastique très amortissant). Le tout est relié à une dalle décollée du bâtiment par des ressorts dimensionnés pour que les fréquences de coupures soient de quelques hertz. Des amortisseurs fluides de forme conique (voir la photographie figure II.16) ont été élaborés et testés. Le spectre de bruit représenté sur la figure II.13 a été réalisé avec ce système. Ce sont encore néanmoins les vibrations mécaniques qui limitent la résolution des capteurs.

Le choix de l'environnement autour de la machine est aussi très important afin de diminuer les vibrations mécaniques. Effectivement, pour préserver un environnement propre autour du contact, la machine est placée sous un caisson ou dans une boîte en plexiglass. Le choix de la boîte n'est pas anodin, puisqu'il s'est avéré qu'une boîte cubique entièrement fermée était catastrophique pour le bruit mécanique. Un exemple de test de bruit est indiqué sur la figure II.17.

Le choix des pieds de la machine joue aussi un grand rôle et une mousse isolante doit être placée entre la boîte et la table optique. Toute modification de l'environnement de la



Fig. II.16: Photographie du nouveau système d'amortissement.

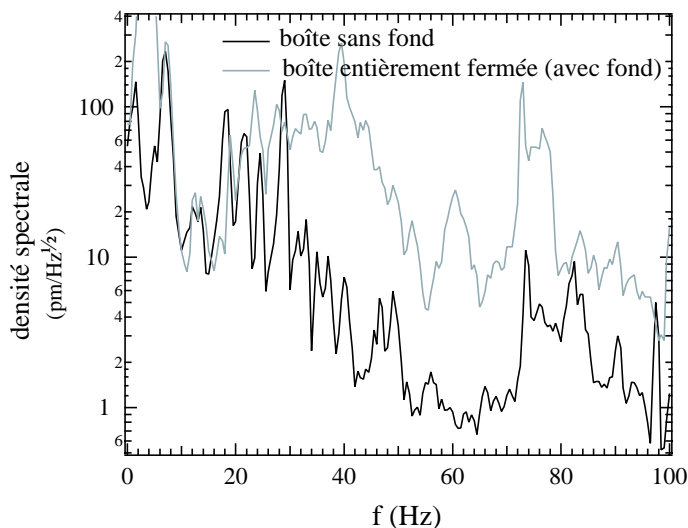
machine doit être apportée avec la plus grande précaution en ce qui concerne l'influence sur le bruit mécanique. Présentons maintenant les améliorations apportées pour le positionnement des surfaces.

### 4.3 Positionnement des surfaces

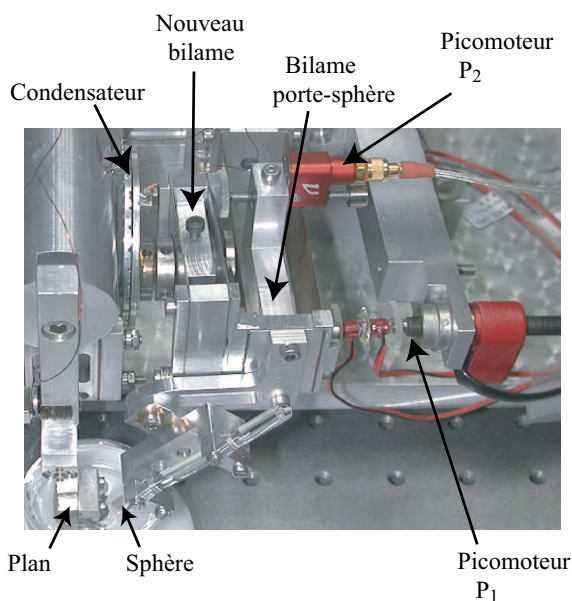
Il est nécessaire de fixer rapidement les surfaces sur la machine, cette étape est cruciale pour limiter les contaminations des échantillons. La distance sphère-plan doit être ajustée à moins de  $5 \mu\text{m}$  (course maximale de l'élément piézoélectrique) tout en gardant une distance d'environ  $100 \mu\text{m}$  entre les lames de la capacité. Pour cela, on rapproche d'abord à la main la sphère près du plan, en la faisant glisser le long de sa fixation. Une fois la sphère ainsi grossièrement positionnée, on la fixe à l'aide de vis. Il est difficile de cette manière de réaliser un réglage précis permettant de respecter à la fois les contraintes de distance entre la sphère et le plan et entre les armatures du condensateur. Le "picomoteur" (vis micrométrique)  $P_1$  agit simultanément sur la distance sphère-plan et sur la distance entre les armatures du condensateur, il ne peut donc pas, à lui seul, suffire pour un réglage fin. Nous avons donc élaboré un autre bilame (voir photographie sur la figure II.18) solidaire de l'une des armatures de la capacité et de la sphère. Un "picomoteur"  $P_2$ , agissant sur ce bilame, permet alors de déplacer l'armature du condensateur indépendamment de la sphère. Le réglage fin, assurant la détermination de la distance optimale entre les surfaces et entre les lames de la capacité, est donc entièrement piloté grâce aux deux picomoteurs.

#### 4.3.1 Utilisation de fluides volatiles : mise en place d'un contact immergé

Une fois le contact mis en place, il faut attendre plusieurs heures pour que les dérives mécaniques et thermiques se soient estompées. Une mesure n'est donc envisageable qu'à partir de ce moment là. Il faut donc que le liquide confiné entre la sphère et le plan ne s'évapore pas sur cette période (comme cela peut se produire pour l'eau, certains alcanes volatiles, ou des membranes biologiques stabilisées en solution). Pour cela nous avons conçu des porte-plan et porte-sphère permettant de travailler en configuration immergée (voir la photographie figure II.19). La conception de ces porte-échantillons nécessite une grande précaution. Ces porte-échantillons doivent être suffisamment raides pour ne pas rajouter

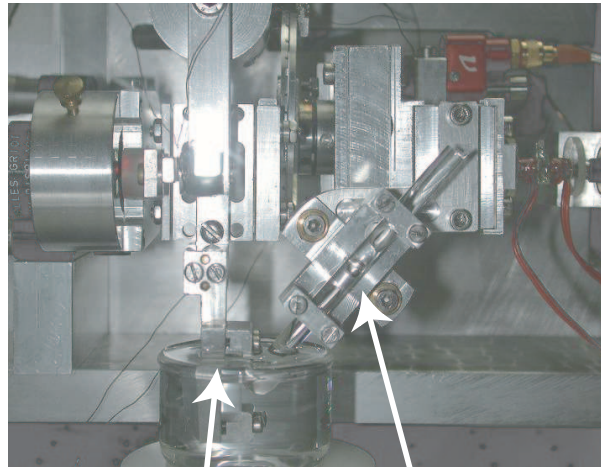


**Fig. II.17:** Comparaison des densités spectrales de bruit dans le cas où le SFA est posé dans une boîte avec ou sans fond.



**Fig. II.18:** Photographie de l'ensemble sphère, plan, bilame porte sphère. Le picomoteur  $P_1$  agit simultanément sur la sphère et l'une des armatures du condensateur. Le picomoteur  $P_2$ , par l'intermédiaire du nouveau bilame, n'agit que sur l'une des armatures du condensateur.

de forces parasites. Une des autres exigences pour la réalisation du porte plan est sa masse qui doit être la plus faible possible pour diminuer l'effet des vibrations mécaniques. Les pièces sont pour le moment construites en Dural, matériau léger et facile à usiner. Nous envisageons de concevoir les porte échantillons dans de nouveaux matériaux encore plus légers.



Porte-plan

Porte-sphère

**Fig. II.19:** Photographie de la sphère et du plan en configuration immergée.

#### 4.4 Diminution des effets thermiques pour le capteur capacitif

Après avoir mis en place les surfaces et le système à étudier sur la machine, il est nécessaire, comme nous l'avons souligné, d'attendre suffisamment longtemps pour que les dérives soient les plus faibles possibles. En effet, les dérives thermiques et mécaniques peuvent entraîner un changement dans la distance de séparation des surfaces, changement autre que celui lié à la force étudiée. La dérive mécanique, liée au fait qu'une intervention sur la machine a eu lieu, s'estompe assez rapidement (après une heure environ). La dérive thermique, par contre, s'étale sur une durée beaucoup plus grande : la machine de force n'étant pas encore régulée thermiquement, chaque intervention entraîne une légère modification de la température de la pièce. Nous essayons de diminuer au maximum cette variation de température, afin de limiter l'intervalle de temps entre le moment où les surfaces sont montées et le moment où l'on peut commencer les premières expériences. Une fois la température stabilisée, celle-ci ne dérive plus que très peu dans la salle du SFA. Une régulation thermique sera bientôt mise en place. Cela constituera une amélioration importante pour les performances de la machine. Cette régulation n'étant pas encore en place, nous nous sommes efforcés de diminuer les effets des dérives thermiques.

En plus d'un déplacement des surfaces, la dérive thermique peut se traduire par une dérive électronique de l'oscillateur du capteur capacitif, qui vient fausser la mesure expérimentale. Les composants électroniques sont en effet sensibles à toute dérive en température. Cette dérive thermique n'est pas forcément linéaire et il n'est donc pas toujours possible de la corriger. Cette dérive électronique peut facilement être évaluée en remplaçant le condensateur, constitué par les armatures de mesure, par un condensateur du commerce en céramique et moulé. La dérive observée permet de fixer l'ordre de grandeur de la dérive due uniquement à l'électronique de la chaîne de mesure lors de la mesure de distance statique. Les condensateurs de l'oscillateur ont donc été changés et choisis de manière à présenter les plus faibles coefficients de dérive thermique. Des régulateurs en tension de très faible bruit, L4931, (figure II.20) ont été rajoutés au niveau de la tension des alimentations de l'oscillateur et de l'optocoupleur pour éviter un échauffement du circuit. Des selfs ont

aussi été rajoutées pour protéger le circuit du bruit des tensions d'alimentation. La bobine est un point central pour la qualité du circuit oscillant. Après différents tests de bobines commerciales, il s'est avéré que le meilleur facteur de qualité pour une plus faible dérive thermique est obtenu avec une "bobine-maison" réalisée en enroulant un fil de cuivre sur un barreau de verre.

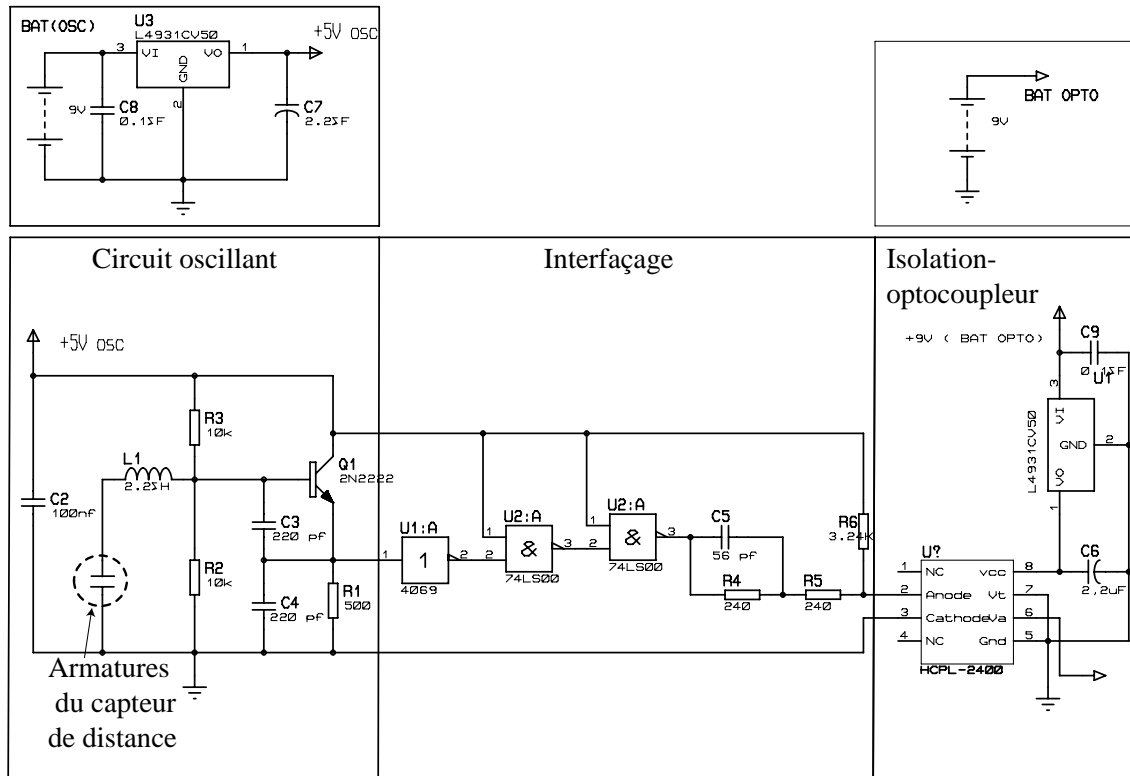


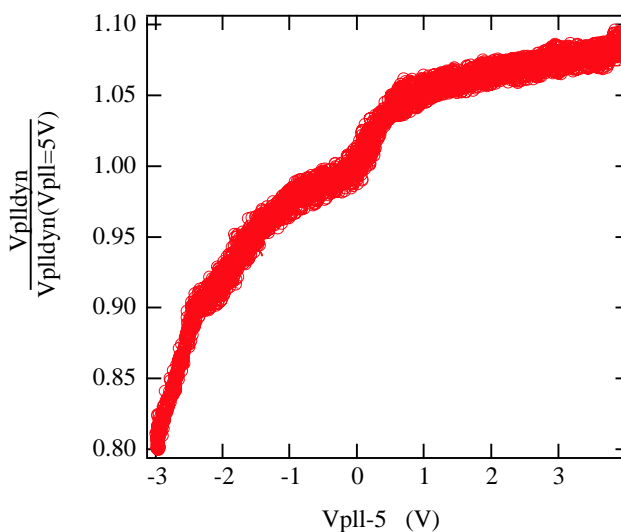
Fig. II.20: Circuit oscillant conçu pour avoir une faible dérive thermique.

Présentons maintenant les modifications apportées à la boucle à verrouillage de phase pour faciliter les calibrations.

## 4.5 Améliorations des caractéristiques électroniques de la pll

La première pll utilisée présentait l'inconvénient d'avoir un comportement non linéaire qui nécessitait des calibrations électroniques (telles que celles expliquées dans le paragraphe 2.4.2) beaucoup plus longues : le gain de la pll ne dépendait pas seulement de la fréquence de travail, mais aussi de la valeur d'accrochage de la pll ; la figure II.21 représente l'évolution du module de  $\frac{V_{pll,dyn}}{V_{pll,dyn}(V_{pll}=5V)}$  en fonction de  $V_{pll} - (V_{pll} = 5V)$  pour cette première pll, où  $V_{pll,dyn}$  représente la réponse dynamique de la pll. La valeur  $V_{pll} = 5V$  est privilégiée ici, car elle correspond à la valeur de la tension "d'accrochage" de la pll.

Dans le traitement des données il fallait donc prendre en compte cette dépendance non linéaire, ce qui exigeait une calibration supplémentaire.



**Fig. II.21:** Évolution du module de  $\frac{V_{plldyn}}{V_{plldyn}(V_{pll}=5V)}$  avec  $V_{pll} - (V_{pll} = 5V)$ .

Pour améliorer ces caractéristiques, nous avons remplacé l'oscillateur contrôlé en tension (VCO "Voltage Controlled Oscillator") incorporé dans le composant 4046 de la pll (celui-ci s'est avéré être non linéaire), par un VCO extérieur de meilleure linéarité (composant VFC32). Avec ce composant, nous n'observons plus de dépendance de la tension dynamique de la pll avec la valeur nominale  $V_{pll}$ . Nous avons aussi par la même occasion réalisé une adaptation d'impédance à l'entrée de la pll de manière à améliorer la qualité du signal lorsqu'on utilise en entrée un câble BNC. Un schéma de la boucle à verrouillage de phase utilisée est représenté sur la figure II.22

Il nous reste à présenter un dernier point concernant les caractéristiques de ce SFA : la raideur de l'appareil, que l'on appelle aussi "raideur machine".



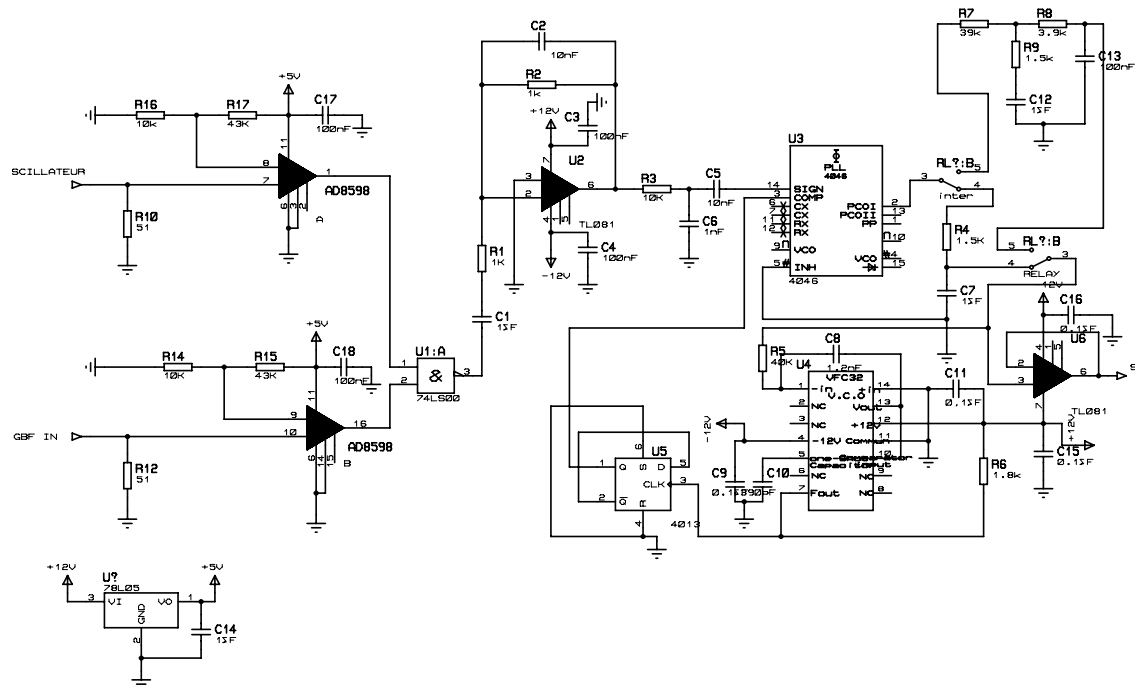


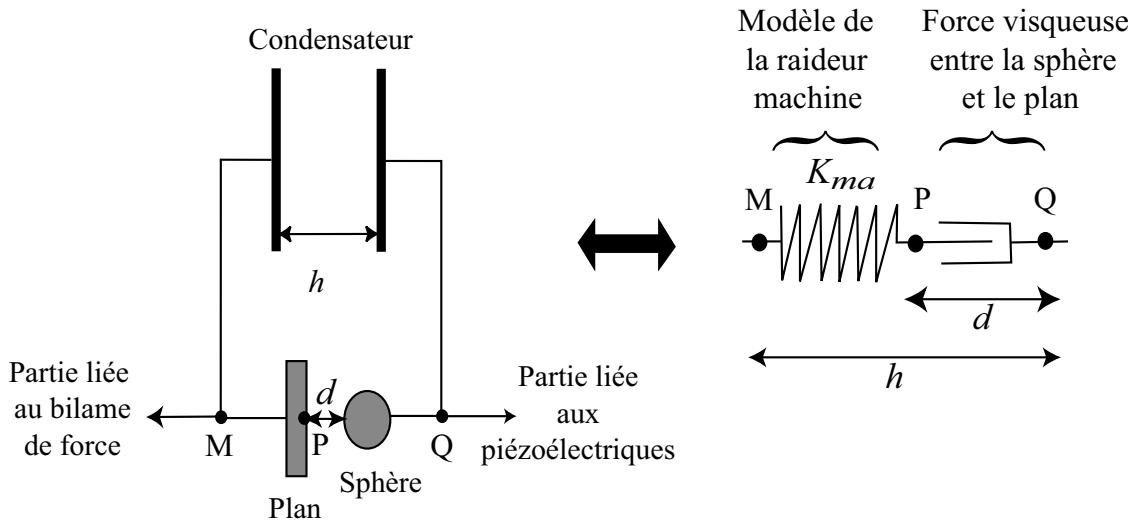
Fig. II.22: Schéma de l'ensemble du circuit de la boucle à verrouillage de phase développé au laboratoire et utilisé pour le capteur de distance.

## 4.6 Raideur machine

Des expériences de nanorhéologie similaires à celles effectuées avec du dodécane, ont été réalisées avec du glycérol confiné entre des surfaces en Pyrex. La fonction de transfert  $\frac{F_{ac}}{h_{ac}}$  obtenue possède alors une partie réelle non nulle. Dans la mesure où le glycérol ne présente pas de comportement élastique dans ces conditions, ceci prouve l'existence d'une force non envisagée entre les surfaces<sup>2</sup>. En fait, il nous est apparu que cet effet n'est pas lié à une force, mais à une erreur systématique dans la mesure du déplacement. Les éléments constitutifs de l'appareil n'ont pas une rigidité infinie, et en particulier, tout se passe comme si la liaison entre les armatures du condensateur et les surfaces avait une raideur finie.

Afin de prendre en compte cette raideur finie, et de s'affranchir de ses effets, nous modélisons le contact à l'aide d'un ressort de raideur  $K_{ma}$  (appelée "raideur machine") en série avec la force exercée par la sphère sur le plan. Nous nous plaçons dans le cas où cette force (exercée par la sphère sur le plan) est purement visqueuse. La figure II.23 précise les notations :

- $d$  correspond à la distance réelle entre les surfaces,
- $h$  correspond au déplacement mesuré,



**Fig. II.23:** Schéma de la modélisation du contact : un amortisseur en série avec un ressort de raideur  $K_{ma}$

Le déplacement  $d$  entre les points P et Q peut se mettre sous la forme :

$$d(t) = d_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{d}_{ac}e^{j\omega t}], \quad (\text{II.9})$$

avec  $d_{dc}$  la composante quasistatique du déplacement et  $\tilde{d}_{ac}$  l'amplitude complexe de la composante oscillante de ce déplacement.

La force  $F$  exercée en M par le ressort correspond, en régime dynamique, à la force  $F(t) = F_{dc}(t) + \text{Re}[\tilde{F}_{ac}e^{j\omega t}]$  mesurée par le capteur optique. Elle est égale à la force exercée par

<sup>2</sup> Pour vérifier l'absence de comportement élastique du glycérol, des expériences directes ont été réalisées avec un rhéomètre (Rheostress RS100). De plus, nous avons essayé de modéliser le contact par un ressort et un amortisseur en parallèle, cela ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus.

l'amortisseur au point  $P$  car le ressort est sans masse (ce que le résultat de la modélisation confirme). En régime dynamique nous avons :

$$\tilde{F}_{ac} = K_{ma}(\tilde{h}_{ac} - \tilde{d}_{ac}). \quad (\text{II.10})$$

Le glycérol étant purement visqueux, et en remarquant que  $h_{dc} = d_{dc}$ , son amortissement visqueux doit satisfaire à la loi de Reynolds (équation (III.1)) :

$$\mathfrak{S} \left( \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} \right)^{-1} = \frac{h_{dc}}{6\pi\eta R^2\omega} \quad (\text{II.11})$$

Par ailleurs, d'après l'équation II.10, nous pouvons écrire :

$$\frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac} - \frac{\tilde{F}_{ac}}{K_{ma}}} \quad (\text{II.12})$$

soit encore, en utilisant les notations introduites à l'équation (II.5), ( $\tilde{G}(\omega) \equiv \frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}}$ ) :

$$\frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = \frac{\tilde{G}(\omega)}{1 - \frac{\tilde{G}(\omega)}{K_{ma}}} \quad (\text{II.13})$$

Nous pouvons donc tracer à partir des données expérimentales  $\mathfrak{S} \left( \frac{\tilde{G}(\omega)}{1 - \frac{\tilde{G}(\omega)}{K_{ma}}} \right)$  en fonction de  $h_{dc}$  et vérifier que ces grandeurs sont bien reliées par une relation linéaire, comme suggéré par l'équation (II.11).

**Remarque** : ce problème n'avait pas été mentionné pour les expériences au dodécane ; c'est un fluide beaucoup moins visqueux que le glycérol (environ 1000 fois moins visqueux) donc la force visqueuse associée est beaucoup plus faible et la raideur se fait beaucoup moins ressentir. En effet, d'après (II.13)

$$\mathfrak{S} \left( \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} \right) = \frac{G''}{1 - \frac{2G'}{K_{ma}} + \frac{G'^2}{K_{ma}^2} + \frac{G''^2}{K_{ma}^2}} \quad (\text{II.14})$$

De façon générale nous avons  $\frac{G'}{K_{ma}} \ll 1$  et  $\frac{G''^2}{K_{ma}^2} \ll 1$  uniquement pour des fluides peu visqueux, tels que le dodécane par exemple. Dans ce cas, nous remarquons que  $\mathfrak{S} \left( \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} \right) \simeq G''$ , la modification apportée par la raideur machine est très faible. Néanmoins, cette correction de raideur a été systématiquement prise en compte pour toutes les expériences présentées.  $G''$  augmente en effet lorsque la distance entre les surfaces diminue, et pour avoir un signal correct sur toute la gamme de distances, cette correction est nécessaire.

#### 4.6.1 Détermination de la raideur machine

Il faut déterminer la raideur machine  $K_{ma}$ , pour avoir accès à la force visqueuse s'exerçant entre la sphère et le plan. Lorsque la sphère et le plan sont en contact, nous avons  $\tilde{d}_{ac} = 0$  donc :

$$\tilde{F}_{ac} = K_{ma}\tilde{h}_{ac} \quad (\text{II.15})$$

et la partie réelle de  $\tilde{G}(\omega)$  nous renseigne, au contact sur la valeur de la raideur machine  $K_{ma}$  :

$$\Re(\tilde{G}(\omega)) = G'(\omega) = K_{ma} \quad (\text{II.16})$$

De l'enregistrement des signaux dynamiques dans le contact nous pouvons donc déterminer la valeur de la raideur machine. La valeur de cette raideur dépend en pratique des porte-échantillons employés et varie aussi d'un contact à l'autre. Voici les valeurs caractéristiques mesurées :

- Pour les porte-échantillons pour lesquels la sphère est horizontale (ces pièces ne permettent pas de travailler en configuration immergée, il faut placer une goutte entre la sphère et le plan),  $K_{ma}$  varie environ de 90000 N/m à 120000 N/m
- Pour les porte-échantillons permettant de travailler en configuration immergée :  $K_{ma}$  varie de 20000 N/m à 40000 N/m

#### 4.6.2 Origine de la raideur machine

Nous nous sommes longuement interrogés sur l'origine de cette raideur machine (ou raideur parasite, car la raideur machine attendue pour une telle configuration devrait être d'environ  $10^6 \text{N/m}$  !). Cette raideur est trop faible pour être associée à une déformation des surfaces ou des porte-échantillons. Nous avons fait plusieurs tests, qui malheureusement ne se sont pas révélés être concluants. La raideur obtenue étant plus faible dans le cas d'une configuration immergée que dans le cas d'une configuration normale, nous pensons qu'il pouvait s'agir d'une torsion des bilames (la configuration immergée rajoutant un couple par rapport à la configuration normale). Les pièces ont été modélisées à l'aide d'un logiciel d'éléments finis, il en est ressorti que cette raideur machine ne provenait pas d'un mode de torsion des bilames. Nous pensons maintenant que cette raideur pourrait être liée à un problème de "visserie" (fixation des pièces sur la machine).

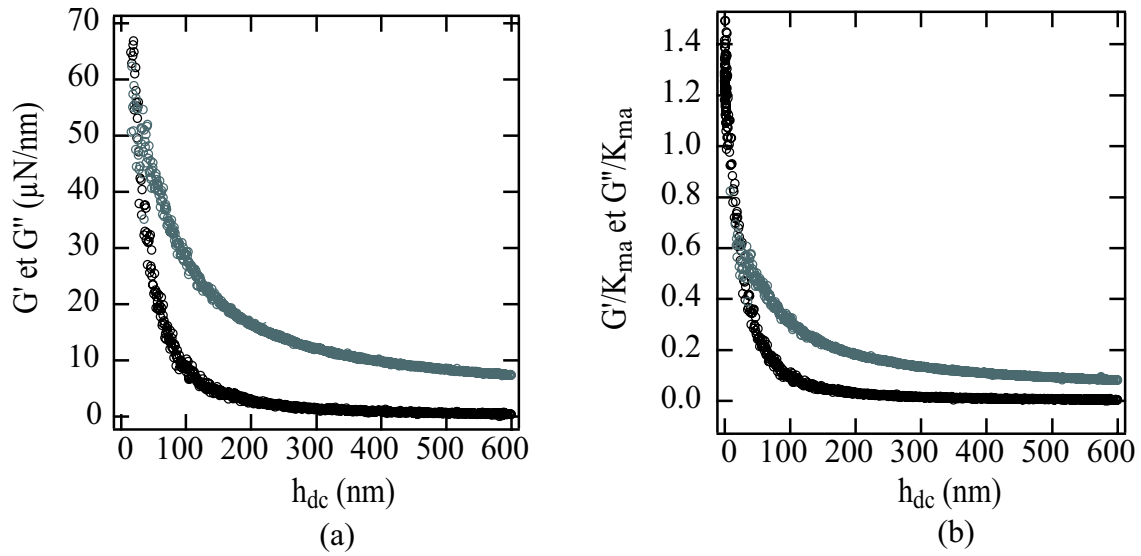
#### 4.6.3 Validité du modèle établi

Si l'origine de cette raideur n'est pas encore complètement identifiée, nous arrivons néanmoins à parfaitement la corriger. Sur la figure (II.24, (a)) nous avons représenté l'évolution de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de la distance  $h_{dc}$  entre les surfaces, pour du glycérol confiné entre des surfaces de Pyrex. Nous remarquons que pour des distances inférieures à 200 nm la partie réelle  $G'$  augmente lorsque la distance diminue. Cette augmentation est due à la raideur machine non corrigée.

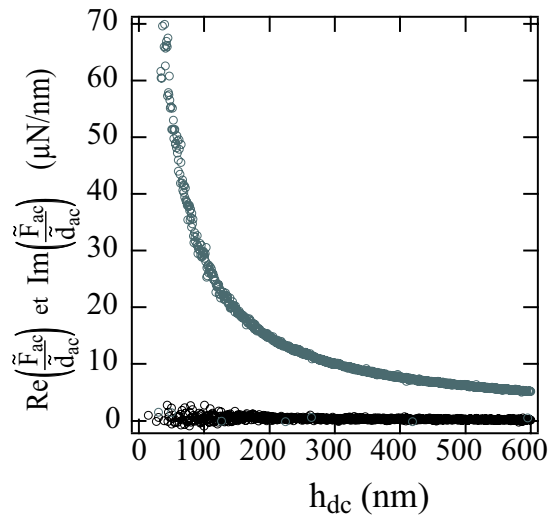
Sur la figure (II.24, (b)) nous avons représenté l'évolution de  $\frac{G'}{K_{ma}}$  et de  $\frac{G''}{K_{ma}}$  en fonction de  $h_{dc}$ . Nous rappelons que les effets de la raideur machine sont négligeables si chacun de ces termes reste très petit devant un, ce qui n'est pas le cas pour les régions où  $h < 200$  nm, où  $K_{ma}$  doit effectivement être prise en compte. L'origine des distances est ici déterminée à partir de la force statique.

Lorsqu'on tient compte de la raideur machine (ici  $K_{ma} = 90000 \text{ N/m}$ ), la partie réelle du signal est nulle (figure (II.25)). Ceci est en accord avec le fait que le glycérol ne présente effectivement pas de comportement élastique.

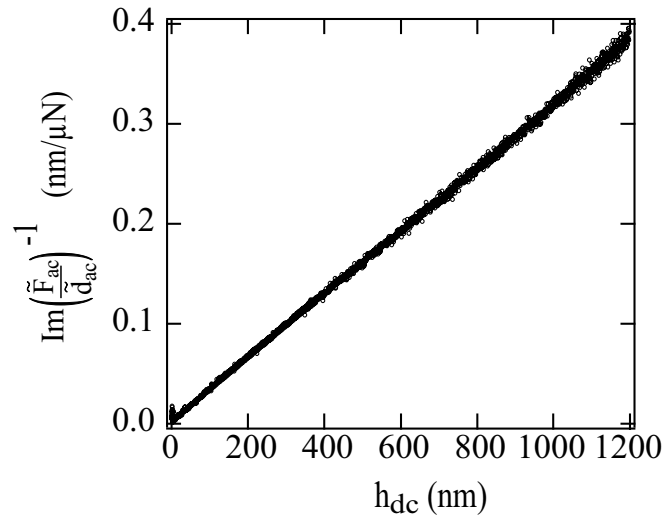
Sur la figure II.26 nous avons représenté l'évolution de  $\Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}\right)^{-1}$  en fonction de  $h$ , pour du glycérol confiné entre des surfaces de Pyrex. Nous obtenons une droite qui passe par l'origine. Dans la suite nous prendrons systématiquement en compte  $K_{ma}$  mais, pour alléger les notations, nous noterons la fonction de transfert sous la forme  $G'' = \Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}}\right)$  (qui correspondra en réalité à :  $\Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}\right)$ ).



**Fig. II.24:** (a) Évolution de  $G'$  (en noir) et  $G''$  (en gris) en fonction de  $h_{dc}$  pour du glycérol confiné entre des surfaces de Pyrex. (b) Évolution de  $\frac{G'}{K_{ma}}$  (en noir) et de  $\frac{G''}{K_{ma}}$  (en gris) en fonction de  $h_{dc}$ , pour le même système. Ici  $K_{ma} = 90000$  N/m.



**Fig. II.25:** (a) Évolution de  $\Re\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}\right)$  (en noir) et de  $\Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}\right)$  (en gris) en fonction de  $h_{dc}$ , pour du glycérol confiné entre des surfaces de Pyrex. Ici  $K_{ma} = 90000$  N/m.



**Fig. II.26:** Évolution de  $\Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{d_{ac}}\right)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , pour du glycérol confiné entre des surfaces de Pyrex ( $K_{ma}=90000$  N/m).

Après avoir décrit le fonctionnement de l'appareil à forces de surfaces, ainsi que les choix d'instrumentation effectués, présentons le nouveau capteur de distance absolue qui a été mis en place au cours de ce travail.

## 5 Vers une détermination de la distance absolue

Le capteur capacitif utilisé présente l'inconvénient de ne permettre que des mesures de déplacement relatif de la sphère par rapport au plan. Pour certaines expériences il peut être nécessaire de connaître la position du contact mécanique sans pour autant devoir atteindre cette position (étude de la vitrification des polymères, étude de la force d'ancrage d'un polymère dans une bicouche...). Nous avons donc cherché à mettre au point un capteur de distance absolue. Dans le cas où les deux surfaces (la sphère et la plan) sont métallisées, celles-ci forment elles-mêmes les armatures d'un condensateur. Si le milieu séparant les armatures du condensateur possède une constante diélectrique uniforme, la mesure de la capacité  $C$  du condensateur constitue une méthode de détermination de la distance absolue entre surfaces.

L'expression de la capacité théorique du condensateur électrique formé par une sphère de rayon  $R$  et un plan idéalement lisse distants de  $h$  est donnée par la relation suivante [43] :

$$C = 4\pi\epsilon R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sinh(n\alpha)}$$

avec  $\alpha$  défini par  $\cosh(\alpha) = 1 + \frac{h}{R}$  et  $\epsilon$  la permittivité relative du diélectrique constituant le ménisque interfacial. Une expression simplifiée de cette relation a été calculée dans le cas où  $h \ll R$  [20] :

$$C(h) \approx 2\pi\epsilon R \left[ \ln\left(\frac{R}{h}\right) + \ln(2) + 23/20 + \kappa/63 \right],$$

où  $\kappa$  est une constante telle que  $0 \leq \kappa \leq 1$ . Des capacités parasites peuvent aussi venir s'ajouter à la capacité sphère-plan, cette relation n'est donc pas exploitée directement pour la mesure. On utilise plutôt l'inverse de la dérivée de la capacité par rapport au déplacement :

$$\frac{dh}{dC} = -\frac{h}{2\pi R\epsilon} \quad (\text{II.17})$$

Nous remarquons que  $\frac{dh}{dC}$  varie linéairement avec la distance. La représentation de  $\frac{dh}{dC}$  en fonction de  $h$  nous permet d'accéder à l'origine des distances. Pour mesurer  $\frac{dh}{dC}$ , il nous a donc fallu mettre au point une procédure pour métalliser les surfaces, puis réaliser un système d'acquisition adapté.

## 5.1 Métallisation des surfaces

Les surfaces de verre sont métallisées au laboratoire par une technique de dépôt magnétron DC. Après avoir été correctement nettoyée, la surface est placée dans un sas d'introduction, puis dans une chambre à vide. À l'aide d'une pompe primaire à palette et d'une pompe à diffusion à huile, le vide limite du système est de 1,33 à  $2,66 \cdot 10^{-5}$  Pa. Un gaz inerte tel que l'argon est alors introduit. La pression de travail est de 0,013 Pa. Une différence de potentiel est appliquée entre une cathode appelée cible (du Cobalt par exemple) et une anode. Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon ; les ions positifs sont extraits de ce plasma par la tension continue négative appliquée à la cathode et viennent bombarder la cible où ils éjectent des atomes métalliques. Ces atomes vont ensuite aller se déposer notamment sur l'échantillon de verre. La présence d'un champ magnétique permet de concentrer le plasma près de la cible et d'augmenter le taux de déposition. L'échantillon de verre se trouve dans notre configuration à une dizaine de centimètres de la cathode. La vitesse de dépôt est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz.

Les surfaces métallisées utilisées en machine de force doivent être parfaitement caractérisées et lisses à l'échelle atomique. Pour éviter toute contamination par des poussières lors du transfert des surfaces, la machine à dépôt est placée sous une hôte à flux laminaire possédant un filtre à  $0,5 \mu\text{m}$ . Les surfaces ainsi traitées ont été systématiquement observées à l'AFM. Tous les paramètres du dépôt sont importants pour obtenir une surface homogène. La vitesse de dépôt ne doit notamment pas être trop importante afin d'éviter de produire des surfaces rugueuses. Nous utilisons typiquement des vitesses de  $0,2 \text{ \AA/s}$ . Des

“défauts” d’environ une centaine de nanomètres apparaissent lorsque l’épaisseur du dépôt métallique devient trop importante. Malgré toutes ces précautions, il n’est pas rare d’observer par AFM un ou deux défauts de plusieurs dizaines de nanomètres sur une surface de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Une nouvelle cathode, qui devrait permettre d’obtenir des surfaces plus lisses, est en cours d’installation. Nous avons bon espoir d’obtenir de cette manière des surfaces métalliques parfaitement lisses à l’échelle du nanomètre.

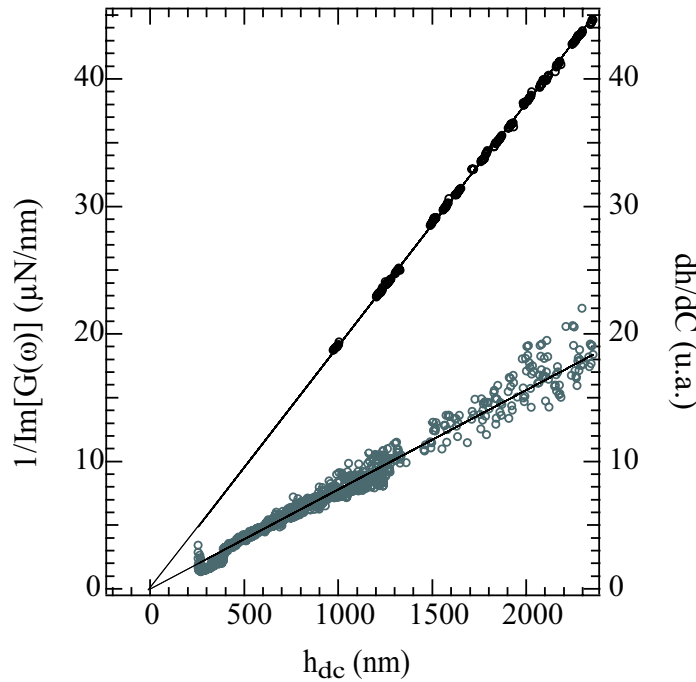
## 5.2 Mesure de distance absolue

Le plan métallisé est monté sur un nouveau porte échantillon, isolé du bâti de la machine par l’intermédiaire de céramiques. Le plan métallisé est relié à un circuit oscillant par l’intermédiaire d’une pièce en Dural parfaitement conductrice. La sphère métallisée, qui constitue l’autre armature du condensateur est reliée à ce même circuit oscillant. La valeur de la capacité ainsi formée est d’environ 2 pF et pour une variation du déplacement dynamique  $dh=1 \text{ \AA}$  à une distance  $h$  d’environ 100 nm du contact, la variation de la capacité vaut  $dC \simeq 10^{-16}\text{F}$ . Un nouveau circuit oscillant (de type LC) ainsi qu’une nouvelle boucle à verrouillage de phase ont été construits pour mesurer ces variations de capacité. Après avoir déterminé la nouvelle gamme d’accrochage de la boucle à verrouillage de phase, le signal est analysé à l’aide d’une troisième détection synchrone, synchronisée elle aussi sur la fréquence d’excitation de la sphère. Nous avons réalisé de premières expériences validant le fonctionnement du capteur de distance absolue. Une sphère et un plan de Pyrex ont été métallisés selon la procédure décrite précédemment. Les surfaces sont immergées dans du dodécane.

Sur la figure II.27 nous avons représenté  $\Im\left(\frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}}\right)^{-1} = G''(\omega)^{-1}$  et un signal proportionnel à  $\frac{dh}{dC}$  en fonction de  $h_{dc}$ . L’origine des distances ( $h_{dc} = 0 \text{ nm}$ ) est définie en imposant que l’extrapolation de l’ajustement du signal hydrodynamique  $G''(\omega)^{-1}$  (qui varie linéairement avec la distance  $h_{dc}$ ) s’y annule. Nous observons une dépendance linéaire de  $\frac{dh}{dC}$  avec  $h_{dc}$ , en accord avec l’équation (II.17). L’intersection de l’ajustement linéaire de la courbe  $\frac{dh}{dC}$  avec l’axe des distances  $h_{dc}$  coïncide avec l’origine des distances. Le capteur de distance absolue nous permet donc effectivement de localiser l’origine des distances mêmes lorsque les surfaces sont éloignées l’une de l’autre. Ceci se révélera très utile pour connaître le confinement de certains liquides (tels que les polymères) sans pour autant atteindre le contact.

Il faut cependant préciser que pour ces premières expériences sur le capteur de distance absolue, il n’y a pas encore correspondance entre la position du zéro hydrodynamique et celle du zéro mécanique (correspondant au contact entre les surfaces). Ceci est lié au fait que les surfaces métallisées présentaient jusqu’à présent encore quelques petites aspérités pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres. Ainsi la force statique entre les surfaces devient fortement répulsive lorsque ces aspérités rentrent en contact, alors que l’écoulement du liquide n’est pas notablement perturbé. L’indication du capteur de distance absolue n’est pas non plus, puisque les mesures de variation de la capacité sphère-plan se font loin du contact mécanique. La procédure de métallisation des surfaces reste à améliorer pour obtenir des surfaces lisses à l’échelle du nanomètre. Ces premières expériences valident néanmoins le fonctionnement du capteur de distance absolue.





**Fig. II.27:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  (en gris) et d'un signal proportionnel à  $\frac{dh}{dC}$  (en noir) en fonction de  $h_{dc}$ , ainsi que les meilleurs ajustements linéaires correspondants. La fréquence d'excitation est de 39 Hz.

## 6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le dispositif expérimental utilisé. Il s'agit d'une machine à forces de surfaces permettant des études hydrodynamiques de fluides confinés à des échelles nanométriques. Un protocole opératoire rigoureux a été mis au point pour des mesures de forces hydrodynamiques. Des expériences de nanorhéologie pour des systèmes aux propriétés déjà bien établies ont permis de valider le fonctionnement de la machine à forces de surfaces ainsi que la démarche expérimentale développée. Les différents choix effectués, en ce qui concerne l'instrumentation, répondent aux exigences requises pour la réalisation systématique d'expériences de nanorhéologie. Un capteur de distance absolue a par ailleurs été développé. Cette phase de développement à présent achevée, ce capteur pourra être utilisé dans les expériences à venir. Nous abordons dans le chapitre suivant, l'étude expérimentale de la condition limite hydrodynamique à l'aide du SFA que nous venons de décrire.

## Chapitre III

# Résultats expérimentaux sur la condition limite hydrodynamique pour des liquides simples

Nous allons présenter ici les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la machine à force de surface présentée dans le chapitre précédent. La démarche choisie pour la présentation de ces résultats est une approche chronologique, qui justifie les modifications successives apportées à la machine.

## 1 Premiers résultats

Une première longue série d'expériences a été réalisée, au début de ce travail. Celle-ci nous a permis d'identifier des effets de glissement, et de mettre en évidence le rôle important de la nature mouillante ou non mouillante de l'interaction liquide-solide. Ces premières expériences nous ont par ailleurs suggéré un certain nombre d'améliorations à apporter au dispositif et au mode opératoire. Nous résumons dans ce paragraphe les principaux résultats de cette première campagne de mesures.

### 1.1 Systèmes étudiés

Ces expériences ont été réalisées pour différents systèmes. Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'interaction liquide-solide semble être un paramètre important pour le glissement. C'est pourquoi nous avons travaillé avec des systèmes solide-liquide mouillants et non mouillants.

### 1.1.1 Liquides utilisés

Ces expériences ont été réalisées pour différents liquides :

- Du dodécane pur à 99 % (Acros Organics). Sa viscosité est de  $1,35 \cdot 10^{-3}$  Pa.s à 25°C, et sa taille moléculaire de 1,74 nm.
- Du glycérol pur à 99,5 %, normapur pour analyse, obtenu chez Prolabo. Sa viscosité à 25°C est de 0,954 Pa.s et sa taille moléculaire de 0,60 nm. Le glycérol est très hygroscopique, il est donc toujours utilisé en présence d'un dessiccateur ( $P_2O_5$ ).

### 1.1.2 Les surfaces

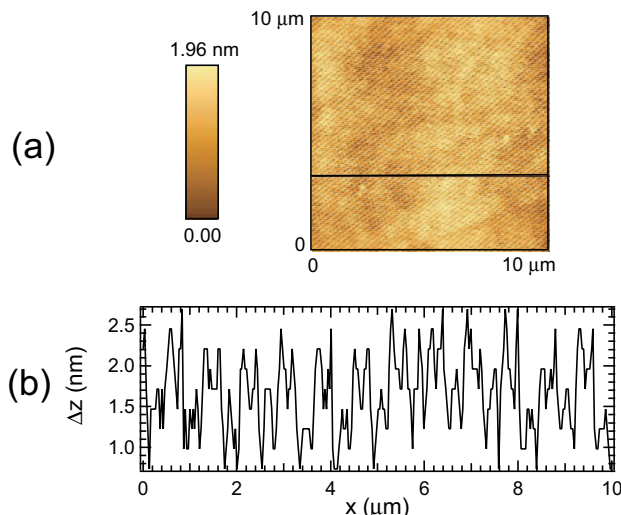
Nous avons utilisé des surfaces de Pyrex (borosilicate) nu ou de Pyrex silanisé.

**Les surfaces de Pyrex.** La préparation des surfaces constitue une étape cruciale. La sphère est réalisée à partir d'une tige de Pyrex flambée. Le plan et la sphère sont d'abord grossièrement nettoyés avec un détergent, puis dans un mélange d'eau ultra-pure et d'un savon spécifique au verre (Micro90) pendant une demie-heure dans une cuve à ultra-sons à 60°C. L'eau ultra-pure utilisée est traitée par osmose inversée (système Millipore Direct-Q TM.3) et passe à travers un filtre particulaire à 0,22  $\mu\text{m}$ . Sa résistivité est de 18,2 M $\Omega\text{cm}$ . Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure pendant cinq minutes, et nettoyées à nouveau pendant 30 minutes selon la même procédure. Elles sont finalement rincées pendant 5 minutes à l'eau ultra-pure, puis à l'isopropanol filtré. On laisse ensuite sécher ces surfaces sous une hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à 0,5  $\mu\text{m}$  d'efficacité 99,999%. Les pièces en Dural permettant de fixer les échantillons sont nettoyées pendant 30 mn aux ultrasons dans de l'alcool. Les surfaces sont ensuite fixées sur ces pièces, sous la hotte à flux laminaire. Tous les outils nécessaires à la mise en place des surfaces (pinces, tournevis, clefs allen...) sont stockés en permanence sous la hotte à flux laminaire. Les pièces sont finalement transportées dans une boîte jusqu'à la machine de force.

L'état de surface des plans est vérifié par des mesures d'AFM. La figure III.1 représente une image d'AFM typique d'une surface de Pyrex nettoyée selon le protocole indiqué.

**Les surfaces de Pyrex silanisées.** Afin de travailler avec un système solide-liquide non mouillant, nous avons réalisé des surfaces hydrophobes, obtenues par modification des surfaces de Pyrex. La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les atomes Si de surface conservent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène sous forme de groupes silanols  $\equiv\text{Si-OH}$  ou de ponts siloxanes  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . La modification de surface se fait par silanisation [40]. C'est un processus de greffage d'organosilanes, de formule chimique  $\text{R}_y\text{SiX}_{4-y}$  (R étant un groupement alkyl, et X étant une fonction hydrolysable comme le chlore, le fluor ou l'amine). Nous réalisons un greffage en solution par voie solvant (solution de silanes dans un solvant organique). Les molécules de silane sont tout d'abord hydrolysées par le solvant organique puis adsorbées sur la surface de l'échantillon où elles réagissent en formant des liaisons hydrogène puis des liaisons covalentes de type siloxane  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  (voir figure III.2).

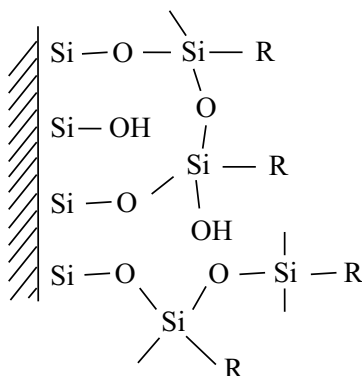
Pour optimiser la silanisation, il est nécessaire de prendre en compte différents paramètres : la température et le temps de greffage, l'hygrométrie, la concentration de l'organosilane en solution, la nature du solvant et de l'organosilane. Les travaux de Parikh *et al* [84] ont montré que les températures proches de l'ambiante favorisent un greffage ordonné et dense. Le temps de greffage quant à lui devra être évalué en fonction de la



**Fig. III.1:** (a) Image topographique obtenue par AFM d'une surface de Pyrex nettoyée selon le protocole utilisé. (b) Profil en  $z$  selon la ligne indiquée en (a).

nature, de la réactivité du silane, de l'hydratation de la surface [121] et de la température de l'expérience. Des travaux comme ceux menés par McGovern *et al* [78] ont montré que le toluène et le benzène permettaient d'augmenter significativement le taux de silanisation et donc le caractère hydrophobe de la surface. L'organosilane utilisé ici est l'octadécyltrichlorosilane (OTS) de formule chimique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ , le solvant étant le toluène. L'utilisation d'un silane trifonctionnel permet non seulement un greffage des molécules en surface mais également une polymérisation verticale par substitution de Cl, ce qui a pour effet d'augmenter la densité du greffage [41] et de ce fait le caractère hydrophobe de la surface [42]. Une chaîne de dix huit carbones (cas de l'OTS) correspond d'après [40] à une longueur de chaîne optimale pour obtenir un fort caractère hydrophobe.

Les surfaces ainsi silanisées vont présenter des chaînes de groupements terminaux  $\text{CH}_3$  responsables du caractère hydrophobe de la surface comme indiqué sur la figure III.2.



**Fig. III.2:** Polymérisation dans le cas de silanes trifonctionnels. (R représente la chaîne carbonnée.)

Présentons maintenant la procédure de greffage mise au point. Il est nécessaire, dans

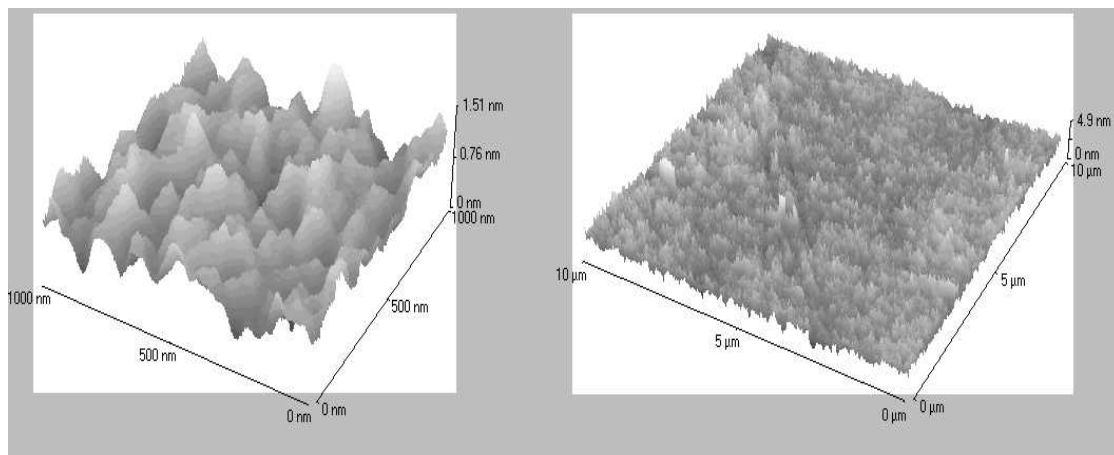
un premier temps, d'appliquer cette procédure aux récipients, puis seulement après aux surfaces à traiter (afin que l'action du silane se concentre sur ces dernières).

### Procédure de greffage

- Les surfaces doivent être nettoyées selon le protocole indiqué précédemment, et bien séchées avant de passer à la silanisation.
- La préparation de la solution de silane se fait à l'intérieur d'une boîte à gants dans laquelle on a préalablement abaissé le taux d'humidité de l'air en dessous de 2 % à l'aide d'un flux d'azote (une trop grande quantité d'eau peut entraîner la polymérisation du silane en solution).
- On mélange dans la boîte à gants 60 mL de toluène et 100  $\mu\text{L}$  d'OTS. La bouteille d'OTS est ouverte et refermée uniquement dans la boîte à gants lorsque le taux d'humidité est suffisamment faible. Elle est ensuite conservée au réfrigérateur, dans un récipient dans lequel se trouve un dessiccateur. Ces précautions sont nécessaires pour éviter toute polymérisation de la solution "mère" de silane.
- Hors de la boîte à gants, les échantillons sont immergés dans le mélange réactionnel (toluène+OTS). L'ensemble est recouvert d'une cloche en Pyrex en présence d'un dessiccateur. On laisse alors réagir le milieu pendant une heure à température ambiante.
- Les échantillons sont enfin rincés plusieurs fois aux ultrasons dans du chloroforme.

### Caractérisation des surfaces obtenues.

Nous avons réalisé des images d'AFM des surfaces ainsi silanisées (voir figure III.3) et des profils en  $z$ . La rugosité varie de 1 à 2 nm rms selon la surface. Sur les images d'AFM réalisées, nous avons toujours observé un greffage homogène.



**Fig. III.3:** Image d'AFM d'une surface de Pyrex silanisée à l'OTS.

Nous avons vérifié l'efficacité de la silanisation par une technique de mesure d'angle de contact : une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface traitée. On mesure l'angle d'avancée, puis l'angle de recul de cette goutte. On parle d'angle d'avancée

Système	Angle d'avancée	Angle de recul
Glycérol/Pyrex	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Eau/Pyrex	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Glycérol/Pyrex silanisé OTS	$95^\circ$	$90^\circ$
Eau/Pyrex silanisé OTS	$100^\circ$	$95^\circ$

**Tab. III.1:** Angles de contact des différents systèmes solide-liquide étudiés

(ou de recul) lorsque la ligne de contact de la goutte d'eau avance (ou recule). Ces angles sont mesurés à partir d'une acquisition sur ordinateur à l'aide d'une caméra filmant la goutte déposée, puis d'un traitement d'images. Le tableau III.1 résume les valeurs obtenues.

## 1.2 Expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence de glissement

Avant de préciser l'expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence de glissement, rappelons son expression dans le cas d'une condition limite de non glissement. Nous nous plaçons dans l'approximation de lubrification :

- le fluide est newtonien et incompressible,
- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds,
- la vitesse du fluide est nulle à la surface des solides,
- l'épaisseur du film (dans la direction  $z$  perpendiculaire au plan) est faible devant les autres dimensions<sup>1</sup>, c'est à dire  $h \ll R$ , les notations étant précisées ci-dessous,
- les surfaces sont indéformables.

Sous ces hypothèses, la force visqueuse exercée par la sphère sur le plan, obtenue par résolution de l'équation de Navier-Stokes, est la force de Reynolds [21] :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h}, \quad (\text{III.1})$$

où

- $\eta$  est la viscosité du fluide,
- $R$  est le rayon de la sphère,
- $h$  est la distance sphère-plan et  $\dot{h}$  sa dérivée par rapport au temps.

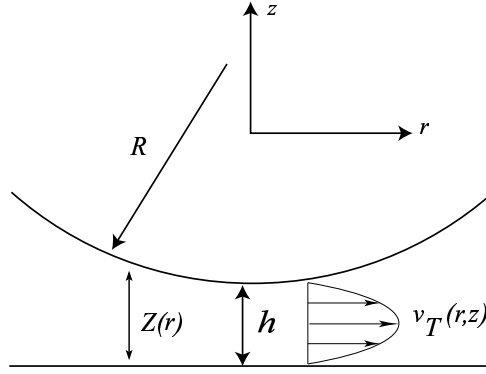
Il est également intéressant de rappeler l'expression du taux de cisaillement dans ce cas [25]. Si  $v_T(r, z)$  désigne la composante tangentielle de la vitesse (voir la figure III.4), alors :

$$\frac{\partial v_T(r, z)}{\partial z} = -\frac{3r}{Z^3(r)} [2z - Z(r)] \dot{h}. \quad (\text{III.2})$$

Le taux de cisaillement est donc maximal en  $z = 0$  (au voisinage du plan) et  $z = Z(r)$  (au voisinage de la sphère) où il vaut :

$$\left| \frac{\partial v_T(r, z = 0, Z)}{\partial z} \right| = \frac{3r}{\left(h + \frac{r^2}{2R}\right)^2} |\dot{h}|. \quad (\text{III.3})$$

<sup>1</sup> L'expression générale de la force visqueuse, valable quelque soit l'épaisseur du film, a été calculée par Brenner [21]. Il a montré qu'il n'y a pas de correction notable à apporter à l'équation (III.1) tant que le rapport  $\frac{h}{R}$  reste inférieur à 5%.



**Fig. III.4:** Schéma de l'écoulement entre la sphère et le plan.

Les cisaillements les plus intenses sont donc atteints pour  $r = (2Rh/3)^{1/2}$  :

$$\left| \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{max} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} \frac{R^{1/2}}{h^{3/2}} |\dot{h}|. \quad (\text{III.4})$$

Le taux de cisaillement maximal dépend donc notamment de la distance  $h$  à laquelle on se trouve du contact, ainsi que de la fréquence d'excitation (par l'intermédiaire du terme  $\dot{h}$ ). Lors d'une expérience typique le taux de cisaillement n'est donc pas constant, mais il augmente à mesure que la sphère se rapproche du plan. Ceci constitue un point important pour l'étude de la linéarité de la condition limite hydrodynamique.

Nous rappelons enfin l'expression de la pression à une distance  $r$  de l'axe  $Oz$  :

$$P(r) = P(\infty) - \frac{3\eta R}{Z^2(r)} \dot{h} \quad (\text{III.5})$$

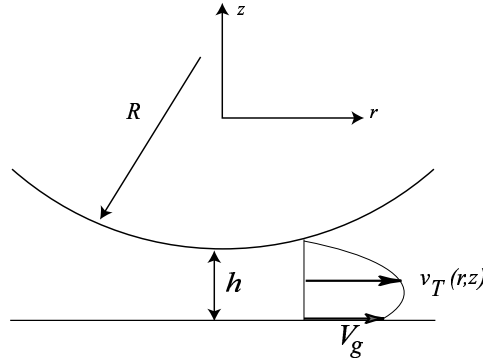
où  $P(\infty)$  est la pression atmosphérique pour  $r \rightarrow \infty$

En présence de glissement, la force de Reynolds "classique" représentée par l'équation (III.1) n'est plus valable. Vinogradova [124] a calculé l'expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence d'une condition limite de glissement partiel décrite par l'équation  $\vec{V}_g = b \left( \frac{\partial \vec{v}_T}{\partial z} \right)$ . Elle distingue plusieurs situations selon que le glissement existe sur les deux surfaces ou uniquement sur l'une d'entre elles. Dans nos expériences, seul le plan est hydrophobe, nous supposons donc que la longueur de glissement n'est éventuellement non nulle qu'au niveau du plan, comme cela est schématisé sur la figure III.5 (nous montrerons en effet par la suite que la longueur de glissement est systématiquement nulle sur des surfaces mouillantes).

En utilisant les notations du chapitre II, Vinogradova a montré que la force dynamique subie par le plan s'exprime sous la forme

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h} f^* \quad (\text{III.6})$$

avec,  $f^* = \frac{1}{4} \left[ 1 + 6 \frac{h}{4b} \left( \left( 1 + \frac{h}{4b} \right) \ln \left( 1 + \frac{4b}{h} \right) - 1 \right) \right]$ .



**Fig. III.5:** Écoulement d'un liquide entre une sphère et un plan dans le cas d'une condition de non glissement sur la sphère et de glissement partiel (avec une vitesse de glissement  $V_g$  associée à une longueur de glissement  $b$ ) sur le plan.

En particulier, pour un petit déplacement sinusoïdal  $\tilde{h}_{ac}$ , à la pulsation  $\omega$ , autour de la valeur moyenne de la distance entre les deux surfaces  $h_{dc}$ , l'équation III.6 devient :

$$\tilde{F}_{ac} = \frac{j\omega 6\pi\eta R^2}{h_{dc}} \tilde{h}_{ac} f^* \quad (\text{III.7})$$

$$f^* = \frac{1}{4} \left[ 1 + 6 \frac{h_{dc}}{4b} \left( \left( 1 + \frac{h_{dc}}{4b} \right) \ln \left( 1 + \frac{4b}{h_{dc}} \right) - 1 \right) \right].$$

Dans ce cas, si l'on représente l'inverse du coefficient d'amortissement  $G''(\omega)^{-1} = \Im \left( \frac{\tilde{F}_{ac}}{h_{ac}} \right)^{-1}$  (où  $\Im$  représente la partie imaginaire) en fonction de la distance  $h_{dc}$  entre les surfaces, deux comportements limites peuvent être distingués :

- Pour les faibles distances entre les surfaces, de l'ordre de  $h_{dc} \sim b$ , la courbe représentant  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , s'infléchit et passe par l'origine.
- Pour des distances  $h_{dc}$  grandes par rapport à la longueur de glissement,  $G''(\omega)^{-1}$  présente le comportement asymptotique suivant :

$$G''(\omega)^{-1} \sim \frac{h_{dc} + b}{\omega 6\pi\eta R^2} \quad \text{pour } h_{dc} \gg b \quad (\text{III.8})$$

Le graphe de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  est alors une droite translatée d'une distance  $b$  (selon l'axe des abscisses) par rapport au cas sans glissement. Cette droite coupe l'axe des abscisses à une distance  $h_{dc} = -b$ . Cela revient à appliquer (pour les grandes distances) la condition limite hydrodynamique de non glissement à l'intérieur du solide à une distance  $b$  de la surface, ce qui correspond à la signification physique de la longueur de glissement.

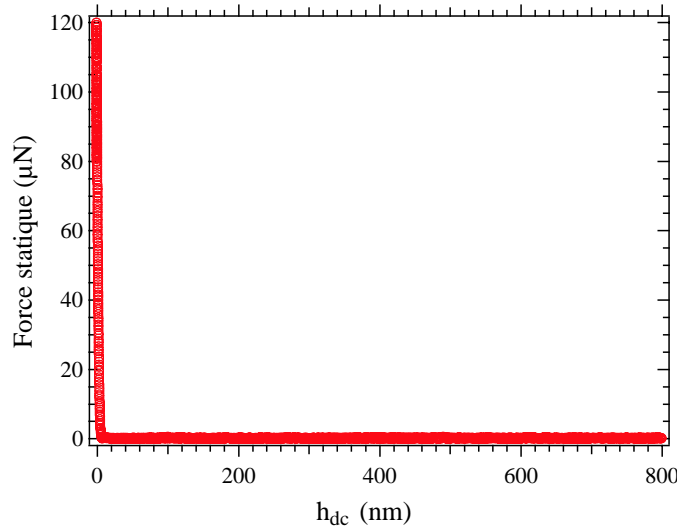
### 1.3 Expériences

Présentons maintenant les résultats obtenus dans la première partie de ce travail.



### 1.3.1 Glycérol sur du Pyrex non traité

Une première série d'expériences de nanorhéologie a été réalisée avec du glycérol confiné entre une sphère et un plan en Pyrex (système mouillant). Un dessiccateur ( $P_2O_5$ ) est placé dans l'enceinte du SFA. Sur la figure III.6 nous avons représenté l'évolution de la force statique en fonction de la distance entre les surfaces. Comme expliqué au chapitre précédent, cette mesure permet notamment de définir l'origine des distances à partir de la force répulsive, correspondant au contact mécanique entre les surfaces.

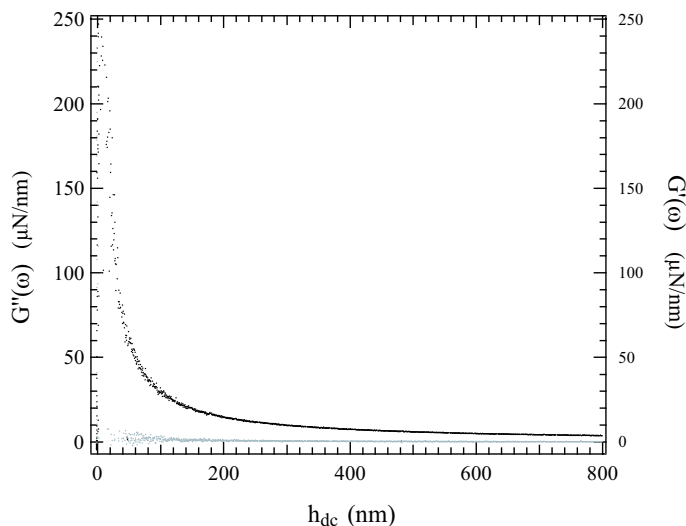


**Fig. III.6:** Évolution de la force statique pour le système Glycérol/Surfaces de Pyrex en fonction de la distance  $h_{dc}$  entre les surfaces.

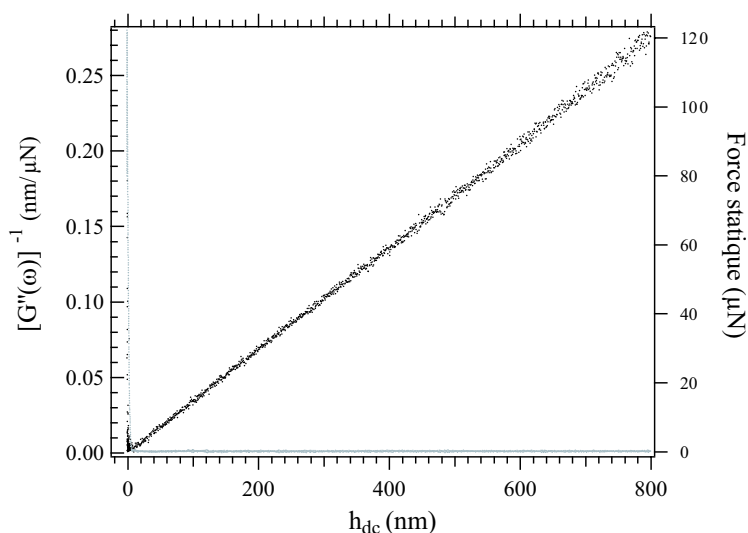
En dehors du contact entre les surfaces, la force dynamique mesurée est en quadrature par rapport au déplacement ; elle est donc en phase avec la vitesse, ce qui est caractéristique d'une force visqueuse. Sur la figure III.7 sont représentées les parties imaginaire  $G''(\omega)$  et réelle  $G'(\omega)$  de la fonction de transfert. La partie réelle, caractéristique des effets élastiques, est nulle jusqu'au contact alors que la partie imaginaire croît jusqu'à l'entrée dans le contact (ce résultat avait déjà été établi à la fin du deuxième chapitre).

La figure III.8 représente l'évolution de l'inverse de l'amortissement visqueux  $G''(\omega)^{-1}$  (ainsi que la force statique), en fonction de la distance entre les surfaces  $h_{dc}$ . Nous obtenons une droite passant par l'origine, ce qui correspond à une condition limite de non-glissement. À partir de la pente de la droite nous pouvons déterminer une valeur expérimentale de la viscosité du liquide. Pour  $R = 1,3 \pm 0,1$  mm nous obtenons une viscosité  $\eta = 350 \pm 40$  mPa.s, ce qui correspond à la valeur de la viscosité du glycérol contenant environ 5% d'eau à 25°C. Cette valeur de viscosité coïncide avec une mesure réalisée dans les mêmes conditions sur un viscosimètre (Rheostress RS100). Le glycérol est très hygroscopique, et capture de l'eau même en présence d'un dessiccateur. La présence d'eau tend à diminuer la valeur de la viscosité.

Nous avons réalisé la même expérience pour différentes fréquences d'excitation de la sphère, différents contacts sphère-plan, et nous obtenons toujours le même type de comportement. Ces expériences servent de référence pour des études avec du glycérol : le glycérol



**Fig. III.7:** Évolution de la partie imaginaire  $G''(\omega)$  (en noire) et la partie réelle de la fonction de transfert  $G'(\omega)$  (en gris) en fonction de la distance  $h_{dc}$  au contact.



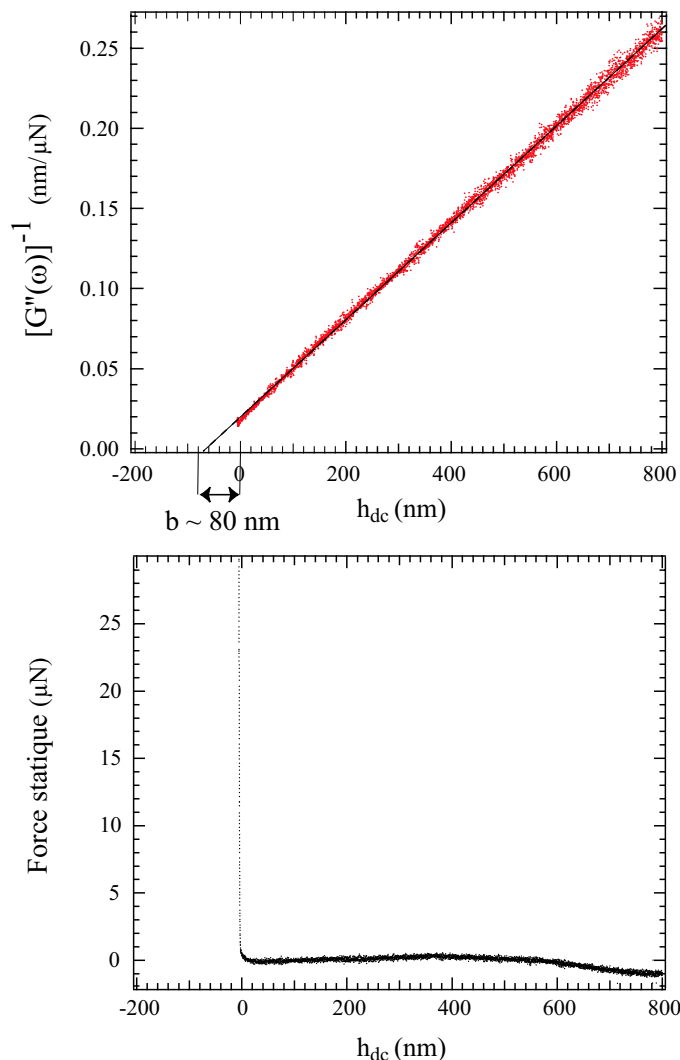
**Fig. III.8:** Évolutions de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour le système Glycérol/surfaces de Pyrex. La force d'interaction statique est tracée en gris clair. Le rayon de la sphère est de 1,3 mm et la fréquence d'excitation de 39 Hz.

mouille le Pyrex et nous n'observons pas de glissement pour le système Pyrex/glycérol.

### 1.3.2 Glycérol sur du Pyrex silanisé à l'OTS

Nous avons ensuite réalisé des expériences avec des plans de Pyrex silanisés assurant une interaction non mouillante avec le glycérol. La sphère en Pyrex n'est pas traitée. Sur diverses expériences nous avons toujours observé le même comportement. La force dynamique est toujours en quadrature de phase avec le déplacement, c'est une force purement visqueuse.

• **Résultat typique.** Sur la figure III.9 nous avons représenté l'évolution typique de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour du glycérol confiné entre un plan silanisé et une sphère de Pyrex. Les courbes mesurées en éloignant ou en rapprochant la sphère sont identiques. Nous rappelons que le glycérol est non-mouillant pour le Pyrex silanisé.



**Fig. III.9:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour du glycérol confiné entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé. Le rayon de la sphère est de 1,4 mm et la fréquence d'excitation de 39 Hz. La pente de l'ajustement linéaire donne une viscosité de  $360 \pm 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Sur le graphe du bas nous avons représenté l'évolution de la force statique avec la distance entre les surfaces. Les variations de la force statique pour une distance supérieure à 600 nm, sont dues aux dérives du capteur optique.

Le graphe de l'inverse du coefficient d'amortissement  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  est une droite. L'extrapolation de cette droite coupe l'axe des abscisses à une distance  $b$  du contact, correspondant à la longueur de glissement. Ce comportement traduit le fait que les parois "hydrodynamiques" associées au plan et à la sphère sont distantes de  $h_{dc} + b$  alors que les parois "physiques" le sont de  $h_{dc}$ .

La longueur de glissement obtenue sur la figure III.9 est de 80 nm. Cette valeur est indépendante de la vitesse d'approche "quasistatique" des surfaces (nous avons fait varier cette vitesse de 1 à 10 Å/s) ainsi que de la fréquence d'excitation  $f = \omega/2\pi$  (comprise entre 10 et 90 Hz). Comme nous l'avons déjà remarqué, le taux de cisaillement subi par le fluide varie avec  $\omega$  et avec  $h_{dc}$  (il varie donc notamment lors de l'approche de la sphère). La non dépendance de la longueur de glissement avec  $h_{dc}$  et  $\omega$  révèle donc le caractère linéaire de la condition limite hydrodynamique.

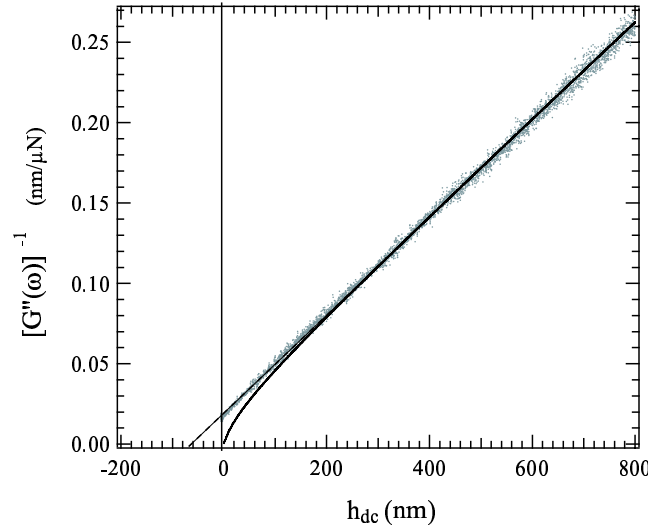
• **Variabilité des longueurs de glissement.** Pour cette première série d'expériences, nous avons observé une variation significative des valeurs des longueurs de glissement obtenues à partir de différentes surfaces silanisées selon la même procédure expérimentale. Ces surfaces ne diffèrent pas en ce qui concerne les qualités macroscopiques du mouillage (l'angle de contact à l'avancée et au recul est similaire pour tous ces échantillons). Elles ne diffèrent pas non plus par la topographie de la surface, évaluée par microscopie à force atomique sur des zones de quelques micromètres carrés. Cependant, les longueurs de glissement obtenues varient entre 50 et 200 nm. Il faut souligner que ces valeurs sont plus d'un ordre de grandeur au-dessus de la résolution de notre dispositif expérimental ; la variabilité observée ne peut donc pas être attribuée à une limitation des performances du SFA. Il est également important de noter que cette variabilité n'est apparue que pour les échantillons non mouillants, et n'a pas été observée dans le cas des surfaces de Pyrex nu (cas mouillant) où la longueur de glissement obtenue est alors toujours nulle.

• **Comparaison avec l'expression analytique.** Si nous comparons la force hydrodynamique mesurée avec l'expression analytique établie par Vinogradova (équation III.7), nous remarquons que l'accord n'est pas parfait, notamment pour les faibles distances. Pour des distances  $h \gg b$  nous retrouvons le comportement asymptotique linéaire de l'équation (III.8). Nous avons représenté sur la figure III.10 les points expérimentaux, et la courbe théorique associée à l'équation (III.7). Les mesures expérimentales mettent alors en évidence un écart par rapport aux lois de l'hydrodynamique macroscopique, établies dans le cadre du modèle de Vinogradova, lorsque le confinement devient important (typiquement pour  $h < b \sim 80$  nm).

### 1.3.3 Conclusions

Il ressort de ces premières expériences, deux situations distinctes :

- ★ Dans le cas mouillant, nous n'observons pas de glissement.
- ★ Dans le cas non mouillant nous observons systématiquement du glissement :



**Fig. III.10:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour du Glycérol confiné entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé. En gris, les points expérimentaux, en noir la courbe obtenue à partir de l'expression analytique de Vinogradova avec une longueur de glissement de 80 nm. La droite en pointillés correspond à l'extrapolation linéaire de l'asymptote de  $G''(\omega)^{-1}$  (équation III.8). L'origine des distances est précisée par la ligne vertical en traits mixtes. On remarque, pour les faibles distances, un écart entre les points expérimentaux et l'expression analytique.

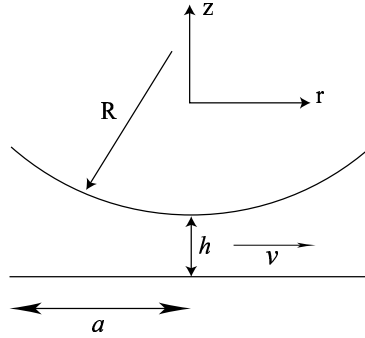
- Il y a une grande variabilité dans les longueurs de glissement obtenues, l'ordre de grandeur de la longueur de glissement étant toujours d'une centaine de nanomètres.
- Nous obtenons une condition limite hydrodynamique strictement linéaire : la longueur de glissement ne dépend pas du taux de cisaillement.
- La force hydrodynamique mesurée dans ce cas n'est pas entièrement compatible avec une condition limite hydrodynamique de glissement décrite par l'équation (III.7).

L'écart entre les points expérimentaux et le modèle théorique pourrait venir du fait que le modèle conduisant à l'équation (III.7) est établi dans le cas d'un écoulement entre des surfaces **parfaitement lisses et sans défaut chimique**. Les variations de longueurs de glissement obtenues pourraient alors être liées à des hétérogénéités d'état de surface. De telles hétérogénéités n'ont pas été observées par AFM sur des zones de quelques  $\mu\text{m}^2$ . Il est cependant important, afin de regarder les surfaces à une échelle adaptée à l'étude du glissement, de connaître l'ordre de grandeur de la portion de surface typique effectivement "sondée" lors d'une expérience.

#### 1.3.4 Ordre de grandeur de la surface sondée par un écoulement

Nous nous proposons dans ce paragraphe de déterminer, par des arguments dimensionnels, l'ordre de grandeur de la taille caractéristique de l'interface solide-liquide mise en jeu et effectivement explorée au cours d'une expérience de nanorhéologie. Ceci nous permettra de déterminer l'aire sur laquelle les observations par AFM doivent être réalisées pour un contrôle pertinent de l'état de surface.

Soit  $a$  l'échelle caractéristique de l'écoulement (voir figure III.11), telle que, en parti-



**Fig. III.11:** Schéma de l'écoulement entre une sphère de rayon  $R$  et un plan ;  $a$  est la taille caractéristique de l'écoulement.

culier, la force de pression exercée par le fluide sur le plan soit essentiellement répartie sur une surface de l'ordre de  $\pi a^2$  (c'est la longueur que nous cherchons à déterminer). Soit également  $v$  la vitesse tangentielle caractéristique de l'écoulement.

Lorsque les surfaces sont distantes de  $h$ , la vitesse de la sphère étant  $\dot{h}$ , l'incompressibilité du fluide impose la relation

$$2\pi ahv \sim \pi a^2 \dot{h}. \quad (\text{III.9})$$

Par ailleurs, un argument dimensionnel à partir de l'équation de Navier-Stokes ( $\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$ ) permet d'écrire

$$\frac{p}{a} \sim \eta \frac{v}{h^2}, \quad (\text{III.10})$$

d'où l'on déduit l'ordre de grandeur de la force exercée par le fluide sur le plan :

$$F \sim p\pi a^2 \sim \frac{\pi a^3 \eta v}{h^2} \quad \text{d'après (III.10),} \quad (\text{III.11})$$

$$\sim \frac{\pi a^3 \eta}{h^2} \frac{a}{h} \dot{h} \quad \text{d'après (III.9).} \quad (\text{III.12})$$

L'identification de cette expression à celle de la force de Reynolds permet alors de relier la taille caractéristique  $a$  aux autres échelles ( $R$  et  $h$ ) intervenant dans le problème :

$$a \sim \sqrt{Rh}. \quad (\text{III.13})$$

En particulier, l'aire typique du solide sur laquelle la contrainte visqueuse s'exerce, qui correspond à l'aire mise en jeu dans les effets de glissement identifiés, est de l'ordre de  $a^2 \sim hR$ .

Donnons quelques valeurs de ces tailles pour une sphère de rayon 3 mm et différentes distances  $h$  entre les surfaces.

- Pour  $h = 1 \mu\text{m}$ ,  $a \sim 50 \mu\text{m}$
- Pour  $h = 10 \text{ nm}$ ,  $a \sim 5 \mu\text{m}$

Notons que cette taille varie comme  $\sqrt{R}$ . Ainsi, pour un rayon de sphère de 2 cm (correspondant aux rayons équivalents généralement utilisés dans les machines à force de surface de type Israelachvili), et pour  $h = 1 \mu\text{m}$ ,  $a \sim 150 \mu\text{m}$ .

Il est donc nécessaire, pour nos expériences, d'observer par AFM plusieurs zones d'environ  $2500 \mu\text{m}^2$  afin d'avoir une idée de l'état de surface à une échelle significative pour l'écoulement. Lors de la première "série" d'expériences, nous n'avons malheureusement pas réalisé d'images sur des surfaces aussi importantes. Pour des zones de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , la rugosité mesurée était de 1 à 2 nm pic à pic, et sur certaines images nous avons observé :

- quelques rayures de profondeur 3 à 5 nm,
- quelques poussières d'une hauteur d'une dizaine de nanomètres.

Les imperfections révélées à l'AFM sont de taille faible par rapport aux échelles de glissement qui apparaissent dans les expériences. De plus les mêmes imperfections sont obtenues sur les surfaces non silanisées, et n'induisent pas la même variabilité des résultats expérimentaux. Les quelques poussières sont probablement chassées lorsque les surfaces mouillantes sont immergées, alors qu'elles ne le sont probablement pas dans le cas non mouillant. Il semble donc que l'influence de l'état de surface du solide sur le comportement hydrodynamique interfacial soit beaucoup plus importante lorsque la surface est non mouillante. Nous reviendrons largement sur ce point dans la dernière partie de ce chapitre.

## 2 Expériences en environnement de salle blanche

### 2.1 Mise en place d'un environnement de type "salle blanche"

Pour augmenter le taux de succès des expériences, et réduire au maximum le nombre de poussières présentes nous avons ensuite décidé de modifier l'environnement de la machine à forces de surfaces. Pour cela nous avons créé un environnement de type "salle blanche". Nous avons installé un caisson filtrant avec une soufflerie Cyclovent (Ventservice). Cette soufflerie est équipée d'un préfiltre (Interfiltre), qui retient 85% des poussières de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$ , puis d'un second filtre (Interfiltre) d'efficacité 99,999% à  $0,5 \mu\text{m}$ . La machine à force de surface est placée dans une boîte reliée à un tuyau amovible soufflant cet air filtré, l'ensemble jouant le rôle d'une hotte à flux laminaire. Ainsi, lorsque la sphère et le plan sont fixés sur la machine, la pièce est en surpression et les conditions de propreté sont optimales. Une fois les surfaces fixées, on quitte puis referme la salle dont l'accès est condamné jusqu'à la fin de l'expérience, afin de maintenir une atmosphère stable et sans poussière. La soufflerie est alors arrêtée, car les vibrations mécaniques qu'elle engendre sont rédhitoires. Pour préserver la propreté de cette salle, la pièce avoisinante est également soumise à des conditions strictes : utilisation systématique de blouses, surchausses et de charlottes. Cette pièce a aussi été équipée, par la même occasion, d'une climatisation réversible, de type "inverter", ce qui permet de contrôler la température et diminue les dérives thermiques dans la salle de la machine à force de surface. Ces modifications de l'environnement de la machine ont entraîné une très nette augmentation du taux de réussite des expériences. Nous avons aussi réalisé une vérification systématique par AFM de l'état des surfaces utilisées sur des zones de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  : avec ce nouvel environnement nous n'obtenons que très rarement des poussières de plus de quelques nanomètres.

### 2.2 Résultats

La modification de l'environnement de la machine s'est accompagnée de la conception et réalisation de nouveaux porte-échantillons. Ceux-ci permettent d'immerger la sphère et

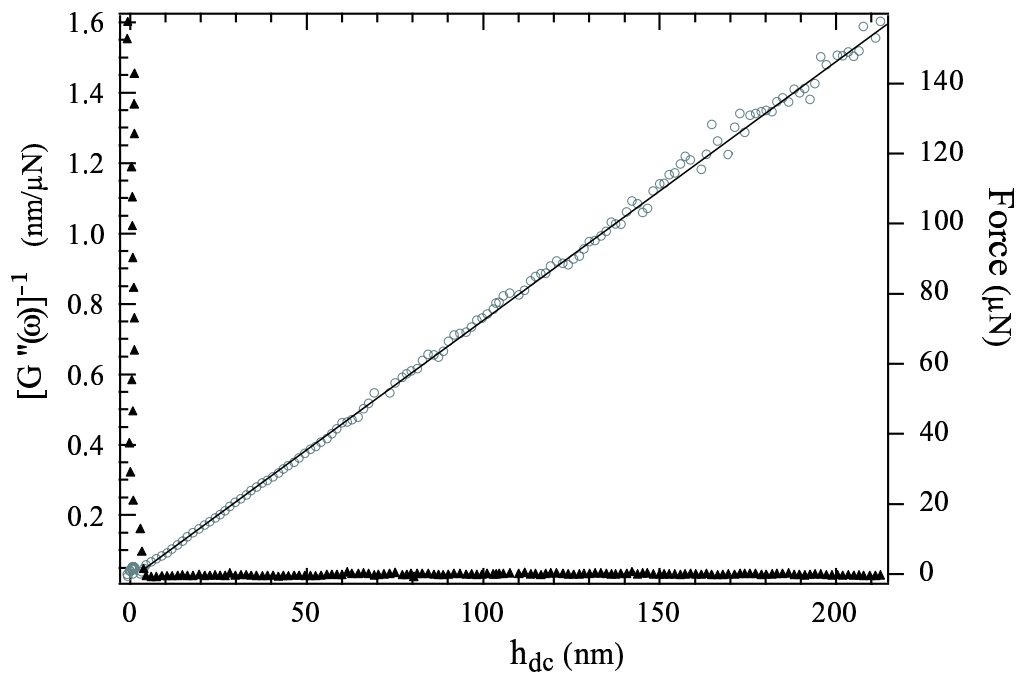
le plan et donc de travailler avec des liquides trop volatils pour rester confinés sous forme de “goutte” (comme l’eau par exemple). Présentons maintenant les principaux résultats obtenus dans cette nouvelle configuration.

### 2.2.1 Dodécane confiné entre une sphère en Pyrex et un plan en silicium : cas mouillant

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec une équipe du LETI de Grenoble. Les plans de silicium sont préparés en salle blanche, à Grenoble, puis transportés sous vide jusqu’à la machine de force. Précisons le protocole utilisé pour la préparation des plans : les échantillons sont d’abord immergés pendant 10 mn dans un mélange Caro (2/3 de  $H_2SO_4$  et 1/3 de  $H_2O_2$ ), puis rincés pendant 10 mn à l’eau désionisée. Enfin, pour enlever la couche d’oxyde, ils sont immergés pendant 30 secondes dans de l’acide fluorhydrique à 49 %. Les échantillons ainsi préparés ont été observés par AFM sur de grandes zones pour vérifier qu’il n’y ait pas de poussière. La rugosité, déterminée à partir d’images réalisées sur de plus petites zones, est de 0,15 nm rms. Le dodécane est mouillant pour le silicium. La sphère en Pyrex a été préparée selon le protocole indiqué au début de ce chapitre.

Sur la figure III.12 nous avons représenté, pour ce système, l’inverse de l’amortissement visqueux en fonction de la distance entre les surfaces. Les points de mesures sont alignés sur une droite passant par l’origine dont nous avons représenté le meilleur ajustement. Nous obtenons donc une condition limite hydrodynamique de non glissement pour le système plan de silicium-dodécane-sphère en Pyrex. La viscosité déterminée à partir de la pente, de la fréquence d’excitation et du rayon de la sphère, est de 1,35 mPa.s.



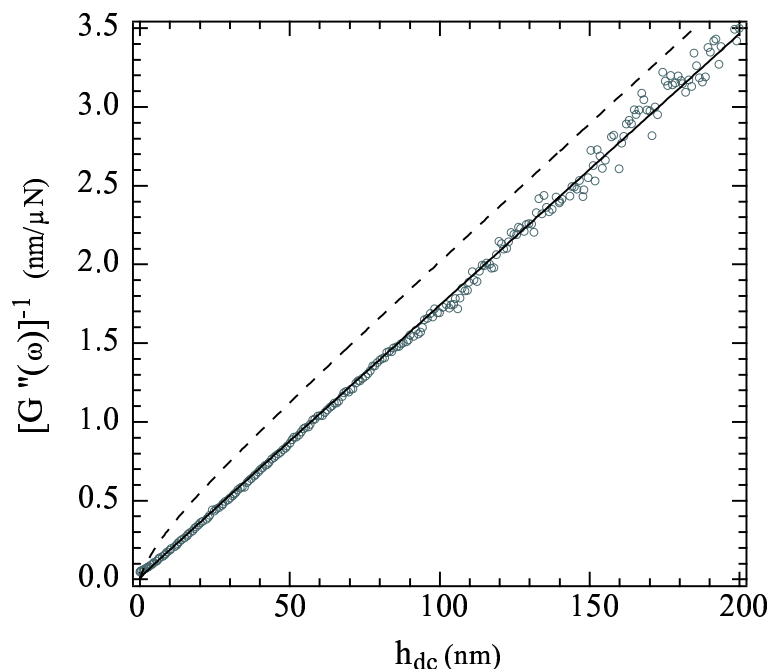


**Fig. III.12:** Évolutions de  $G''(\omega)^{-1}$  (ronds gris) en fonction de  $h_{dc}$  et de la force statique (triangles noirs) pour du dodécane confiné entre une sphère de Pyrex et un plan en silicium. Nous avons également représenté sur cette figure le meilleur ajustement linéaire. Le rayon de la sphère est de 3,5 mm et la fréquence d'excitation de 69 Hz.

### 2.2.2 Eau confinée entre une sphère et un plan en Pyrex : cas mouillant

Présentons maintenant les résultats obtenus avec de l'eau désionisée confinée entre un plan et une sphère de Pyrex. L'eau mouille les surfaces de Pyrex. Les surfaces ont été préparées selon la procédure indiquée au chapitre précédent.

Nous avons représenté sur la figure III.13 l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance entre les surfaces. Nous obtenons une droite qui passe par l'origine. Nous pouvons donc associer à cet écoulement une condition limite de non glissement. Nous avons superposé aux points expérimentaux un ajustement par une droite, qui correspond à une longueur de glissement  $b = 0$  nm. Pour fixer les idées, nous avons aussi représenté sur cette figure la courbe théorique associée à une condition limite de glissement de 20 nm d'après l'équation (III.7) établie par Vinogradova.

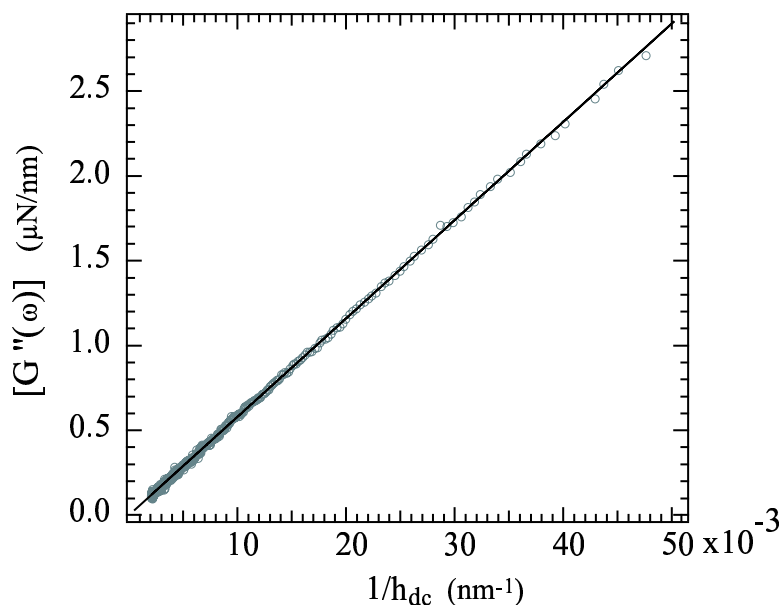


**Fig. III.13:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  (ronds) pour de l'eau confinée entre des surfaces de Pyrex, ainsi que le meilleur ajustement linéaire (en noir) et la courbe théorique attendue pour une longueur de glissement de 20 nm (en pointillés). Le rayon de la sphère est  $R = 3,1 \pm 0,1$  mm, la fréquence d'excitation de 61 Hz. La viscosité obtenue expérimentalement est de  $0,83 \pm 0,08$  mPa.s, à comparer à la viscosité de l'eau à 27°C,  $\eta = 0,85$  mPa.s

Nous voyons clairement qu'une condition limite de non glissement rend parfaitement compte des résultats expérimentaux, ce qui n'est pas le cas d'une condition limite de glissement avec  $b=20$  nm.

Une autre représentation judicieuse consiste à tracer l'évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Dans le cas où il n'y a pas de glissement  $G''(\omega)$  évolue linéairement avec  $h_{dc}^{-1}$  ( $G''(\omega) = \frac{\omega 6\pi\eta R^2}{h_{dc}}$ ). Une condition limite de glissement se traduit par un écart à la linéarité dans cette représentation. Pour de l'eau confinée entre des surfaces de Pyrex, nous obtenons

un comportement linéaire, traduisant donc l'absence de glissement. (figure III.14).



**Fig. III.14:** Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour de l'eau confinée entre une sphère et un plan en Pyrex. Nous avons aussi représenté la droite (en noire) associée à une condition limite de non glissement.

**Remarque :** La force statique mesurée ne nous renseigne malheureusement pas pour ce système sur les effets électrostatiques. La théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [55], permet de prévoir les variations de force statique, avec la distance  $h_{dc}$ , pour de l'eau confinée entre des surfaces de silice. Pour une sphère de rayon 3  $\mu\text{m}$ , cette force varie de 0,03  $\mu\text{N}$  à 3  $\mu\text{N}$  lorsque la distance entre les surfaces varie de 250 à 0 nm. Ces variations de force électrostatique (double couche de Debye) ont été observées expérimentalement par Horn *et al* [54] (on pourra trouver aussi dans [58], une revue des observations expérimentales des forces électrostatiques pour différents systèmes). Dans les expériences réalisées à l'eau, il ne nous est pas possible d'avoir une précision suffisante sur la correction des effets dus à la dérive thermique pour déterminer les variations de force électrostatique à partir de la force statique.

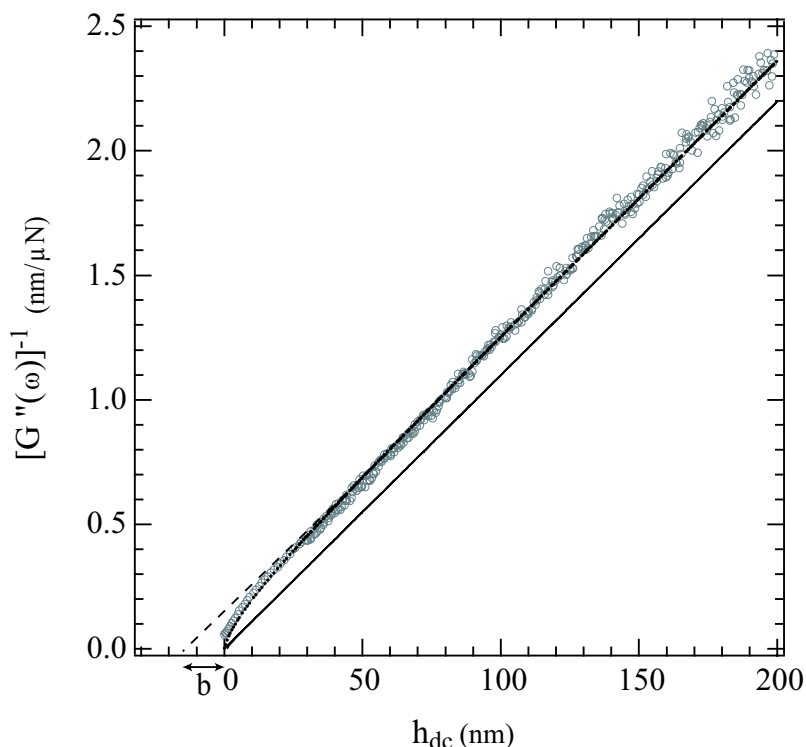
### 2.2.3 Eau confinée entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé à l'OTS : cas non mouillant

Nous nous intéressons à présent au comportement de l'eau désionisée confinée entre une sphère en Pyrex (hydrophile) et un plan de Pyrex silanisé à l'OTS (hydrophobe). Les surfaces sont préparées selon la procédure indiquée précédemment.

Sur la figure III.15 nous avons représenté, pour ce système, l'inverse de l'amortissement visqueux en fonction de la distance entre les surfaces. Les points expérimentaux ne s'alignent plus sur une droite, mais une nette courbure apparaît pour les distances entre parois proches de 20 nm. Nous avons superposé aux points expérimentaux, la courbe théorique (III.7) réalisant le meilleur ajustement. Celui-ci a été obtenu pour une longueur de

glissement de 17 nm sur le plan non mouillant, et une condition limite de non glissement sur la sphère mouillante (comme attendu d'après les résultats du paragraphe précédent montrant l'absence de glissement sur une surface mouillante pour l'eau). Nous observons que la courbe théorique associée aux lois de l'hydrodynamique macroscopique avec une longueur de glissement d'une vingtaine de nanomètres, réalise un excellent ajustement des points expérimentaux. Nous reviendrons en détails dans le chapitre suivant sur la résolution associée à la détermination expérimentale de la longueur de glissement. Il est important de souligner que l'ordre de grandeur de la longueur de glissement obtenue, d'environ 20 nm, est en accord avec les estimations des simulations de dynamique moléculaire [7].

Nous avons également représenté, sur la figure III.15, la réponse visqueuse que l'on obtiendrait avec une condition limite de non glissement ; celle-ci n'est effectivement pas en accord avec les résultats expérimentaux.

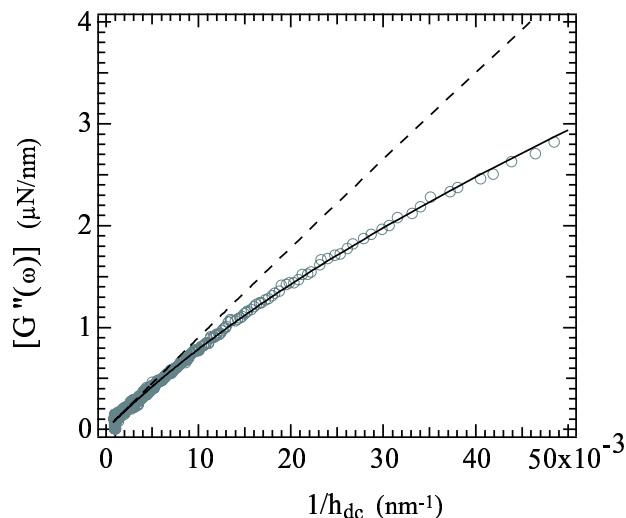


**Fig. III.15:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous avons représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm, ainsi que l'extrapolation linéaire de l'asymptote (en pointillés) qui donne accès à la longueur de glissement  $b$ . La droite en trait plein correspond à la réponse visqueuse que l'on obtiendrait en l'absence de glissement.

Sur la figure III.16 nous avons représenté l'évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ , pour de l'eau confinée entre un plan silanisé et une sphère de Pyrex. Le comportement observé présente un net écart à la linéarité, caractéristique de l'existence d'une longueur de glissement non nulle. Le meilleur ajustement à partir du modèle de Vinogradova, obtenu pour une longueur de glissement de 17 nm, est représenté par la courbe en trait plein.

Nous n'obtenons plus une droite, il y a présence d'une longueur de glissement. En

réalisant un ajustement à partir du modèle de Vinogradova on trouve une longueur de glissement de 17 nm.



**Fig. III.16:** Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous avons aussi représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm. La droite en pointillés correspond à la réponse que l'on obtiendrait pour une condition limite de non glissement.

Nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous obtenons des valeurs reproductibles de longueurs de glissement, telles que :  $15 \text{ nm} < b < 19 \text{ nm}$  (nous reviendrons dans le chapitre suivant sur l'encadrement de cette longueur de glissement). Il est important de souligner que ces résultats expérimentaux figurent parmi les premiers à mettre en évidence une condition limite de glissement en accord avec les lois de l'hydrodynamique macroscopique. La condition limite hydrodynamique obtenue ici est **linéaire** et ne dépend ni de la distance entre les surfaces (qui varie entre 0 et 200 nm sur cette expérience), ni du taux de cisaillement (compris entre 0,5 et  $500 \text{ s}^{-1}$ ). Nous insistons aussi sur le fait que la force hydrodynamique est très bien décrite par une valeur unique de longueur de glissement sur toute la gamme expérimentale, y compris dans la limite des grandes distances et des faibles taux de cisaillement.

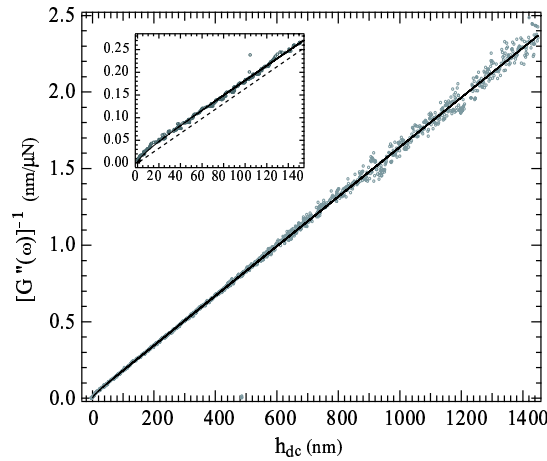
Ces résultats diffèrent fortement de ceux obtenus par d'autres groupes en utilisant des systèmes et des techniques similaires (voir chapitre I). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

**Remarque : Forces hydrophobes.** De nombreuses expériences ont montré l'existence d'une force entre des surfaces hydrophobes immergées dans des solutions aqueuses. On pourra se référer à l'article de revue [27] pour une synthèse de ces résultats expérimentaux. Cette force a aussi parfois été observée pour de l'eau confinée entre une surface hydrophile et une surface hydrophobe. L'observation de cette force n'est cependant pas systématique ; certaines équipes obtiennent, pour de tels systèmes, des résultats en bon accord avec la théorie DLVO et ne trouvent pas de force additionnelle correspondant à une force hydro-

phobe [86]. Nous n'observons pas, dans les expériences réalisées avec de l'eau confinée entre un plan hydrophobe et une sphère hydrophile, de force supplémentaire. Comme nous l'avons déjà souligné, du fait des dérives thermiques, nous n'avons pas étudié pour le moment les variations de force électrostatique.

#### 2.2.4 Mélange eau-glycérol confiné entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé à l'OTS : cas non mouillant

Afin d'étudier l'influence de la viscosité du liquide étudié sur la longueur de glissement, nous avons réalisé des expériences avec des solutions aqueuses de glycérol (ce dernier est totalement miscible à l'eau). L'utilisation de solutions de glycérol permet de faire varier la viscosité du liquide sans pour autant modifier de manière notable la tension de surface. Celle-ci reste environ égale à  $70 \cdot 10^{-3}$  N/m. Ainsi, lorsque l'on change la viscosité, l'interaction solide-liquide n'est pas modifiée. La viscosité de chacun des mélanges utilisés a été calibrée au préalable à l'aide d'un viscosimètre (Rheostress RS100).

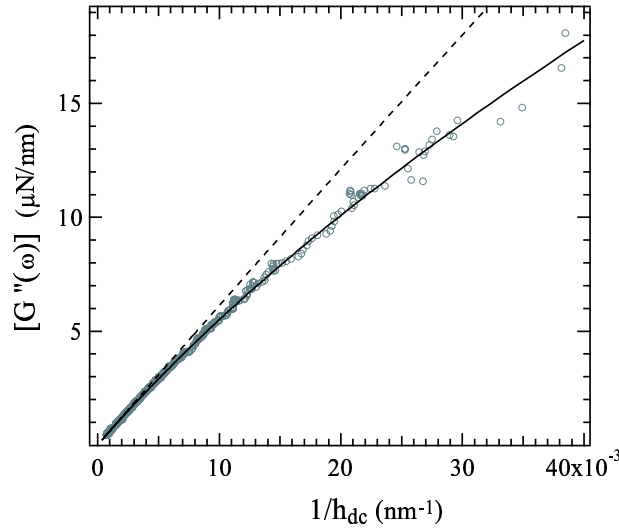


**Fig. III.17:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour un mélange d'eau et de glycérol confiné entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous avons aussi représenté la courbe théorique, d'après l'expression établie par Vinogradova, pour une longueur de glissement de 14 nm. L'insert correspond à un agrandissement entre 0 et 140 nm. La droite en pointillés dans l'insert correspond à la réponse visqueuse que l'on obtiendrait pour une condition limite de non glissement.

Sur la figure III.17 nous avons représenté l'évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour une solution aqueuse de glycérol de viscosité  $\eta = 44,5 \cdot 10^{-3}$  Pa.s. L'agrandissement pour les faibles valeurs de  $h_{dc}$  met en évidence la courbure caractéristique de l'apparition de glissement. L'ajustement obtenu dans le cadre du modèle de Vinogradova conduit à une détermination de la longueur de glissement de l'ordre de 14 nm.

La figure III.18 représente l'évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ , où la présence de glissement est clairement identifiable par l'écart à la linéarité (la ligne en pointillés correspond à une condition limite de non glissement dans cette représentation). La courbe

continue correspond au meilleur ajustement réalisé à partir du modèle de Vinogradova, obtenu pour une longueur de glissement  $b=14$  nm. Compte tenu de la légère dispersion des points expérimentaux, cet ajustement conduit à l'encadrement suivant pour la détermination de la longueur de glissement :  $13 \text{ nm} < b < 16 \text{ nm}$ , la viscosité de la solution étant de  $\eta = 44,5 \cdot 10^{-3}$  Pa.s.



**Fig. III.18:** Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour un mélange d'eau et de glycérol confiné entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé. Nous avons aussi représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 14 nm. La droite en pointillés correspond à une condition limite de non glissement.

Nous rappelons que pour l'eau, de viscosité  $\eta = 0,83 \cdot 10^{-3}$  Pa.s. à  $27^\circ\text{C}$ , nous avons obtenu une longueur de glissement  $15 \text{ nm} < b < 19 \text{ nm}$ . Il est difficile de conclure de manière quantitative sur la variation de la longueur de glissement avec la viscosité, puisque les variations de longueurs de glissement observées sont dans la barre d'erreur de la longueur de glissement pour notre détermination expérimentale. On peut néanmoins noter que pour une variation de viscosité d'un facteur 50 nous obtenons une très légère diminution de la longueur de glissement. Une étude systématique de la dépendance de  $b$  en fonction de la viscosité  $\eta$  du fluide est actuellement en cours.

### 2.2.5 Études sur des surfaces rugueuses

Nous nous sommes également intéressés à la possibilité d'étudier expérimentalement, par l'approche développée pour ce SFA, l'influence de rugosités nanométriques sur le phénomène de glissement. Comme nous l'avons vu, il s'agit d'un paramètre probablement déterminant, notamment lorsque l'interaction liquide-solide est non mouillante. Cette étude exige l'utilisation de surfaces de rugosité nanométrique contrôlée. Nous n'avons malheureusement pas pu disposer, ni réaliser, des échantillons suffisamment bien adaptés. Nous avons envisagé et testé l'utilisation de monocristaux de niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), dont l'irradiation ionique conduit à une distribution aléatoires de défauts nanométriques. Cependant, ces surfaces présentent l'inconvénient d'être très friables et génèrent des poussières lors de

leur fixation sur les porte-échantillons. Ces poussières, observées par AFM, sont bien évidemment rédhibitoires à toute expérience en machine de force. Aussi, nous envisageons à présent de réaliser des surfaces rugueuses à nanoéchelle à l'aide de dépôts de silice par voie sol-gel. Ces travaux sont en cours de réalisation.

Par ailleurs, une collaboration est aussi en cours avec le laboratoire LPN de Marcoussis pour fabriquer des surfaces nanostructurées. Nous reviendrons sur ce point dans la dernière partie.

### 2.3 Conclusions

Nous avons obtenu de façon systématique une condition limite de non glissement dans le cas où le liquide mouille les surfaces. Pour de l'eau confinée entre une surface hydrophile et une surface hydrophobe, nous obtenons une condition limite linéaire avec une longueur de glissement d'environ 20 nm. Pour obtenir de tels résultats nous avons dû être extrêmement vigilants à l'état de surface (observation systématique des surfaces à l'AFM) et aux techniques d'analyse des résultats expérimentaux. Ce dernier point constitue une étape cruciale qui mérite d'être abordée en détails. Le chapitre suivant est largement consacré à une description précise du traitement des mesures expérimentales en vue de la détermination des longueurs de glissement.

## 3 Bilan des résultats expérimentaux

Hors salle blanche	glycérol/Pyrex (mouillant)	$b = 0$ nm
	glycérol/Pyrex silanisé (non mouillant)	$50 \text{ nm} < b < 400 \text{ nm}$
Avec salle blanche	dodécane/Pyrex (mouillant)	$b = 0$ nm
	dodécane/silicium (mouillant)	$b = 0$ nm
	eau/Pyrex (mouillant)	$b = 0$ nm
	eau/Pyrex silanisé (non mouillant)	$15 \text{ nm} < b < 19 \text{ nm}$
	eau+glycérol/Pyrex silanisé (non mouillant)	$12 \text{ nm} < b < 16 \text{ nm}$





## Chapitre IV

# Analyse des expériences de SFA et d'AFM pour l'étude de la condition limite hydrodynamique

L'exploitation des expériences d'AFM et de SFA en vue de déterminer la longueur de glissement constitue une opération délicate. Étant donné la diversité des résultats expérimentaux obtenus par différentes équipes avec des techniques pourtant similaires (de SFA ou d'AFM), nous avons décidé de consacrer un chapitre aux méthodes d'analyse mises en oeuvre pour l'interprétation des expériences.

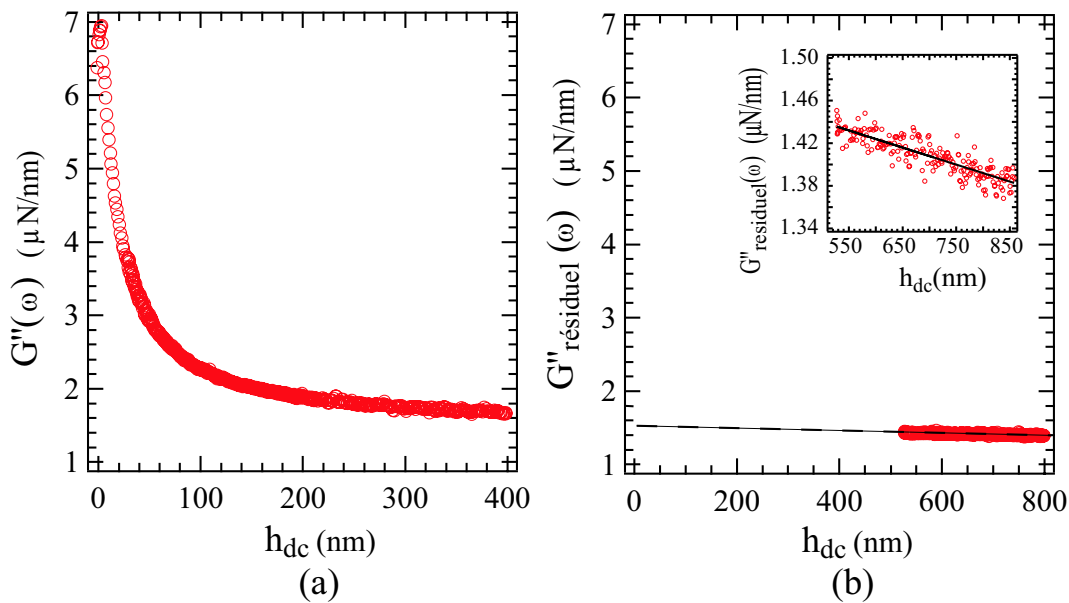
## 1 Sensibilité de l'analyse de nos résultats expérimentaux

### 1.1 Prise en compte des dissipations parasites

Nous allons d'abord présenter de manière plus précise la sensibilité de nos résultats quant à la détermination des longueurs de glissement à partir du traitement des différents signaux mesurés. Nous n'aborderons pas la question des calibrations électroniques, détaillée dans le chapitre II, mais uniquement les aspects liés au traitement des signaux "physiques". Les résultats bruts  $G''(\omega)_{brut}$  tracés sur la figure IV.1 (a) en fonction de la distance  $h_{dc}$  entre les surfaces (et obtenus ici pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et un plan silanisé) montrent clairement que la force visqueuse ne tend pas vers zéro lorsque  $h_{dc}$  devient très grand. Comme nous l'avons expliqué au chapitre II, ceci correspond à l'existence de forces visqueuses parasites (le signal est toujours linéaire en amplitude) dont la source principale est l'écoulement de l'air entre les lames du condensateur du capteur de

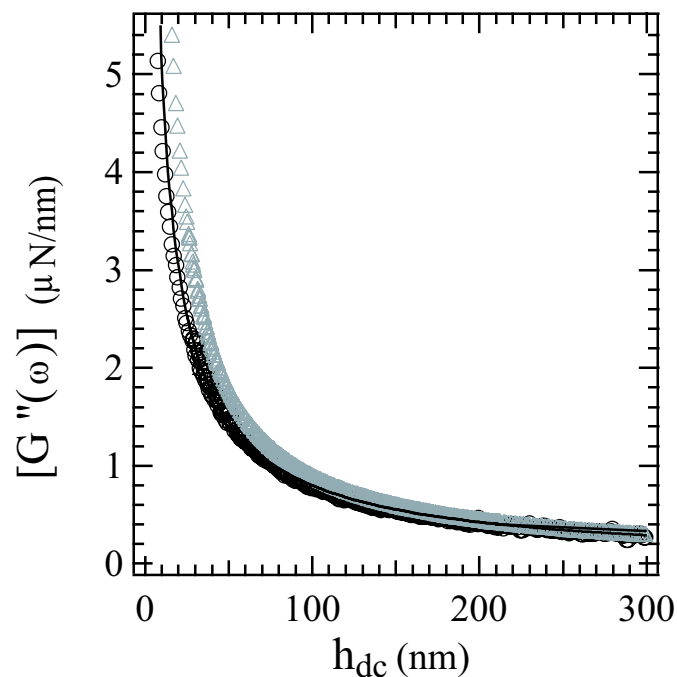
distance. Pour s'affranchir de ces forces visqueuses parasites, nous procédons de la façon suivante :

- Enregistrement du signal résiduel. Nous éloignons la sphère du plan d'une grande distance (quelques millimètres) sans modifier aucune autre caractéristique de la configuration expérimentale, et sans modifier la distance entre les armatures du condensateur. Nous mesurons la dissipation résiduelle en faisant varier la distance entre les armatures. De la mesure de la fréquence délivrée par l'oscillateur du capteur capacitif il est alors possible de remonter à la *position équivalente* entre les surfaces. Cette *position équivalente* correspond à la distance entre la sphère et le plan pour laquelle la fréquence de l'oscillateur (et donc la distance entre les armatures du condensateur) avait la même valeur avant l'opération d'éloignement des surfaces. Sur la figure IV.1 (b) nous avons représenté le signal résiduel  $G''(\omega)_{\text{résiduel}}$  en fonction de la distance *équivalente*  $h_{dc}$  entre les surfaces. L'insert à l'intérieur de la figure IV.1 (b) correspond à un agrandissement de cette partie résiduelle. Nous voyons que celle-ci varie linéairement avec la distance, et augmente lorsque la *distance équivalente* diminue. En effet, lorsque cette distance diminue, les armatures du condensateur se rapprochant, la partie dissipative résiduelle augmente. Pour la courbe représentée ici,  $G''(\omega)_{\text{résiduel}} = 1.49 - h_{dc} \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}$ . Ce signal résiduel vaut environ 60 % du signal global à 100 nm du contact, et 33 % du signal global à 20 nm du contact.

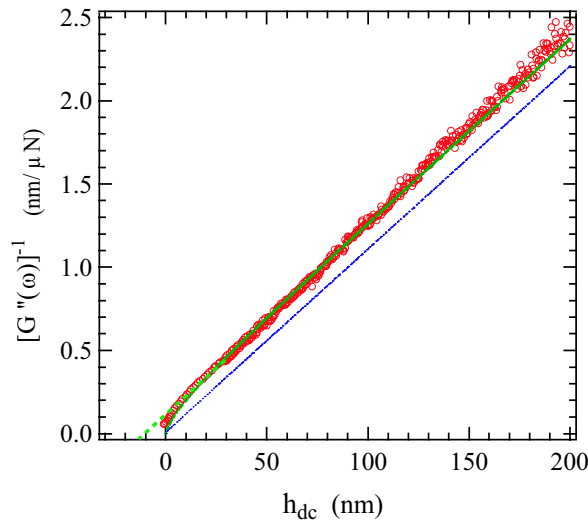


**Fig. IV.1:** **Figure (a)** : Évolution de  $G''(\omega)_{\text{brut}}$  en fonction de la distance entre les surfaces  $h_{dc}$ . **Figure (b)** : Évolution de  $G''(\omega)_{\text{résiduel}}$  en fonction de  $h_{dc}$  (distance *équivalente* entre les surfaces), lorsque la sphère a été éloignée du plan. L'insert correspond à un agrandissement, illustrant la dépendance linéaire du signal résiduel avec la distance.

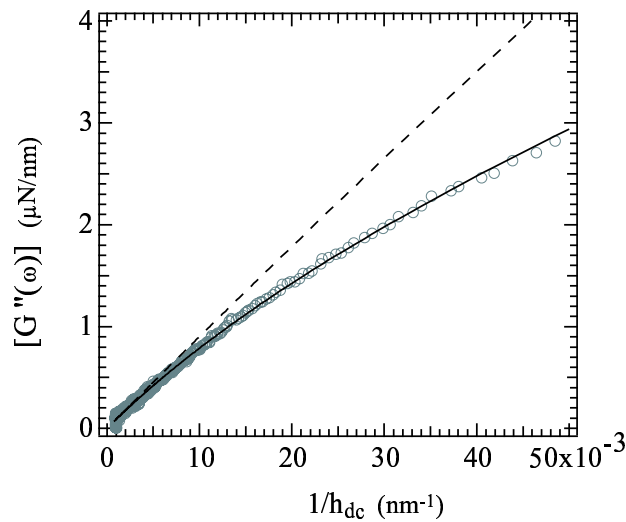
- Analyse des données après correction des effets résiduels. Nous avons représenté, après correction : sur la figure (IV.2),  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  ; sur la figure (IV.3),  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  ; et sur la figure (IV.4),  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Sur ces figures nous avons également représenté les courbes théoriques associées à l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm ainsi que les réponses visqueuses attendues pour une condition limite hydrodynamique de non glissement.



**Fig. IV.2:** Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé (cercles), après avoir retranché la partie résiduelle. Nous avons aussi représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova (en traits pleins) pour une longueur de glissement de 17 nm. Les triangles correspondent à la réponse visqueuse attendue pour une condition limite hydrodynamique de non glissement.



**Fig. IV.3:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé, après avoir corrigé le signal de la partie dissipative résiduelle. Nous avons aussi représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm. La droite en pointillés correspond à la réponse visqueuse attendue pour une condition limite de non glissement.



**Fig. IV.4:** Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé, après avoir corrigé le signal de la partie dissipative résiduelle. Nous avons aussi représenté la courbe théorique d'après l'expression établie par Vinogradova pour une longueur de glissement de 17 nm. La droite en tirets correspond à la réponse que l'on obtiendrait pour une condition limite de non glissement.

Ces courbes suggèrent plusieurs remarques :

- La représentation de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  est la plus directe, mais c'est aussi la moins résolvente pour la détermination de la longueur de glissement. En effet elle permet difficilement de distinguer le cas d'une longueur de glissement nulle du cas où cette longueur est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cette distinction devient en revanche très nette lorsqu'on s'intéresse à l'évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  ou bien de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ .
- La représentation  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  privilégie les faibles distances et diminue donc l'importance du signal résiduel. Une erreur sur la détermination de la partie résiduelle se traduit simplement par un décalage du signal qu'il est possible de corriger en ramenant "arbitrairement"  $G''(\omega)$  à zéro pour  $h_{dc}^{-1}$  tendant vers zéro, c'est à dire pour  $h_{dc}$  tendant vers l'infini. Le point critique de cette représentation n'est donc pas lié aux effets résiduels, mais à la détermination de l'origine des distances ( $h_{dc}=0$ ). En effet toute erreur sur l'origine des distances se traduit par une erreur beaucoup plus importante sur la détermination de la longueur de glissement. Nous discuterons ce point à la fin du chapitre.
- La représentation  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  privilégie les faibles forces. Elle est donc très sensible à toute erreur sur la force. Cette représentation nécessite la procédure rigoureuse de correction des effets résiduels que nous avons détaillée plus haut. En revanche, cette représentation n'est pas très sensible à la détermination de l'origine des distances. En effet, toute erreur dans cette détermination ne provoque qu'une simple translation de l'ensemble des points expérimentaux et donc une erreur exactement équivalente sur la longueur de glissement. Notons bien que dans nos expériences,  $G''(\omega)^{-1}$  s'annule toujours en  $h_{dc} = 0$  ce qui est conforme aux prévisions du modèle de Vinogradova et donc aux lois de l'hydrodynamique macroscopique.

Nous pouvons aussi noter que la détermination de l'origine des distances et de la force résiduelle est délicate dans toutes les expériences de nanorhéologie, qu'il s'agisse d'expériences en machines à forces de surfaces, ou d'expériences de microscopie à force atomique. Ces deux représentations sont donc complémentaires, en ce sens que l'une permet de vérifier l'origine des distances et l'autre la correction de la force résiduelle. Néanmoins, ce ne sont que deux façons différentes de représenter les mêmes résultats physiques : elles contiennent la même information sur le glissement à la paroi. L'ajustement des données expérimentales d'après le modèle de Vinogradova doit donner la même longueur de glissement dans les deux représentations, mais c'est uniquement le cas si l'origine des distances est bien placée et la force résiduelle bien corrigée.

## 1.2 Résolution sur la détermination expérimentale de la longueur de glissement

Comme pour toute expérience cherchant à déterminer une longueur de glissement, une fois les différents signaux enregistrés, il est nécessaire de faire appel à un modèle reliant les grandeurs mesurées à la longueur de glissement. Le modèle que nous utilisons, basé sur les lois de l'hydrodynamique macroscopique, et établi par Vinogradova [124], a été présenté dans le chapitre précédent. Nous rappelons l'expression analytique obtenue dans le cadre

de ce modèle pour une longueur de glissement présente uniquement sur l'une des surfaces (l'autre surface étant parfaitement mouillante pour le liquide utilisé, et ne présentant alors pas de glissement comme nous l'avons déjà observé dans ce cas) :

$$\begin{aligned} G''(\omega)^{-1} &= \frac{h_{dc}}{\omega 6\pi\eta R^2 \frac{1}{4} [1 + 6\frac{h_{dc}}{4b} ((1 + \frac{h_{dc}}{4b}) \ln(1 + \frac{4b}{h_{dc}}) - 1)]} \\ &= \frac{Ah_{dc}}{\frac{1}{4} ([1 + 6\frac{h_{dc}}{4b} ((1 + \frac{h_{dc}}{4b}) \ln(1 + \frac{4b}{h_{dc}}) - 1)]} \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

où :

- $b$  est la longueur de glissement
- $A$  est la pente de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  à grande distance.  $A$  peut s'exprimer simplement en fonction des paramètres macroscopiques :

$$A = \frac{1}{\omega 6\pi\eta R^2} \quad (\text{IV.2})$$

Dans le cas où  $h_{dc} \gg b$ , l'inverse de l'amortissement visqueux présente un comportement asymptotique de la forme :

$$G''(\omega)^{-1} = A(h_{dc} + b) \quad (\text{IV.3})$$

La longueur de glissement peut alors être simplement obtenue par extrapolation linéaire, vers le domaine des faibles distances, du signal asymptotique (pour les grandes valeurs de  $h_{dc}$ ) de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h$ . Nous obtenons alors, d'après l'équation (IV.3), une droite qui coupe l'axe des abscisses à une distance correspondant à la longueur de glissement  $b$ . En pratique, nous déterminons deux ajustements linéaires extrêmes du comportement asymptotique de  $G''(\omega)^{-1}$ , dont les extrapolations respectives permettent d'encadrer la longueur de glissement expérimentale. Nous obtenons ainsi pour l'expérience représentée sur la figure IV.3 une longueur de glissement comprise entre :

$$15 \text{ nm} < b < 19 \text{ nm}$$

Une autre méthode permettant de déterminer la longueur de glissement consiste à considérer, dans un premier temps, la pente asymptotique comme étant connue (et estimée à partir des paramètres macroscopiques selon la relation (IV.2)), puis à chercher la valeur de la longueur de glissement  $b$  assurant le meilleur ajustement. Une fois cette valeur obtenue, il est nécessaire de connaître l'incertitude sur la détermination de la pente pour remonter à l'incertitude sur la longueur de glissement. Dans l'estimation de la pente  $A$ , à partir des valeurs  $\eta$ ,  $R$  et  $\omega$  mesurées indépendamment, la plus grande incertitude repose sur la détermination du rayon de la sphère. Celui-ci est en général déterminé au mieux à 2 % près. Une autre source d'incertitude est liée à la détermination de la viscosité  $\eta$ . Dans nos conditions expérimentales, la température représente la principale cause susceptible d'affecter la viscosité des liquides. Nous ne disposons pas pour le moment de régulation thermique assurant une température parfaitement stabilisée. La dérive thermique reste néanmoins relativement limitée et toujours inférieure à 0,1°C sur la durée d'une expérience. Il faut donc être en mesure d'évaluer, pour chaque liquide, la variation de viscosité résultante d'une variation de température de l'ordre du dixième de degrés.

L'incertitude globale sur la pente  $A$  est au bout du compte d'environ 4 %. Une fois la longueur de glissement déterminée pour une valeur de pente donnée, on fait varier la pente

de  $\pm 4\%$  et l'on note la nouvelle valeur ajustée pour  $b$ . Ainsi pour l'expérience présentée ci-dessus, nous obtenons un encadrement de la longueur de glissement similaire à celui donné par extrapolation du signal à grande distance :

$$14 \text{ nm} < b < 19 \text{ nm}$$

Les expériences présentées dans ce travail permettent donc d'établir un encadrement fixant l'ordre de grandeur pour la longueur de glissement.

### 1.3 Erreurs possibles liées à un mauvais traitement des données.

Après avoir déterminé l'incertitude sur la valeur de la longueur de glissement, présentons les erreurs pouvant résulter d'un mauvais traitement des données, notamment dans le cas de la représentation que nous avons adoptée,  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  (nous allons voir que cette représentation est tout à fait adaptée dans notre cas puisque les dissipations parasites sont très bien caractérisées). Nous insistons sur le fait, que chacune des étapes du traitement des données présenté ci-dessus, est indispensable à une analyse correcte et à une détermination convenable de la longueur de glissement.

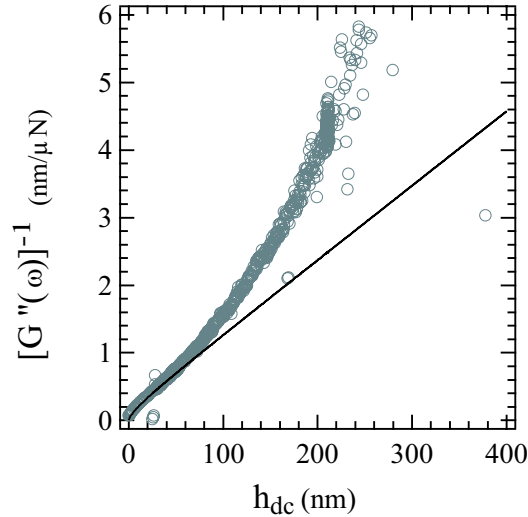
- Si l'on détermine le **signal résiduel sans avoir pris soin de retirer la sphère**. On pourrait envisager de mesurer le signal résiduel, dû aux dissipations visqueuses parasites de l'écoulement d'air entre les armatures du condensateur, en se plaçant simplement à une distance du contact suffisante où les effets de la dissipation visqueuse du fluide confiné entre la sphère et le plan seraient négligeables par rapport à la dissipation parasite. Cette méthode est en fait inadaptée ; en effet, si l'on ne retire pas la sphère, il est nécessaire d'éloigner considérablement les surfaces pour mesurer le signal résiduel, qui n'est alors pas représentatif de celui intervenant effectivement dans la gamme de distances de l'expérience. Par ailleurs, la course de l'élément piézo-électrique ( $5 \mu\text{m}$ ) ne permet pas toujours d'éloigner les surfaces jusqu'à une distance telle que l'amortissement visqueux "non-résiduel" soit tout à fait négligeable (c'est le cas notamment pour les fluides de grande viscosité).

Sur la figure IV.5 nous avons représenté la courbe obtenue après avoir retranché le signal mesuré pour une distance d'environ 500 nm entre la sphère et plan. Nous voyons qu'il est impossible de trouver une adéquation entre cette courbe et les lois de l'hydrodynamique macroscopique. En prenant pour signal résiduel la valeur obtenue lorsque les surfaces sont éloignées de  $1 \mu\text{m}$  nous ne retrouvons toujours pas le comportement obtenu avec la "vraie" partie résiduelle (dont l'ajustement par le modèle de Vinogradova est représenté par la courbe en trait plein).

- Si l'on prend soin de retirer la sphère mais que l'on ne tient pas compte de la dépendance de la partie résiduelle avec la distance entre les surfaces. On pourrait soustraire au signal visqueux mesuré, une valeur constante de dissipation résiduelle déterminée pour une distance équivalente donnée. Le signal ainsi corrigé n'est alors, en général, pas en accord avec les lois de l'hydrodynamique macroscopique sur l'ensemble des distances explorées.

Sur la figure IV.6, la valeur résiduelle moyenne retranchée a été évaluée en retirant la sphère et en mesurant le signal résiduel pour une distance équivalente au contact

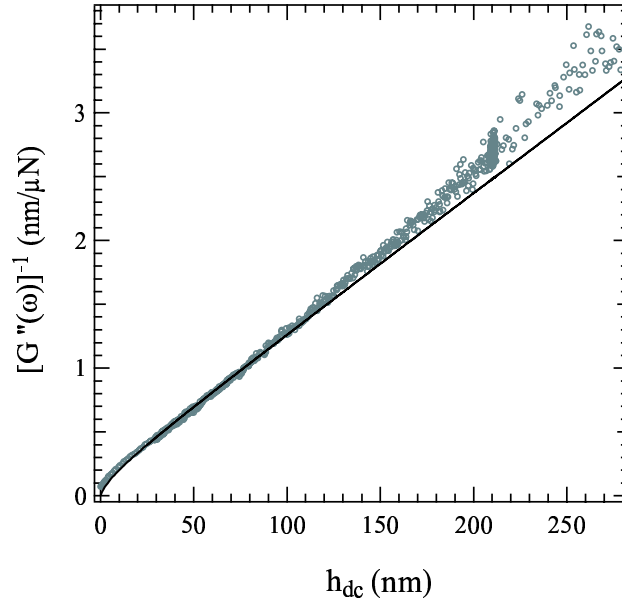




**Fig. IV.5:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé, après avoir retranché la partie résiduelle choisie comme étant le signal obtenu lorsque les surfaces sont éloignées de 500 nm. Nous avons aussi représenté la courbe correspondant à une longueur de glissement de 17 nm, longueur déterminée par un traitement correct des effets résiduels, selon la procédure décrite au paragraphe 1.1.

entre les surfaces. Nous voyons que l'accord avec les lois de l'hydrodynamique macroscopique est correct pour les faibles distances uniquement.

- **Conclusions :** pour une détermination de la longueur de glissement à partir d'une extrapolation du signal à grande distance dans la représentation  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , il est nécessaire d'évaluer précisément la force visqueuse à grande distance entre les surfaces. Il est indispensable pour cela de retirer la sphère et de mesurer le signal résiduel pour l'ensemble des distances équivalentes. Nos expériences nous permettent de déterminer précisément cette partie résiduelle et ainsi d'évaluer la longueur de glissement à quelques nanomètres de précision.



**Fig. IV.6:** Évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé, après avoir retranché la partie résiduelle. Nous n'avons pas tenu compte de la dépendance de la partie résiduelle avec la distance entre les surfaces ; la valeur retranchée a été déterminée pour une distance équivalente au contact. Nous avons aussi représenté la courbe correspondant à une longueur de glissement de 17 nm.

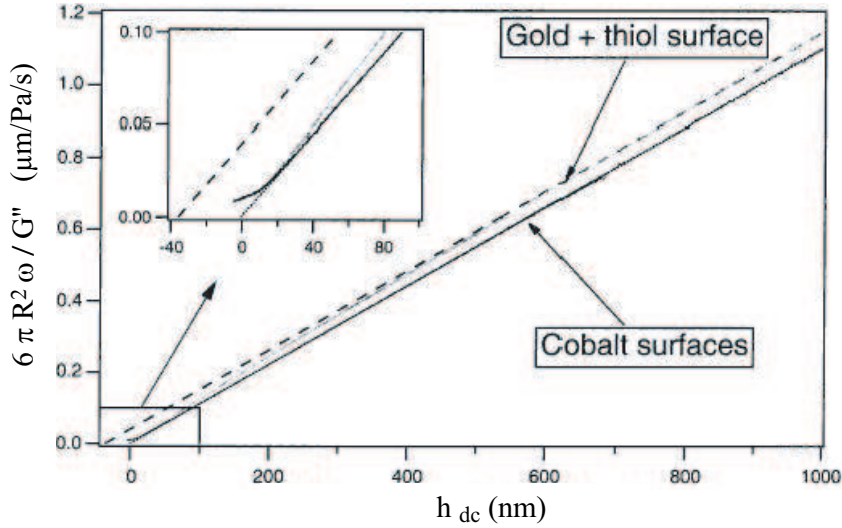
## 2 Variabilité dans les résultats expérimentaux obtenus pour des surfaces lisses.

Lorsqu'on s'intéresse aux longueurs de glissement déterminées par différents groupes expérimentaux, on s'aperçoit rapidement que les valeurs annoncées, pour des systèmes apparemment similaires, peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'une équipe à l'autre. Cette variabilité existe également quant à la nature, linéaire ou non, de la condition limite identifiée. Ce constat nous a amené à comparer de près les travaux expérimentaux des différentes équipes étudiant la condition limite hydrodynamique, en confrontant notamment nos résultats à ceux obtenus par des équipes ayant aussi adopté une approche "dissipative" (selon l'appellation du premier chapitre) pour cette étude.

### 2.1 Autres expériences de SFA

- Baudry *et al* [9] :

- Pour un écoulement de glycérol confiné entre des surfaces de cobalt, cas mouillant, ils observent une condition limite de non glissement. En représentant l'évolution de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  ils obtiennent une droite passant par l'origine.
- Dans le cas d'un système non mouillant, glycérol confiné entre une surface d'or recouverte de thiols, ils n'obtiennent plus une droite, dans la représentation  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , mais une courbe telle que celle représentée sur la figure IV.7. L'extrapolation du comportement à grande distance de cette courbe donne accès à



**Fig. IV.7:** Évolution de  $6\pi R^2 \omega / G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour du glycérol confiné entre des surfaces thiolées ou des surfaces de cobalt (d'après [9]). La droite en tirets correspond à une extrapolation de la courbe obtenue dans le cas de surfaces thiolées. Cette extrapolation coupe l'axe des abscisses à une distance de 40 nm correspondant à la longueur de glissement.

la longueur de glissement. Cette dernière vaut environ 40 nm.

Nos résultats expérimentaux sont proches des leurs, mais différent dans le cas où il y a glissement, pour les faibles distances : ils obtiennent une rupture de pente à une distance d'environ 300 nm du contact. Ces résultats ne peuvent donc pas être interprétés par les lois de l'hydrodynamique macroscopique. Il faut noter que par ailleurs ils n'observent pas de dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement (condition limite linéaire).

• **Zhu et al [135] et Granick et al [49]** ont étudié différents systèmes. Pour faciliter une comparaison de nos résultats expérimentaux aux leurs, précisons, avec les notations utilisées jusqu'à présent, les types de représentations qu'ils ont choisis :

- $F_{ac}$  en fonction de  $h_{dc}$ . Ceci correspond à nos courbes  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  : ils n'observent aucun effet élastique donc  $F_{ac} = G''(\omega)h_{ac}$  et par ailleurs ils réalisent une excitation  $h_{ac}$  d'amplitude constante (donc  $F_{ac} \propto G''$ ).
- $6\pi R^2 \omega / G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ , ce qui correspond, à un facteur multiplicatif constant près, à la représentation décrite en termes de  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ .

Ils ont étudié des écoulements d'eau et de tétradécane confinés entre différentes surfaces. Dans le cas mouillant ils obtiennent une condition limite hydrodynamique de non glissement coïncidant avec nos mesures pour des situations comparables. En revanche, une différence notable apparaît entre nos résultats et les leurs dans les cas où des effets de glissement sont identifiés : notamment, contrairement à nos mesures, l'évolution du signal  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$ , mesurée par Zhu et Granick, est essentiellement linéaire, et dans la représentation  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ ,  $G''(\omega)^{-1}$  s'éloigne de zéro lorsque  $h_{dc}$  diminue. Nous avons présenté sur la figure IV.8 les mesures de Zhu et Granick pour de l'eau ou du tétradécane confinés entre des surfaces de mica recouvertes d'OTE. Sur la figure IV.9 nous avons rappelé, dans les mêmes représentations les résultats que nous obtenons pour de l'eau

confinée entre des surfaces de Pyrex silanisées avec de l'OTS, système similaire à celui considéré par Zhu et Granick.

Le modèle utilisé par Zhu et Granick afin de déterminer la longueur de glissement est également basé sur l'expression établie par Vinogradova pour la force visqueuse en présence de glissement :

$$F_{ac} = f^* 6\pi R^2 \eta \frac{1}{h_{dc}} \frac{dh}{dt} \quad (\text{IV.4})$$

où dans leur cas,  $f^* = 2 \frac{h_{dc}}{6b} \left[ \left(1 + \frac{h_{dc}}{6b}\right) \ln \left(1 + \frac{6b}{h_{dc}}\right) - 1 \right]$ .

Le comportement qu'ils observent pour  $F_{ac}(h_{dc})$  ne peut pas être décrit à partir de cette relation en supposant  $b$  constante. Ils interprètent leurs mesures en termes d'une longueur de glissement variable au cours d'une approche de la sphère vers le plan. Ainsi pour chaque distance  $h_{dc}$ , ils déterminent  $f^*$  et la longueur de glissement associée qui leur permettraient d'avoir une expression analytique (telle que celle définie par l'équation (IV.4)) coïncidant avec leurs points expérimentaux pour cette distance. Ils représentent alors pour différents systèmes (notés (a), (b), (c) sur la figure IV.10)  $f^*$  et la longueur de glissement associée en fonction du *taux de cisaillement* et obtiennent une dépendance logarithmique.

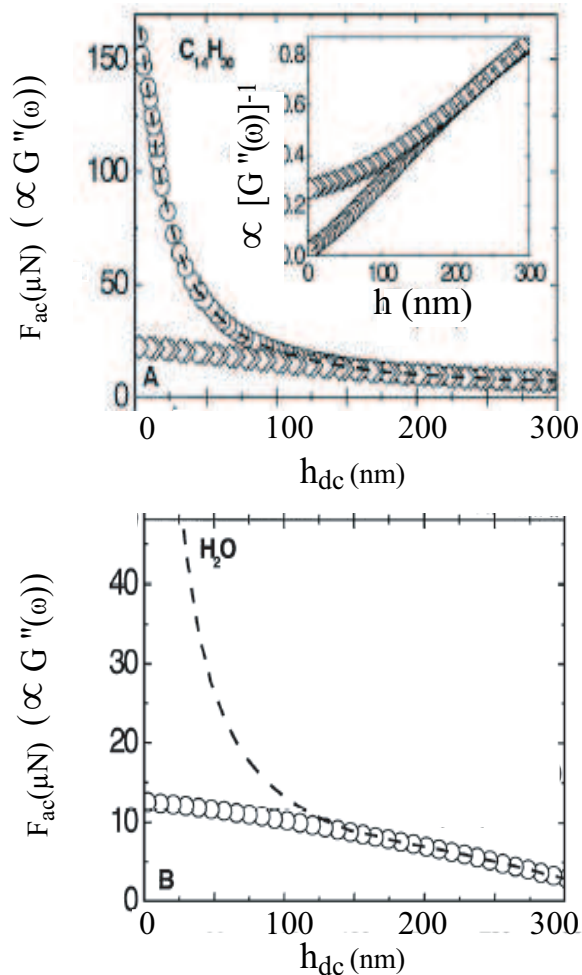
Cette analyse suggère plusieurs remarques :

- La définition du *taux de cisaillement* utilisée par Zhu et Granick diffère de celle que nous avons présentée page 99, correspondant à la vitesse latérale d'expulsion du fluide divisée par la distance entre les parois, et donc au cisaillement effectif subi par le fluide

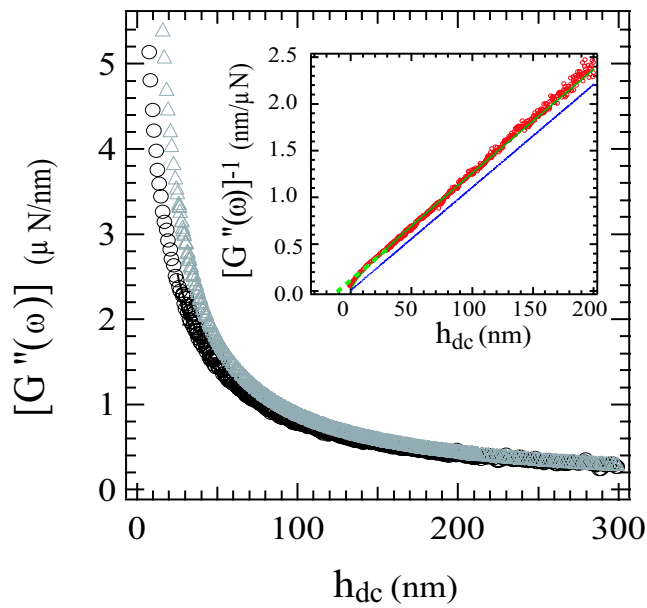
$$\left. \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{max} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} \frac{R^{1/2}}{h_{dc}^{3/2}} \frac{dh}{dt}. \quad (\text{IV.5})$$

Ils appellent *taux de cisaillement* la vitesse normale d'approche divisée par la distance entre les parois :  $\frac{V_{normal}}{h_{dc}}$ . Cette définition diffère du taux de cisaillement maximal défini ci-dessus par un facteur en  $\frac{\sqrt{R}}{h_{dc}^{3/2}}$ . Dans un article plus récent, Spikes et Granick [112] présentent l'évolution de  $f^*$  en fonction du taux de cisaillement tel que défini par l'équation (IV.5) et obtiennent à nouveau une évolution logarithmique pour la longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement.

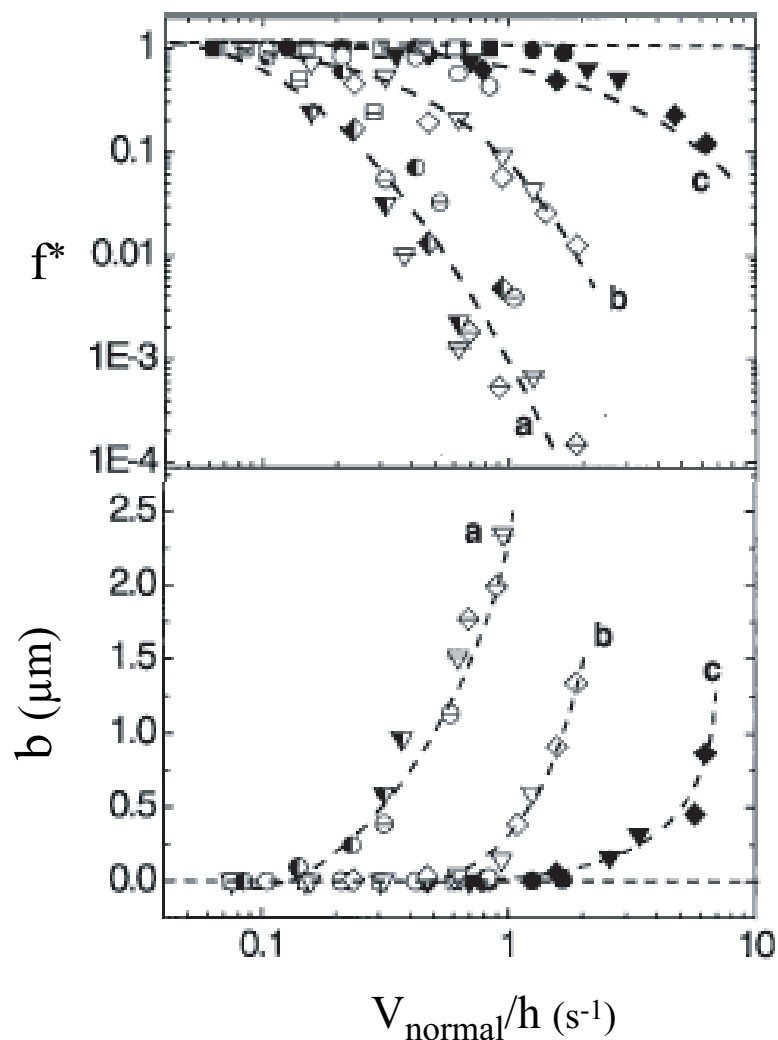
- Leur analyse suggère donc une condition limite non linéaire. En particulier ils n'observent jamais de glissement pour les grandes distances entre les parois, alors que nous obtenons une valeur unique de longueur de glissement au cours d'une expérience.
- L'analyse des mesures proposée par Zhu et Granick utilise le modèle établi par Vinogradova, afin d'évaluer les longueurs de glissement. L'objection peut alors être émise, que ce modèle a été établi en supposant la longueur de glissement indépendante de la distance  $h_{dc}$ . Ainsi, si la représentation de  $f^*$  (interprété comme un paramètre traduisant l'écart à la condition limite de non glissement) en fonction du taux de cisaillement paraît justifiée, celle de la longueur de glissement en fonction du taux de cisaillement ne l'est pas forcément.
- Enfin, les longueurs de glissement déterminées par l'analyse de Zhu et Granick sont extrêmement grandes (elles peuvent atteindre plusieurs micromètres). De telles longueurs de glissement restent par plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux valeurs que nous obtenons.



**Fig. IV.8: Figure du haut :** Évolution de  $F_{ac}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour du tétradécane confiné entre des surfaces de mica (○) ou des surfaces partiellement non mouillantes recouvertes d'OTE (◇). Pour ces expériences  $F_{ac}$  est proportionnel à  $G''(\omega)$  puisque  $h_{ac}$  est constant. Les pointillés correspondent à la force hydrodynamique attendue dans le cas d'une condition limite de non glissement. L'encart représente un signal proportionnel à  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour les mêmes systèmes (d'après [134]). **Figure du bas :** Évolution de  $F_{ac}$  (proportionnel à  $G''(\omega)$ ) en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre des surfaces de mica recouvertes d'OTE (○). Les pointillés correspondent à la force hydrodynamique attendue dans le cas d'une condition limite de non glissement.



**Fig. IV.9:** Résultats que nous avons obtenus avec le SFA décrit au chapitre II. Évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre des surfaces de verre silanisé non mouillantes (cercles noirs). Les triangles gris correspondent au cas d'une condition limite de non glissement (eau confinée entre des surfaces de verre nu). L'insert représente  $G''(\omega)^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$  pour le même système, la droite correspond à la réponse hydrodynamique attendue dans le cas d'une condition limite de non glissement.



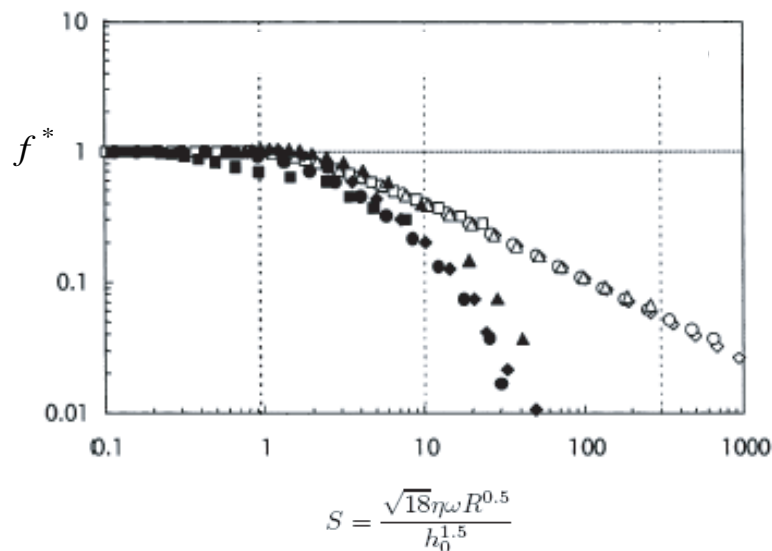
**Fig. IV.10:** Évolution de  $f^*$  et de la longueur de glissement en fonction du *taux de cisaillement*  $\frac{V_{normal}}{h_{dc}}$ , d'après [134]. (a), (b) et (c) correspondent à trois systèmes expérimentaux différents : (a) de l'eau entre des surfaces d'OTE, (b) tétradécane entre des surfaces d'OTE et (c) tétradécane+0,2% d'hexadécylamine entre des surfaces de mica. Nous rappelons que pour nos expériences, nous n'obtenons pas de dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement.

**Remarques et explications proposées** pour justifier l'écart aux lois de l'hydrodynamique macroscopique pour les expériences de Zhu *et al* présentant du glissement :

- La présence de bulles de gaz à la surface pourrait expliquer la dépendance de la longueur de glissement avec le *taux de cisaillement*, comme cela a été suggéré par Vinogradova [126], de Gennes [34], et Lauga et Brenner [69]. Granick *et al* [49] ont aussi réalisé des expériences en faisant varier la nature du gaz dissout dans leur liquide. Ils montrent que selon le gaz, il est possible d'observer du glissement même pour un liquide mouillant le solide.
- Spikes et Granick [112] proposent de définir le taux de cisaillement  $\tau$  à partir d'un taux de cisaillement critique,  $\tau_{co}$ , en dessous duquel il n'y aurait pas de glissement, et au dessus duquel un glissement serait présent avec une longueur de glissement  $b$  constante :

$$\tau = \tau_{co} + \frac{\eta}{b} V_s.$$

Ceci leur permet d'expliquer les résultats expérimentaux de Granick *et al* présentés ci-dessus, pour lesquels ils obtiennent une longueur de glissement de 10  $\mu\text{m}$  pour une surface hydrophobe.



**Fig. IV.11:** Évolution de  $f^*$  en fonction du taux de cisaillement tel que nous l'avons décrit ici, d'après [112]. Les symboles pleins correspondent aux points expérimentaux obtenus, et les symboles creux correspondent aux points obtenus par Spikes et Granick, d'après leur modèle de taux de cisaillement critique.

- Une dernière remarque, de toute autre nature, porte sur la taille caractéristique de la surface sondée par l'écoulement dans les expériences de nanorhéologie. Comme nous l'avons remarqué au chapitre précédent, cette taille est de l'ordre de :  $\sqrt{Rh_{dc}}$  où  $R$  est le rayon équivalent de la sphère et  $h_{dc}$  la distance entre les surfaces. Pour les expériences présentées par Zhu *et al.*,  $R = 2$  cm et donc, pour une distance  $h_{dc} = 500$  nm, cette taille est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Pour parler de glissement sur des surfaces lisses, il est donc nécessaire de s'assurer au préalable que les surfaces sont parfaitement



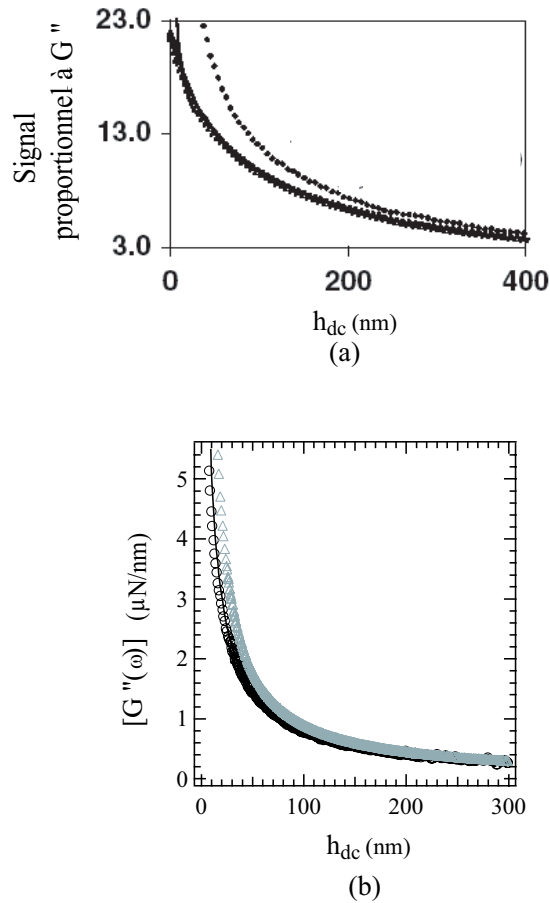
homogènes sur des zones de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  ce qui peut être délicat dans le cas de surfaces de mica, pour lesquelles certaines méthodes de préparation peuvent engendrer des poussières de taille nanométrique [80], [52], [67]. Nous verrons dans le chapitre suivant que de telles poussières peuvent parfois engendrer de très grandes valeurs de longueurs de glissement.

## 2.2 Expériences d'AFM

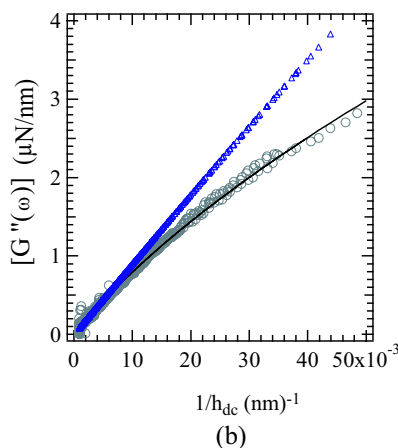
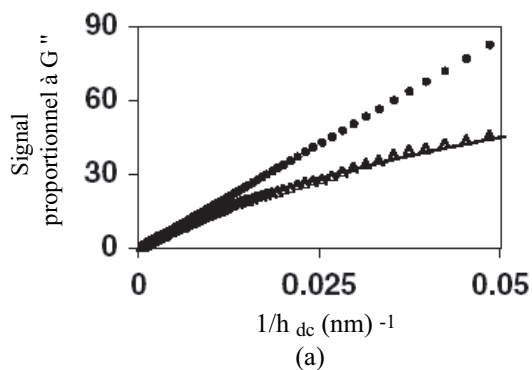
Comparons maintenant nos résultats à ceux obtenus par les autres équipes étudiant le problème de la condition limite hydrodynamique à partir d'expériences de microscopie à force atomique. Ces expériences sont réalisées avec une vitesse d'approche constante, et sans excitation dynamique. Les grandeurs reportées sur les figures expérimentales de ces équipes sont en général proportionnelles à la force mesurée divisée par la vitesse d'approche qui est constante. Ces grandeurs sont, avec nos notations, proportionnelles à  $G''$ .

- **Craig *et al* [32]** obtiennent des longueurs de glissement dépendant de la vitesse d'approche et du taux de cisaillement. Ils présentent leurs résultats sous la forme :  $F_{ac}$  en fonction de  $h_{dc}$  ou de  $h_{dc}^{-1}$ . Ceci est équivalent à une représentation de  $G''$  en fonction de  $h_{dc}$  ou  $h_{dc}^{-1}$  car ils réalisent des expériences à vitesse d'approche constante. Comparons nos résultats aux leurs dans ces représentations :

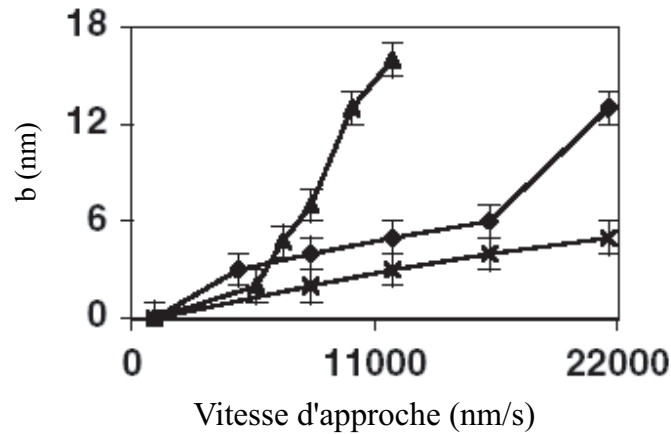
- La figure IV.12 présente un exemple des résultats (dans la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}$ ) obtenus par Craig *et al* (figure IV.12 (a)) et de ceux de nos expériences pour un système solide-liquide semblable (figure IV.12 (b)). Nous obtenons des résultats qualitativement similaires, mais n'observons pas de dépendance de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche, ni avec le taux de cisaillement. Nous rappelons que cette représentation est la moins résolutive pour la détermination de la longueur de glissement.
- Sur la figure IV.13 nous avons donc présenté ces résultats dans la représentation  $G''$ ) en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Nous rappelons que la détermination de l'origine des distances est alors le point crucial dans cette représentation. L'ordre de grandeur des longueurs de glissement obtenues par Craig *et al* (figure IV.15), est tout à fait comparable à celui déterminé dans nos expériences de SFA. En revanche Craig *et al* annoncent une condition limite non linéaire dépendant du taux de cisaillement.



**Fig. IV.12:** (a) Résultats de Craig *et al* évolution de la force dynamique en fonction de la distance entre les surfaces (d'après [32]) pour une solution de sucrose (triangle). Le signal mesuré est proportionnel à l'amortissement visqueux  $G''$ . Les cercles correspondent au signal attendu dans le cas d'une condition limite de non-glissement. (b) Nos résultats : évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé (cercles noirs). Les triangles gris correspondent à des points générés pour une condition limite de non glissement. Les courbes continues correspondent aux meilleurs ajustement réalisés à partir du modèle établi par Vinogradova.



**Fig. IV.13:** (a) Résultats de Craig *et al* : évolution de la force dynamique en fonction de l'inverse de la distance entre les surfaces d'après [32] pour une solution de sucre (triangle). Le signal mesuré est proportionnel à l'amortissement visqueux  $G''$ . Les cercles correspondent au signal attendu dans le cas d'une condition limite de non-glissement. (b) Nos résultats : évolution de  $G''(\omega)$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour de l'eau confinée entre une sphère de Pyrex et un plan silanisé (noir). Les triangles gris correspondent à des points générés pour une condition limite de non glissement. Les courbes en traits pleins correspondent aux meilleurs ajustements pour le modèle de Vinogradova.

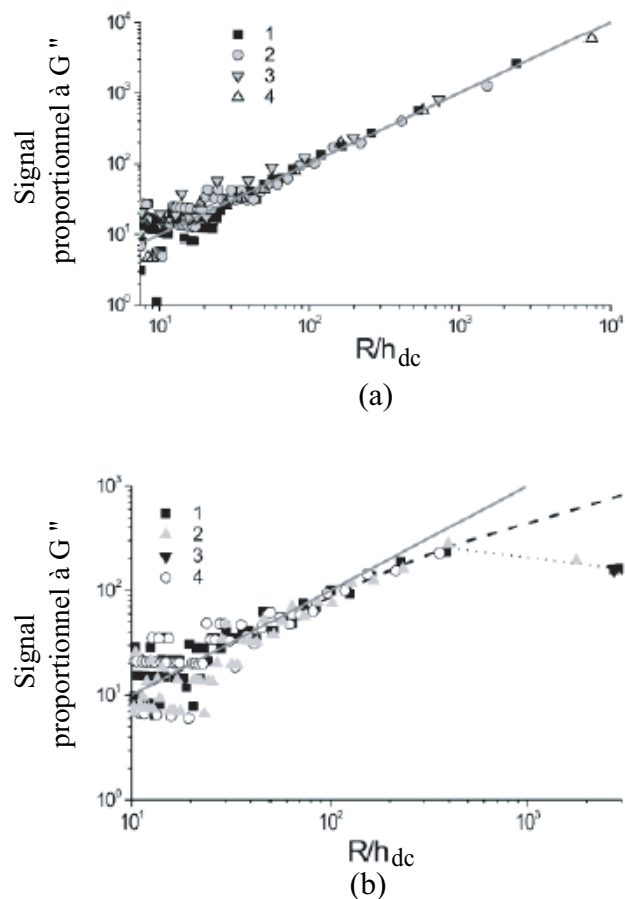


**Fig. IV.14:** Résultats de Craig *et al* d'après [32]. Évolution de la longueur de glissement en fonction de la vitesse d'approche.

Craig *et al* déterminent les longueurs de glissement en fixant les valeurs des paramètres macroscopiques, (rayon  $R$  de la sphère et viscosité  $\eta$  du liquide) mesurés indépendamment. Nous avons déjà souligné l'importance de prendre en compte les incertitudes sur ces mesures afin d'obtenir un encadrement pertinent des longueurs de glissement déterminées. Dans les expériences de Craig *et al*, l'incertitude sur  $R$  est de l'ordre de 2 % et celle sur  $\eta$ , essentiellement due à la dérive thermique, de l'ordre de 1 % [31]. En tenant compte de ces incertitudes, nous trouvons pour leurs mesures une résolution sur la longueur de glissement de l'ordre de  $\pm 4$  nm. Les barres d'erreur présentées sur la figure IV.15 paraissent alors sous estimées. Il semblerait donc que la non-linéarité obtenue soit dans la barre d'erreur de la détermination de la longueur de glissement.

- **Bonaccorso *et al* [19] [113]** obtiennent une longueur de glissement d'environ 10 nm pour des solutions aqueuses et du propanol confinés entre des surfaces mouillantes. Ils réalisent pour cela un ajustement de  $F_{ac}$  en fonction de  $h_{dc}$ . Ils présentent aussi une analyse détaillée des effets électrostatiques.

- **Vinogradova et Yakubov [127]** ont développé une méthode d'analyse précise des mesures de force par AFM, tenant compte de la déflexion de la pointe d'AFM et du fait que la pointe d'AFM présente un angle d'inclinaison. Ils obtiennent des résultats similaires aux nôtres. Aucun glissement n'est observé dans le cas de surfaces mouillantes (figure IV.15 (a)). Dans le cas non mouillant d'un écoulement d'eau confinée entre des surfaces de polystyrène (figure IV.15 (b)), ils peuvent interpréter leurs résultats expérimentaux soit par la présence d'une longueur de glissement de 10 nm sur l'une des surfaces et 1 nm sur l'autre ; soit par la présence d'une longueur moyenne de glissement de 4 nm sur chacune des surfaces. De plus la longueur de glissement obtenue ne dépend pas de la vitesse d'approche, ils ont donc une condition limite hydrodynamique linéaire. Ces résultats sont donc similaires à ceux que nous avons obtenus dans nos expériences de SFA.



**Fig. IV.15:** Résultats de Vinogradova et Yakubov d'après [127]. Évolution de la force visqueuse adimensionnée, (correspondant à un signal proportionnel à l'amortissement visqueux  $G''$ ) en fonction de  $R/h_{dc}$  où  $R$  est le rayon de la sphère. **(a)** Eau confinée entre des surfaces hydrophiles, pas de glissement. **(b)** Eau confinée entre des surfaces non mouillantes, il y a présence de glissement. La droite en traits pleins correspond au résultat attendu en l'absence de glissement.

## 2.3 Conclusions

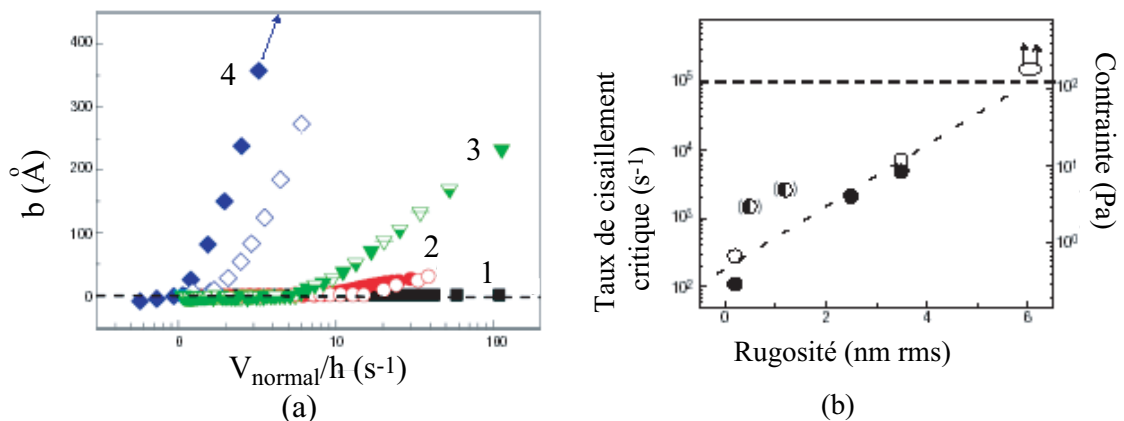
Nous observons une grande diversité dans les résultats expérimentaux obtenus pour des systèmes similaires par des techniques de dissipation : diversité sur l'ordre de grandeur des longueurs de glissement et sur la linéarité de la condition limite hydrodynamique.

## 3 Variabilité dans les résultats expérimentaux obtenus pour des surfaces rugueuses.

Pour les raisons évoquées au paragraphe 2.2.5 du chapitre III, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser, au cours de ce travail, d'expériences sur des surfaces de rugosité contrôlée. Plusieurs équipes ont étudié très récemment ce problème avec des expériences de dissipation. Nous allons présenter et commenter ces résultats.

### 3.1 Expériences réalisées en SFA

Zhu *et al* [135] et Granick *et al* [49] obtiennent pour des surfaces rugueuses non mouillantes, un taux de cisaillement critique au dessus duquel du glissement apparaît. Ils observent une augmentation de ce taux de cisaillement critique avec la rugosité (figure IV.16) et concluent donc que la rugosité domine les interactions intermoléculaires, et tend à diminuer le glissement.

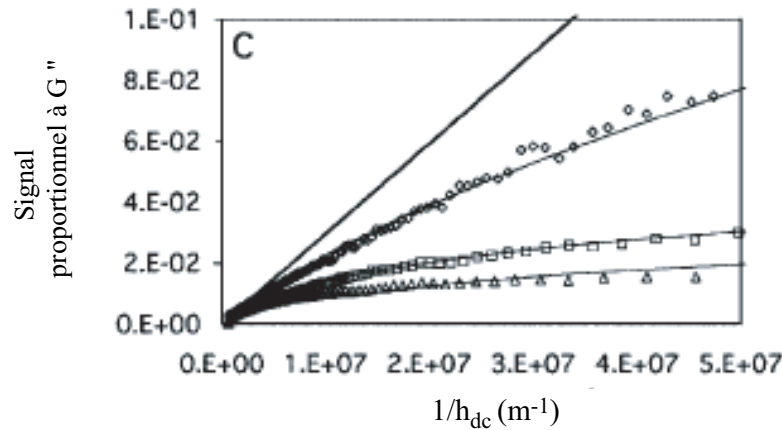


**Fig. IV.16:** Résultats de Granick *et al* d'après [49]. **(a)** Évolution de la longueur de glissement en fonction du rapport de la vitesse normale d'approche à la distance entre les surfaces pour des rugosités rms de : 6 nm (cas 1) ; 3,5 nm (cas 2) ; 2 nm (cas 3) ; atomiquement lisse (cas 4). **(b)** Évolution du taux de cisaillement critique en fonction de la rugosité des surfaces.

### 3.2 Expériences réalisées par AFM

Bonaccorso *et al* [18] ont étudié la condition limite hydrodynamique pour des solutions aqueuses de sucre de différentes viscosités, confinées entre des surfaces d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ . Les solutions sont mouillantes pour ces surfaces. La rugosité des surfaces est modifiée

par un traitement à l'hydroxyde de potassium et varie de 1,8 nm pic à pic à 50 nm pic à pic. Ces rugosités ont été mesurées par AFM sur des zones de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . Ils présentent et analysent ensuite leurs résultats sous la forme  $F_{ac}$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  (figure IV.17) ce qui, avec nos notations, est équivalent à la représentation de  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  puisqu'ils approchent leurs surfaces à vitesse constante. Il est important de souligner que l'origine des distances est déterminée par un contact "dur" entre les surfaces, ce sont donc les "pics de rugosité" qui renseignent sur l'origine des distances. Ils obtiennent du glissement dans tous les cas, et la valeur obtenue pour le glissement dépend de la vitesse d'approche ainsi que de la viscosité du liquide utilisé et de la rugosité. Ils observent donc une condition limite hydrodynamique non linéaire.

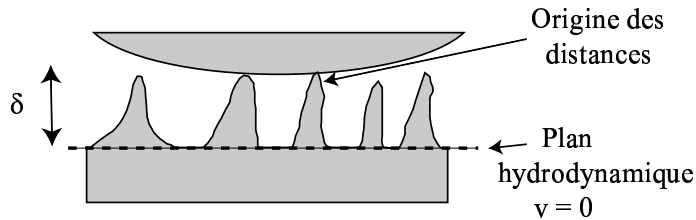


**Fig. IV.17:** Résultats de Bonaccorso *et al* d'après [18]. Évolution de la force visqueuse (correspondant à un signal proportionnel à l'amortissement visqueux  $G''$ ) en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour une vitesse d'approche de  $43,2 \mu\text{m/s}$  et une solution aqueuse de sucrose de viscosité  $6,15 \text{ mPas}$ . Les diamants correspondent à une rugosité de  $1,8 \text{ nm}$  pic à pic, les carrés à une rugosité de  $20 \text{ nm}$  pic à pic et les triangles à une rugosité de  $50 \text{ nm}$  pic à pic. Les courbes en traits pleins correspondent aux meilleurs ajustements à partir de l'expression de Vinogradova.

Pour déterminer le glissement, ils réalisent un ajustement avec le modèle proposé par Vinogradova avec des valeurs de longueur de glissement identiques ou différentes sur chacune des surfaces. Ils obtiennent les plus grandes valeurs de longueurs de glissement dans le cas des surfaces présentant la plus grande rugosité. Ils trouvent ainsi une longueur de glissement de  $40 \text{ nm}$  sur la sphère (plus lisse) et de  $900 \text{ nm}$  sur le plan de rugosité  $12,2 \text{ nm rms}$  ( $50 \text{ nm}$  pic à pic). Dans le cas d'un plan lisse (rugosité inférieure à  $2 \text{ nm}$  pic à pic) ils obtiennent une longueur de glissement de  $42 \text{ nm}$  sur la sphère dont la rugosité n'a pas pu être déterminée, et pas de glissement sur le plan.

Comme nous l'avons déjà souligné à plusieurs reprises, la détermination de l'origine est primordiale pour la détermination de la longueur de glissement dans la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Nous avons voulu quantifier l'impact d'une erreur de la détermination de l'origine sur la condition limite de non glissement. Nous avons pour cela généré la force visqueuse théorique de Reynolds associée à une condition limite de non glissement. Nous avons ensuite considéré l'effet d'un décalage de l'origine égal à la hauteur de la rugosité.

Cette configuration est schématisée ci-dessous et correspond à une situation où la mesure mécanique fixe une origine des distances située au sommet des rugosités, de forme piquée, de sorte que le liquide peut encore s'écouler entre ces rugosités. Le plan hydrodynamique de vitesse nulle se situe alors à la base de la rugosité (voir figure IV.18).



**Fig. IV.18:** Représentation schématique du contact entre une sphère et un plan rugueux, de rugosité pic à pic de hauteur  $\delta$ . Le contact mécanique entre la sphère et le plan fixe l'origine des distances. Le plan hydrodynamique de vitesse nulle se situe à la base des rugosités.

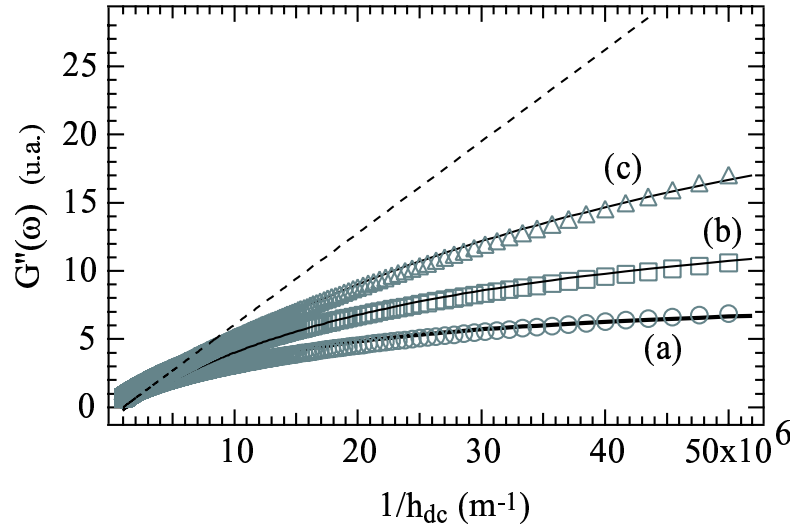
Sur la figure IV.19 nous avons représenté  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$  pour différentes tailles caractéristiques de rugosité. En utilisant le modèle à deux longueurs de glissement établi par Vinogradova, nous avons réalisé des ajustements et nous avons obtenu *les longueurs de glissement apparentes* résumées dans le tableau IV.1.

Erreur commise sur l'origine (nm)	longueur de glissement sur la sphère(nm)	longueur de glissement sur le plan (nm)
17,5	1	42
37	38	80
70	38	290

**Tab. IV.1:** Longueurs de glissement apparentes associées à une mauvaise détermination de l'origine des distances dans la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$

Cette étude simple montre qu'une erreur de position  $\delta$  sur la détermination de l'origine des distances peut être associée, dans un cas pourtant sans glissement, à une longueur de glissement apparente de l'ordre de 2 à 3  $\delta$  dans la représentation de  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Bien que cette étude ne remette pas en cause la présence de glissement dans les expériences de Bonaccorso *et al* [18], elle souligne le fait qu'une grande rigueur est requise pour la détermination de l'origine des distances dans le cas de l'étude du glissement sur des surfaces rugueuses, dans la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Une erreur sur cette détermination peut en effet conduire à des longueurs de glissement apparentes deux à trois fois plus importantes que la taille des rugosités. Les grandes valeurs de longueurs de glissement annoncées en présence de surfaces rugueuses doivent être interprétées avec prudence. Une analyse détaillée de l'incertitude expérimentale sur la détermination de l'origine et sur la topographie précise de la rugosité pourrait être très profitable. Soulignons que l'étude de Bonaccorso *et al* [18] suggère la possibilité, pour une rugosité, d'augmenter les effets de





**Fig. IV.19:**  $G''$  (en unité arbitraire) en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ . Les cercles correspondent à un signal généré pour une force visqueuse de Reynolds avec une condition limite hydrodynamique de non glissement en commettant une “erreur” sur la détermination de l’origine des distances de l’ordre de la taille de la rugosité. Les courbes en trait plein correspondent aux meilleurs ajustements obtenus sur ces signaux dans un modèle à deux longueurs de glissement [127]. la courbe en pointillés correspond au signal obtenu si l’on ne commet pas d’erreur sur l’origine des distances. Les cas (a) à (c) correspondent à différentes rugosités : (a) 17,5 nm, (b) 37 nm, (c) 70 nm. Ces rugosités sont comparables à celles annoncées par Bonaccorso *et al* d’après [18] en sommant celle de la sphère et du plan. Les longueurs de glissement correspondantes sont indiquées dans le tableau IV.1

glissement lorsque l’interaction solide-liquide est **mouillante**. Ce résultat surprenant est notamment contraire aux travaux théoriques de Richardson [102].

L’analyse précédente montre aussi que la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ , dans le cas où les surfaces analysées présentent des poussières isolées est dangereuse. On se trouve alors typiquement dans le cas décrit ci-dessus, et il est possible d’obtenir des longueurs de glissement apparentes importantes (jusqu’à 4 fois la taille des poussières).

## 4 Conclusion

Nous venons de voir que l’analyse des expériences de glissement doit être faite avec le plus grand soin. Une erreur sur la détermination de la partie résiduelle du signal ou sur la détermination de l’origine du contact peut conduire à des valeurs erronées de longueurs de glissement. Nous pensons avoir mis au point une méthode fiable d’analyse des expériences de glissement sur la machine de forces développée au laboratoire. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les lois de l’hydrodynamique macroscopique, pour une condition limite linéaire de glissement et une valeur unique (pour un système donné) de longueur de glissement, de l’ordre de 20 nm pour de l’eau confinée entre des surfaces hydrophobes. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Vinogradova et Yakubov [127], mais considé-

rablement différents de ceux obtenus par Zhu *et al* [135]. Nous allons nous intéresser, dans la dernière partie de ce travail, à l'un des mécanismes pouvant être à l'origine d'une telle diversité des longueurs de glissement expérimentales.

- Sensibilité des résultats des expériences de dissipation à :
  - la détermination des sources de dissipation autres que l'écoulement du liquide confiné (surtout dans la représentation  $(G'')^{-1}$  en fonction de  $h_{dc}$ ),
  - la détermination de l'origine des distances (surtout dans la représentation  $G''$  en fonction de  $h_{dc}^{-1}$ ).Toute erreur peut entraîner une mauvaise détermination de la longueur de glissement (le plus souvent une surestimation).
- Pour des systèmes similaires, on observe pour les mêmes techniques expérimentales (mesures de dissipation) une grande diversité dans les résultats expérimentaux.



## Chapitre V

# Effets conjugués de la rugosité et de la non mouillabilité sur la condition limite hydrodynamique

Parallèlement aux travaux expérimentaux nous avons étudié par des simulations numériques de dynamique moléculaire l'influence conjuguée de la rugosité et de la non mouillabilité sur la condition limite hydrodynamique. Nous allons présenter dans ce chapitre la démarche ainsi que les résultats obtenus.

## 1 Présentation du problème et motivations

Nous venons de voir que la détermination des longueurs de glissement à partir des données expérimentales constitue une étape délicate. Bien que l'existence du glissement ne fasse aucun doute dans le cas non-mouillant, la valeur précise de la longueur de glissement, pour une configuration donnée reste sujette à une grande variabilité et il faut donc rester prudent par rapport aux valeurs obtenues. Il reste donc à comprendre l'origine de la grande diversité des valeurs expérimentales de longueurs de glissement pouvant varier sur quatre ordres de grandeur : du nanomètre à plusieurs micromètres. Des simulations de dynamique moléculaire réalisées dans un cas lisse et non mouillant [7], il ressort une taille caractéristique des longueurs de glissement d'environ une dizaine de tailles moléculaires. Cette taille est bien inférieure à certaines valeurs expérimentales pouvant aller jusqu'au micromètre [134]. Une des explications proposées par Vinogradova *et al* [128], pour ces valeurs importantes de longueurs de glissement expérimentales, réside dans la présence éventuelle de bulles à l'interface liquide-solide.

## 1.1 Existence de nanobulles

Vinogradova *et al* [128] ont été parmi les premiers à suggérer que des bulles de taille nanométrique (appelées nanobulles) près de parois hydrophobes pourraient jouer un rôle important pour le glissement à la paroi. Des expériences d'AFM ont récemment mis en évidence la présence de bulles à l'interface solide-liquide :

- Ishida *et al* [56] ont observé, par AFM en mode tapping, des wafers de silicium recouverts d'un dépôt d'OTS (et donc hydrophobes), immergés dans de l'eau. Ils observent un grand nombre de domaines de taille nanométrique. Ces domaines ont été analysés par des mesures de phase, ainsi que des courbes de force. Les résultats indiquent qu'il s'agit de bulles d'environ 38 nm de haut et 220 nm de large (d'où le nom de nanobulles) ancrées à la surface.
- Tyrell et Attard [123] ont également mis en évidence, par AFM en modes tapping et phase des nanobulles recouvrant entièrement des surfaces hydrophobes (figure V.1). Ces bulles ont un rayon de courbure d'environ 100 nm et une hauteur au dessus du substrat de 20 à 30 nm. Elles apparaissent donc sous une forme assez aplatie dénommée "pancake".

D'après l'équation de Laplace, ces nanobulles ne devraient pas être stables : pour un rayon de 100 nm on trouve une pression interne de 14 Bars. Leur stabilité pourrait s'expliquer par le fait que les temps permettant d'atteindre l'équilibre et d'assurer la migration de ces bulles soient longs.

## 1.2 Influence des nanobulles sur la condition limite hydrodynamique

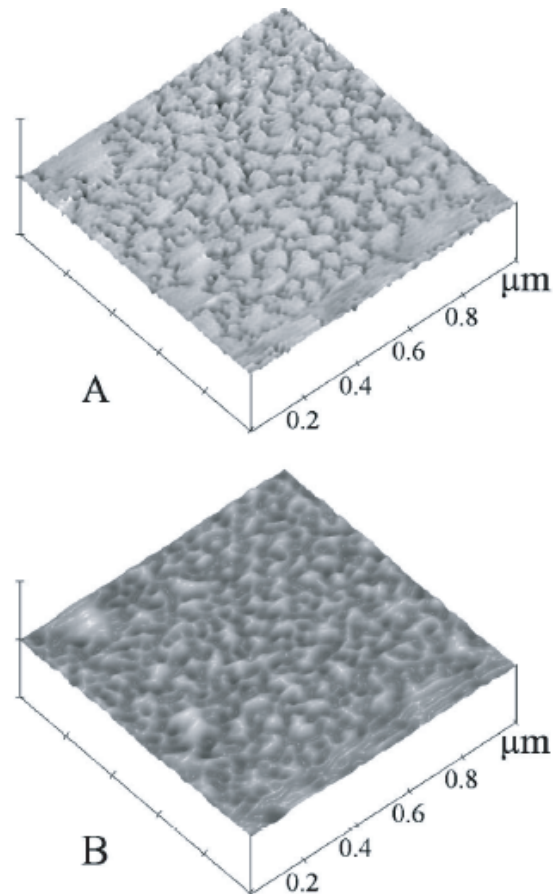
Nous allons ici rappeler quelques explications quantitatives qui ont été proposées pour expliquer l'influence de ces nanobulles sur la condition limite hydrodynamique :

- **Bocquet [16]** a calculé le transfert de quantité de mouvement entre un gaz en écoulement et une surface de rugosité modèle. Il a ainsi, par un raisonnement de type "théorie cinétique", évalué la longueur de glissement en fonction des caractéristiques de rugosité de la surface.

- **de Gennes [34]** suppose qu'il y a un fin film de gaz à l'interface solide-liquide, d'épaisseur plus grande que la taille moléculaire, mais plus petite que la taille caractéristique du libre parcours moyen dans le gaz. Un tel film peut exister si du gaz est dissout à des concentrations métastables dans le liquide, le gaz nucléé alors préférentiellement sur les zones hétérogènes où  $\theta > 90^\circ$ . En se plaçant dans le régime de Knudsen pour le gaz, il obtient une longueur de glissement pouvant se mettre sous la forme :

$$b \simeq \frac{\eta}{\rho v_{th}}$$

où  $\rho$  est la densité du gaz,  $\eta$  la viscosité du liquide et  $v_{th} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$  la vitesse thermique du gaz de masse moléculaire  $m$ . Ainsi pour des valeurs typiques,  $\rho=1$  g/L,  $v_{th}=300$  m/s et



**Fig. V.1:** Images d'AFM en mode tapping d'une surface de verre rendue hydrophobe, immergée dans l'eau (d'après [123]). L'image A correspond à une image en phase (la hauteur maximale correspond à  $10^\circ$ ). l'image B correspond à une image en hauteur (la hauteur maximale étant 30 nm).

$\eta=10^{-2}$  Pa.s, la longueur de glissement correspondante vaut  $b=7 \mu m$ . La présence d'un film de gaz peut donc effectivement conduire à de grandes valeurs de longueurs de glissement.

- **Lauga et Brenner [69]** ont montré que la présence de nanobulles pourrait expliquer le caractère non linéaire de la condition limite hydrodynamique obtenu par certains groupes expérimentaux, notamment par l'équipe de Granick [134] qui trouve une dépendance des longueurs de glissement avec le taux de cisaillement. Ils supposent ainsi que la surface solide (considérée comme présentant une condition limite de non-glissement) est recouverte de nanobulles dont la taille évolue avec le cisaillement. Pour modéliser le fait que les nanobulles sont stables ils proposent une expression modifiée de la loi de Laplace :

$$P_{eq} - P_0 = \frac{2\gamma}{R_0} - f_{\theta(R_0)}$$

où  $R_0$  est le rayon de courbure de la bulle et  $f_{\theta(R_0)}$  est une force phénoménologique assurant la stabilité des nanobulles. Ils montrent alors que la dépendance des longueurs de glissement avec le taux de cisaillement est uniquement due au caractère dynamique de l'excitation et donc des oscillations des nanobulles. De telles non linéarités ne peuvent pas être observées dans le cas d'expériences quasi-statiques de mesures de variations de débit. Pour une étude dynamique d'un liquide confiné entre deux sphères de rayon  $r$ , d'après leur modèle, la longueur de glissement *apparente* augmente avec le rayon de la sphère. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi des longueurs de glissement micrométriques (Granick *et al* [134]) ont pu être observées dans les expériences de SFA (le rayon équivalent  $r$  est de 2 cm) alors que les longueurs observées par AFM sont beaucoup plus faibles (le rayon de la sphère est micrométrique). Il faut cependant noter que Bonaccorso *et al* [18] ont obtenu par AFM, avec une sphère de rayon micrométrique, des longueurs de glissement pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres.

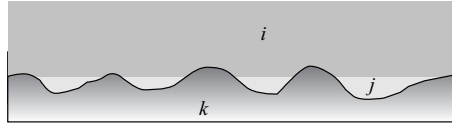
- **Andrienko *et al* [4]** ont montré la possibilité d'une transition de prémouillage conduisant, au-delà d'une température critique à l'apparition d'un film lubrifiant (de faible viscosité) épais entre le liquide et la paroi solide. Ceci peut alors conduire à des longueurs de glissement importantes.

En résumé, des nanobulles ont été observées expérimentalement, et en leur présence, des modèles théoriques suggèrent qu'il est possible d'atteindre des valeurs importantes de longueurs de glissement dépendant du taux de cisaillement. La présence d'un film de gaz constituerait ainsi l'une des raisons pour lesquelles il serait possible d'observer des valeurs élevées de longueurs de glissement. Il reste à justifier comment une telle interface solide/gaz/liquide peut exister. Nous avons exploré au cours de cette thèse une explication en termes de mouillage composite à l'échelle nanométrique. Comme nous le verrons, l'effet conjugué des hétérogénéités géométriques et chimiques résultantes peut jouer un rôle important pour le phénomène de glissement.

### 1.3 Le mouillage composite

Le problème du mouillage s'intéresse au contact de trois phases non miscibles, que l'on peut noter  $i$ ,  $j$  et  $k$ . Il s'agit de savoir comment les 3 interfaces  $ij$ ,  $ik$  et  $jk$  se raccordent entre elles, chaque interface étant en principe simplement constituée de deux phases en contact.

Cependant, à l'échelle macroscopique, la situation peut être plus complexe lorsqu'une des phases,  $k$  par exemple, est un solide dont la surface est rugueuse ou hétérogène. Dans ce cas l'interface macroscopique  $ki$  peut contenir quelques domaines de phase  $j$  piégés dans les rugosités de la surface solide  $k$ , comme indiqué schématiquement sur la figure V.2. Il peut s'agir par exemple, de bulles de vapeur à l'interface solide-liquide (le cas qui nous intéresse), mais aussi de gouttes de liquide à l'interface solide-gaz. Cette situation est appelée "mouillage composite".



**Fig. V.2:** Illustration du mouillage composite : une phase  $j$  est piégée entre les phases  $i$  et  $k$ .

Historiquement, l'effet du mouillage composite est apparu dans les expériences de Johnson et Dettre [64]. Ces auteurs ont mesuré l'angle de contact à l'avancée et à la reculée de gouttes d'eau posées sur des surfaces de cire de différentes rugosités. Dans un premier régime, l'hystérésis commence par augmenter avec la rugosité. Ils observent ensuite, pour une valeur plus élevée de rugosité, un brusque saut des deux angles de contact vers une valeur proche de  $160^\circ$ . L'hystérésis devient alors très faible. Une grande rugosité diminue l'hystérésis, il y a mouillage composite. Plus récemment une approche quantitative a été proposée par Bico *et al* [10], [11], [12], Herminghaus [51] et Lafuma *et al* [68]. Ils ont réalisé des expériences similaires à celles de Johnson et Dettre mais avec des surfaces de texture parfaitement calibrée, de manière à mieux comprendre et modéliser les résultats obtenus.

Pour des surfaces rugueuses non mouillantes, il est possible d'envisager que le liquide repose sur ces rugosités, sans pénétrer à l'intérieur de celles-ci. Ceci conduit à une situation de mouillage composite, parfois appelée, de façon imagée, "effet fakir". La figure V.3 représente une photo d'une goutte d'eau posée sur une surface texturée (rugueuse et hydrophobe).

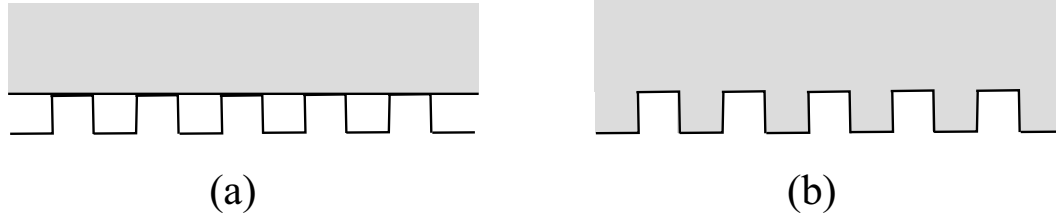


**Fig. V.3:** Photo d'une goutte posée sur une surface hydrophobe structurée à l'échelle micrométrique ; on observe une interface composite (d'après [50]).

Nous allons maintenant développer une approche quantitative dont nous nous réservons plus loin. Considérons une surface de facteur de rugosité  $r$  ( $r$  correspond au rapport de l'aire réelle sur l'aire projetée) et soit  $\phi$  la fraction de solide mouillé. Imaginons une



goutte macroscopique posée sur une telle surface structurée à l'échelle microscopique. On cherche à savoir dans quelle condition le mouillage "composite" est favorable. Il faut pour cela comparer l'énergie capillaire  $F_a$  et  $F_b$  de chacune des situations  $a$  et  $b$  représentées sur la figure V.4



**Fig. V.4:** Représentation schématique d'un liquide sur une surface structurée. Cas (a) : mouillage "composite" le liquide repose sur les rugosités. Cas (b) : mouillage "normal", le liquide occupe tout l'espace disponible.

Cas (a) :

$$F_a = \gamma_{lv} + \phi\gamma_{sl} + (r - \phi)\gamma_{sv} + (1 - \phi)\gamma_{lv}$$

Cas (b) :

$$F_b = r\gamma_{sl} + \gamma_{lv}$$

avec  $\gamma_{lv}$  et  $\gamma_{sv}$  les tensions superficielles respectivement liquide-vapeur et solide-vapeur. Le mouillage composite est favorable si  $F_a < F_b$ , donc en utilisant la relation d'Young :  $\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$  (avec  $\gamma_{sl}$  la tension superficielle solide-liquide et  $\theta$  l'angle de contact du liquide considéré sur la surface lisse) on obtient :

$$-(\phi - r) \cos\theta < \phi - 1$$

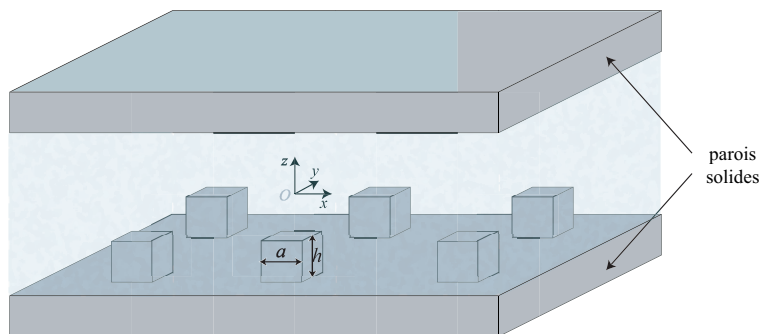
soit, comme  $\phi < 1 < r$  :

$$\cos(\theta) < \frac{\phi - 1}{r - \phi} = c < 0$$

Nous voyons donc que la condition pour avoir un mouillage composite dépend à la fois de la géométrie de la surface étudiée (par l'intermédiaire des grandeurs  $\phi$  et  $r$ ) ainsi que de l'interaction solide-liquide (par l'intermédiaire de  $\cos(\theta)$ ).

Les travaux expérimentaux que nous venons d'évoquer montrent qu'à l'échelle macroscopique le mouillage composite peut apparaître pour des surfaces rugueuses non mouillantes. Nous nous intéressons dans la suite, par une approche de dynamique moléculaire, à l'existence de ce phénomène à l'échelle nanométrique et à son effet sur la condition limite hydrodynamique. Nous considérerons pour cela les configurations de mouillage d'un liquide confiné entre des surfaces infinies, rugueuses et non mouillantes telles que celles représentées sur la figure V.5.

Schoen *et al* [108, 39, 97] ont étudié numériquement la structure locale d'un fluide confiné entre des surfaces rugueuses. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à l'influence de surfaces rugueuses non mouillantes sur le glissement et nous verrons qu'il est possible dans ce cas d'obtenir de grandes valeurs de longueurs de glissement. Nous ne considérerons pas le cas de liquides confinés entre des parois chimiquement hétérogènes, sujet



**Fig. V.5:** Schéma du type de parois solides rugueuses et non mouillantes confinant le liquide par la suite. La rugosité est ici représentée sous forme de plots à section carrée.

riche qui a fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, un fluide confiné entre deux parois présentant des rayures chimiques pourra former une "phase pont" composée en alternance de zones de haute et basse densité, plusieurs études ont montré qu'il s'agissait d'une nouvelle phase thermodynamique au même titre que les phases gaz ou liquide [98, 106, 107, 15, 14]. Des études de stabilité de phase, par des simulations de Monte Carlo et détermination du grand potentiel, ont aussi été menées sur des substrats rugueux décorés chimiquement, tels que le système ne possède aucune symétrie de translation [104]. Nous nous limiterons dans notre étude au cas de surfaces chimiquement homogènes présentant un motif de rugosité périodique.

## 2 Approche numérique du mouillage composite à l'échelle nanométrique : la dynamique moléculaire

### 2.1 Liquide de Lennard-Jones en géométrie confinée-périodique

Pour étudier l'influence d'un démouillage composite sur la condition limite hydrodynamique nous avons donc réalisé des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons utilisé un code de dynamique moléculaire [94] utilisant le standard parallèle MPI [83]. Ce code permet d'étudier les propriétés physiques d'un fluide confiné entre deux plans parallèles (perpendiculaires à l'axe  $Oz$ ), distants d'une longueur  $d$  et pouvant éventuellement être mobiles. Deux familles d'atomes doivent donc être considérées :

- Les atomes des parois solides, de diamètre moléculaire  $\sigma$  qui confinent le liquide. Ils sont fixes (dans le référentiel de la paroi) et leur densité numérique réduite  $\rho_s \sigma^3$  est prise égale à 0,9. Le solide a une structure cubique face centrée. Les parois peuvent être lisses ou présenter une rugosité (créneaux, plots...) de géométrie déterminée selon l'étude souhaitée. La valeur de la distance entre les parois varie typiquement de  $d = 10 \sigma$  à  $d = 40 \sigma$  suivant la configuration choisie.
- Les atomes du fluide, de même taille  $\sigma$ , de masse  $m$  et dont le nombre varie typiquement de 5000 à 10000.

Les interactions entre ces atomes sont de type Lennard-Jones, et le potentiel d'interaction peut se mettre sous la forme :

$$v_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - c_{ij} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où  $i$  et  $j$  sont les indices pour le solide ( $s$ ) ou le fluide ( $f$ ). L'énergie d'interaction  $\epsilon$  est la même pour les deux familles d'atomes. Le coefficient  $c_{ij}$  traduit (pour  $i \neq j$ ), la miscibilité relative des deux milieux. Si  $c_{fs}$  est petit par rapport à  $c_{ff}$ , la partie attractive du potentiel d'interaction, entre le fluide et le solide, est défavorisée et on s'attend donc à un faible mouillage des surfaces. Les atomes du solide sont maintenus fixes et donc le coefficient  $c_{ss}$  n'intervient pas. Les propriétés interfaciales ont été étudiées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire : il est possible de relier l'angle de mouillage aux coefficients  $c_{ff}$  et  $c_{fs}$  pour des conditions de pression et de température données comme cela est indiqué sur la table V.1 (voir la référence [6]).

$c_{fs}$	$\gamma_{SV} - \gamma_{LS}$	$\cos(\theta)$	$\theta$
0,5	-0,71	-0,74	137°
0,6	-0,65	-0,68	133°
0,7	-0,50	-0,52	121°
0,8	-0,35	-0,36	111°
0,9	-0,16	-0,17	99°

**Tab. V.1:** Dépendance des tensions de surfaces liquide-vapeur (en unité  $\epsilon$ ) et de l'angle de contact avec le paramètre  $c_{fs}$ ,  $c_{ff} = 1, 2$ . (D'après [6]).

Comme nous le verrons, pour un calcul numérique efficace, il est nécessaire de limiter la portée des interactions à une distance  $r_{cut}$ . Un potentiel supplémentaire  $v^{sup}$  est donc introduit afin de prendre en compte la force à longue portée exercée sur les atomes du fluide par les couches profondes du solide. Pour une position verticale  $z$  donnée ce potentiel vaut :

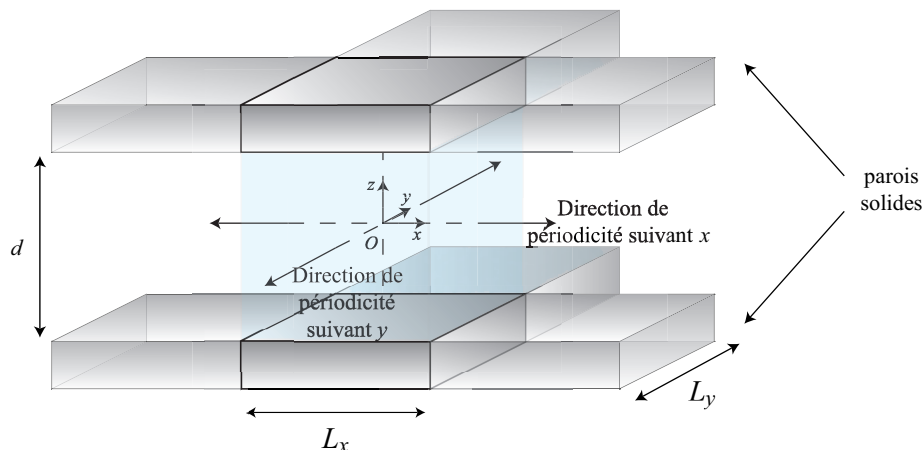
$$v^{sup}(z) = -\frac{2}{3}\pi\rho_S\sigma^3\epsilon c_{FS} \left( \frac{\sigma}{z + z_S} \right)^3$$

où  $z_S$  est la position de la dernière couche de solide simulée.

Dans les directions ( $Ox$ ) et ( $Oy$ ), parallèles aux murs, le fluide a une extension infinie et l'écoulement est considéré périodique. Le calcul n'est alors réalisé que sur une cellule élémentaire de taille  $L = L_x = L_y = 20 \sigma$  (figure V.6), aux bords de laquelle est appliqué un algorithme de périodicité. Enfin, signalons qu'un écoulement moyen du fluide peut être produit en imposant une vitesse de translation constante aux atomes de l'un des murs. Le fluide est alors soumis à un cisaillement.

## 2.2 Les unités réduites de la simulation

À l'aide des grandeurs physiques  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $m$  et  $k_B$  il est possible de construire un système d'unités adapté aux interactions de Lennard-Jones. On a ainsi par exemple :



**Fig. V.6:** Plusieurs cellules de simulation pour un fluide confiné entre deux parois solides lisses. La simulation numérique n'est réalisée que sur une seule cellule élémentaire avec des conditions limites périodiques dans les directions  $(Ox)$  et  $(Oy)$ .

- $L = L^* \sigma$  avec  $L^*$  une distance réduite,
- $t = t^* \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$  avec  $t^*$  le temps réduit,
- $T = \frac{\epsilon}{k_B} T^*$  avec  $T^*$  la température réduite.

Dans la suite, les grandeurs seront exprimées dans ce système et nous travaillerons avec les variables adimensionnées (par souci de lisibilité nous omettrons l'étoile). Pour toutes les simulations nous travaillons à température constante  $T = 1$ , en utilisant un thermostat de Hoover [2]. La méthode de Hoover permet de maintenir constante la température  $T$  du système grâce à un changement de l'échelle des vitesses des atomes de fluide au cours de la simulation. Pour cela, un degré de liberté supplémentaire,  $\xi$ , est introduit afin de représenter le bain thermique. À ce nouveau paramètre correspondent alors une vitesse  $\dot{\xi}$ , une contribution  $\frac{Q\dot{\xi}^2}{2}$  à l'énergie cinétique et une contribution  $\xi \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{3}{2} k_B T$  à l'énergie potentielle du système. On peut alors montrer que lorsque ces contributions supplémentaires sont prises en compte dans l'Hamiltonien du système, la distribution canonique est solution de l'équation de Liouville stationnaire pour le problème ainsi reformulé. Soulignons enfin que dans les cas où le fluide est soumis à un cisaillement, l'algorithme de thermalisation de Hoover adopté ne prend pas en compte la composante de vitesse selon la direction de cisaillement. De plus, nous n'imposons pas de taux de cisaillement trop important (voir paragraphe 4.4) de manière à rester toujours dans le domaine linéaire. Sous ces conditions, les propriétés statiques ainsi que les propriétés de transport, ne sont pas affectées par le thermostat.

Le fluide réel le plus proche du modèle de Lennard-Jones est l'argon. Le passage des grandeurs adimensionnées (en unités Lennard-Jones) aux grandeurs physiques (en unités du système international) pourra donc se faire de façon réaliste en utilisant les valeurs numériques correspondant à l'argon :

$$\frac{\epsilon_{\text{Ar}}}{k_B} = 119,8 \text{ K} ; \sigma_{\text{Ar}} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ m} ; M_{\text{Ar}} = 0,0394 \text{ kg/mol} \quad (\text{V.1})$$

Les simulations numériques nous permettent d'étudier de façon approfondie le comportement d'un fluide modèle, mais une comparaison quantitative des résultats numériques (obtenus dans le cadre du modèle de Lennard-Jones) et des résultats expérimentaux (utilisant un fluide autre que l'argon) reste approximative. Une comparaison quantitative plus précise nécessiterait notamment de prendre en compte la géométrie des molécules du fluide et les éventuelles interactions de Coulomb. Cette étude est actuellement en cours dans notre laboratoire, pour le cas de l'eau, dans le cadre du modèle SPCE ("Single Point Charge Extended") [116, 76].

### 2.3 Intégration des équations du mouvement par l'algorithme de Verlet

La résolution numérique de l'évolution du fluide est obtenue par dynamique moléculaire selon le schéma défini par l'algorithme de Verlet. Rappelons brièvement le principe de cet algorithme (on pourra trouver plus de détails dans [2]). La position  $\vec{r}_k$  de la particule  $k$ , de masse  $m_k$  est solution de la deuxième loi de Newton :

$$m \frac{d^2 \vec{r}_k}{dt^2} = \vec{F}_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N),$$

où  $\vec{F}_k$  représente la force exercée sur la particule  $k$  par l'ensemble des autres particules. Il s'agit alors, connaissant les positions  $\{\vec{r}_1(0), \dots, \vec{r}_N(0)\}$  et les vitesses  $\{\vec{v}_1(0), \dots, \vec{v}_N(0)\}$  de chaque particule à l'instant  $t = 0$ , d'intégrer les équations du mouvement afin de déterminer  $\{\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)\}$  et  $\{\vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)\}$  au bout d'un intervalle de temps  $t$ . Cette opération est réalisée avec une grande précision par l'algorithme de Verlet. Afin d'en mieux comprendre le principe, il est utile de reformuler le problème en termes de l'équation de Liouville, régissant l'évolution du système dans l'espace des phases. À chaque instant, le système est entièrement défini par la position et l'impulsion de chacune des  $N$  particules qui le composent  $\vec{x}(t) = \{\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t); \vec{p}_1(t) = m_1 \vec{v}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t) = m_N \vec{v}_N(t)\}$ . Son évolution s'exprime alors simplement sous la forme

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = -iL\vec{x},$$

où  $L$ , est l'opérateur de Liouville défini à partir du Hamiltonien  $H$  du système.  $L$  peut être décomposé en deux contributions  $L_1$  et  $L_2$ , reliées respectivement à l'évolution sur les positions  $\vec{r}$  et sur les impulsions  $\vec{p}$  :

$$iL = iL_1 + iL_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} iL_1 = \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_k} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_k} = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_k} \\ iL_2 = - \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_k} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_k} = \sum_{k=1}^N \vec{F}_k \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_k} \end{cases}$$

L'équation de Liouville a pour solution formelle

$$\vec{x}(t) = e^{itL} \vec{x}(0) = e^{itL_1 + itL_2} \vec{x}(0)$$

Les opérateurs  $L_1$  et  $L_2$  introduits ci-dessus sont particulièrement intéressants dans la mesure où leur action se réduit simplement à une translation (puisque  $e^{ia \frac{\partial}{\partial x}} f(x) = f(x+a)$ ).

Toutefois, il n'est pas en général possible de tirer pleinement profit de cette propriété, puisque  $L_1$  et  $L_2$  ne commutent pas,  $e^{itL_1+itL_2} \neq e^{itL_1}e^{itL_2}$ . Il est néanmoins possible de découper l'évolution sur l'intervalle de temps  $t$  en une série d'évolutions infinitésimales sur des intervalles de temps  $\Delta t = \frac{t}{M}$ , où  $M$  est un paramètre fixé. Le théorème de Trotter permet alors d'écrire

$$e^{itL_1+itL_2} = \left[ e^{i\frac{\Delta t}{2}L_2} e^{i\Delta tL_1} e^{i\frac{\Delta t}{2}L_2} \right]^M + \mathcal{O}\left(\frac{t^3}{M^2}\right)$$

et l'évolution de chaque particule s'obtient simplement par le schéma

$$\begin{aligned} \vec{r}_k(t + \Delta t) &= \vec{r}_k(t) + \Delta t \vec{v}_k(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_k} \vec{F}_k(t) \\ \vec{v}_k(t + \Delta t) &= \vec{v}_k(t) + \frac{\Delta t}{2m_k} \left[ \vec{F}_k(t) + \vec{F}_k(t + \Delta t) \right] \end{aligned}$$

L'intégration des équations du mouvement nécessite, *a priori* un temps de calcul assez long, puisque le temps nécessaire pour un calcul élémentaire d'une force interparticulaire est à multiplier par le nombre d'interactions,  $N(N-1)/2$ , s'il y a  $N$  particules. Il est possible de réduire le nombre d'interactions en se restreignant aux  $N_v$  plus proches voisins, ceci revient à introduire un rayon de coupure  $r_{cut}$  au delà duquel la force supposée est nulle. Le programme est aussi parallélisé sur plusieurs processeurs. La cellule de simulation est alors découpée en zones. Chaque processeur se voit ainsi attribué un sous-ensemble de particules. Pour un pas de temps élémentaire, l'intégration des équations du mouvement s'effectue au sein d'un processeur selon l'algorithme de Verlet et pour une liste de voisins. Comme le sous système traité par chaque processeur n'est pas isolé, les processeurs doivent tenir compte de l'évolution des autres sous-systèmes : c'est la phase de communication durant laquelle les coordonnées des atomes sont échangées entre les processeurs.

## 2.4 Détails techniques

Précisons maintenant quelques détails concernant les aspects techniques des simulations :

- Le nombre d'atomes par cellule de simulation varie typiquement entre  $N = 9000$  et  $N=14000$ .
- Le rayon de coupure vaut  $r_{cut} = 2,5 \sigma$ .
- Le pas de temps élémentaire  $dt$  utilisé pour l'intégration des équations du mouvement est choisi égal à  $10^{-2}$  (unité Lennard-Jones), ce qui correspond environ à  $10^{-14}$  s pour les paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  de l'argon.
- Grâce à l'observation des paramètres thermodynamiques instantanés (tels que la pression ou le débit), il est possible de diagnostiquer la fin du régime transitoire de thermalisation se produisant typiquement sur  $5 \cdot 10^4$  itérations. La durée typique d'une simulation est de  $8 \cdot 10^5$  itérations, ce qui correspond à une évolution du système physique pendant quelques nanosecondes. Un grand nombre d'itérations est indispensable pour une bonne précision sur le calcul des moyennes temporelles des différentes grandeurs (pression, débit, vitesse...).
- Le temps d'exécution parallèle est d'environ 17 heures pour 4 processeurs (sur un cluster de processeurs Sparc III cadencés à 750 MHz.)

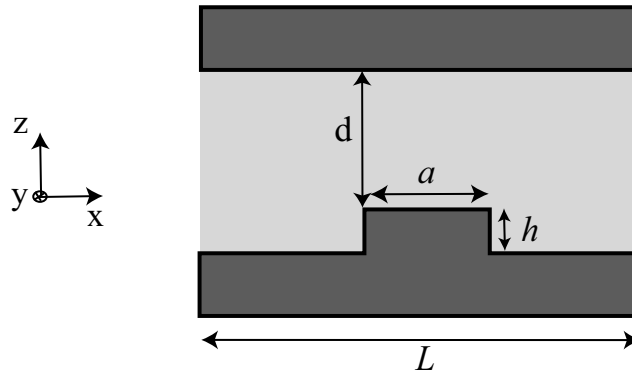
Nous venons de décrire l'algorithme utilisé, présentons maintenant les principaux résultats obtenus sur le mouillage composite à nanoéchelle.

### 3 Aspect statique : configurations de mouillage

Dans ce paragraphe nous étudions les aspects statiques du phénomène de mouillage composite pour un fluide confiné. Nous nous intéresserons dans les paragraphes suivants aux aspects dynamiques, et notamment à la question du glissement à la paroi lorsque le fluide est soumis à un cisaillement. Comme nous l'avons souligné, nous ne considérerons ici que des hétérogénéités géométriques. Le fluide, tout comme le solide, est chimiquement homogène. Nous regardons uniquement des défauts de rugosité pour une interaction liquide-solide non-mouillante.

#### 3.1 Évolution de la pression avec la distance entre les parois

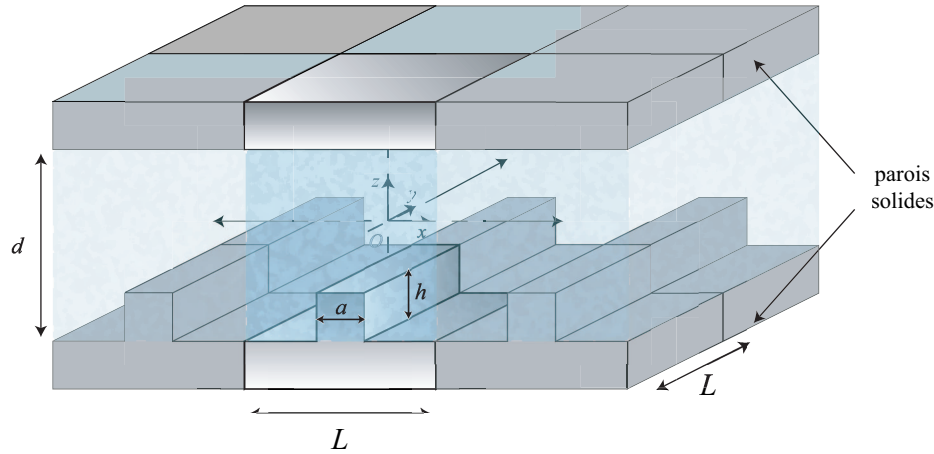
Nous nous intéressons dans cette partie à l'apparition du phénomène de mouillage composite lorsqu'un liquide est confiné entre deux surfaces non mouillantes, une paroi lisse et une paroi pouvant présenter un certain type de rugosité. Dans l'étude proposée, les rugosités seront modélisées comme des plots à section carrée (de côté  $a$  et hauteur  $h$ ) ou des créneaux (infinis dans la direction  $y$  et de largeur  $a$ ; la profondeur des créneaux est  $h$ ). Ces éléments sont répartis de façon périodique à raison d'un plot, ou d'un créneau, par cellule élémentaire de simulation. Nous avons précisé, sur la figure V.7, les notations utilisées pour décrire la géométrie du système.



**Fig. V.7:** Représentation schématique d'une cellule de simulation. Dans la cas d'un plot à section carrée,  $a$  représente le côté du carré, et  $h$  sa hauteur. Pour un créneau,  $a$  représente sa largeur (dans la direction  $Ox$ ), et  $h$  sa hauteur, le créneau étant infini dans la direction  $Oy$ .  $L$  correspond à la taille d'une cellule élémentaire, et  $d$  à la distance entre le sommet des rugosités et la paroi du haut.

La figure V.8 représente plusieurs cellules de simulation dans le cas d'une rugosité sous forme de créneaux infinis. La figure V.5 représentait plusieurs cellules de simulation dans le cas d'une rugosité sous forme de plots à section carrée.

Le système que nous étudions se trouve en contact avec un thermostat et relève donc de l'ensemble canonique. Dans ce cadre, son état est défini par l'énergie libre  $F$ , qui, pour



**Fig. V.8:** Représentation schématique de six cellules de simulations dans le cas de créniaux, de largeur  $a$  dans la direction  $Ox$ , et de hauteur  $h$ . Les créniaux sont infinis dans la direction  $Oy$ .

une géométrie de rugosité donnée, ne dépend que de la température  $T$ , de la distance entre les parois  $d$  et du nombre  $N$  d'atomes de fluide. L'influence du confinement sur l'état du système peut donc être étudiée à partir des variations de  $F(T, d, N)$  en fonction de  $d$  à  $T$  et  $N$  fixés. Ces variations sont notamment caractérisées par la pression à l'équilibre du fluide telle que :

$$P(T, d, N) = -\frac{\partial F/S}{\partial d},$$

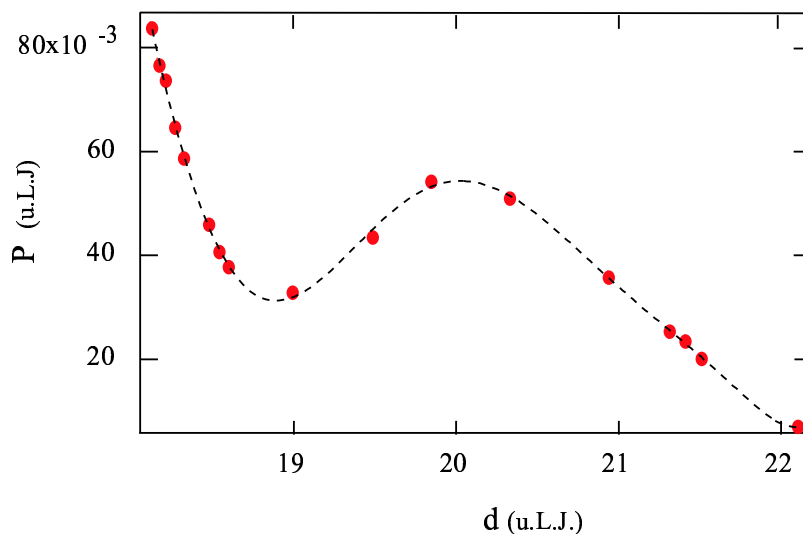
où  $S$  est l'aire projetée des surfaces solides. La démarche que nous adopterons consiste alors à étudier l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la distance  $d$  entre les parois, pour une géométrie de rugosité donnée, à température et nombre d'atomes de fluide fixés.

La pression d'équilibre est obtenue par la dynamique moléculaire à partir de la force moyenne s'exerçant sur les parois solides dans la direction  $z$ .

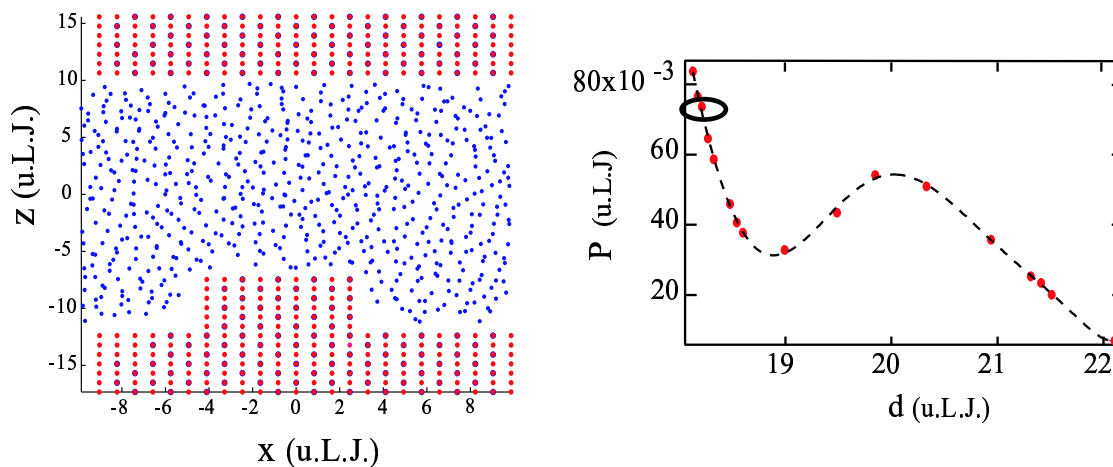
Nous considérons dans la suite (sauf lorsque cela est précisé) une interaction solide-liquide non mouillante avec  $c_{fs} = 0,5$  et  $c_{ff} = 1,2$  correspondant à un angle de contact sur le solide de  $137^\circ$ . Il n'est pas possible d'obtenir expérimentalement un tel angle de contact, mais nous disposons pour ces valeurs de paramètres d'un corps de données numériques important. Dans cette situation, particulièrement non mouillante, on s'attend à observer le plus facilement un effet "fakir".

La figure V.9 montre une courbe caractéristique d'évolution de la pression en fonction de la distance entre les murs. Cette courbe a été obtenue pour des rugosités sous forme de plots. Des rugosités sous forme de créniaux conduisent au même type de comportement. Deux branches distinctes séparées par une "boucle de Van der Waals" sont visibles sur la figure V.9. Cela montre qu'il peut y avoir une transition entre deux états. Si l'on regarde la configuration du liquide pour une haute et une basse pression, nous obtenons deux configurations très distinctes. Pour les plus grandes pressions, le liquide occupe tout le volume de la cellule, y compris les espaces entre les rugosités, comme cela est indiqué sur la figure V.10. Pour des pressions plus basses nous observons un démouillage partiel, avec création d'une interface composite comme cela est indiqué sur la figure V.11

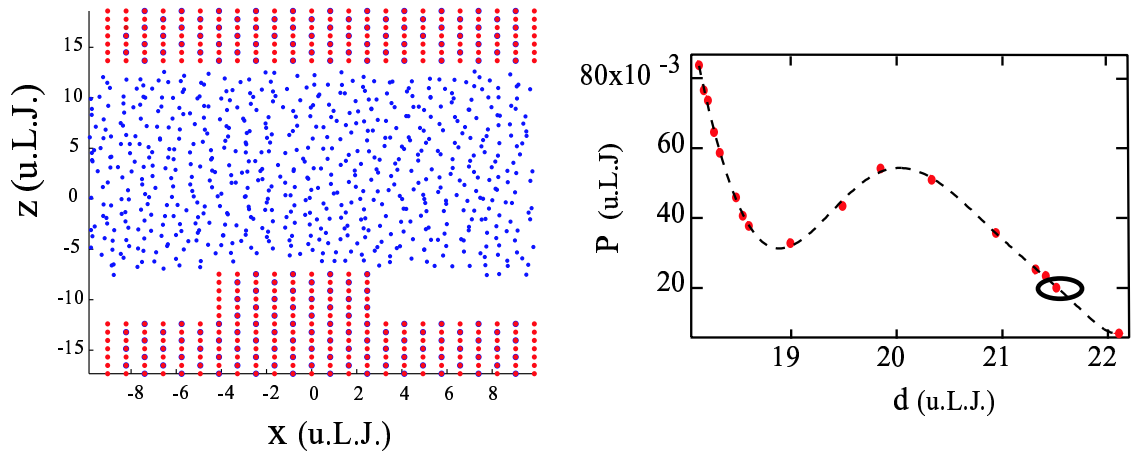




**Fig. V.9:** Évolution de la pression  $P$  (en unités Lennard-Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois, pour une rugosité non mouillante sous forme de plots à section carrée de hauteur  $h = 5 \sigma$  et de largeur  $a = 6,6 \sigma$ . La périodicité est de  $20 \sigma$ . La ligne en pointillés est un guide pour l'oeil.



**Fig. V.10:** Coupe de la cellule de simulation pour une distance entre les parois et une pression correspondantes au point entouré (“haute” pression) sur la courbe de droite qui représente l'évolution de la pression  $P$  (en unités Lennard-Jones) avec la distance  $d$  entre les parois.



**Fig. V.11:** Coupe de la cellule de simulation pour une distance entre les parois et une pression correspondantes au point entouré (“basse” pression) sur la courbe de droite (évolution de la pression  $P$  (en unités Lennard-Jones) avec la distance  $d$  entre les parois).

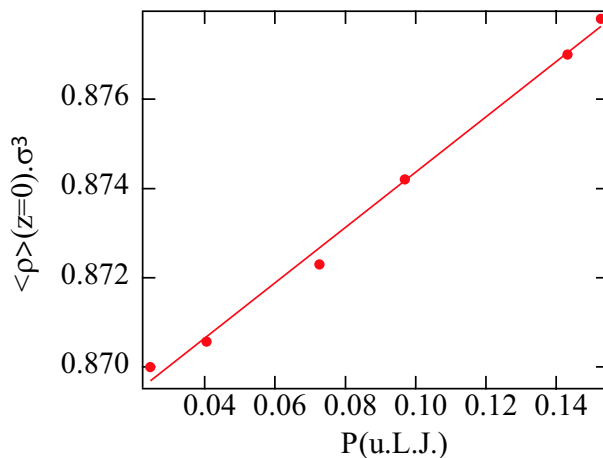
Nous observons donc deux états distincts, un état “mouillé” où le liquide occupe tout le volume disponible, et un état “démouillé” où le liquide repose sur les rugosités. Afin de modéliser ce phénomène, par une approche thermodynamique classique, nous nous sommes ensuite particulièrement intéressés au cas de rugosités sous formes de créneaux, pour lesquelles le même comportement est observé. Remplacer les plots à section carrée par des créneaux permet de simplifier la géométrie et de diminuer le rôle, difficile à modéliser, des arêtes des plots.

#### Remarques :

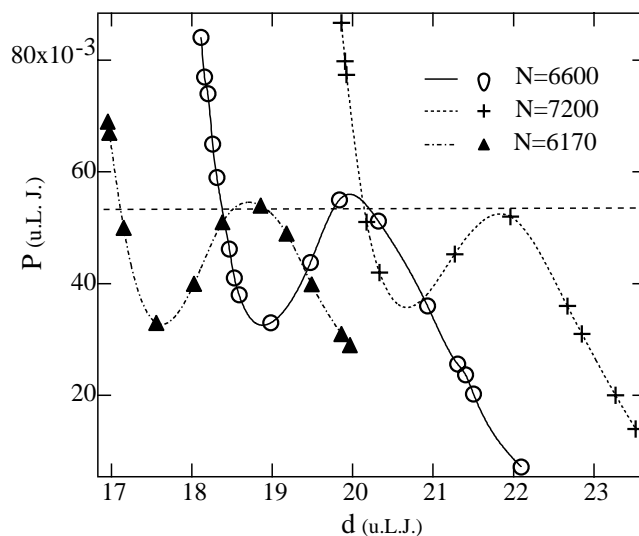
- Il est important de noter que les variations de densité dans le volume, associées aux variations de pression explorées dans nos simulations, sont très faibles (inférieures à 0,4 %) comme indiqué sur la figure V.12. Ainsi les propriétés en volume du fluide restent constantes sur la gamme de pressions explorée.
- Sur la figure V.13, nous avons représenté l’évolution de la pression en fonction de la distance  $d$  entre les parois, pour différentes valeurs du nombre d’atomes de fluide  $N$ , et pour des géométries identiques (mêmes formes et dimensions des plots). Pour chaque valeur de  $N$  nous obtenons sensiblement la même courbe, mais “translatée” en distance. Si nous représentons maintenant l’évolution de la pression en fonction de  $d/N$ , nous obtenons le graphe représenté sur la figure V.14. On peut alors constater que toutes les courbes se superposent. Ceci peut être vu comme un effet du théorème des états correspondants.

### 3.2 Remarque sur la stabilité thermodynamique du système

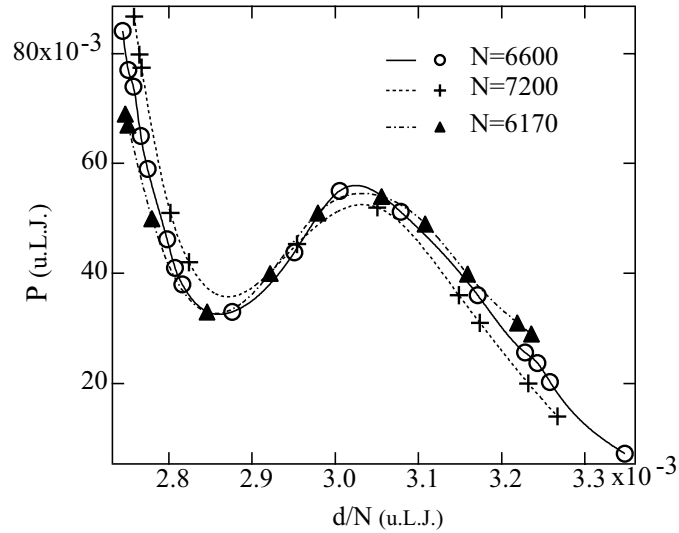
La transition entre l’état mouillé et démouillé présente une évolution de  $P$  en fonction de  $d$  avec un domaine où  $\frac{\partial P}{\partial d} > 0$ , et où la condition de stabilité thermodynamique n’est donc en principe pas satisfaite. Par ailleurs, la courbe  $P = f(d)$  est identique, que celle-ci soit



**Fig. V.12:** Évolution de la densité moyenne (prise au centre de la cellule de simulation et correspondant donc à la densité en volume) en fonction de la pression exprimée en unités Lennard Jones.

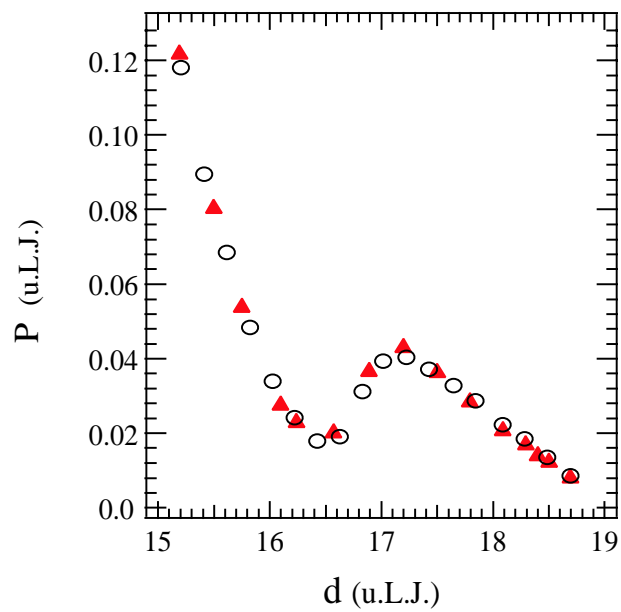


**Fig. V.13:** Évolution de la pression  $P$  (exprimée en unités Lennard Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois pour des cellules de même géométrie (plot de section carrée de côté  $6,6 \sigma$  et de hauteur  $5 \sigma$ ), mais pour des nombres d'atomes de liquide différents. Les lignes continues ne constituent qu'un guide pour l'oeil.



**Fig. V.14:** Évolution de la pression (exprimée en unités Lennard Jones) en fonction de  $d/N$  où  $d$  est la distance entre les parois pour des cellules de même géométrie et  $N$  le nombre d’atomes de liquide. Les lignes continues ne constituent qu’un guide pour l’œil.

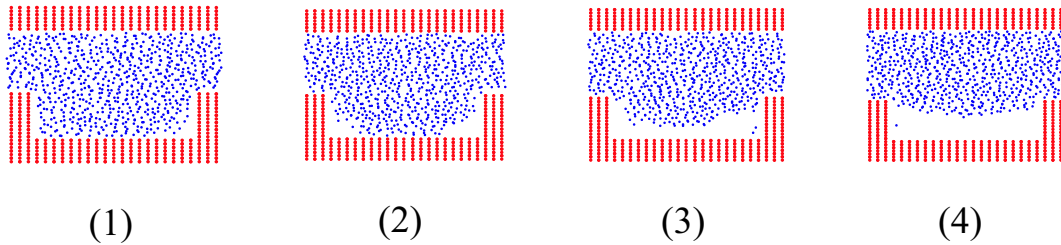
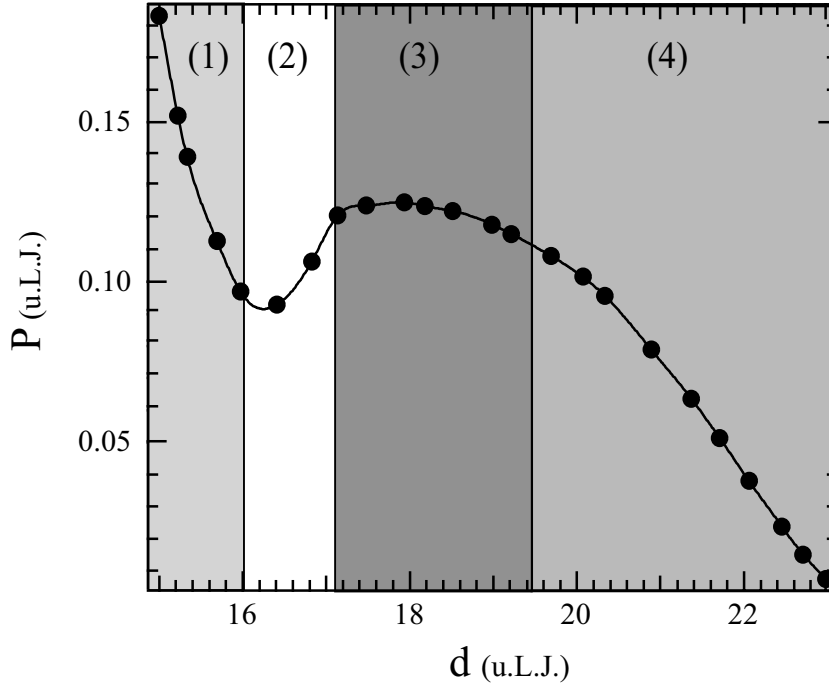
calculée dans le sens croissant de la distance entre les parois (cercles de la figure V.15) ou décroissant (triangles de la figure V.15). L’existence de ce domaine apparent d’instabilité et l’absence d’hystérésis, ne sont en réalité qu’une conséquence du caractère périodique de la simulation et du fait qu’il n’y ait qu’un seul motif de rugosité par cellule. Dans le système global (constitué de l’ensemble des rugosités périodiquement réparties), toutes les anfractuosités se trouvent alors nécessairement rigoureusement dans le même état de mouillage. Si plusieurs rugosités étaient prises en compte dans la cellule élémentaire, on s’attendrait à observer, au cours de la transition, une coexistence des deux états, certaines anfractuosités se trouvant dans un état “mouillé” et d’autres dans un état “démouillé”. Lorsque la distance entre les parois augmente, le système devrait ainsi évoluer progressivement entre un état complètement mouillé et un état complètement démouillé, en passant par des états d’équilibre intermédiaires où coexisteraient à la fois des anfractuosités mouillées et démouillées. La transition inverse serait attendue lorsque la distance entre les parois diminue. Ce comportement ne peut pas être observé pour une simulation périodique avec un seul motif de rugosité élémentaire. Le système global, dans ce cas, ne peut être que dans un seul état, ce qui conduit au régime d’instabilité observé.



**Fig. V.15:** Évolution de la pression  $P$  (en unité Lennard-Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois, pour un plot de section carrée, de hauteur  $5\sigma$  et de côté  $13\sigma$ . Les triangles correspondent aux points obtenus en diminuant la distance entre les parois, et les cercles correspondent aux points obtenus en augmentant la distance entre les parois.

### 3.3 Bilan des situations de mouillage

Nous avons représenté sur la figure V.16 l'évolution de la pression du liquide en fonction de la distance entre les surfaces à nombre de molécules  $N$  constant.



**Fig. V.16:** Évolution de la répartition du fluide dans la cellule de simulation en fonction de la pression. Le nombre de molécules de fluide est constant. L'évolution de la pression  $P$  (exprimée en unités Lennard-Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois est aussi représentée sur cette même figure.

Nous distinguons différents domaines correspondant à quatre "situations" de mouillage différentes :

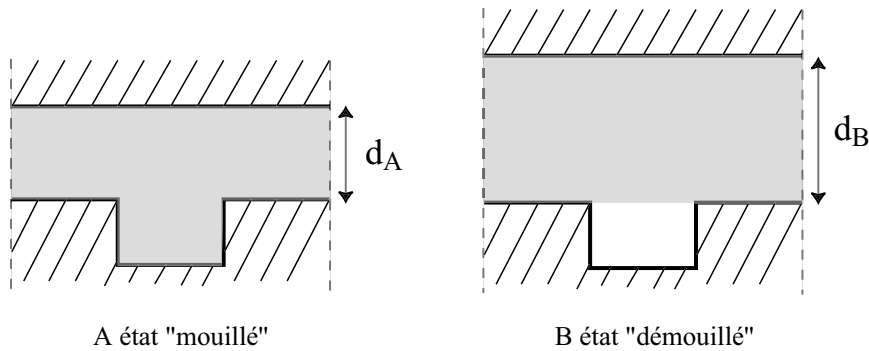
- Domaine 1 : On part d'une situation où la pression du fluide est élevée. Lorsqu'on augmente la distance entre les parois, la pression du fluide diminue. Ce régime décrit la compressibilité "volumique" du liquide. Nous avons représenté l'état du fluide correspondant à ce domaine. Le système se trouve alors dans un état "mouillé".
- Domaine 2 : La pression augmente et l'on constate que le fluide démouille au niveau des arrêtes du bas des plots.

- Domaine 3 : la pression reste sensiblement constante lorsque la distance entre les parois augmente. L'évolution correspondante du fluide se traduit simplement par le démouillage progressif de la région entre deux rugosités : le liquide remonte le long des rugosités. Ce domaine de l'évolution de  $P$  en fonction de  $d$  est donc d'autant plus étendu que la hauteur des rugosités est grande. Si la hauteur de la rugosité est trop faible, ce palier n'apparaît plus et la courbe pression en fonction de la distance prend l'allure de la figure V.15.
- Domaine 4 : la pression diminue lorsque la distance entre les parois augmente. Le ménisque formé au niveau de la rugosité s'aplatit, puis se creuse en sens inverse.

### 3.4 Modélisation

Bien que les échelles mises en jeu soient très faibles, une interprétation du comportement observé peut être proposée en termes de capillarité macroscopique (les lois de la capillarité classique étant valables pour des fluides de Lennard-Jones jusqu'à des échelles de l'ordre de la dizaine de tailles moléculaires). Nous considérons ici uniquement le cas des créneaux. Il est possible d'appliquer un raisonnement similaire aux défauts sous forme de plots, mais dans ce cas les arêtes jouent un rôle plus important qu'il est difficile de modéliser.

Dans ce modèle macroscopique nous considérons un système possédant un nombre d'atomes de fluide  $N$  fixé, en équilibre à la pression extérieure imposée  $P$ . On compare deux situations A et B dénommées respectivement "mouillée" et "démouillée" (voir figure V.17).



**Fig. V.17:** Schéma de la cellule de simulation dans la cellule de simulation dans un état "mouillé" ou "démouillé".

Dans la configuration mouillée (A) le liquide occupe tout le volume  $V_A$  disponible dans la cellule :  $N = N_l$  et  $V_A = V_{l_A}$ .

Dans la configuration démouillée (B) le liquide n'occupe plus qu'une portion  $V_{l_B}$  du volume disponible, le volume complémentaire étant occupé par  $N_{v_B}$  atomes en phase vapeur :  $N = N_{l_B} + N_{v_B}$ . On considère que la phase vapeur occupe le volume délimité par l'anfractuosités entre deux plots, et est limitée par une interface liquide-vapeur plane. Dans le modèle simplifié que nous proposons, nous adopterons par ailleurs les hypothèses suivantes :

- Le liquide est incompressible : le volume  $V_{l_A}$  occupé par le liquide dans l'état A est le même que le volume  $V_{l_B}$  occupé par le liquide dans la configuration B. Dans ce cas  $V_A - V_B = \Delta V$  où  $\Delta V$  est le volume d'une infractuosités (occupé par la vapeur).

- La vapeur a une densité négligeable par rapport à celle du liquide :  $N_{vB} \ll N_{lB} \sim N$  ; sa contribution volumique à l'énergie libre du système pourra donc être négligée ( $F_{vB} \simeq 0$ ).

Dans ces conditions si l'on compare les enthalpies libres  $G_A$  et  $G_B$  des états A et B nous avons :

$$G_A - G_B = F_A - F_B + P\Delta V, \quad (\text{V.2})$$

avec  $F_A$  et  $F_B$  les énergies libres des états A et B. Par ailleurs,

$$F_A = F_l(V_{lA}, N_l, T) + \underbrace{\gamma_{sl}(2L^2 + 2Lh)}_{\text{termes de surface}},$$

et

$$F_B = F_l(V_{lB}, N_{lB}, T) + \underbrace{\gamma_{sl}(L^2 + La) + \gamma_{sv}(L^2 - La + 2Lh) + \gamma_{lv}(L^2 - La)}_{\text{termes de surface}} + \underbrace{F_v(\Delta V, N_{vB}, T)}_{\simeq 0}$$

Compte tenu des hypothèses ci-dessus ( $V_{lA} = V_{lB}$  et  $N_{lB} \simeq N$ ), on déduit en remplaçant les expressions de  $F_A$  et  $F_B$  dans la relation (V.2) que

$$G_A - G_B = -\gamma_{lv}\cos\theta(L^2 + 2Lh - La) - \gamma_{lv}L(L - a) - P \cdot Lh(L - a) \quad (\text{V.3})$$

où nous avons utilisé la relation d'Young  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}\cos\theta$ , avec  $\theta$  l'angle de contact du liquide sur le solide, caractérisant le caractère plus ou moins mouillant de l'interaction.

La condition de transition s'écrit alors simplement  $G_A - G_B = 0$ , ce qui permet d'exprimer la pression de transition sous la forme

$$P_{transition} = \frac{-[(L + 2h - a)\cos\theta + (L - a)]\gamma_{lv}}{(L - a)h} \quad (\text{V.4})$$

Cette expression peut se mettre sous la forme équivalente :

$$P_{transition} = \frac{-2\gamma_{lv}\cos\theta}{L - a} - \frac{\gamma_{lv}\cos\theta}{h} - \frac{\gamma_{lv}}{h} \quad (\text{V.5})$$

On remarque alors que pour  $h \rightarrow \infty$  (créneaux de hauteur infinie)  $P_{transition}$  s'identifie à la pression capillaire, pression nécessaire pour envahir l'espace situé entre deux plans infinis séparés d'une distance  $L - a$  :

$$\lim_{h \rightarrow \infty}(P_{transition}) = \frac{-2\gamma_{lv}\cos\theta}{L - a} = P_{capillaire}$$

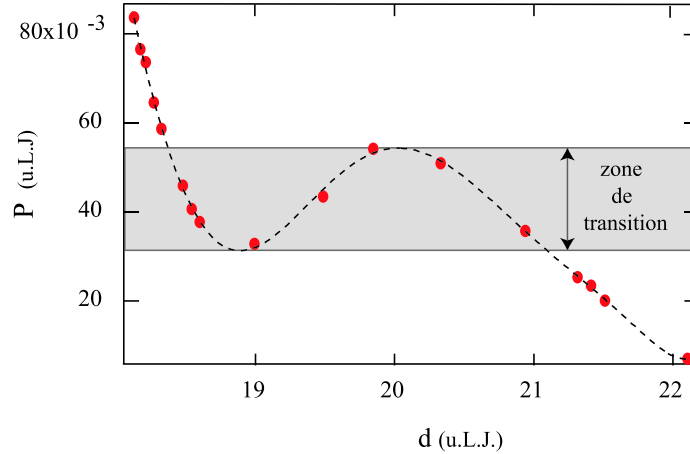
On peut donc réécrire  $P_{transition}$  sous la forme :

$$P_{transition} = P_{capillaire} - \frac{\gamma_{lv}}{h}[1 + \cos\theta] \quad (\text{V.6})$$

Le modèle simple que nous proposons ici, met bien en évidence un rôle conjugué de la rugosité et de l'interaction liquide-solide sur les propriétés de mouillage, puisque la pression de transition vers le mouillage composite fait intervenir à la fois les propriétés énergétiques interfaciales et les dimensions géométriques de la rugosité.



Bien que soumis à de fortes simplifications, ce modèle permet d'interpréter le comportement général ressortant des simulations numériques. Considérons en effet les résultats de dynamique moléculaire obtenus pour des créneaux de différentes géométries. Il faut noter que les isothermes  $P(d)$ , ne nous permettent de définir qu'un domaine de pression de transition où les deux états peuvent être observés (figure V.18) selon la distance  $d$  considérée : ceci nous permet d'avoir un encadrement de la pression de transition à partir des simulations.



**Fig. V.18:** Évolution de la pression  $P$  (en unité Lennard-Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois solides. La zone sur laquelle peut varier la pression correspondant à  $P_{transition}$ , pression d'équilibre entre les deux phases, est représentée en grisée.

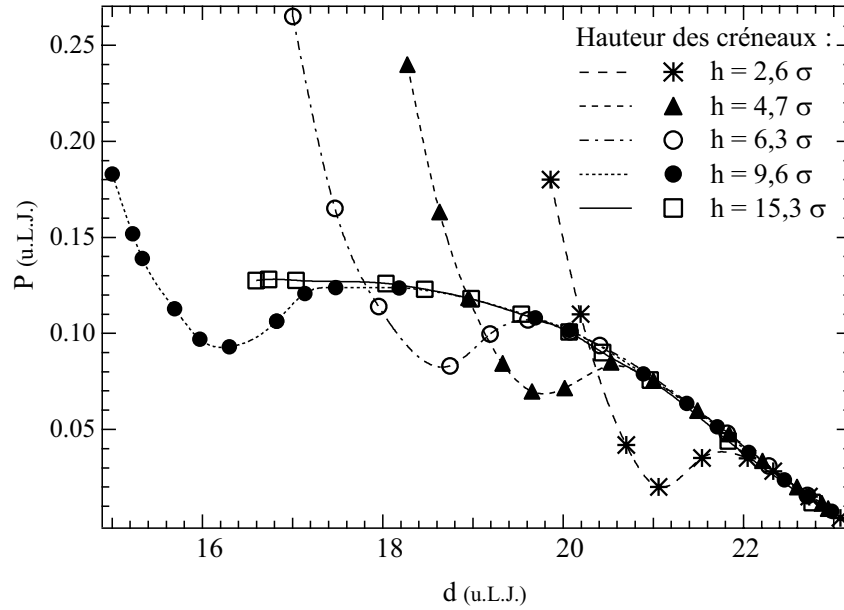
- **Détermination de la pression capillaire. Évolution de la pression pour une largeur de créneaux  $a$  fixée**

Sur la figure V.19 nous avons représenté la courbe  $P(d)$  (en unité Lennard-Jones pour faciliter la comparaison avec le modèle) pour des créneaux de différentes hauteurs et de même largeur  $a = 5,5 \sigma$ . La largeur du "pore" entre deux créneaux est ainsi constante et égale à  $L - a = 14,2 \sigma$ . Le nombre d'atomes de liquide est le même pour toutes les configurations.

★ Nous observons sur cette figure que le comportement en phase "démouillée" est le même quelle que soit la hauteur de la bosse. Ceci se comprend aisément, puisqu'en phase démouillée la hauteur du créneau n'intervient plus sur le comportement du fluide.

★ Nous observons aussi que la valeur de la pression "plateau" est la même pour des hauteurs de créneaux de  $9,6 \sigma$  et de  $15,3 \sigma$ . Ceci suggère que la hauteur des créneaux est alors suffisamment grande et que la pression de transition peut être assimilée à la pression capillaire (indépendante de  $h$ ) en accord avec le modèle (équation (V.6)). C'est donc cette valeur plateau que nous comparerons à la pression capillaire associée à l'intrusion du liquide dans un "pore" plan de longueur infinie et de largeur  $L - a$ .

- **Évolution de la pression capillaire avec la largeur des créneaux**



**Fig. V.19:** Évolution de la pression  $P$  (en unité Lennard-Jones) en fonction de la distance  $d$  entre les parois solides, pour des créneaux de différentes hauteurs ( $2,6$ ;  $4,7$ ;  $6,3$ ;  $9,6$  et  $15,3 \sigma$ ) et de même largeur  $a = 5,5 \sigma$ . Le “pore” délimité par deux créneaux a une largeur de  $L - a = 14,2 \sigma$ . Pour une hauteur de créneaux supérieure ou égale à  $h = 9,6 \sigma$ , la pénétration du liquide dans le pore ne dépend plus de  $h$ . La courbe correspondant à  $h = 15,3 \sigma$  est incomplète et n’a pas été traitée pour les petites valeurs de  $d$ .

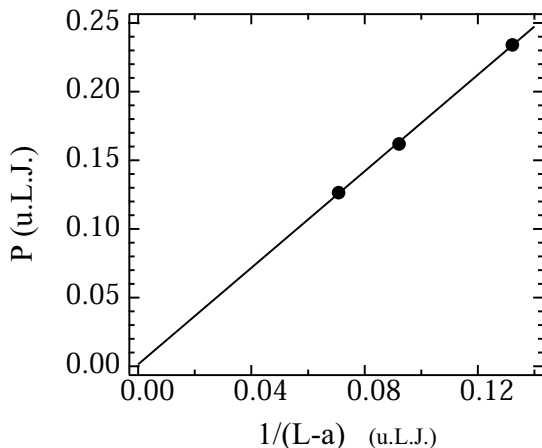
Sur la figure V.20 nous avons représenté l’évolution de la valeur de la pression “plateau” en fonction de l’inverse de la largeur  $L - a$  des créneaux (de hauteur  $h = 15,3 \sigma$ ). Nous pouvons assimiler la valeur de cette pression “plateau”, dans la limite où  $h$  est suffisamment grand, à la pression capillaire

$$P_{\text{capillaire}} = \frac{-2\gamma_{lv} \cos\theta}{L - a} \quad (\text{V.7})$$

Nous pouvons faire plusieurs remarques :

- Bien que nous ne disposions que de quelques points, la loi de Laplace de la capillarité (en  $1/(L - a)$ ) semble toujours correcte à cette échelle : sur la figure V.20 les points sont alignés sur une droite passant par l’origine, en accord avec (V.7).
- On peut alors déterminer le produit  $\gamma_{lv} \cos\theta$  à partir de la pente de cette droite. Nous obtenons  $\gamma_{lv} \cos\theta = 0,87$  u.L.J. En prenant pour  $\gamma_{lv}$  la valeur déterminée par Barrat et Bocquet [6], nous trouvons un angle de contact  $\theta = 157^\circ$ , à comparer à la valeur de  $137^\circ$  qu’ils obtiennent.

Il y a donc un écart d’environ 15 % entre la détermination de  $\gamma_{lv} \cos\theta$  par cette approche macroscopique, et la détermination numérique [6]. Cet écart n’est en réalité pas surprenant dans la mesure où le modèle macroscopique que nous proposons est entièrement simplifié par rapport au problème complet :



**Fig. V.20:** Évolution de la pression capillaire  $P$  (en unité Lennard-Jones) en fonction de  $1/(L - a)$ .

- Nous comparons des états à pression fixée, en supposant l’interface liquide-vapeur plane. Il faudrait en toute rigueur tenir compte de la forme du ménisque à cette interface, à l’équilibre à la pression  $P$  fixée, et prendre en compte les termes d’aire et de volume correspondants (qui sont différents de ceux associés à une interface plane).
- Nous supposons de plus le liquide incompressible. Cette approximation n’est pas parfaitement vérifiée puisque la courbe  $P(d)$  montre que  $\frac{\partial P}{\partial d}$  est toujours une grandeur finie.

Nous ne chercherons donc pas à obtenir un accord quantitatif (à mieux que 15 %) entre ce modèle macroscopique et les résultats de dynamique moléculaire.

Après avoir caractérisé les propriétés statiques d’un liquide confiné entre des parois rugueuses non mouillantes, nous pouvons désormais nous intéresser à la dynamique d’un tel système et notamment aux propriétés de glissement.

## 4 Aspect dynamique

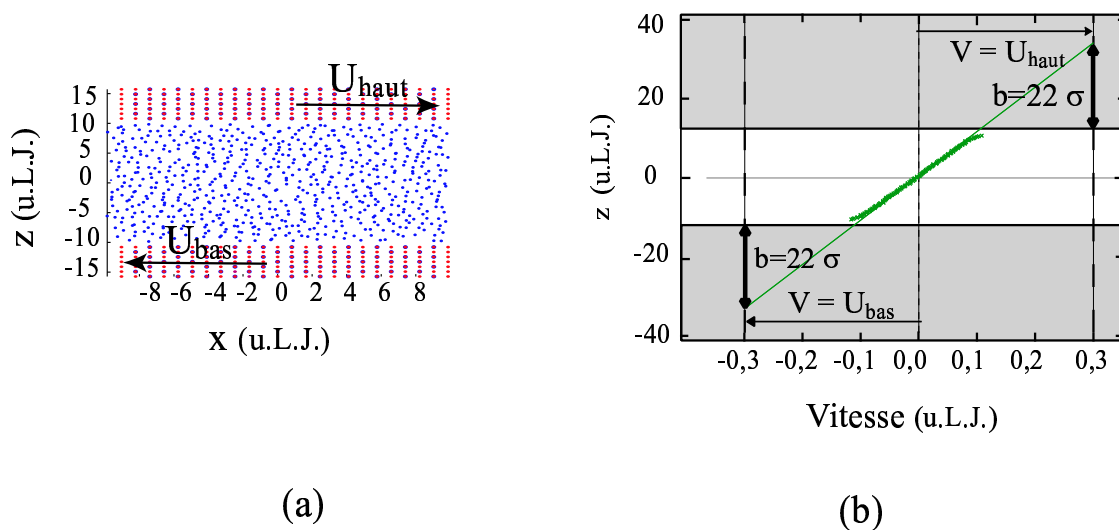
Nous considérons maintenant l'influence de la rugosité sur les propriétés dynamiques du fluide confiné. Pour cela nous réalisons des écoulements de Couette, le mur du haut se déplace à une vitesse  $+U$  et le mur du bas se déplace à une vitesse  $-U$  ou ne se déplace pas, selon la situation considérée ( $U$  vaut typiquement 0,3 en unités Lennard-Jones). La température est maintenue constante en ne faisant une "remise à l'échelle" que sur la composante de vitesse perpendiculaire à la direction de l'écoulement moyen.

### 4.1 Définition de la longueur de glissement

Pour des murs lisses, la longueur de glissement est définie comme étant la distance entre la position du mur et la position à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse du liquide atteint la vitesse du mur, comme cela est indiqué sur la figure V.21. En présence de créneaux ou de plots de section carrée, nous utilisons la même définition pour la longueur de glissement. Il faut cependant dans ce cas bien préciser la position à laquelle nous prenons la "paroi". Nous décidons de choisir la position de la paroi (intervenant dans la définition de la longueur de glissement), au bas de la rugosité. Nous verrons qu'en fait cette position influe assez peu sur les résultats que nous obtenons dans la mesure où la hauteur des aspérités  $h$  reste assez faible.

Pour des parois lisses (et un angle de contact du liquide de  $137^\circ$ , soit  $c_{fs} = 0,5$ ) nous obtenons une longueur de glissement comprise entre  $20 \sigma$  et  $25 \sigma$  c'est à dire entre 10 et 25 nm pour  $\sigma$  compris entre 0,5 et 1 nm. Cette longueur de glissement dépend légèrement de la pression d'équilibre du fluide [6].

D'autres méthodes plus "macroscopiques" peuvent être mises en oeuvre pour évaluer la longueur de glissement, mais le résultat est sensiblement le même. Une détermination à partir du débit du fluide cisailé est proposée en annexe. Les longueurs de glissement seront établies par la suite à partir du profil de vitesse comme nous venons de l'expliquer dans ce paragraphe. En présence de rugosité, on distingue deux cas selon que le liquide envahit tout le volume disponible ou non.

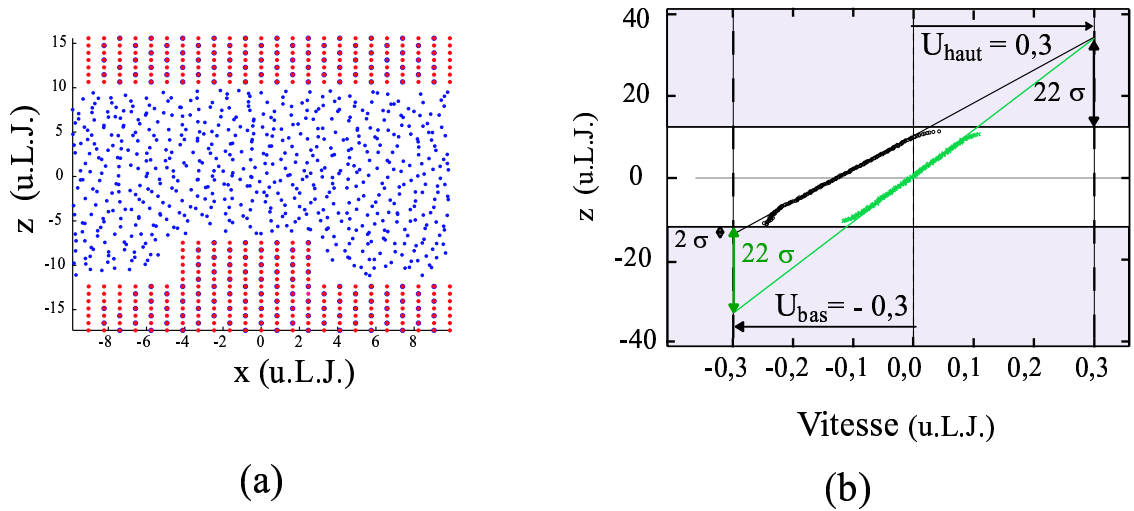


**Fig. V.21:** (a) Coupe d'une cellule de simulation dans le cas où les deux parois sont lisses. Le mur du haut a une vitesse  $U_{haut} = 0,3$  u.L.J. et celui du bas, une vitesse  $U_{bas} = -0,3$  u.L.J.. (b) Les croix correspondent au profil moyen de vitesse du liquide sur lequel nous avons superposé en trait plein l'extrapolation linéaire de ce profil de vitesse. Au niveau du mur du haut, la longueur de glissement  $b$  correspond à la distance entre la position pour laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse atteint la vitesse  $U_{haut}$  du mur du haut et la position de la paroi. On obtient dans ce cas une longueur de glissement d'environ  $22 \sigma$ . En utilisant une définition similaire pour le mur du bas, on trouve à nouveau une longueur de glissement d'environ  $22 \sigma$ , il y a ici symétrie entre le mur du haut et le mur du bas.

## 4.2 Cas “mouillé” : le liquide occupe tout l’espace disponible

On obtient typiquement un profil de vitesse moyen tel que celui représenté sur la figure V.22. Nous avons rappelé aussi sur cette figure (en gris), le profil de vitesse obtenu dans le cas de parois lisses. Nous remarquons deux faits principaux :

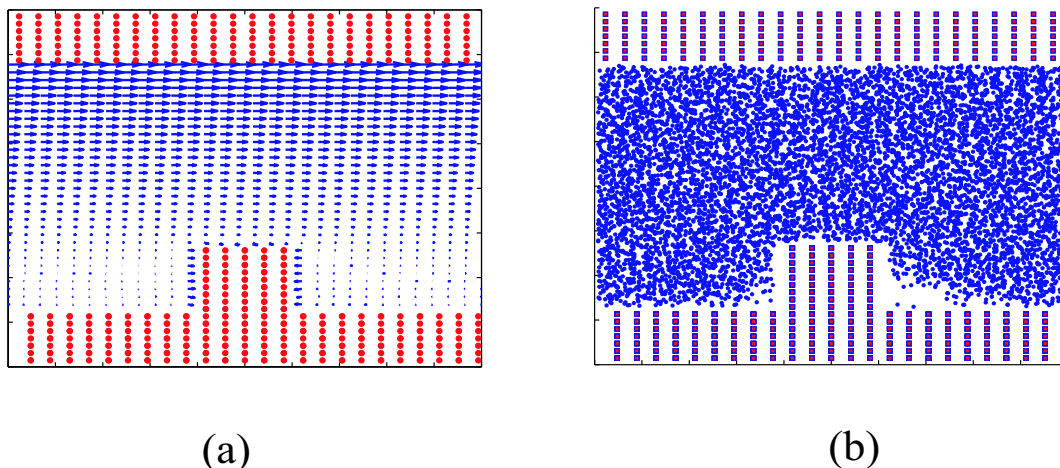
- L’introduction de la paroi présentant de la rugosité ne modifie pas le profil de vitesse au voisinage de la paroi du haut qui est lisse. Nous obtenons pour le mur du haut une longueur de glissement d’environ  $22 \sigma$ , identique à celle que nous avons obtenue dans le cas de deux parois lisses, à la même pression.
- La longueur de glissement est par contre fortement diminuée sur le mur du bas, où nous trouvons une valeur d’environ  $2 \sigma$ . Cette valeur serait un peu augmentée, si l’on décidait de prendre la position de référence au sommet de la rugosité et non pas au niveau de la paroi, elle serait alors d’environ  $7 \sigma$ . Dans tous les cas cette valeur est bien inférieure à celle obtenue pour une paroi lisse.



**Fig. V.22:** (a) Coupe d’une cellule de simulation dans le cas “haute pression” où la rugosité est mouillée. Le mur du haut a une vitesse  $U_{haut} = 0,3$  u.L.J. et le mur du bas a une vitesse  $U_{bas} = -0,3$  u.L.J. (b) En noir : profil de vitesse du liquide sur lequel nous avons superposé en trait plein l’extrapolation linéaire du profil de vitesse ; on trouve une longueur de glissement de  $22 \sigma$  sur le mur du haut, et de  $2 \sigma$  sur le mur du bas. On a rappelé en gris le profil de vitesse obtenu dans le cas de murs parfaitement lisses pour la même pression d’équilibre. On trouvait alors une longueur de glissement de  $22 \sigma$  sur le mur du haut et le mur du bas.

• **Remarques : recirculation**

On peut se demander s'il existe des zones de recirculation pour l'écoulement entre les rugosités. Nous avons représenté sur la figure V.23 le champ de vitesse de l'écoulement en présence de cisaillement (ici le mur du haut a une vitesse de 0,3 en unités Lennard-Jones, et le mur du bas est immobile). Nous n'observons pas de recirculation.



**Fig. V.23:** (a) Profil de vitesse obtenu en imposant une vitesse au mur du haut, le mur du bas restant fixe. (b) cellule de simulation pour laquelle le profil de vitesse a été déterminé. Nous n'observons pas de recirculation.

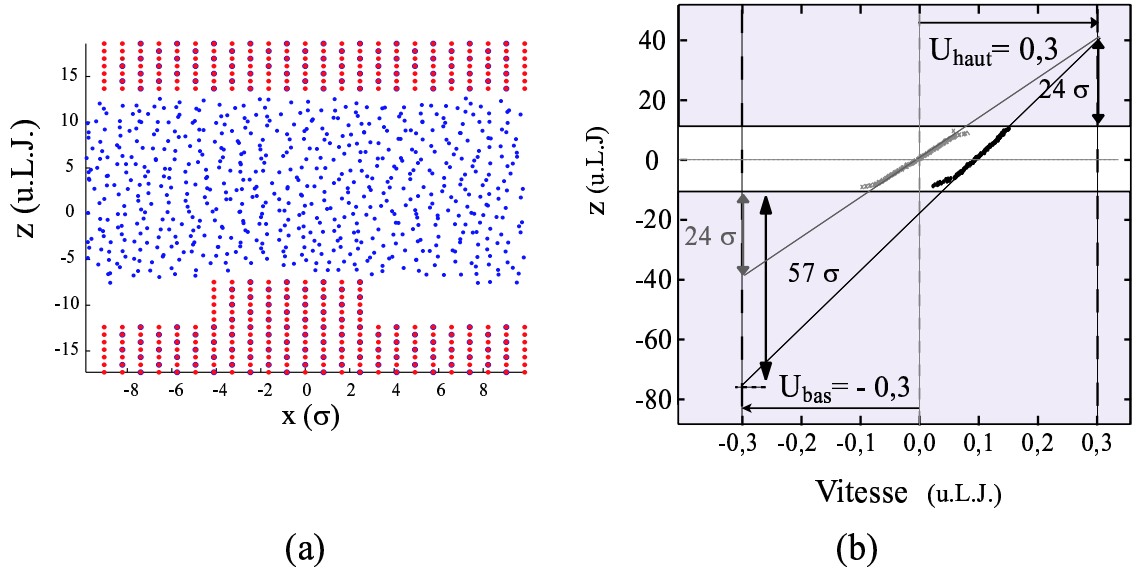
### 4.3 Cas “démouillé” : présence d’une interface composite

Le profil moyen typiquement obtenu a été représenté sur la figure V.24. Nous avons également représenté le profil moyen obtenu pour des parois parfaitement lisses (en gris clair).

Nous remarquons deux faits principaux :

- Comme dans le cas “mouillé”, l’introduction de la paroi présentant de la rugosité ne modifie pas le profil de vitesse au voisinage de la paroi du haut qui est lisse. Nous obtenons pour le mur du haut une longueur de glissement d’environ  $24 \sigma$ , identique à celle que nous avons obtenue dans le cas de deux parois lisses, à la même pression.
- La longueur de glissement est par contre fortement augmentée sur le mur du bas, où nous trouvons une valeur d’environ  $57 \sigma$ . La longueur de glissement obtenue dans le cas de l’interface “composite” est donc nettement supérieure à celle obtenue pour une paroi lisse (elle est multipliée ici environ par un facteur 2,5.)

L’augmentation de la longueur de glissement peut s’expliquer qualitativement par l’absence de friction à l’interface liquide-vapeur, impliquant un mauvais transfert de quantité de mouvement [70]. Intuitivement, on peut donc s’attendre à augmenter le glissement en augmentant l’interface liquide-vapeur.



**Fig. V.24:** (a) Coupe d'une cellule de simulation dans le cas "basse pression" où la rugosité est démouillée. Le mur du haut a une vitesse  $U_{\text{haut}} = 0,3$  u.L.J. et le mur du bas a une vitesse  $U_{\text{bas}} = -0,3$  u.L.J. (b) En noir : profil moyen de vitesse du liquide sur lequel nous avons superposé en trait plein l'extrapolation linéaire de ce profil de vitesse ; on trouve une longueur de glissement de  $24 \sigma$  sur le mur du haut, et de  $57 \sigma$  sur le mur du bas. On a rappelé en gris le profil moyen de vitesse obtenu dans le cas de murs parfaitement lisses pour la même pression d'équilibre. On trouvait une longueur de glissement de  $24 \sigma$  sur le mur du haut et le mur du bas.



#### 4.4 Limites du régime linéaire

Il faut souligner que les études que nous présentons dans ce chapitre correspondent à un régime linéaire de la condition limite hydrodynamique. Ce régime n'est *a priori* assuré qu'en dessous d'une certaine valeur critique du cisaillement imposé au fluide. Nous avons déterminé la limite du régime linéaire en calculant la longueur de glissement obtenue pour des valeurs croissantes du cisaillement. Nous observons que la longueur de glissement reste invariante pour des taux de cisaillement inférieurs à  $2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , et qu'elle dépend du cisaillement au-delà (tableau V.2). Les simulations que nous présentons dans ce chapitre ont toujours été réalisées pour un taux de cisaillement inférieur à  $2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Par ailleurs le nombre de Reynolds de l'écoulement est toujours inférieur à 1.

Taux de cisaillement (unités Lennard-Jones)	Taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )	Longueur de glissement ( $\sigma$ )
0,02	$2 \cdot 10^{10}$	123
0,04	$4 \cdot 10^{10}$	125
0,08	$8 \cdot 10^{10}$	130
0,12	$1,2 \cdot 10^{11}$	150

**Tab. V.2:** Longueurs de glissement associées à différents taux de cisaillement pour une même géométrie de la cellule de simulation. Distance entre les parois de  $15 \sigma$ , plot de côté  $4 \sigma$ .

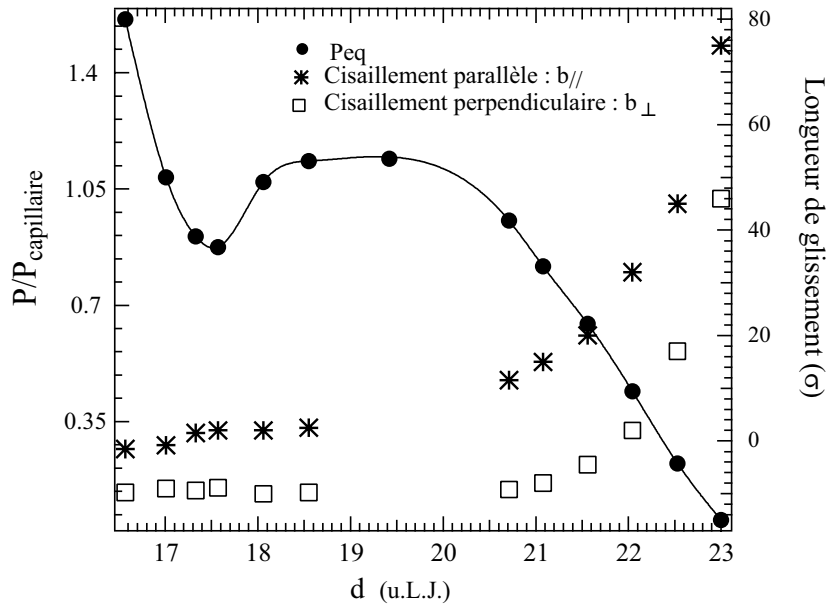
Pour une étude plus détaillée de la dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement, on pourra se reporter à l'article de Thompson *et al* [118]. Nous remarquons aussi que les valeurs de taux de cisaillement dans les simulations restent très élevées par rapport aux valeurs expérimentales usuelles. Une simulation correspond en général à un temps de quelques nanosecondes au mieux, ce qui fixe une limite inférieure au taux de cisaillement à  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , valeur élevée en comparaison des taux utilisés dans les expériences.

Les simulations sont donc toujours réalisées pour des taux de cisaillement supérieurs aux taux de cisaillement expérimentaux, mais nous restons cependant dans un régime linéaire. Nous allons maintenant présenter l'influence de la pression sur le glissement.

#### 4.5 Influence de la pression

Nous venons de voir que la longueur de glissement pouvait être fortement modifiée selon que le liquide se trouve dans un état "mouillé" ou "démouillé". Il paraît donc naturel de se demander, dans un premier temps, comment cette longueur de glissement évolue avec la pression lorsque le système décrit le graphe  $P(d)$  tel que celui présenté sur la figure V.9. Nous considérons d'abord le cas des crêneaux. La symétrie du solide impose alors deux directions privilégiées pour le cisaillement :

- l'une perpendiculaire à la direction des crêneaux, nous noterons les longueurs de glissement correspondantes  $b_{\perp}$ ,
- l'autre parallèle à la direction des crêneaux, nous noterons les longueurs de glissement correspondantes  $b_{//}$ .



**Fig. V.25:** Illustration de l’influence de la pression  $P$  sur le glissement. Pour une cellule contenant un nombre  $N$  fixe de molécules fluides, nous avons tracé l’évolution de la pression adimensionnée par la pression capillaire (cercles  $\bullet$ ), et des longueurs de glissement pour un créneau parallèle ( $*$  :  $b_{//}$ ) et perpendiculaire ( $\square$  :  $b_{\perp}$ ) au cisaillement, en fonction de la distance  $d$  entre les surfaces. Le créneau de cette cellule a une hauteur de  $9,6 \sigma$  et une largeur de  $8,7 \sigma$ .

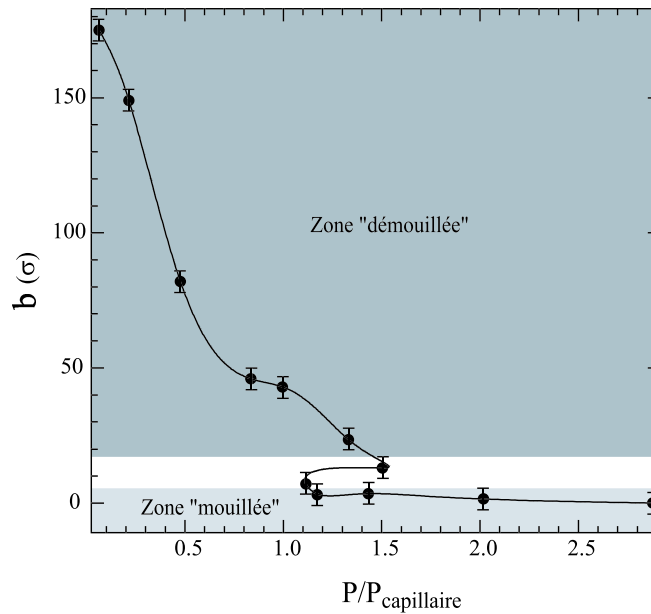
La figure V.25 représente l’évolution de  $b_{//}$  et  $b_{\perp}$  avec la distance  $d$  entre les parois. Nous avons également superposé l’évolution de  $P$  en fonction de  $d$ , ce qui permet notamment de caractériser l’état du système d’après la discussion de la figure V.16. Nous observons que les longueurs de glissement obtenues dans le cas d’un cisaillement parallèle aux créneaux sont toujours supérieures aux longueurs de glissement obtenues dans le cas d’un cisaillement perpendiculaire aux créneaux ;  $b_{//}$  est 1,6 à 2,4 fois supérieure à  $b_{\perp}$  selon la distance considérée. Cette tendance est assez intuitive, puisque dans le cas d’un cisaillement parallèle aux créneaux, l’écoulement est moins “perturbé” par ces créneaux et la friction solide-liquide est plus faible que dans le cas perpendiculaire (où la configuration est plus favorable au transfert de quantité de mouvement). Nous remarquons aussi que la longueur de glissement augmente fortement lors de l’apparition de l’interface composite (c’est à dire pour les distances  $d$  au delà du plateau de pression. Il faut aussi noter les valeurs négatives de longueurs de glissement, obtenues pour une faible distance entre les parois (correspondant à une configuration “mouillée”). Ces valeurs négatives correspondent à un “plan hydrodynamique” de non glissement qui se situe toujours entre le bas et le haut de la rugosité.

Nous notons aussi que nous pouvons atteindre des valeurs importantes de longueurs de glissement ; sur la figure V.25, dans la situation de mouillage composite, où la friction entre le liquide et le solide est moindre, on peut atteindre des longueurs de glissement allant ici jusqu’à  $b \sim 80 \sigma$  soit, (en prenant  $\sigma$  compris entre  $0,5$  et  $1 \text{ nm}$ ) environ  $60 \text{ nm}$ .

#### 4.5.1 Comparaison avec les expériences :

Pour faciliter la comparaison avec des situations expérimentales, nous pouvons adimensionner la pression à partir d'une pression adaptée à ce problème, et ainsi s'affranchir des unités Lennard-Jones peu utilisées dans les expériences! La modélisation macroscopique que nous avons développée au paragraphe 3.4, montre que la pression capillaire (qui, dans le cas d'un pore de largeur  $l_p = L - a$ , se met sous la forme  $P_{capillaire} = -2\gamma_{lv} \cos\theta / (L - a)$ ) est une grandeur pertinente intervenant dans la description de l'état de mouillage du système. Nous l'adopterons donc comme facteur d'adimensionnalisation.

Sur la figure V.26, nous avons représenté l'évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression ainsi adimensionnée. Nous distinguons toujours bien les deux zones de la figure V.25 : la zone "mouillée" où la longueur de glissement est faible, et la zone "démouillée" où elle augmente fortement lorsque la pression diminue.



**Fig. V.26:** Évolution de la longueur de glissement avec la pression adimensionnée à partir de la pression capillaire. La pression capillaire de dimensionnement a ici été calculée en prenant la valeur théorique de  $\gamma \cos\theta = -0,68$  ce qui explique que le domaine de transition soit situé à  $P/P_{capillaire} > 1$ . La discussion de la pression capillaire est détaillée au paragraphe 3.4. Le créneau de cette cellule a une hauteur de  $10,7 \sigma$  et une largeur de  $5 \sigma$ . La largeur correspondante du "pore" est de  $L - a = 18 \sigma$ . On considère un cisaillement parallèle aux créneaux.

Pour une configuration expérimentale donnée, l'état de mouillage et l'importance du glissement peuvent être estimés à partir de la figure V.26 en déterminant la pression adimensionnée par  $P_{capillaire}$  dans les conditions de l'expérience. Par exemple, pour de l'eau, ( $\gamma_{lv} = 72 \text{ mN/m}$ ) sur un solide hydrophobe ( $\theta = 100^\circ$ ),  $\frac{P}{P_{capillaire}} = P \times 40 \times l_p$ , où  $l_p$  est la largeur typique des pores déterminée par la rugosité de surface (exprimée en mètre). Ainsi pour une taille caractéristique de pore de  $50 \text{ nm}$ , une expérience à pression atmosphérique correspond à  $\frac{P}{P_{capillaire}} = 0,2$ , et donc à une configuration démouillée où le glissement peut être plus important que sur une surface lisse. Il est également important de s'interroger

sur la gamme de pression explorée durant une expérience dynamique typique réalisée en SFA. Est-ce que les variations de pression lors d'une telle expérience peuvent permettre de passer d'une configuration mouillée à une configuration démouillée ? La pression  $P$  dans le fluide confiné entre la sphère et le plan, est donnée par la relation (III.5). Cette expression montre que  $P$  oscille dans le temps autour d'une valeur moyenne, donnée par la pression atmosphérique  $P(\infty) \simeq 10^5$  Pa. La valeur maximale de l'amplitude de ces oscillations que nous avons observées pour de l'eau est :

$$|P - P(\infty)| \sim 9 \cdot 10^4 \text{Pa.} \quad (\text{V.8})$$

En unité adimensionnée, (avec  $\theta=100^\circ$  et un pore de largeur  $l_p$  (exprimée en mètre)) cette inégalité s'écrit :

$$4 \cdot 10^5 \times l_p < \frac{P}{P_{\text{capillaire}}} < 76 \cdot 10^5 \times l_p. \quad (\text{V.9})$$

Selon la taille  $l_p$  choisie pour le "pore", qui correspond à la taille caractéristique de la rugosité de la surface, il est possible d'identifier à partir de la figure V.26 les longueurs de glissement correspondantes.

Il faut donc bien noter que les variations de pression explorées lors de nos expériences dynamiques de SFA restent très faibles par rapport à la gamme de pression de la figure V.26. Si l'on considère en effet une taille caractéristique de  $l_p$  de l'ordre de 5 nm (reflétant un ordre de grandeur des rugosités mises en évidence par AFM),  $\frac{P}{P_{\text{capillaire}}}$  ne varie qu'entre 0,002 et 0,038. Lors d'une expérience dynamique de SFA, pour des surfaces de rugosité peu importante, le système devrait donc toujours demeurer dans le même état, mouillé ou démouillé. Cet état dépend de l'interaction liquide/solide ainsi que de la rugosité des surfaces. Ceci signifie que la "variation" de longueur de glissement (déduite des simulations) associée à la variation de pression au cours d'une expérience de SFA, n'est pas significative (cette variation est dans la barre d'erreur de la détermination par la simulation des longueurs de glissement). Ils ne faudrait donc pas interpréter ces résultats en termes d'une variation de la longueur de glissement en fonction de l'évolution du confinement au cours d'une expérience de SFA.

Il ressort en revanche de ces résultats numériques, qu'en présence de rugosités, il est possible, dans les expériences (notamment d'AFM) d'obtenir des longueurs de glissement plus grandes que dans le cas de surfaces lisses. Pour un accord plus quantitatif, nous rappelons que le fluide de Lennard-Jones n'est qu'un modèle ; ces résultats peuvent donc difficilement être comparés quantitativement aux situations expérimentales, mais ils permettent de dégager la tendance d'évolution du glissement en fonction de la rugosité considérée. Une étude numérique de dynamique moléculaire en vue de simuler notamment les propriétés d'un écoulement d'eau (modèle SPCE) est actuellement en cours dans notre laboratoire ; une comparaison plus quantitative avec les expériences sera alors envisageable.

#### 4.5.2 Influence de la forme de l'interface liquide/vapeur sur la longueur de glissement

Nous avons représenté sur la figure V.27 l'évolution des longueurs de glissement en fonction de la distance entre les parois, dans le cas d'un cisaillement parallèle ou perpendiculaire aux crêneaux. Nous avons également représenté l'évolution de la longueur de glissement sur la paroi lisse du haut. Sur cette figure nous avons tracé les longueurs de glissement en fonction de l'épaisseur  $d$  de la cellule pour des raisons de lisibilité, mais nous rappelons que le paramètre important est la pression et non le confinement.

Nous observons que la longueur de glissement au niveau de la paroi lisse varie légèrement avec la distance; ceci est dû au fait que cette longueur dépend en effet de la pression d'équilibre. Les variations de cette longueur de glissement restent néanmoins beaucoup moins importantes que celles mises en évidence sur les parois rugueuses. La figure V.27 nous permet notamment de déterminer les domaines pour lesquels la longueur de glissement est plus grande en présence de rugosités qu'en présence d'un mur lisse. Le point A correspond à l'égalité des longueurs de glissement dans le cas lisse et rugueux pour un cisaillement parallèle aux créneaux. Pour des distances  $d$  supérieures à celle associée au point A, et donc des pressions plus faibles, le glissement est favorisé par la rugosité. Nous remarquons par ailleurs que pour la situation du point A, dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire, la présence de la rugosité défavorise le glissement. Pour un cisaillement perpendiculaire, le glissement n'est favorisé que pour des pressions inférieures à celle associée au point B. Nous avons aussi représenté sur cette figure, une coupe des cellules de simulation associées aux points A et B. Nous observons qu'en A le ménisque est incurvé dans la rugosité, alors qu'en B il ne l'est plus. Pour que la rugosité soit favorable au glissement dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire, il est nécessaire que le ménisque ne soit pas incurvé à l'intérieur des créneaux, car la présence de liquide dans l'anfractuosité entraîne une dissipation importante, et donc une longueur de glissement plus faible que dans le cas lisse, malgré la présence d'une interface liquide/vapeur. Cette dernière ne devient efficacement lubrifiante que si l'interface pénètre suffisamment peu dans l'anfractuosité. La forme de l'interface, et donc la pression d'équilibre du fluide, jouent un rôle très important sur les effets de glissement.

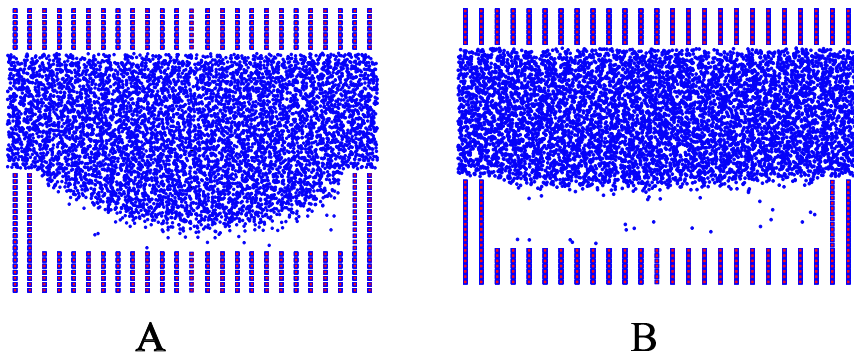
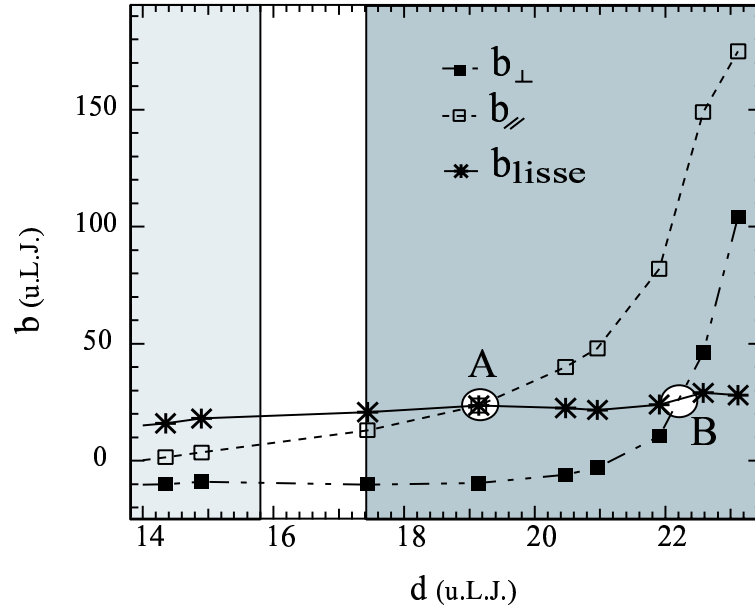
Nous pouvons à présent nous intéresser à l'influence de la géométrie de la rugosité sur la longueur de glissement.

## 4.6 Influence de la taille de la rugosité

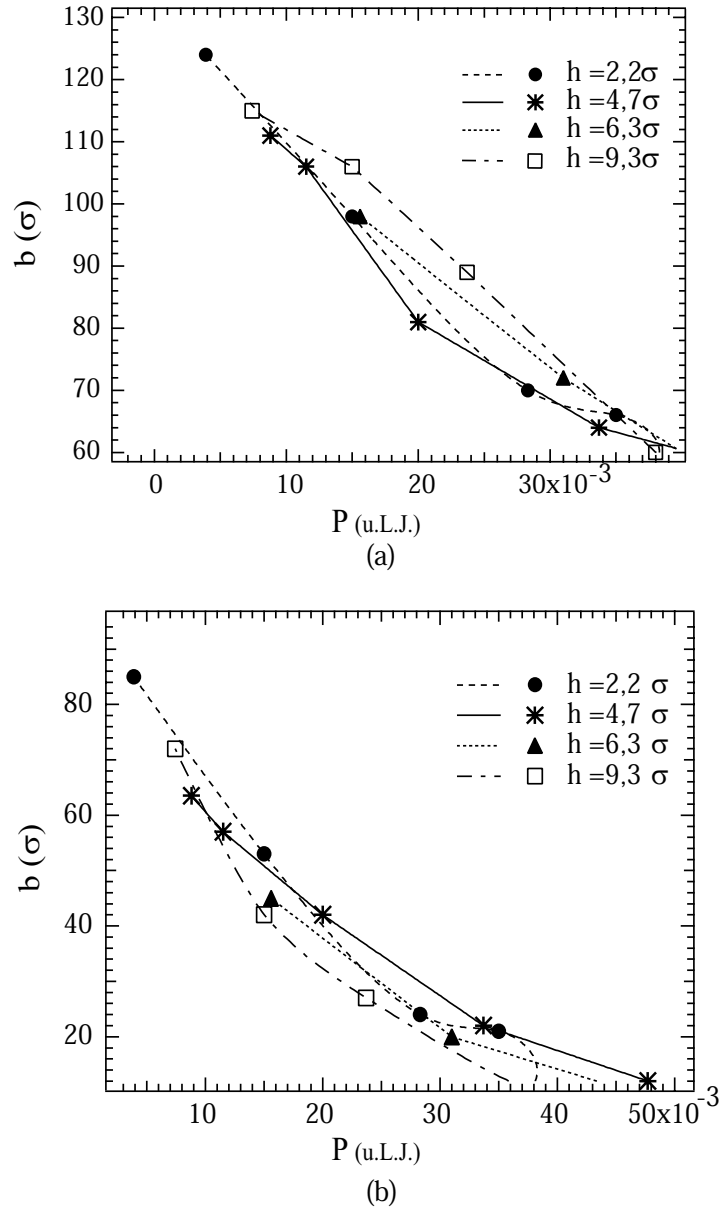
### 4.6.1 Influence de la hauteur des créneaux sur la longueur de glissement

Nous considérons des créneaux de largeur fixée (ici  $3,3 \sigma$ ) et nous nous intéressons à l'influence de la hauteur de ces créneaux sur la longueur de glissement. Pour cela nous comparons les longueurs de glissement obtenues pour une même valeur de pression. Sur la figure V.28 nous avons superposé les courbes donnant l'évolution de la longueur de glissement pour différentes hauteurs de créneaux, dans la phase "démouillée" dans le cas d'un cisaillement parallèle et d'un cisaillement perpendiculaire. Nous obtenons ainsi, en phase "démouillée", des longueurs de glissement essentiellement indépendantes de la hauteur des créneaux (le faible écart observé de quelques  $\sigma$  entre les courbes, vient du choix de définition de la longueur de glissement à partir du bas de la rugosité). En phase "mouillée" nous obtenons également des longueurs de glissement ne variant pas avec  $h$ .

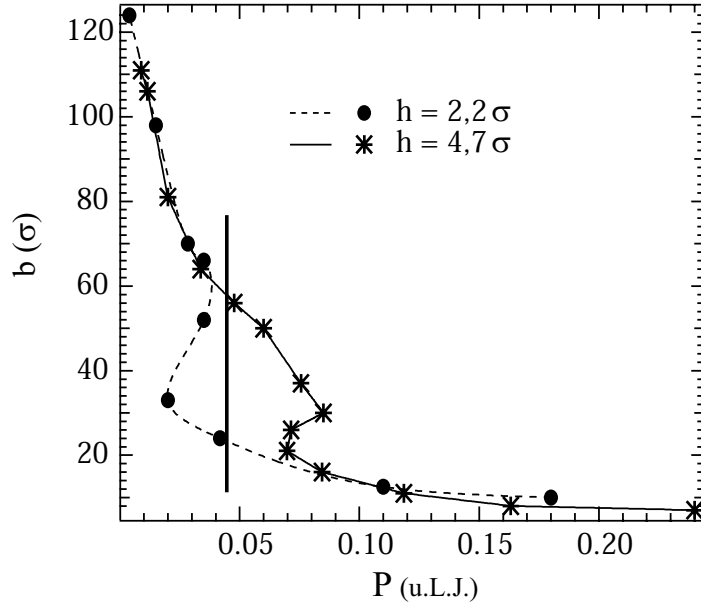
La hauteur des créneaux semble donc ne pas influencer sur les longueurs de glissement obtenues. Il faut cependant être vigilant au moment de la transition de la phase "mouillée" vers la phase "démouillée". Comme nous l'avons vu précédemment, la valeur de la pression de transition dépend de la hauteur des créneaux, ainsi pour des valeurs "intermédiaires" de pression, selon la hauteur des créneaux on pourra être soit en phase "mouillée", soit en phase "démouillée" comme cela est représenté sur la figure V.29. Sur cette figure on voit par exemple que pour une pression de 0,05 u.L.J. on peut avoir un écart de longueur



**Fig. V.27:** Évolution des longueurs de glissement en fonction de la distance entre les parois (créneaux de hauteur  $10,7 \sigma$  et de largeur  $1,7 \sigma$ ) dans le cas d'un cisaillement parallèle ou perpendiculaire. Nous avons aussi représenté la longueur de glissement sur la paroi lisse (\*) et des coupes des cellules de simulation au point A (respectivement B) pour lequel la longueur de glissement sur la paroi lisse est égale à celle sur la paroi rugueuse lorsque le cisaillement est parallèle (respectivement perpendiculaire) aux créneaux .



**Fig. V.28:** Évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression  $P$  (crêteaux de largeur  $5,7 \sigma$  et de différentes hauteurs) dans le cas d'un cisaillement parallèle (courbe (a)) et dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire (courbe (b)). Les courbes continues ne constituent qu'un guide pour l'oeil. Nous ne considérons ici que la partie concernant la phase "démouillée".



**Fig. V.29:** Évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression  $P$  (créneaux de largeur  $5,7 \sigma$  et de hauteurs  $2,2 \sigma$  et  $4,7 \sigma$ ) dans le cas d'un cisaillement parallèle. Les courbes continues ne constituent qu'un guide pour l'oeil. Nous voyons qu'il est possible d'avoir un écart de  $30 \sigma$  entre les longueurs de glissement pour une pression donnée, à laquelle les deux systèmes se trouvent dans des états de mouillage différents.

de glissement de  $30 \sigma$  entre une configuration avec un créneau de hauteur  $5,8 \sigma$  et une configuration avec un créneau de hauteur  $3,7 \sigma$ .

Nous obtenons le même type de comportement pour une rugosité sous forme de plots à section carrée.

Nous venons donc de voir que selon la pression du système, il peut y avoir ou non des écarts de longueurs de glissement entre deux systèmes présentant des motifs de rugosité de même largeur, mais de hauteurs différentes. Intéressons nous à présent à des créneaux de hauteur fixée, mais de largeur variable.

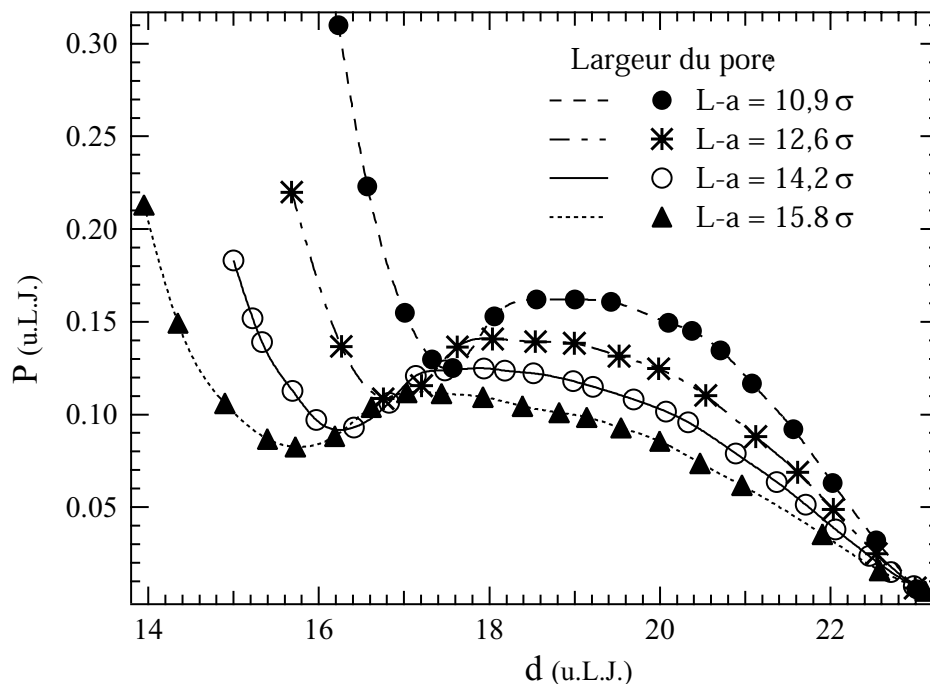
#### 4.6.2 Influence de la largeur des créneaux sur la longueur de glissement

Sur la figure V.30 nous avons représenté l'évolution de la pression avec la distance  $d$  entre les parois, pour des créneaux de même hauteur  $h = 9,6 \sigma$  et de différentes largeurs (comportement statique).

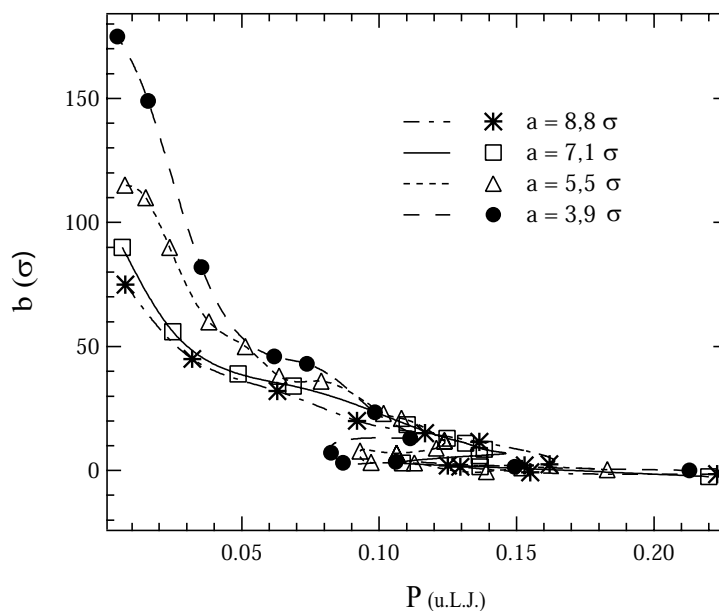
Nous observons, comme attendu, que la valeur de la pression de transition entre l'état mouillé et l'état démouillé change selon la largeur des créneaux. Il est intéressant de noter que la pression de transition diminue lorsque la largeur du pore augmente. Nous pouvons maintenant nous demander quelle est l'influence de la taille des pores sur la longueur de glissement.

Nous avons représenté sur la figure V.31 l'évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression pour différentes largeurs de créneaux lorsqu'on réalise un cisaillement parallèlement aux créneaux.





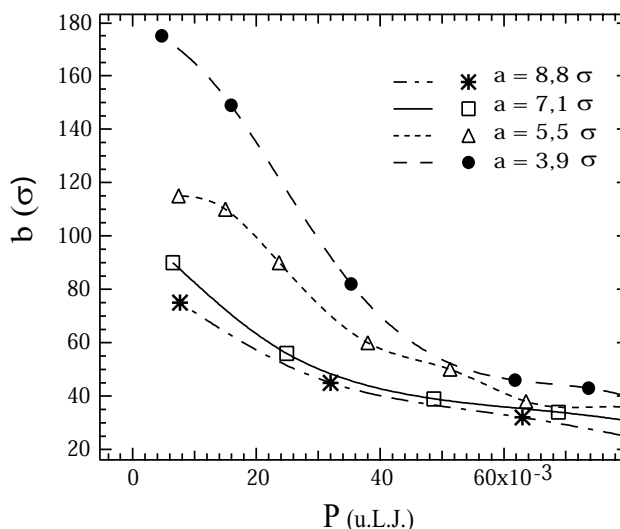
**Fig. V.30:** Évolution de la pression (en unité Lennard-Jones) en fonction de la distance entre les parois solides, pour des créneaux de même hauteur  $h = 9,6 \sigma$  et de différentes largeurs ( $L - a = 10,9$  ou  $12,6$  ou  $14,2$  ou  $15,8 \sigma$ ).



**Fig. V.31:** Évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression (créneaux de même hauteur  $9,6 \sigma$  et de largeurs  $3,9 \sigma$ ;  $5,5 \sigma$ ;  $7,1 \sigma$  et  $8,8 \sigma$ ) dans le cas d'un cisaillement parallèle. Les courbes continues et en pointillés ne constituent qu'un guide pour l'oeil.

Nous distinguons deux cas :

- Lorsque le liquide occupe tout le volume offert (en phase mouillée, à haute pression), nous obtenons les mêmes longueurs de glissement quelque soit la largeur des créneaux, comme cela est représenté sur la figure V.31.
- Lorsque le liquide démouille au dessus des créneaux, nous obtenons des longueurs de glissement dépendant fortement de la largeur des créneaux (figure V.32). Plus les créneaux sont étroits, plus les longueurs de glissement sont importantes, ce qui est assez intuitif, puisque plus l’interface solide-liquide est faible, moins il y a de friction (on se rapproche alors de la situation “fakir”).



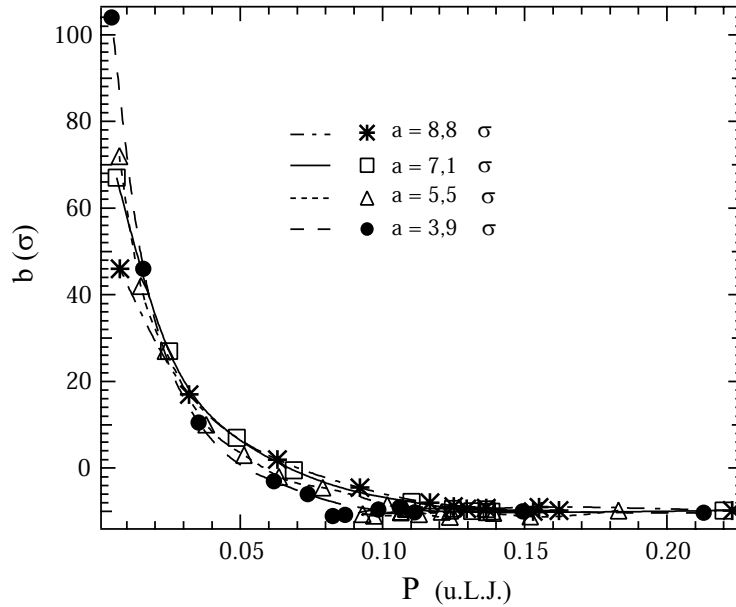
**Fig. V.32:** Évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression (créneaux de même hauteur  $9,6 \sigma$  et de largeurs  $3,9 \sigma$ ;  $5,5 \sigma$ ;  $7,1 \sigma$  et  $8,8 \sigma$ ) dans le cas d’un cisaillement parallèle. Cette figure est un agrandissement de la figure V.31 sur la partie “démouillée”. Les courbes en traits continus et en pointillés ne constituent qu’un guide pour l’œil.

Nous avons le même type de comportement lorsque l’on cisaille perpendiculairement aux créneaux (figure V.33) :

- En phase mouillée, pas de disparité des longueurs de glissement avec la largeur des créneaux.
- En phase démouillée, disparité des longueurs de glissement avec la taille des créneaux, avec un plus grand glissement lorsque le créneau est plus étroit.

Nous obtenons à nouveau des résultats similaires pour un motif de rugosité sous forme de plots à section carrée.

Nous voyons donc qu’une faible variation dans la largeur du motif de rugosité peut entraîner de grandes variations de longueurs de glissement. Ceci pourrait être une des explications de l’origine de la grande diversité dans les résultats expérimentaux. En effet, passer d’un motif de rugosité non mouillante de  $1,7 \text{ nm}$  à  $6,6 \text{ nm}$  de largeur caractéristique peut entraîner une modification des longueurs de glissement de  $140 \text{ nm}$  à  $60 \text{ nm}$ . Le rapport d’aspect des rugosités est déterminant et peut conduire à de grandes longueurs de glissement. Ainsi, à des rugosités très piquées (10 fois plus hautes que larges par exemple) et non



**Fig. V.33:** Évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression (créniaux de même hauteur  $9,6 \sigma$  et de largeurs  $3,9 \sigma$ ;  $5,5 \sigma$ ;  $7,1 \sigma$  et  $8,8 \sigma$ ) dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire. Les courbes continues et en pointillés ne constituent qu'un guide pour l'oeil.

mouillantes peuvent être associées d'importantes valeurs de longueurs de glissement. Il est intéressant de souligner que plus les rugosités sont étroites, plus la pression de transition entre l'état mouillé et démoillé est basse, et plus les longueurs de glissement obtenues sont importantes.

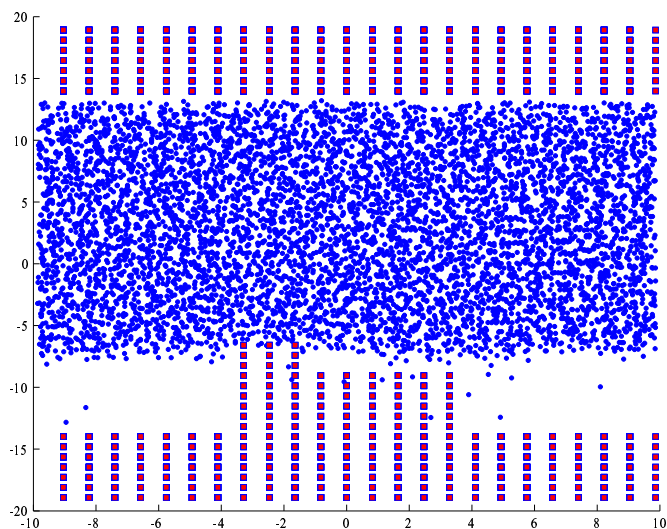
Il serait intéressant d'étudier expérimentalement le glissement sur des surfaces présentant un tel rapport d'aspect. Une collaboration est en cours avec le laboratoire de Marcoussis, afin d'étudier le glissement dans des micro canaux structurés, présentant des plots de  $100 \text{ nm}$  de large,  $500 \text{ nm}$  de haut et une périodicité de  $200 \text{ nm}$ . Nous envisageons également d'étudier à l'aide du SFA des surfaces présentant des défauts nanométriques. Ces surfaces, permettraient de se placer dans des conditions géométriques identiques à celles des simulations et nous nous attendons donc à observer de grandes longueurs de glissement expérimentales.

#### 4.6.3 Présence d'un "double" plot

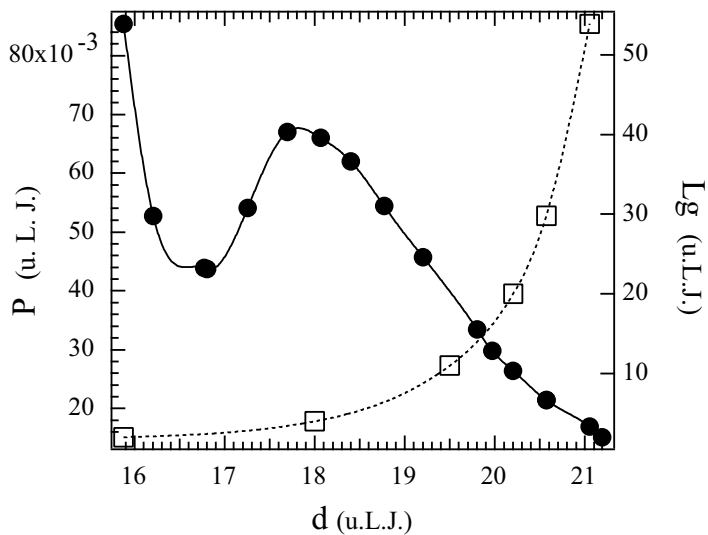
Il paraît légitime de se demander si le phénomène observé subsiste en présence d'un désordre dans la taille et la forme des défauts. Il n'est pas possible de rendre compte d'un désordre aléatoire de part le caractère périodique des simulations de dynamique moléculaire. Il est cependant possible d'introduire un certain désordre : nous avons ainsi réalisé des simulations pour lesquelles la rugosité a été rendue asymétrique par la présence d'un "double plot", comme cela est représenté sur la figure V.34.

Nous observons alors le même type de comportement pour l'évolution de la pression et de la longueur de glissement en fonction de la distance entre les surfaces, comme cela est indiqué sur la figure V.35.

Nous pouvons également faire une estimation simple de l'augmentation de la dissipation



**Fig. V.34:** Cellule de simulation en présence d'une configuration asymétrique de rugosité recouvrant le mur du bas. Le liquide se trouve ici dans un état démoillé, avec présence d'une interface composite.



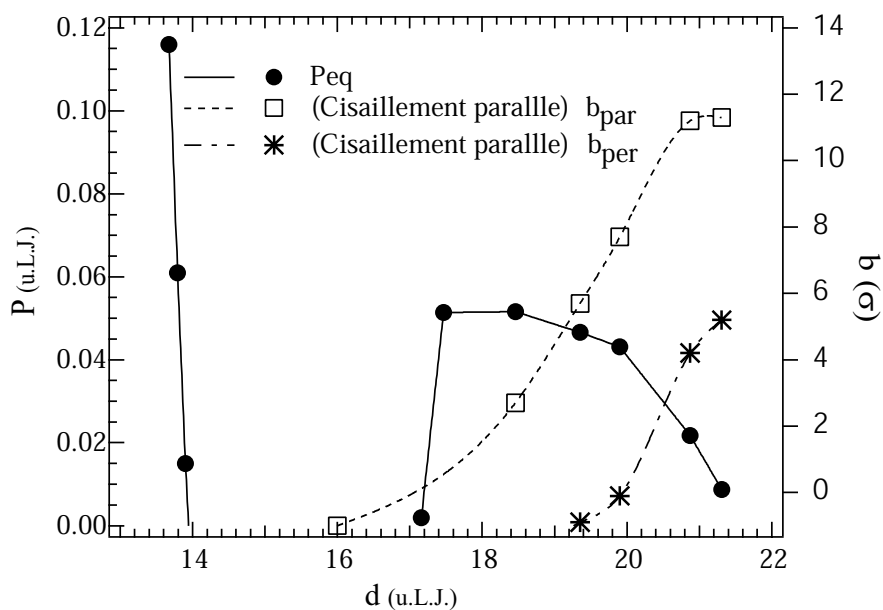
**Fig. V.35:** Évolution de la pression en fonction de la distance entre les parois  $d$  en présence de la configuration asymétrique de rugosité. Nous avons aussi représenté l'évolution de la longueur de glissement en fonction de la distance entre les parois dans le cas d'un cisaillement selon l'axe  $Ox$ . Les courbes en trait plein et pointillés ne constituent que des guides pour l'œil.

en présence d'un désordre modéré en utilisant les résultats établis par de Gennes [33]. Il montre que la contribution au coefficient de friction  $\lambda = \frac{\eta}{b}$  (où  $\eta$  est la viscosité du fluide et  $b$  la longueur de glissement) due à une rugosité sinusoïdale d'amplitude  $u$  et de vecteur d'onde  $q$  s'écrit :  $\lambda = \eta q^3 u^2/2$ . Pour des aspérités micrométriques, de taille caractéristique  $2\pi/q \simeq 1 \mu\text{m}$ , en prenant  $2\pi q \cdot u \simeq 0,1$ , caractéristique d'un désordre de l'ordre de 10 %, la contribution correspondante à la longueur de glissement est alors de l'ordre du micromètre. Cette valeur est très grande par rapport à celle obtenue pour une surface lisse et traduit donc le fait que le désordre modéré introduit par la rugosité sinusoïdale ne modifie essentiellement pas le coefficient de friction (et donc la longueur de glissement). Ceci est en accord qualitatif avec le résultat que nous présentons dans le cas d'un double plot, qui montre également que la présence d'un désordre modéré n'affecte pas la longueur de glissement.

L'effet de mouillage composite et de son influence sur le glissement subsiste donc en présence d'un léger désordre.

#### 4.7 Influence de l'interaction solide-liquide

Si l'on change l'interaction solide/liquide, en gardant toujours une interaction non mouillante, mais en diminuant l'hydrophobicité (on prend  $c_{ij} = 0,8$  au lieu de 0.5, ce qui correspond à un angle de contact macroscopique du liquide sur le solide d'environ  $110^\circ$ ), nous obtenons toujours une courbe de la pression en fonction de la distance entre les parois de même allure (figure V.36). On distingue toujours un état mouillé (où le liquide occupe tout le volume disponible) et un état démoillé (où il y a formation d'une interface composite). Nous voyons aussi sur la figure V.36 que la partie correspondant au régime "d'instabilité" atteint ici des pressions négatives, qui restent difficiles à interpréter. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà souligné, ce régime d'instabilité résulte essentiellement d'un artefact lié à la périodicité du système, nous ne nous intéresserons donc pas à ce régime. Nous avons aussi représenté sur cette même figure les longueurs de glissement obtenues en cisillant parallèlement ou perpendiculairement aux crêteaux. Ces longueurs de glissement sont plus faibles que celles obtenues pour une interaction solide-liquide "plus non-mouillantes" ( $c_{ij} = 0,5$ ) mais elles restent bien supérieures à celles obtenues pour une paroi lisse présentant la même interaction liquide-solide (qui sont de l'ordre de 2 à 3  $\sigma$  [6]). Il ressort donc de cette étude, que dans la phase démoillée, la rugosité a toujours pour effet d'augmenter les longueurs de glissement par rapport au cas lisse.

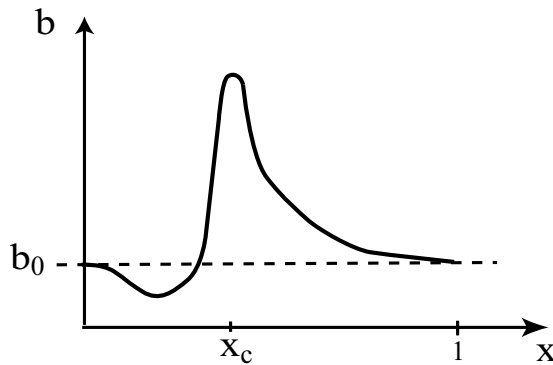


**Fig. V.36:** Évolution de la pression en fonction de la distance entre les parois pour un liquide ayant un angle de contact macroscopique d'environ  $110^\circ$  sur le solide présentant des créniaux de hauteur  $9,6 \sigma$  et de largeur  $5,5 \sigma$ . Nous avons aussi représenté l'évolution des longueurs de glissement en fonction de la pression, dans le cas d'un cisaillement parallèle ou perpendiculaire aux créniaux. Les courbes continue et en pointillés ne constituent qu'un guide pour l'oeil.

## 4.8 Conclusion

Nous venons de voir l'effet conjugué de la rugosité et de la mouillabilité, situation qui semble se rapprocher des conditions expérimentales. Nous avons montré qu'une faible modification du rapport d'aspect de la rugosité pouvait entraîner de grandes variations dans les longueurs de glissement obtenues. Nous avons également observé, que selon la géométrie de la rugosité, la mouillabilité et la pression, la rugosité pouvait diminuer ou au contraire augmenter le glissement. Ce dernier résultat n'est pas en désaccord avec les travaux de Richardson [102] présentés au premier chapitre. Richardson a montré que la rugosité avait pour effet de diminuer fortement le glissement. Nous retrouvons ce résultat tant que le liquide occupe entièrement l'espace disponible entre les rugosités, ce qui correspond à l'interface effectivement décrite par Richardson. Lorsque le liquide démouille, du fait de la présence d'une interface composite solide/liquide/gaz, la situation est différente de celle considérée par Richardson. Nous avons aussi montré que la valeur de la longueur de glissement dépendait très fortement de la géométrie de la rugosité. Ainsi, si l'on considère, pour une pression  $P_c$  donnée, la fraction  $x = \frac{S_{rugueuse}}{S_{totale}}$  (où  $S_{rugueuse}$  représente l'aire projetée occupée par le sommet des rugosités), il existe une valeur  $x_c$  pour laquelle le liquide démouille au dessus des rugosités. Nous avons représenté sur la figure V.37 l'allure qualitative de l'évolution de la longueur de glissement en fonction de la fraction de surface rugueuse.

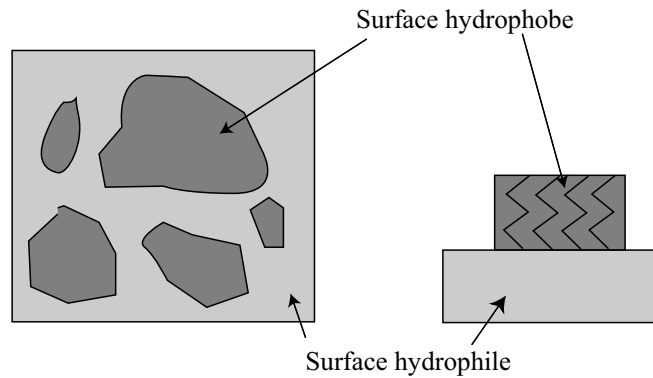
Pour  $x = 0$  on retrouve la longueur de glissement  $b_0$  d'une surface lisse non mouillante. Pour les faibles fractions de surface rugueuse, la rugosité diminue le glissement tant que le système reste dans un état complètement mouillé. Au delà d'une certaine fraction de surface rugueuse, le fluide commence à démouiller les anfractuosités. La longueur de glissement augmente rapidement avec  $x$ , lorsque le fluide démouille complètement ( $x \simeq x_c$ ). La limite  $x \rightarrow 1$  correspond à une surface redevenant lisse; après avoir atteint un maximum, la longueur de glissement doit donc décroître vers  $b_0$  lorsque  $x \rightarrow 1$ .



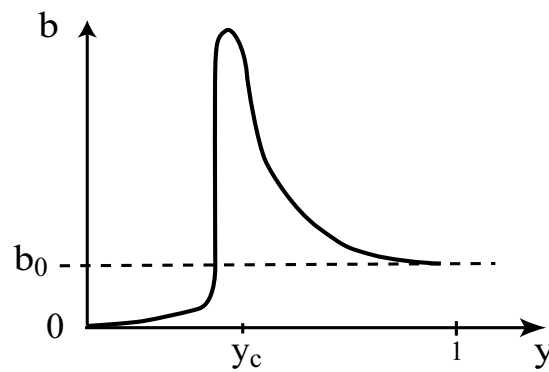
**Fig. V.37:** Évolution qualitative de la longueur de glissement en fonction du pourcentage de surface rugueuse.  $b_0$  correspond à la longueur de glissement de la surface parfaitement lisse non mouillante.

On peut étendre ce raisonnement à des surfaces présentant un greffage chimique non homogène. Il y a alors à la fois des hétérogénéités chimiques et de la rugosité, comme indiqué sur la figure V.38.

Soit  $y = \frac{S_{hydrophobe}}{S_{totale}}$ , la fraction de surface hydrophobe. Pour une pression  $P_c$  donnée, il



**Fig. V.38:** Surface présentant un traitement chimique non homogène.



**Fig. V.39:** Évolution qualitative de la longueur de glissement en fonction du pourcentage de surface hydrophobe.  $b_0$  correspond à la longueur de glissement de la surface hydrophobe parfaitement lisse.

existe une valeur  $y_c$  pour laquelle le liquide démoille au dessus des rugosités. L'évolution qualitative attendue pour la longueur de glissement en fonction de  $y$  est représentée sur la figure (V.39)

Ces comportements pourraient expliquer les différences entre les longueurs expérimentales de glissement obtenues par différents groupes. Une faible modification de l'état de surface peut conduire à de grandes variations des longueurs de glissement.



## 5 Bilan de l'étude par dynamique moléculaire

- En présence d'une rugosité non mouillante on distingue deux états du liquide :
  - État "mouillé" : le liquide occupe tout le volume disponible.
  - État "démouillé" : le liquide n'occupe plus l'espace entre les rugosités.
- Influence de l'état de mouillage sur le glissement :
  - État "mouillé" : la rugosité diminue le glissement par rapport au cas lisse.
  - État "démouillé" : la rugosité augmente le glissement par rapport au cas lisse.
- Très forte dépendance de la longueur de glissement avec :
  - L'état du liquide dans la cellule de simulation.
  - Les dimensions de la rugosité.

## 6 Influence de la nature de la condition limite à l'échelle microscopique sur un écoulement macroscopique

Les simulations de dynamique moléculaire nous ont permis d'étudier le glissement d'un liquide sur une surface hétérogène comportant des bulles de vapeur, dans la situation où ce liquide est confiné par une autre surface. On peut se demander comment le confinement - qui dans nos simulations est du même ordre de grandeur que la taille des structures de la surface hétérogène et des bulles de vapeur - affecte les résultats que nous avons présentés. Plus précisément, est-ce qu'un écoulement au loin de la surface composite, c'est à dire à des distances grandes devant celles caractérisant sa structure, peut être décrit en termes de glissement effectif, et quelle est alors l'échelle qui détermine la longueur de glissement ? Nous ne pouvons pas répondre à cette question avec l'outil numérique utilisé jusqu'ici car le temps de mise à l'équilibre du système cisailé diverge très rapidement avec la taille de la cellule.

Une approche appropriée à l'échelle macroscopique, consiste à assimiler la surface composite à une surface plane imposant localement une condition limite de glissement caractérisée par une longueur  $b(x, y)$  dépendant des coordonnées  $(x, y)$  du point considéré de la surface. On peut ainsi supposer que  $b$  est très grand sur une bulle de vapeur, et on prend une valeur nulle ou finie ailleurs. Les caractéristiques de l'écoulement à grandes distances peuvent alors être déterminées en résolvant les équations de l'hydrodynamique (équation de Stokes pour un écoulement visqueux). Une telle approche a été utilisée dans la littérature pour étudier des hétérogénéités de glissement local de forme géométrique simple : bandes périodiques parallèles ou perpendiculaires à l'écoulement, correspondant à l'alternance d'un glissement nul et d'un glissement infini.

Ainsi Philip [88, 89] étudie des bandes parallèles à l'écoulement dans une conduite circulaire de rayon  $R$ . Lorsque  $R \rightarrow \infty$  cette configuration revient à considérer un écoulement à l'infini au dessus d'un plan. Il obtient l'expression suivante pour la longueur de glissement macroscopique :

$$B_{//} = \frac{L}{\pi} \ln \left( \frac{1}{\cos \left( \zeta \frac{\pi}{2} \right)} \right) \quad (\text{V.10})$$

où  $L$  est la périodicité du motif et  $\zeta$  la fraction de surface où le glissement est infini.

Lauga et Stone [70] ont déterminé l'expression de la longueur de glissement macroscopique pour des conditions similaires à Philip (écoulement dans une conduite de rayon  $R$  présentant  $\zeta$  % de glissement infini), mais dans le cas où motif de glissement est perpendiculaire à l'écoulement. Pour  $R \rightarrow \infty$ , ils obtiennent l'expression analytique suivante pour la longueur de glissement macroscopique :

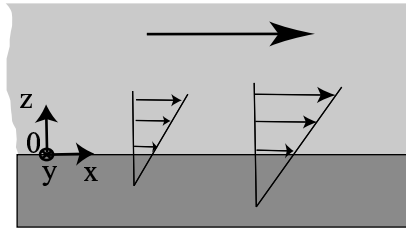
$$B_{\perp} = \frac{L}{2\pi} \ln \left( \frac{1}{\cos(\zeta \frac{\pi}{2})} \right) \quad (\text{V.11})$$

Dans le cas d'un glissement microscopique infini, la longueur de glissement macroscopique obtenue pour un écoulement parallèle au motif est donc deux fois plus grande que celle obtenue pour un écoulement perpendiculaire au motif :  $B_{//} = 2B_{\perp}$ .

Nous cherchons ici à nous placer dans un cas plus général, où le système présente des hétérogénéités de longueurs de glissement microscopiques, de "forme" et d'amplitude *a priori* quelconques.

## 6.1 Présentation du système

Nous considérons un liquide simple incompressible occupant le demi espace  $z > 0$ , soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé dans la direction  $x$ , et s'écoulant sur un plan solide fixe situé en  $z = 0$  comme indiqué sur la figure V.40.



**Fig. V.40:** Représentation schématique de l'écoulement du liquide dans le demi-plan  $z > 0$ , pour un cisaillement selon la direction (Ox).

On se place en régime stationnaire et à faible nombre de Reynolds de telle sorte que les équations de Navier-Stokes s'écrivent :

$$\begin{cases} \eta \Delta \vec{U} = \rho \text{ Grad } P \\ \text{div}(\vec{U}) = 0 \end{cases} \quad (\text{V.12})$$

où  $\vec{U}$  représente le vecteur vitesse,  $P$  la pression et  $\eta$  la viscosité du liquide.

Nous choisissons les conditions limites suivantes :

- en  $z = 0$  : présence d'une longueur de glissement locale  $b(x, y)$  dépendant de la position

sur le plan. C'est la donnée du problème :

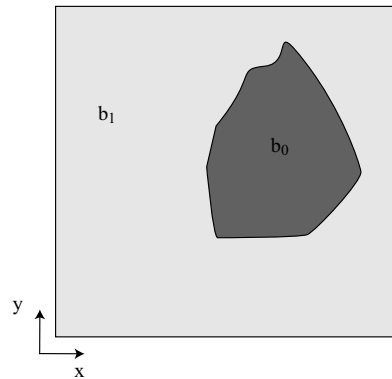
$$\begin{cases} b(x, y) \frac{\partial U_x}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_x(x, y; z = 0) \\ b(x, y) \frac{\partial U_y}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_y(x, y; z = 0) \\ U_z(x, y; z = 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{V.13})$$

• pour  $z \rightarrow \infty$  :

$$\vec{U} = \vec{U}_S + \dot{\gamma} z \vec{i} = (\alpha + \dot{\gamma} z) \vec{i} + \beta \vec{j}, \quad (\text{V.14})$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les composantes de la vitesse de glissement à la paroi “vues” de l’infini.  $\vec{U}_S$  est un vecteur vitesse constant (indépendant de  $x$  et de  $y$ ) parallèle à la paroi, c’est le vecteur de glissement *macroscopique* à la paroi. Nous cherchons dans ce problème à déterminer ce vecteur de glissement *macroscopique* pour un motif de longueur de glissement microscopique  $b(x, y)$  donné (figure V.41). Les équations de l’écoulement et la condition limite étant linéaires,  $\vec{U}_S$  est proportionnel à  $\dot{\gamma}$ . On pourra donc déterminer les longueur de glissement  $B_x = \alpha/\dot{\gamma}$  et  $B_y = \beta/\dot{\gamma}$  associées à un cisaillement dans la direction  $\vec{i}$ .

Remarque : on peut définir un tenseur de longueurs de glissement macroscopiques  $\overline{\overline{B}}$ , tel que la condition limite s’exprime sous la forme :  $\vec{U}_S = \dot{\gamma} \overline{\overline{B}} \begin{pmatrix} \vec{i} \\ \vec{j} \end{pmatrix}$



**Fig. V.41:** Représentation schématique de la longueur de glissement microscopique  $b(x, y)$ . Ici il y a présence de deux longueurs de glissement microscopiques  $b_0$  et  $b_1$ .

## 6.2 Méthode de résolution

Pour résoudre ce problème et s’affranchir des divergences à l’infini nous définissons un nouveau vecteur :

$$\vec{V} = \vec{U} - \dot{\gamma} z \vec{i} \quad (\text{V.15})$$

auquel nous pouvons associer les conditions limites suivantes :

• en  $z = 0$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} b(x, y) \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} \Big|_{z=0} + \dot{\gamma} \right) = V_x(x, y; z = 0) \\ b(x, y) \frac{\partial V_y}{\partial z} \Big|_{z=0} = V_y(x, y; z = 0) \\ V_z(x, y; z = 0) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.16})$$

• Pour  $z \rightarrow \infty$  :

$$\vec{V} = \alpha \vec{i} + \beta \vec{j} \quad (\text{V.17})$$

Pour s'affranchir de la dépendance en pression, on introduit la vorticité

$$\vec{\omega} = \text{Rot}(\vec{V}) \quad (\text{V.18})$$

et on se ramène alors au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \vec{\omega} = \vec{0} \\ \text{div}(\vec{V}) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.19})$$

Nous considérons un système périodique dans les directions  $Ox$  et  $Oy$ , de période  $L$  et nous adimensionnons le problème en posant :

$$x = x^* \frac{L}{2\pi}; \quad y = y^* \frac{L}{2\pi}; \quad z = z^* \frac{L}{2\pi};$$

$$b = b^* \frac{L}{2\pi};$$

$$V = V^* \dot{\gamma} \frac{L}{2\pi}; \quad \omega = \omega^* \dot{\gamma}; \quad \alpha = \alpha^* \dot{\gamma} \frac{L}{2\pi}; \quad \beta = \beta^* \dot{\gamma} \frac{L}{2\pi};$$

où les variables étoilées correspondent aux grandeurs adimensionnées. Par souci de lisibilité nous considérons dans la suite de ce calcul les grandeurs adimensionnées, mais nous omettrons l'étoile dans la notation.

Pour la résolution du système ci-dessus, il est intéressant de se placer dans l'espace de Fourier. Nous utilisons la définition suivante pour la transformée de Fourier selon  $x$  et  $y$  :

$$\text{T.F.}(\vec{V}) = \hat{\vec{V}}(q_x; q_y; z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int_{L_x, L_y} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{V}(x; y; z) dx dy \quad (\text{V.20})$$

où  $\vec{q}$  est un vecteur d'onde à deux dimensions,  $\vec{q} = q_x \hat{i} + q_y \hat{j}$ . La vorticité s'écrit alors dans l'espace de Fourier sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\omega}_x = iq_y \hat{V}_z - \frac{\partial \hat{V}_y}{\partial z} \\ \hat{\omega}_y = \frac{\partial \hat{V}_x}{\partial z} - iq_x \hat{V}_z \\ \hat{\omega}_z = iq_x \hat{V}_y - iq_y \hat{V}_x \end{array} \right. \quad (\text{V.21})$$

On déduit de l'équation (V.19) et de la nullité de  $\vec{\omega}$  à l'infini que :

$$\begin{cases} \hat{\omega}_x(\vec{q}; z) = \underline{\hat{\omega}}_x(\vec{q})e^{-qz} \\ \hat{\omega}_y(\vec{q}; z) = \underline{\hat{\omega}}_y(\vec{q})e^{-qz} \\ \hat{\omega}_z(\vec{q}; z) = \underline{\hat{\omega}}_z(\vec{q})e^{-qz} \end{cases} \quad (\text{V.22})$$

De la seconde équation (V.19) on déduit :

$$iq_x \hat{V}_x + iq_y \hat{V}_y + \frac{\partial \hat{V}_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{V.23})$$

Les conditions limites nous permettent aussi d'écrire :

$$\hat{V}_z(q_x; q_y; z = 0) = 0 \quad (\text{V.24})$$

et

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \hat{V}(\vec{q}, z) = \delta(q_x; q_y)(\alpha \hat{i} + \beta \hat{j}) \quad (\text{V.25})$$

avec

$$\delta(q_x; q_y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int dx dy e^{(-ixq_y - iyq_x)} \quad (\text{V.26})$$

En combinant ces différentes équations, on obtient alors pour  $q \neq 0$  :

$$\left[ \hat{b} \circ \underline{\hat{\omega}}_y \right] (\vec{q}) + \hat{b}(\vec{q}) = \frac{q_x}{2q^3} (q_x \underline{\hat{\omega}}_y(\vec{q}) - q_y \underline{\hat{\omega}}_x(\vec{q})) - \frac{\underline{\hat{\omega}}_y(\vec{q})}{q} \quad (\text{V.27})$$

et,

$$- \left[ \hat{b} \circ \underline{\hat{\omega}}_x \right] (\vec{q}) + \hat{b}(\vec{q}) = \frac{q_y}{2q^3} (q_x \underline{\hat{\omega}}_y(\vec{q}) - q_y \underline{\hat{\omega}}_x(\vec{q})) + \frac{\underline{\hat{\omega}}_x(\vec{q})}{q} \quad (\text{V.28})$$

où la notation “ $\circ$ ” représente le produit de convolution.

Pour  $q = 0$  :

$$\begin{cases} \hat{V}_z(\vec{q} = \vec{0}; z) = 0 \\ \hat{V}_x(\vec{q} = \vec{0}; z) = \alpha \delta(q_x; q_y) \\ \hat{V}_y(\vec{q} = \vec{0}; z) = \beta \delta(q_x; q_y) \end{cases} \quad (\text{V.29})$$

Nous voyons que les équations (V.27) et (V.28) ne font intervenir que  $\underline{\hat{\omega}}_x$ ,  $\underline{\hat{\omega}}_y$  et  $\hat{b}$ .  $\hat{b}$  étant une donnée du problème, il est alors possible de déterminer  $\underline{\hat{\omega}}_x$  et  $\underline{\hat{\omega}}_y$ . Cette détermination est très intéressante puisqu'elle va nous permettre de calculer les vitesses de glissement *macroscopiques*. En effet, en prenant la transformée de Fourier de la condition limite en zéro donnée par le système d'équation (V.16) et en utilisant les équations (V.29), on arrive au système suivant, pour  $q = 0$  et  $z = 0$  :

$$\begin{cases} \left[ \hat{b} \circ \underline{\hat{\omega}}_y \right] (\vec{q} = \vec{0}) + \hat{b}(\vec{q} = \vec{0}) = \alpha \delta(q_x; q_y) \\ - \left[ \hat{b} \circ \underline{\hat{\omega}}_x \right] (\vec{q} = \vec{0}) = \beta \delta(q_x; q_y) \end{cases} \quad (\text{V.30})$$

Connaissant,  $\hat{\omega}_x$  et  $\hat{\omega}_y$  on peut donc déduire  $\alpha$  et  $\beta$  du système V.30.

La détermination de  $\hat{\omega}_x$  et  $\hat{\omega}_y$  ne peut en général se faire analytiquement et une approche numérique s'impose. Pour cela, nous discrétisons la cellule élémentaire (de taille  $L^2$ ), de l'espace réel, en  $N^2$  noeuds de coordonnées :

$$(x_k; y_k) = \left( -\pi + k_x \frac{2\pi}{N}; -\pi + k_y \frac{2\pi}{N} \right) \quad \text{avec} \quad (k_x, k_y) \in [0, N-1]^2$$

La discrétisation dans l'espace réel a pour effet de périodiser le système dans l'espace de Fourier (celui-ci était par ailleurs discrétisé du fait de la périodicité du système dans l'espace réel). On peut alors se restreindre aux seules valeurs du vecteur d'onde  $\vec{q}$  telles que

$$(q_x; q_y) \in [0, N-1]^2$$

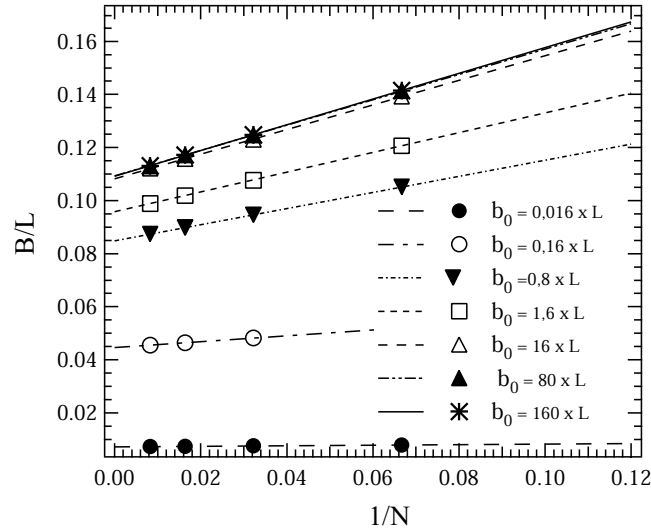
En introduisant le vecteur complexe  $\hat{\Omega}(\vec{q}) = \hat{\omega}_x(\vec{q}) + j\hat{\omega}_y(\vec{q})$  et en combinant judicieusement les équations (V.27) et (V.28) le problème se ramène alors à une équation matricielle de type :

$$(B) = (M)(\Omega) \quad (\text{V.31})$$

où  $(\Omega)$  est un vecteur de taille  $2(N^2-1)$  ne faisant intervenir que  $\hat{\omega}_x$  et  $\hat{\omega}_y$ , et  $(B)$  un vecteur de taille  $2(N^2-1)$  ne faisant intervenir que la condition microscopique de glissement. La taille de ces vecteurs vient du fait qu'il y a  $N^2$  noeuds de discrétisation et que chaque grandeur est définie par ses parties réelle et imaginaire. Le "-1" (dans  $2(N^2-1)$ ) provient du fait que nous ne prenons pas en compte, dans ces vecteurs, les termes correspondant à  $\vec{q} = \vec{0}$  qui sont toujours nuls.  $(M)$  est une matrice de taille  $4 \times (N^2-1)^2$  faisant intervenir elle aussi la condition microscopique de glissement. Nous voyons que cette matrice devient rapidement de taille importante lorsque  $N$  augmente. Le nombre de termes non nuls de cette matrice dépend directement du choix de la condition de glissement microscopique. Pour les choix que nous avons effectués, cette matrice comporte de nombreux termes nuls (nous précisons lorsque cela ne sera pas le cas). Pour inverser cette matrice, et donc déterminer  $\Omega$  puis les vitesses de glissement macroscopiques, nous utilisons un algorithme spécifique aux matrices "peu denses".

• **Aspect technique : convergence avec le nombre de discrétisation  $N$ .** Avant de présenter les résultats physiques, il est nécessaire de préciser la manière dont nous les obtenons. Comme nous l'avons expliqué, nous discrétisons le système en  $N$  points selon  $x$  et  $N$  points selon  $y$ . La valeur "réelle" de la longueur de glissement est attendue lorsque  $N$  tend vers l'infini, or il est en pratique difficile de résoudre numériquement le problème pour un nombre  $N$  supérieur à 256 (nous rappelons que la taille de la matrice à inverser est de  $4(N^2-1)^2$ ). Cependant pour  $N$  assez grand, la valeur de la longueur de glissement dépend de  $N$  selon une loi en  $1/N$  (figure (V.42)). Il est donc possible de déterminer la valeur de la longueur de glissement macroscopique  $B$  pour  $N$  infini par extrapolation des longueurs de glissement obtenues pour les autres valeurs de  $N$ .

Par la suite nous ne représenterons plus ces figures, et la valeur de la longueur de glissement macroscopique donnée correspondra à celle obtenue par extrapolation linéaire en  $1/N=0$  ( $N \rightarrow \infty$ ).



**Fig. V.42:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique en fonction de  $1/N$ , pour un motif de glissement microscopique sous forme de bandes présentant alternativement une longueur de glissement  $b_0$  et une longueur de glissement nulle,  $b_1=0$ . La fraction de surface glissante est  $\zeta = 50\%$  et l'on cisaille parallèlement aux bandes.

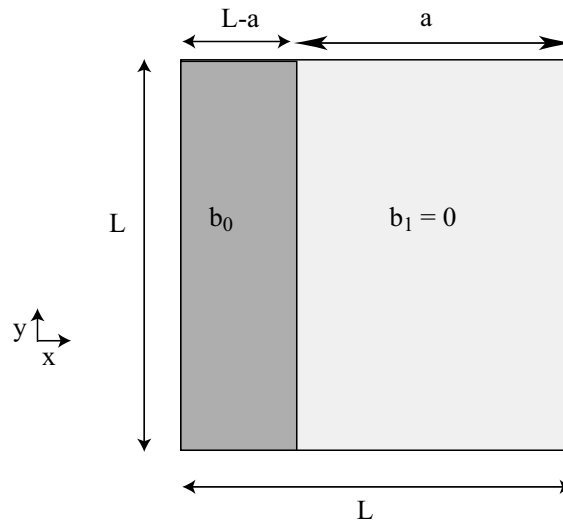
• **Remarque générale sur la différence entre un écoulement macroscopique et un écoulement confiné.** En combinant les équations (V.21), (V.22) et (V.23), on obtient la dépendance en  $z$  (dans la direction perpendiculaire à la paroi) du profil de vitesse : les variations selon  $z$  du profil de vitesse, dues à une hétérogénéité spatiale de la condition limite au niveau de la surface, décroissent exponentiellement avec une longueur caractéristique de l'ordre de la périodicité de la structure de la surface solide. C'est une propriété intrinsèque aux équations de type Laplacien, vérifiée par la vitesse dans le cas d'un écoulement à faible nombre de Reynolds. On peut conclure que pour un confinement de l'ordre de la périodicité de la surface, la longueur de glissement dépend très peu du confinement.

Présentons maintenant les principaux résultats obtenus.

### 6.3 Glissement microscopique sous forme de "bandes"

Pour nous rapprocher du cas des simulations de dynamique moléculaire, nous introduisons tout d'abord une condition limite microscopique binaire, comme cela est représenté sur la figure V.43, avec présence d'une bande de glissement de largeur  $L - a$ , où la longueur de glissement est égale à  $b_0$ . La bande, de largeur  $a$ , est non glissante ( $b_1=0$ ). Il y a alors une fraction de surface glissante  $\zeta = (L - a)/L$ . Nous considérons un cisaillement selon ( $Ox$ ) et déterminons la longueur de glissement macroscopique  $B = \alpha/\dot{\gamma}$ .

Il est possible de faire varier l'amplitude  $b_0$  du glissement, le pourcentage de glissement  $\zeta$  ainsi que la direction des bandes par rapport à celle du cisaillement imposé (parallèle ou perpendiculaire). Notons aussi que dans le cas d'un glissement microscopique sous forme de bandes, la matrice ne possède que 3 % d'éléments non nuls puisqu'il y a dans ce cas, invariance du problème par translation selon une direction.



**Fig. V.43:** Représentation schématique de la condition limite microscopique pour une cellule de taille  $L \times L$ . On rappelle que le problème est périodique en  $x$  et en  $y$ . Nous avons ici une bande de largeur  $a$  où la longueur de glissement est égale à  $b_0$  et une bande de largeur  $L - a$  où la longueur de glissement est nulle,  $b_1=0$ .

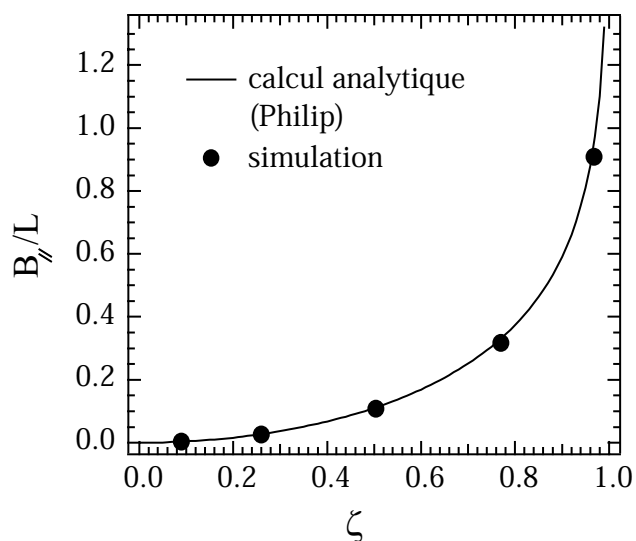
### 6.3.1 Influence de la fraction de la surface glissante

Nous allons, dans un premier temps, considérer  $\zeta\%$  de surface glissante avec  $b_0 \rightarrow \infty$  (et donc  $(1 - \zeta)\%$  de surface de glissement nul où  $b_1=0$ ). Nous allons étudier l'influence de la fraction  $\zeta$  de zone glissante de manière à comparer nos résultats, obtenus par résolution numérique, aux expressions analytiques établies par Philip [88, 89] et par Lauga et Stone [70].

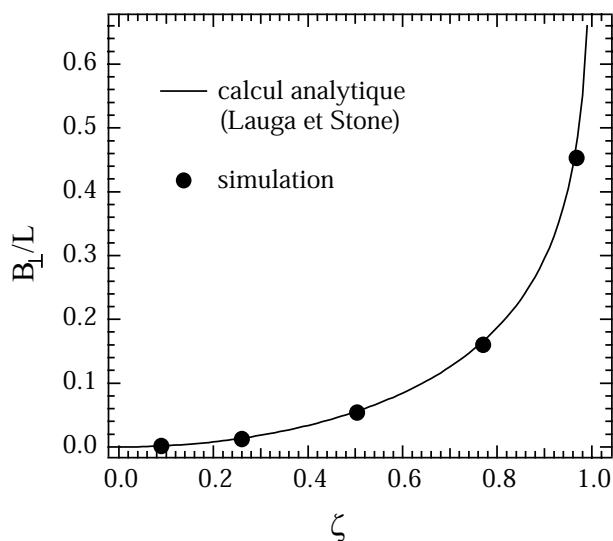
Sur la figure (V.44) nous avons représenté l'évolution de la longueur de glissement  $B$  avec la fraction  $\zeta$  de surface glissante ( $b_0 \rightarrow \infty$  et  $b_1=0$ ) dans le cas d'un cisaillement parallèle aux bandes. La courbe en trait plein correspond au calcul analytique et les points aux résultats de la résolution numérique. Sur la figure (V.45) nous avons représenté les mêmes grandeurs pour un cisaillement perpendiculaire aux bandes.

Nous remarquons que la longueur de glissement macroscopique est plus faible pour un cisaillement perpendiculaire que pour un cisaillement parallèle, ceci traduit l'existence de dissipations supplémentaires dans le cas perpendiculaire. Il est aussi remarquable de constater qu'il suffit d'un très faible pourcentage de non-glissement pour passer d'une longueur de glissement macroscopique infinie ( $\zeta=1$ ) à une longueur de glissement macroscopique finie et relativement faible atteignant environ 1,3 fois la taille du motif d'hétérogénéité (pour  $\zeta = 98,5\%$ , dans le cas d'un cisaillement parallèle au motif). L'accord entre les prédictions numériques et analytiques est excellent. Ceci permet de valider l'approche semi-analytique proposée. Nous pourrions dès lors étendre l'étude à des hétérogénéités de géométries diverses pour lesquelles l'approche analytique reste difficilement envisageable.





**Fig. V.44:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la fraction de surface glissante  $\zeta$  ( $b_0 = \infty$  et  $b_1=0$ ) et d'un cisaillement parallèle aux bandes. La courbe en trait plein correspond au calcul analytique de Philip et les points ont été obtenus par la résolution numérique.



**Fig. V.45:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la fraction de surface glissante  $\zeta$  ( $b_0 = \infty$  et  $b_1=0$ ) et dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire aux bandes. La courbe en trait plein correspond au calcul analytique de Lauga et Stone et les points ont été obtenus par la résolution numérique.

### 6.3.2 Influence de l'amplitude de la longueur de glissement microscopique

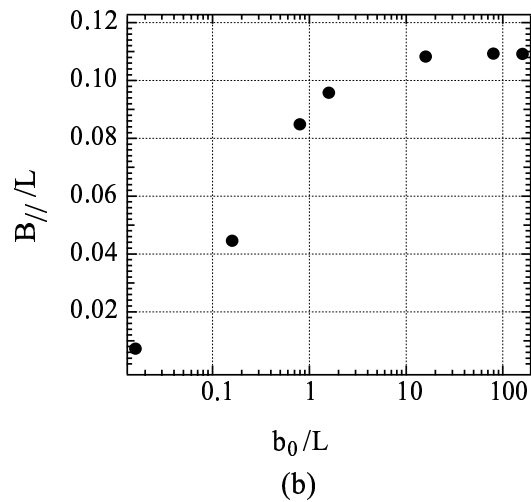
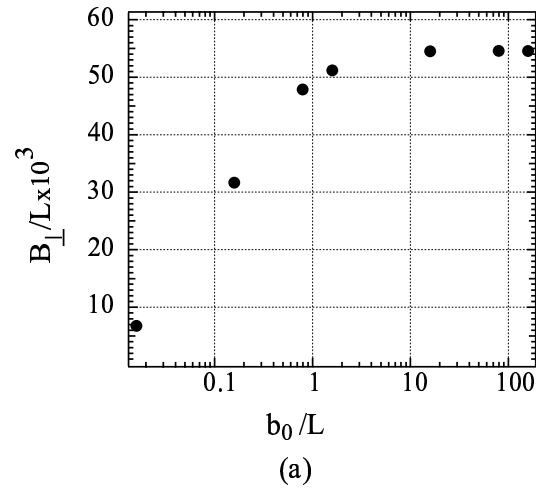
Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de l'amplitude de la longueur de glissement microscopique  $b_0$  sur la longueur de glissement macroscopique  $B$ . Pour cela nous nous plaçons dans un cas où  $\zeta = 50\%$ . L'évolution de la longueur de glissement macroscopique avec la longueur de glissement microscopique dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire ou parallèle aux bandes de glissement, est représentée sur la figure V.46. Nous observons le comportement suivant :

- Pour les faibles valeurs de  $b_0$  ( $b_0 < L$ ) la longueur de glissement macroscopique  $B$  croît rapidement avec  $b_0$  et est de l'ordre de  $b_0/4$  pour la fraction de surface glissante considérée ( $\zeta = 50\%$ ).
- Pour les grandes valeurs de  $b_0$ , ( $b_0 > 10 L$ ) et pour  $\zeta = 50\%$ ,  $B$  tend vers une valeur limite de l'ordre de  $L/10$  dans le cas d'un cisaillement parallèle aux bandes (ou  $L/20$  pour un cisaillement perpendiculaire aux bandes).

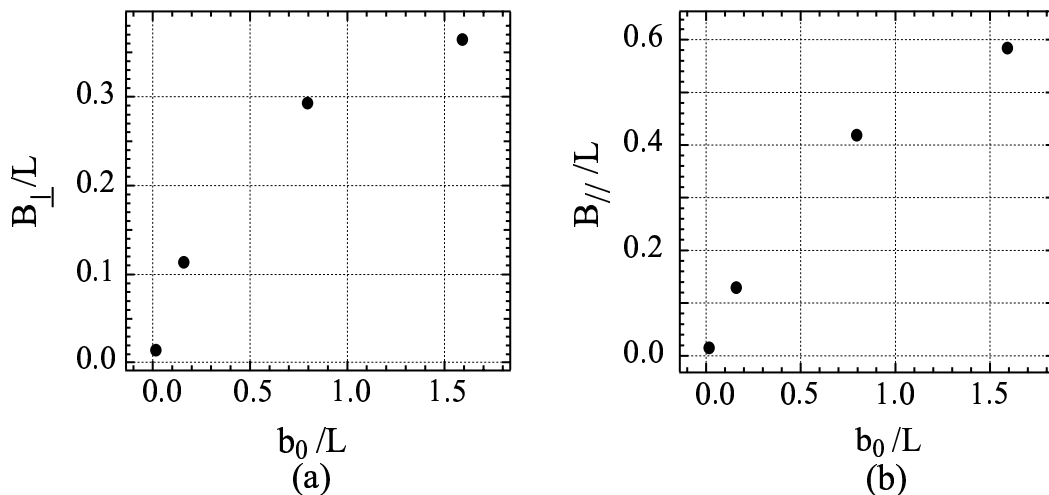
Dans tous les cas c'est donc la plus petite des deux échelles ( $b_0$  ou  $L$ ) qui fixe la longueur de glissement, le préfacteur dépendant du pourcentage de surface glissante.

★ Remarque : pour les valeurs élevées de  $b_0$  (typiquement  $b_0 \simeq 200 \times L$ ), l'algorithme d'inversion de la matrice atteint en général ses limites d'efficacité. Dans la suite, lorsque nous nous intéresserons à la valeur de  $B$  dans la limite  $b_0 \rightarrow \infty$ , nous prendrons la valeur à saturation obtenue à partir de l'évolution de  $B$  sur l'intervalle  $\frac{b_0}{L} \in [0; 80]$ .

• **Effets d'une hétérogénéité chimique sur la longueur de glissement macroscopique.** Avec cette approche, il est possible de décrire l'évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la longueur de glissement microscopique et de la fraction  $\zeta$  de surface glissante. Ceci peut se révéler intéressant pour les expériences. En effet, s'il est souvent fait cas de la présence de nanobulles ou d'une phase vapeur à l'interface liquide-solide, nous savons qu'il est aussi possible d'avoir du glissement en l'absence de celles-ci. Imaginons une surface greffée chimiquement de manière à être hydrophobe. Si le greffage n'est pas parfaitement homogène, il peut y avoir présence de zones de glissement nul. Admettons par exemple que 3% de la surface ne soit pas greffée. La surface est alors glissante à 97 % avec une longueur de glissement microscopique égale à  $b_0$  (les 3 % de surface restants présentent une longueur de glissement  $b_1=0$ ). La figure V.47 nous montre alors que pour une longueur de glissement microscopique de 15 nm sur la partie greffée (ce qui correspond à l'ordre de grandeur prédit par les simulations de dynamique moléculaire) et une périodicité dans les défauts chimiques d'environ 1  $\mu\text{m}$ , on obtient une longueur de glissement macroscopique  $B$  d'environ 15 nm. Ainsi dans nos expériences de SFA, même si une portion de 3 % de la surface est mal greffée, on s'attend toujours à obtenir une longueur de glissement d'environ 15 nm.



**Fig. V.46:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la longueur de glissement microscopique  $b_0$  dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire (a) ou parallèle (b) aux bandes de glissement avec  $\zeta = 50\%$ .



**Fig. V.47:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la longueur de glissement microscopique  $b_0$  dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire (a) ou parallèle (b) aux bandes de longueurs de glissement et pour  $\zeta = 97\%$ . Nous nous sommes restreints sur cette figure au domaine  $b_0/L \in [0; 1, 8]$ .

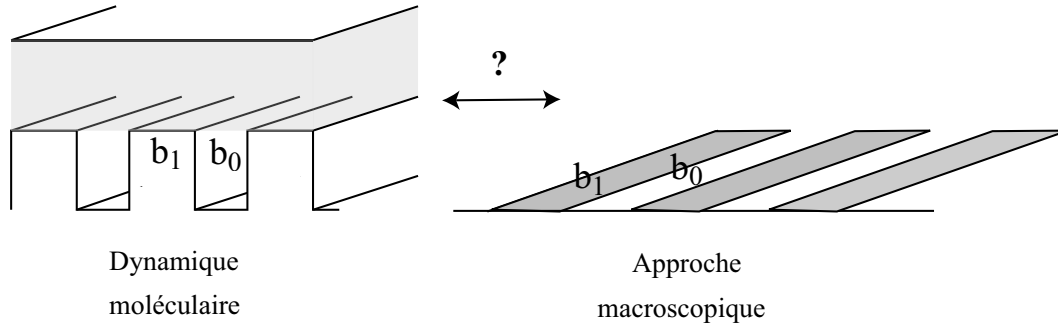
### 6.3.3 Comparaison avec les résultats de dynamique moléculaire

Il est intéressant de comparer maintenant ces valeurs de longueurs de glissement macroscopiques ( $B$ ) à celles obtenues par les simulations de dynamique moléculaire ( $b$ ). Nous considérons pour cela des créneaux de largeur  $a$  et de périodicité  $L$ , dans le cas où le liquide démouille (figure V.48). Pour faire cette comparaison avec l'approche macroscopique, il est nécessaire de préciser les longueurs de glissement locales au sommet des rugosités (interface solide-liquide) et entre les rugosités (interface liquide-vapeur). L'hypothèse la plus vraisemblable, confortée par l'étude locale du profil de vitesse des simulations de dynamique moléculaire, consiste à prendre une longueur de glissement infinie au niveau de l'interface liquide-vapeur ( $b_0 = \infty$ ), sur une bande infinie de largeur  $L - a$ . Pour la longueur de glissement au niveau de l'interface solide-liquide, au sommet des rugosités, nous prendrons la valeur obtenue sur le mur lisse pour la même pression  $b_{\text{lisse}}$  ( $b_1 = b_{\text{lisse}}$ ), sur une bande infinie de largeur  $a$ . Nous considérerons par la suite uniquement le cas de cisaillements parallèles aux créneaux et aux bandes de glissement.

Nous avons résumé sur le tableau V.3 les notations utilisées pour les différentes longueurs de glissement.

Il est alors possible de définir la fraction de surface glissante  $\zeta$  pour les simulations de dynamique moléculaire et pour l'approche macroscopique :

- ★ Pour les simulations de dynamique moléculaire,  $\zeta$  représente la fraction de la surface associée à l'interface liquide-vapeur. Soit, pour une cellule de taille  $L$  et un créneau de largeur  $a$ ,  $\zeta = (L - a)/L$ .
- ★ Pour l'approche macroscopique,  $\zeta = (L - a)/L$ , avec  $L$  la taille de la cellule. La condition limite est localement décrite par un glissement infini ( $b_0 = \infty$ ) sur une bande de largeur  $L - a$  et une longueur de glissement finie  $b_1 = b_{\text{lisse}}$  sur une bande de largeur  $a$ .

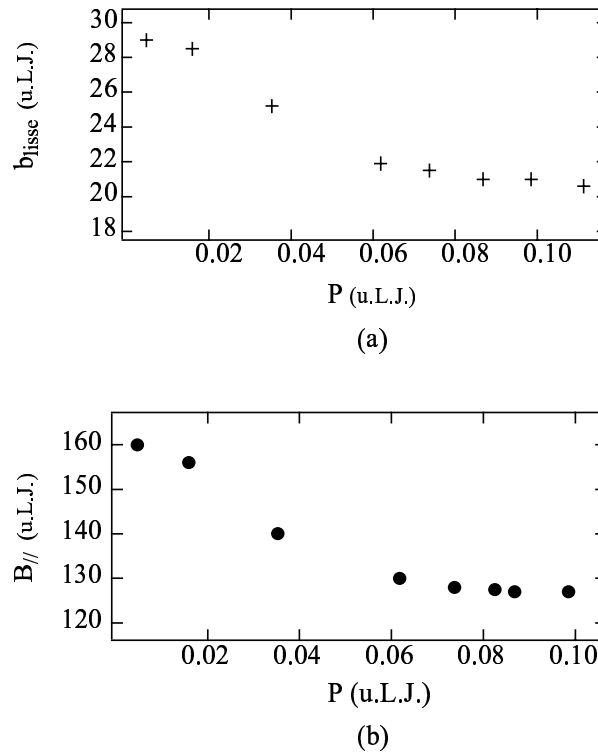


**Fig. V.48:** Comparaison des longueurs de glissement d'un liquide confiné démoillant au-dessus des créneaux et des longueurs de glissement macroscopiques obtenues en prenant comme conditions limites microscopiques celles associées aux interfaces liquide-vapeur.

Longueur de glissement microscopique ( au niveau des interfaces)	Longueur de glissement macroscopique (modèle macroscopique)	Longueur de glissement du liquide confiné déterminée par les simulations de dynamique moléculaire
$b_0 = \infty$ et $b_1 = b_{\text{lisse}}$ selon l'interface	$B_{//}$	$b_{//}$

**Tab. V.3:** Notations utilisées pour les différentes longueurs de glissement

Il est important de noter que la longueur de glissement  $b$  du liquide confiné dépend fortement de la pression. La pression n'intervient pas dans l'approche macroscopique, son effet ne peut être pris en compte que par l'intermédiaire de la dépendance de  $b_1 = b_{\text{lisse}}$ . Nous avons représenté sur la figure V.49 l'évolution de  $b_{\text{lisse}}$  (longueur de glissement au niveau de la paroi lisse pour le liquide confiné) avec la pression. Ce résultat est obtenu par les simulations de dynamique moléculaire. Nous avons alors calculé l'évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B(P)$  dans le cas d'une fraction  $\zeta = 83.3\%$  de surface glissante avec  $b_0 = \infty$  et  $b_1 = b_{\text{lisse}}(P)$ .



**Fig. V.49:** (a) Évolution avec la pression de la longueur de glissement  $b_{\text{lisse}}$  du liquide confiné, pour une paroi non mouillante lisse. Ces résultats sont obtenus par les simulations de dynamique moléculaire. (b) Évolution de la longueur de glissement macroscopique correspondante  $B_{//}$  pour  $\zeta = 83,3\%$  ( $b_0 = \infty$  et  $b_1(P) = b_{\text{lisse}}(P)$ ) et un cisaillement parallèle aux bandes. Ces résultats sont obtenus par la résolution numérique de l'approche macroscopique.

Sur la figure V.50 nous avons représenté, pour  $\zeta = 83,3\%$  l'évolution de la longueur de glissement du liquide confiné  $b$  en fonction de la pression obtenue par les simulations de dynamique moléculaire, et l'évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  correspondante.

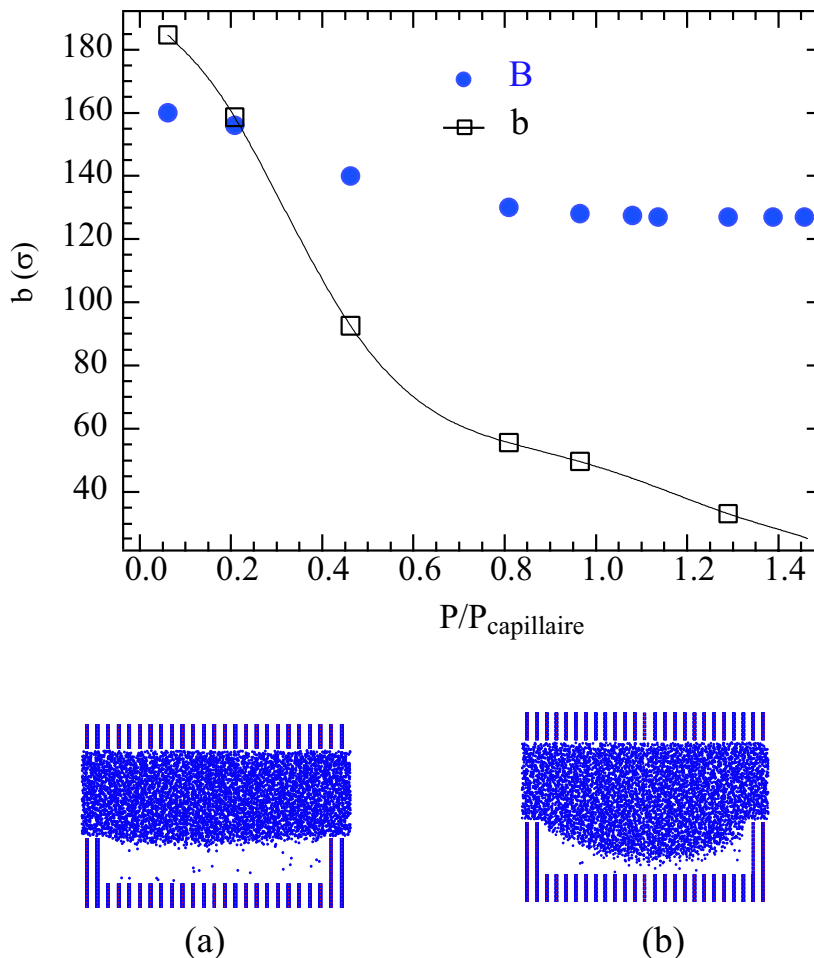
Nous observons que :

- Lorsque la pression diminue, les longueurs de glissement  $b$  et  $B$  augmentent
- La longueur de glissement du liquide confiné  $b$  augmente plus rapidement la longueur de glissement macroscopique  $B$
- Si l'on calcule la longueur de glissement macroscopique obtenue en considérant que le liquide ne glisse pas au-dessus des rugosités,  $b_1=0$ , le calcul analytique conduit à une longueur de glissement beaucoup plus faible (d'environ 8 u.L.J). Les bulles existant préférentiellement en présence d'une surface non mouillante, il est important de tenir compte du glissement au sommet des rugosité (en dehors de l'interface liquide-vapeur), sinon la longueur de glissement est fortement sousestimée. Ceci limite la portée du calcul analytique qui ne permet de décrire que le cas où  $b_1 = 0$ .

- Il est important de noter que la différence de l'évolution de la longueur de glissement en fonction de la pression observée dans le cas du liquide confiné et dans l'approche macroscopique ne peut être attribuée à un effet du confinement. En effet, nous avons souligné que les variations du profil de vitesse induites par la présence d'hétérogénéités locales de glissement décroissent exponentiellement avec  $z$  sur une distance caractéristique uniquement déterminée par la période spatiale du motif de glissement local. L'effet du confinement du fluide, au voisinage de la paroi ne peut alors pas expliquer la différence d'évolution mentionnée.

- La modélisation "macroscopique" de l'interface composite, consistant simplement à introduire deux longueurs de glissement selon la nature locale de l'interface, ne tient pas compte de la géométrie précise du ménisque. Cependant, comme cela est rappelé sur la figure V.50, la forme de l'interface varie considérablement avec la pression : pour les pressions élevées, elle est incurvée dans la rugosité, alors que pour les faibles pressions, elle est plate et peut même s'incurver dans l'autre sens. Nous avons déjà souligné le fait que le caractère lubrifiant de l'interface liquide-vapeur reste peu efficace tant que le liquide pénètre notablement dans l'anfractuosités, la dissipation est alors plus importante que dans le cas où l'interface est plane. Le modèle macroscopique (avec  $b_0 = \infty$ ), surestime donc en général les longueurs de glissement, comme cela ressort sur la figure V.50. On peut toutefois noter, qu'à basse pression, le système simulé par dynamique moléculaire conduit à des longueurs de glissement plus importantes que celles obtenues dans l'approche macroscopique.

La richesse des simulations de dynamique moléculaire est de prendre en compte la géométrie de l'interface liquide/vapeur, ce que ne peut pas faire un modèle en termes des équations macroscopiques de l'hydrodynamique. Cette géométrie joue un rôle important sur les effets de glissement ; par exemple, nous avons vu au paragraphe 4.5.2 que lorsque l'interface composite n'est pas plane mais pénètre dans l'anfractuosités, la présence de la rugosité tend à augmenter le glissement pour un cisaillement parallèle, mais pas pour un cisaillement perpendiculaire. Il est donc important de garder à l'esprit cette limitation de l'approche macroscopique.



**Fig. V.50:** (□) : Évolution de la longueur de glissement  $b_{//}$  du liquide confiné en présence de créneaux. Ces résultats ont été obtenus par les simulations de dynamique moléculaire, dans le cas où le liquide démouille. On considère un cisaillement parallèle aux créneaux et la fraction de surface associée à l'interface liquide-vapeur est  $\zeta = 83,3\%$ . (●) : valeur de longueur de glissement macroscopique  $B_{//}$  obtenue par le calcul hydrodynamique dans le cas d'un cisaillement parallèle aux bandes ( $b_0 = \infty$  et  $b_1 = b_{\text{lisse}}$  est obtenue par dynamique moléculaire pour une surface lisse (voir figure V.49)). La périodicité  $L$  est prise égale à la taille des cellules de dynamique moléculaire. La fraction de surface présentant un glissement infini est  $\zeta = 83,3\%$ . Nous avons représenté la pression adimensionnée avec la pression capillaire, pour une comparaison plus aisée avec des systèmes expérimentaux. Les figures (a) et (b) correspondent à des coupes de la cellule de simulation pour des pressions respectivement égales à  $P/P_{\text{capillaire}} = 0,4$  et  $P/P_{\text{capillaire}} = 1,2$

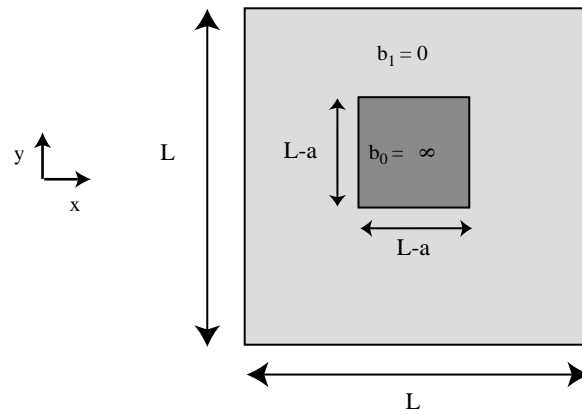


Pour conclure sur ce point, il est important de souligner que l'ordre de grandeur des longueurs de glissement dans le cas d'un liquide confiné est similaire à celui des longueurs de glissement produites par une surface hétérogène en l'absence de confinement.

Nous pouvons maintenant nous intéresser à l'influence à l'échelle macroscopique d'un glissement microscopique sous forme de plots et comparer ces résultats à ceux obtenus pour des structures glissantes sous forme de bandes.

## 6.4 Glissement microscopique sous forme de plots

Nous considérons toujours une condition limite microscopique binaire mais sous forme de "plots" carrés d'aire  $(L - a)^2$ , présentant une longueur de glissement  $b_0$  infinie (figure V.51). Le reste de la cellule présente une condition limite de non glissement,  $b_1 = 0$ . Il y a donc une fraction  $\zeta = \frac{(L-a)^2}{L^2}$  de surface glissante. On détermine alors à nouveau la longueur de glissement macroscopique  $B_{plot}$  associée à cette condition limite microscopique et l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour un glissement microscopique sous forme de bandes présentant la même fraction de surface glissante.



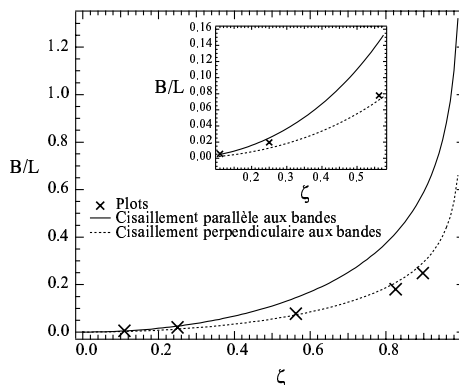
**Fig. V.51:** Représentation schématique de la longueur de glissement microscopique pour une cellule de taille  $L \times L$ . On rappelle que le problème est périodique en  $x$  et en  $y$ . À la surface du plot d'aire  $(L - a)^2$ , la longueur de glissement  $b_0$  est infinie. Le reste de la cellule présente une condition limite de non-glissement.

La figure V.52 représente les longueurs de glissement macroscopiques en fonction de  $\zeta$  pour des structures géométriques sous forme de plots et de bandes (pour ce dernier cas nous distinguerons les situations de cisaillement parallèle et perpendiculaire). Trois grandes tendances pourront alors être identifiées selon la fraction de surface glissante :

- Pour les faibles pourcentages de glissement (typiquement pour  $\zeta < 40\%$ ) nous avons :

$$B_{bande \perp} < B_{plot} \lesssim B_{bande //}$$

où  $B_{bande \perp}$  est la longueur de glissement obtenue dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire aux bandes et  $B_{bande //}$  est la longueur de glissement obtenue dans le cas d'un cisaillement parallèle aux bandes



**Fig. V.52:** Évolution de la longueur de glissement macroscopique  $B$  en fonction de la fraction  $\zeta$  de surface où la longueur de glissement microscopique est infinie. Les croix correspondent aux longueurs de glissement obtenues dans le cas d’une géométrie en forme de plot. Les courbes en trait plein et pointillées correspondent respectivement aux longueurs de glissement dans le cas d’une géométrie en forme de bandes et d’un cisaillement perpendiculaire ou parallèle à celles-ci. L’encart correspond à un agrandissement du graphe pour les faibles pourcentages de glissement.

- Pour un pourcentage de glissement proche de  $\zeta = 50\%$  :

$$B_{\text{bande } \perp} \simeq B_{\text{plot}} < B_{\text{bande } //}$$

- Pour un fort pourcentage de glissement ( $\zeta = 90\%$  par exemple) :

$$B_{\text{plot}} < B_{\text{bande } \perp} < B_{\text{bande } //}$$

On peut donc noter la tendance systématique suivante : plus le pourcentage de surface glissante augmente, plus la longueur de glissement macroscopique obtenue pour le plot diminue par rapport aux longueurs de glissement obtenues dans le cas des bandes. Nous voyons donc que la “géométrie” de la condition limite microscopique influe sur la valeur de la longueur de glissement macroscopique. Ainsi, pour des fractions de surface glissante importantes, l’écoulement est moins affecté par l’alternance de bandes régulières de surfaces non glissantes que par la présence de domaines en forme de croix (correspondant à l’espace entre les plots).

L’approche macroscopique proposée dans cette partie constitue donc un outil tout à fait adapté à l’étude de l’influence d’un motif microscopique de glissement sur la condition limite pour un écoulement macroscopique. Les résultats obtenus dans le cas de motifs sous forme de bandes ou de plots montrent que des effets macroscopiques mesurables peuvent effectivement être engendrés. Cette étude sera étendue à d’autres types de motifs.

## 7 Conclusions, liens avec les systèmes expérimentaux

Les études de dynamique moléculaire présentées dans ce chapitre montrent que des systèmes rugueux non mouillants peuvent soit diminuer, soit au contraire fortement augmenter le glissement à la paroi par rapport au cas d’une surface lisse de même nature

physico-chimique. L'augmentation des effets de glissement par la rugosité peut s'interpréter par l'apparition d'un état de mouillage composite présentant localement une interface lubrifiante liquide-vapeur. La longueur de glissement dépend alors fortement de la géométrie de la rugosité. Il est intéressant de dégager quelques règles de dépendance de la longueur de glissement avec la rugosité, afin d'expliquer les grandes diversités dans les longueurs de glissement expérimentales. Cela présente aussi un intérêt important pour les écoulements microfluidiques. À partir des études de dynamique moléculaire et de l'approche macroscopique présentées, nous pouvons distinguer plusieurs dépendances d'échelle :

- **Si la longueur de glissement locale est très petite devant la taille typique des structures microscopiques :** la longueur de glissement macroscopique est de l'ordre de grandeur de la longueur de glissement microscopique. Ainsi, par exemple, pour quelques hétérogénéités chimiques de greffage qui n'induisent pas de bulles de gaz, la longueur de glissement macroscopique pourra être comprise entre 0 et 20 nm
- **Quand il y a présence de bulles de vapeur, la longueur de glissement microscopique est très grande devant la taille de la structure :** on peut s'attendre à des valeurs importantes de la longueur de glissement macroscopique, son ordre de grandeur dépend du taux de couverture de la surface par les bulles. Dans ce cas, l'ordre de grandeur de la longueur de glissement macroscopique est fixé par la taille typique de la structure. Un paramètre pertinent pour caractériser les effets de glissement macroscopiques est alors la fraction  $\zeta$  % de surface présentant un glissement local infini (le reste de la surface présentant un glissement nul) :
  - ★ Si la fraction glissante est grande, c'est la périodicité de la taille de la structure qui fixe la longueur de glissement macroscopique. Par exemple dans le cas de bulles de  $1 \mu\text{m}$  jointives, la longueur de glissement macroscopique sera de l'ordre du micromètre.
  - ★ Si la fraction de surface glissante est faible, le glissement macroscopique sera faible. Précisons cette idée à partir de l'exemple suivant : on considère des bulles distantes de  $L$  les unes des autres. La taille de la périodicité est alors  $L$ . Soit  $l$  la taille d'une bulle, la fraction de surface glissante est alors  $\zeta = \frac{l^2}{L^2}$ . D'après l'expression (V.10), dans le cas où  $\zeta \ll 1$  nous avons :

$$B = \frac{\pi^2 l^4}{8 L^3}$$

ainsi pour des bulles de taille  $l = 1 \mu\text{m}$  distantes de  $L = 100 \mu\text{m}$  on n'observe pas de glissement macroscopique. Les bulles doivent être rapprochées pour créer du glissement.

Cette approche ne prend pas en compte l'effet de la forme de l'interface liquide/vapeur. Dans les simulations de dynamique moléculaire, nous avons constaté que les longueurs de glissement dépendent fortement de la pression qui module la forme de l'interface liquide-vapeur. Il faut noter aussi que nous ne tenons ici pas compte non plus de l'influence de gaz dissouts qui doivent sans aucun doute jouer un rôle important sur la condition limite hydrodynamique.

Il serait maintenant intéressant de concevoir des systèmes de différentes géométries pouvant présenter de grandes longueurs de glissement. Ces dernières années de nombreuses techniques ont été mises au point permettant de réaliser des surfaces de rugosité contrôlée à

l'échelle du micromètre [131] ou du nanomètre [73]. Il pourrait donc être possible d'observer de grandes longueurs de glissement sur des surfaces texturées, soit avec des expériences de machine de force (défauts nanométriques), soit avec des expériences d'écoulement dans des microcanaux. Ainsi avec des créneaux de 50 nm de haut, 10 nm de large et séparés de 100 nm ( $l=90$  nm dans ce cas), on peut espérer observer des longueurs de glissement de quelques centaines de nanomètres. On peut aussi imaginer des structures micrométriques associées à des longueurs de glissement plus importantes, ceci pourrait trouver son importance pour le transport de fluides dans des systèmes microfluidiques.



## Conclusion et perspectives

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse à la nature de la condition limite hydrodynamique pour un fluide simple évoluant au voisinage d'une paroi solide, ainsi qu'aux différents paramètres susceptibles de l'influencer. Cette étude a été menée en complémentarité sous les deux volets expérimental et numérique.

Le travail expérimental a été réalisé à l'aide d'une machine à forces de surfaces récemment développée dans notre laboratoire. Cet appareil est tout à fait adapté à l'exploration des échelles nanométriques auxquelles les effets du glissement sont susceptibles de jouer un rôle important. Nous avons optimisé les performances du SFA en vue de pouvoir réaliser de façon systématique des expériences de nanorhéologie. Celles-ci permettent une détermination expérimentale de la longueur de glissement à partir de la mesure de l'amortissement visqueux d'un fluide confiné soumis à une excitation dynamique. Afin d'assurer une exploitation optimale des performances de la machine, ces mesures exigent un protocole opératoire et un traitement rigoureux des signaux mesurés. Les résultats de plusieurs séries d'expériences peuvent être essentiellement scindés en deux catégories, selon le caractère mouillant ou non mouillant de l'interaction liquide-solide :

- cas mouillant : une condition limite de non-glissement est systématiquement observée ;
- cas non-mouillant : une condition limite de glissement est systématiquement observée et les longueurs de glissement déterminées sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Ces mesures révèlent par ailleurs une très grande sensibilité des effets de glissement vis à vis de l'état de surface des échantillons solides entre lesquels le fluide est confiné. Ceci pourrait notamment expliquer la grande variabilité des ordres de grandeurs des longueurs de glissement obtenus par différentes équipes s'intéressant à des systèmes apparemment similaires.

Par des simulations de dynamique moléculaire, menées parallèlement au travail expérimental, nous avons étudié de manière détaillée l'influence de rugosités nanométriques sur le phénomène de glissement. Ce travail a notamment permis de mettre en évidence un effet

conjugué de la rugosité et de la nature localement non-mouillante de l'interaction liquide-solide. Selon l'importance du confinement du fluide et/ou de la pression, une transition est observée entre un état complètement mouillé (le fluide occupe alors tout l'espace disponible, y compris entre les rugosités) et un état de mouillage composite (le fluide démouille alors au niveau des crêtes des rugosités, laissant place à une phase vapeur entre les rugosités). Un changement concomitant radical des propriétés de glissement est obtenu :

- cas de mouillage complet : la longueur de glissement en présence de rugosité est notablement plus faible que celle obtenue pour une surface parfaitement lisse (toutes choses égales par ailleurs). Ceci traduit l'amélioration du transfert de quantité de mouvement assuré par la présence de fluide retenu entre les rugosités.
- cas de mouillage composite : la longueur de glissement en présence de rugosité est notablement plus importante que celle obtenue pour une surface parfaitement lisse. Ceci résulte de l'effet lubrifiant assuré localement par l'interface liquide-vapeur. On observe par ailleurs une grande dépendance de la longueur de glissement vis à vis de faibles variations du rapport d'aspect des rugosités.

Ces résultats pourraient en particulier apporter une interprétation de la grande variabilité des longueurs de glissement déterminées expérimentalement : dans un état de mouillage composite, la rugosité peut conduire à des longueurs de glissement importantes dont la valeur précise est très sensible à de faibles variations de l'état de surface du solide.

Nous nous sommes finalement intéressés à l'influence, sur un écoulement à l'échelle macroscopique, d'un motif microscopique de longueurs de glissement. Pour cela, nous avons développé une approche semi-analytique à partir des équations de l'hydrodynamique où la condition limite est exprimée localement en terme des propriétés de glissement microscopiques. La longueur de glissement associée à l'écoulement macroscopique peut alors être reliée à une distribution hétérogène de longueurs de glissement microscopiques. Dans cette approche, les propriétés de glissement microscopiques sont caractérisées par deux échelles typiques : la longueur de glissement microscopique et la taille typique des motifs de rugosité. L'ordre de grandeur de la longueur de glissement macroscopique est alors donné par la plus petite de ces deux échelles microscopiques caractéristiques. Ceci suggère notamment la possibilité d'obtenir des longueurs de glissement importantes, pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres, pour des surfaces non-mouillantes présentant des structures d'une taille typique de 100 nm.

Il ressort par ailleurs de cette étude que lorsque la condition limite dans l'approche macroscopique est localement définie à partir d'un motif similaire à celui des rugosités non mouillantes dans les simulations de dynamique moléculaire, les longueurs de glissement calculées à l'échelle macroscopique restent du même ordre de grandeur que celles mises en évidence pour un liquide confiné.

Pour terminer, voici quelques perspectives et directions d'études pouvant s'inscrire dans le prolongement de cette thèse. En ce qui concerne l'étude numérique par dynamique moléculaire, des simulations d'écoulements confinés d'eau sont actuellement en cours dans notre laboratoire. Ces travaux devraient permettre, entre autre, de comparer plus quantitativement les prédictions numériques de longueur de glissement aux résultats expérimentaux. D'un point de vue expérimental, il serait intéressant d'utiliser les acquis de cette thèse pour contrôler le frottement à l'interface liquide-solide en réalisant des surfaces texturées et fonctionnalisées avec des motifs appropriés. Cela a déjà été en partie exploré à l'échelle macroscopique en particulier avec les travaux de Quéré *et al* sur le mouillage nul [12]. À cette échelle les effets de texture sont difficiles à exploiter pour le contrôle du glissement

---

car la pression capillaire d'intrusion est proche de la pression atmosphérique et les configurations de mouillage composite obtenues sont souvent métastables ([68]). En revanche, à des échelles plus petites, le contrôle du glissement pourrait être envisageable : nous avons vu que des surfaces nanostructurées avec des motifs de rugosité de période de quelques dizaines, à la centaine de nanomètres, devraient permettre d'obtenir des longueurs de glissement importantes à l'échelle micrométrique, tout en gardant des pressions de transition nettement découplées de la pression atmosphérique. De telles configurations présenteraient un intérêt certain pour les dispositifs microfluidiques dans le cadre d'applications chimiques ou biologiques. En effet, l'un des enjeux dans ce type d'applications est le transport de fluide avec un profil de vitesse le plus plat possible pour éviter la dispersion hydrodynamique des espèces transportées par les gradients de vitesse. Les méthodes électrocinétiques utilisées pour créer des écoulements bouchons dans les capillaires nécessitent l'application de différences de potentiel élevées. Une lubrification améliorée à l'interface liquide-solide pourrait permettre soit de diminuer ces différences de potentiel, soit d'utiliser des gradients de pression avec une distorsion limitée du profil de vitesse transverse dans un microcanal. Dans la même lignée, des expériences contrôlées en présence de nanobulles devraient permettre de réaliser une étude systématique de l'influence d'une interface composite sur les propriétés de glissement.

Enfin, le capteur de distance absolue que nous avons développé pour la machine à force de surface, devrait être particulièrement utile dans la perspective d'une étude des transitions vitreuses de polymères, où le contact entre la sphère et le plan du SFA ne pourra pas nécessairement être atteint.





## Annexe. Autre détermination de la longueur de glissement dans l'approche numérique

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une démarche plus près des approches expérimentales “macroscopiques”, permettant de déterminer les longueurs de glissement à partir des résultats de dynamique moléculaire. Pour cela nous cherchons à établir une relation entre les longueurs de glissement  $b_{haut}$  au niveau du mur du haut (lisse),  $b_{bas}$  au niveau du mur du bas (présentant une rugosité sous forme de créneaux) et le débit  $Q$  du fluide cisailé. D'un point de vue expérimental le débit est une grandeur globale plus facilement accessible que le profil de vitesse.

Le débit de l'écoulement à travers une section perpendiculaire au cisaillement s'écrit :

$$Q = L \int_0^{d^*} \rho(z)v(z)dz. \quad (6.1)$$

Le profil de densité est essentiellement homogène en volume (voir figure ??).

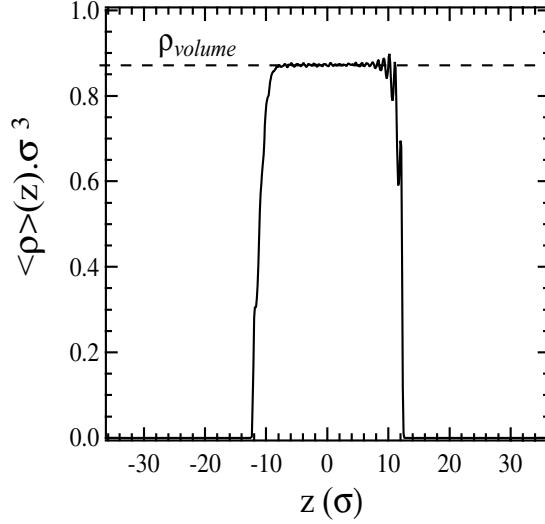
Nous définissons alors  $d^*$  comme la distance équivalente pour laquelle la densité dans l'ensemble du volume séparant les murs serait homogène et égale à  $\rho(z) = \rho_{volume}$  :

$$d^* = \frac{N_{liquide}}{\rho_{volume}L^2}, \quad (6.1)$$

où  $N_{liquide}$  représente le nombre total d'atomes de liquide dans la cellule de simulation. Avec cette définition, pour  $N_{liquide}$  donné,  $d^*$  reste sensiblement constant sur la gamme de pression explorée. En effet, sur cette gamme, la courbe de la figure 6.1 montre que la densité  $\rho_{volume}$  ne varie que de 0,3%.

Le profil de vitesse dans la cellule étant linéaire, et le profil de densité étant essentiellement homogène en volume, l'expression du débit se met alors sous la forme

$$Q = L \rho_{volume} d^* \left( \frac{V_{f,haut} + V_{f,bas}}{2} \right) \quad (6.3)$$



**Fig. 6.1** : Évolution de la densité moyenne en fonction de la distance entre les surfaces. Dans la zone centrale la densité est uniforme et de valeur  $\rho_{volume}$ . La courbe en pointillés correspond à cette valeur “volumique” de la densité. Les oscillations de densité dans le liquide traduisent l’influence du mur et de l’organisation du liquide en couches à proximité du solide. Ces oscillations ne sont pas observées pour  $z < 0$ , car ce profil a été établi pour une configuration où le liquide commence à démouiller entre les rugosités.

avec  $V_{f,haut}$  et  $V_{f,bas}$ , les vitesses du fluide respectivement au niveau du mur du haut et du bas

Par ailleurs,  $V_{f,haut}$  et  $V_{f,bas}$  peuvent être reliées aux vitesses des murs  $V_{haut}$  et  $V_{bas}$  (vitesses que l’on impose) et aux vitesses de glissement  $V_{g,haut}$  et  $V_{g,bas}$  :

$$\begin{cases} V_{f,haut} = V_{haut} - V_{g,haut} \\ V_{f,bas} = V_{bas} - V_{g,bas} \end{cases} \quad (6.4)$$

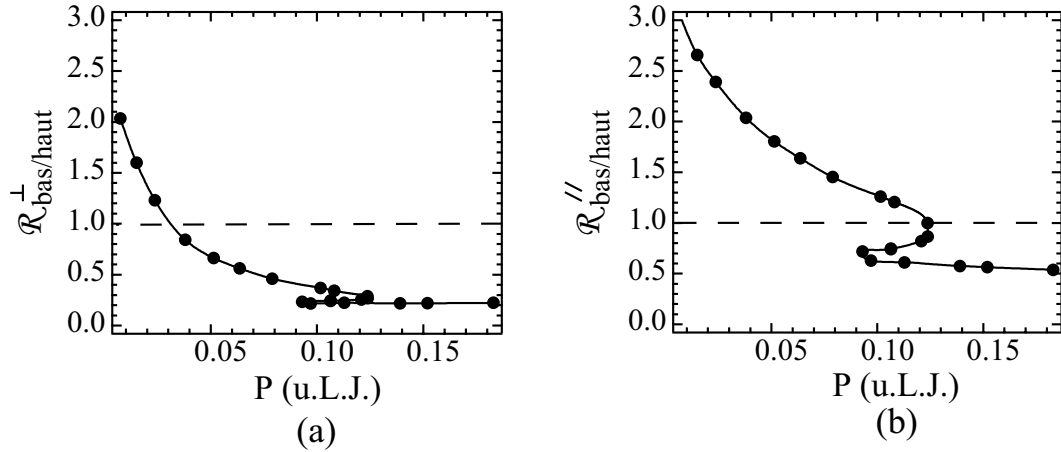
Or, compte tenu de la forme du profil de vitesse, et de la définition des longueurs de glissement  $b_{haut}$  et  $b_{bas}$  les vitesses de glissement peuvent s’écrire sous la forme

$$\begin{cases} V_{g,haut} = b_{haut} \frac{V_{f,haut} - V_{f,bas}}{d^*} \\ V_{g,bas} = -b_{bas} \frac{V_{f,haut} - V_{f,bas}}{d^*} \end{cases} \quad (6.5)$$

En reportant ces différentes relations dans l’expression de  $Q$  il est possible de comparer le glissement au niveau du mur du bas (présentant la rugosité) à celui au niveau du mur du haut (lisse) à partir du rapport  $\mathcal{R}_{bas/haut}$

$$\mathcal{R}_{bas/haut} = \frac{\frac{d^*}{2} + b_{bas}}{\frac{d^*}{2} + b_{haut}} = \frac{\frac{QL}{N_{liquide}} - V_{bas}}{V_{haut} - \frac{QL}{N_{liquide}}} \quad (6.6)$$

Cette relation permet d’estimer le rapport  $\mathcal{R}_{bas/haut}$ , caractérisant l’importance relative du glissement en présence de rugosité (mur du bas) par rapport au glissement sur un mur lisse (mur du haut), simplement à partir de  $L$ ,  $N_{liquide}$ ,  $V_{haut}$ ,  $V_{bas}$  et  $Q$ . Les quatre premières grandeurs sont des données du problème (imposées par l’opérateur) et le débit  $Q$  peut être déterminé à partir de la simulation de dynamique moléculaire. Cette détermination se rapproche donc sensiblement d’une approche expérimentale, pour laquelle on



**Fig. 6.2 :** Évolution du rapport  $\mathcal{R}_{bas/haut}$ , caractérisant l'importance relative du glissement en présence de rugosité (mur du bas) par rapport au glissement sur un mur lisse (mur du haut) en fonction de la pression en unité Lennard-Jones, dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire (a) ou parallèle (b) à la rugosité (créneau de hauteur  $h = 9,6 \sigma$  et de largeur  $a = 5,7 \sigma$ ). Ce rapport est établi à partir de l'équation (6.6) où le débit est déterminé par les simulations de dynamique moléculaire. Les cercles correspondent aux résultats des simulations de dynamique moléculaire et les lignes continues ne constituent qu'un guide pour l'oeil. Les lignes en traits pointillés correspondent à une valeur de  $\mathcal{R}_{bas/haut}=1$  ( $b_{bas} = b_{haut}$ ). Ces lignes séparent donc la zone où la rugosité augmente le glissement ( $\mathcal{R}_{bas/haut}>1$ ) de la zone où la rugosité le diminue ( $\mathcal{R}_{bas/haut}<1$ ).

évaluerait le rapport de deux longueurs de glissement à partir de la mesure du débit.

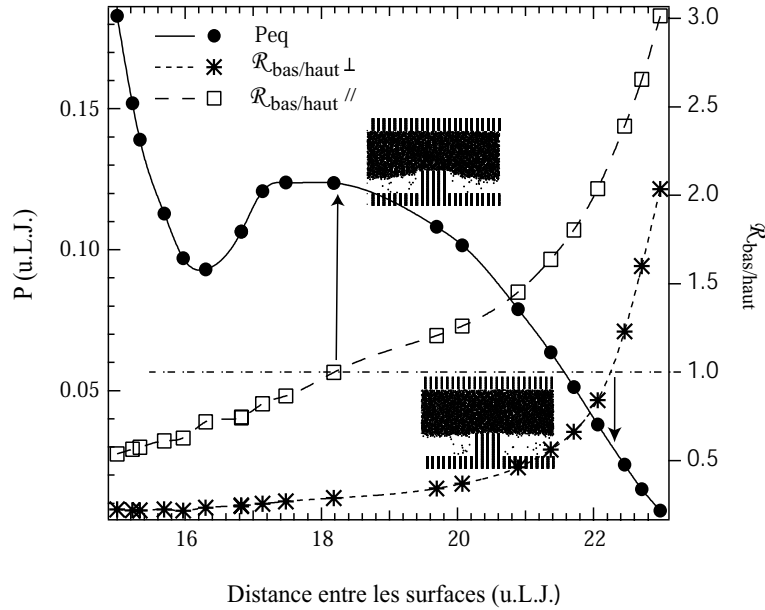
Nous avons représenté sur la figure 6.2 le rapport  $\mathcal{R}_{bas/haut}$  ainsi calculé en fonction de la pression, lorsque le fluide est cisailé soit perpendiculairement aux créneaux (représentant la rugosité), soit parallèlement. Nous observons deux zones distinctes (séparées par un trait en pointillés sur la figure 6.2) :

- l'une pour laquelle  $\mathcal{R}_{bas/haut} < 1$ , la rugosité diminue fortement le glissement,
- l'autre pour laquelle  $\mathcal{R}_{bas/haut} > 1$ , où la longueur de glissement au niveau du mur du bas présentant la rugosité, devient plus importante que la longueur de glissement pour le mur lisse.

La rugosité peut donc entraîner une augmentation de la longueur de glissement, par rapport au cas lisse, d'un facteur 2 dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire à la rugosité et d'un facteur 3 dans le cas d'un cisaillement parallèle à la rugosité.

• **Comparaison avec la détermination de longueur de glissement par extrapolation du profil de vitesse.** Nous avons représenté sur la figure 6.3 la courbe pression en fonction de la distance  $d$  entre le sommet des créneaux et le mur du haut (courbe caractéristique de la transition de l'état mouillé à l'état démouillé), ainsi que l'évolution de  $\mathcal{R}_{bas/haut}$  en fonction de  $d$  (dans le cas d'un cisaillement parallèle et perpendiculaire). Notons bien que  $d$  correspondant à la distance entre le sommet des créneaux et le mur du haut, est différent de  $d^*$  défini ci-dessus.

Nous obtenons une figure de même allure que celle établie en utilisant les longueurs



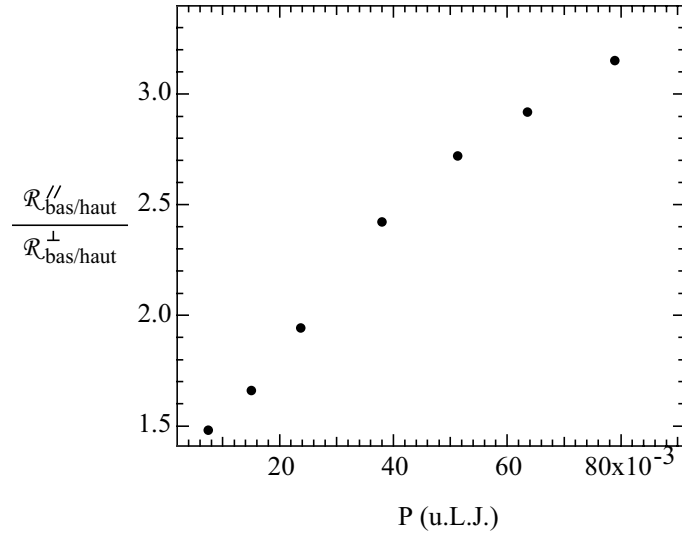
**Fig. 6.3** : Évolutions : de la pression en fonction de la distance  $d$  entre le sommet des créneaux et le mur du haut ; de  $\mathcal{R}_{bas/haut}$  en fonction de  $d$  dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire et parallèle. Les flèches indiquent les valeurs de pression pour lesquelles ( $\mathcal{R}_{bas/haut}=1$ ). Nous avons aussi représenté les cellules correspondant à ces valeurs de pression.

de glissement déterminées par extrapolation linéaire du profil de vitesse (figure (V.25)). Nous avons un bon accord entre les différentes méthodes de détermination des longueurs de glissement.

**Influence de la forme de l'interface liquide-gaz.** Sur la figure 6.3 les flèches indiquent les valeurs de pression ( $P_1$  et  $P_2$ ) pour lesquelles  $\mathcal{R}_{bas/haut}=1$ . Nous voyons que dans le cas d'un cisaillement parallèle à la rugosité, cette valeur est atteinte dès que le liquide démouille au-dessus des créneaux (juste après la transition de l'état mouillé vers l'état démouillé). Pour un cisaillement perpendiculaire, cette valeur est atteinte pour une distance  $d$  plus grande, et une pression plus faible. Nous avons aussi représenté les cellules de simulation correspondant aux valeurs de pression  $P_1$  et  $P_2$ . Nous observons que pour  $P = P_1$  le liquide démouille au dessus des créneaux, mais l'interface liquide-gaz est courbée. Ceci explique pourquoi, pour cette pression, lorsque le cisaillement est perpendiculaire aux créneaux, le glissement reste très faible. La rugosité tend toujours à freiner le fluide. En revanche, lorsque le cisaillement est parallèle, la rugosité ne freine plus le fluide et le glissement tend à être augmenté par la rugosité dès l'apparition de l'interface liquide-gaz. Le glissement en présence de rugosité dans le cas d'un cisaillement perpendiculaire ne devient important que pour une pression  $P_2$  bien inférieure à  $P_1$ . Pour ces pressions, l'interface liquide-gaz devient plane. Le liquide n'est donc plus freiné par la rugosité.

Sur la figure 6.4 nous avons représenté l'évolution du rapport  $\mathcal{R}_{bas/haut}^{\parallel}/\mathcal{R}_{bas/haut}^\perp$  en fonction de la pression (nous n'avons représenté que la partie correspondant à des états démouillés). Ce rapport compare l'importance du glissement (en présence de rugosité), pour un cisaillement parallèle relativement à un cisaillement perpendiculaire. Nous voyons

que lorsque le liquide se met à démouiller ( $P = 90 \cdot 10^{-3}$  u.L.J.) la longueur de glissement dans le cas d'un cisaillement parallèle est plus grande que celle obtenue pour un cisaillement perpendiculaire, puis cet écart diminue à mesure que la pression diminue, ce qui correspond à une évolution de la forme de l'interface liquide-gaz.



**Fig. 6.4 :** Évolutions du rapport des longueurs de glissement ( $\mathcal{R}_{bas/haut}''/\mathcal{R}_{bas/haut}^\perp$ ) obtenues pour un cisaillement parallèle ou perpendiculaire en fonction de la pression dans l'état démouillé.

Cette autre méthode de détermination du rapport des longueurs de glissement dans le cas lisse et rugueux est en accord avec la détermination effectuée à partir des profils de vitesse, mais se rapproche davantage des démarches expérimentales.



# Bibliographie

- [1] A. Alexeyev and O. Vinogradova. Flow of a liquid in a nonuniformly hydrophobized capillary. *Colloids Surf. A*, 108, 1996.
- [2] M. Allen and D. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [3] J. Van Alsten and S. Granick. Molecular tribometry of ultrathin liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, 61(22) :2570–2573, 1988.
- [4] D. Andrienko, B. Dünweg, and O. I. Vinogradova. Boundary slip as a result of a prewetting transition. oai:arXiv.org:cond-mat/0306345, 2003.
- [5] F. Baldoni. On slippage induced by surface diffusion. *Journal of Engineering Mathematics*, 30 :647–659, 1996.
- [6] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface. *Faraday Discuss.*, 112, 1999.
- [7] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82(23) :4671–4674, 1999.
- [8] G. K. Batchelor. *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1967.
- [9] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, and D. Mazuyer. Experimental evidence of a large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Langmuir*, 2001.
- [10] J. Bico. *Mécanismes d'imprégnation : surfaces texturées, bigouttes, poreux*. PhD thesis, Université de Paris VI, 2000.
- [11] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré. Pearl drops. *Europhys. Lett.*, 47 :220–226, 1999.
- [12] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Lett.*, 55 :214–220, 2001.
- [13] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9) :930–933, 1986.
- [14] H. Bock, D. J. Diestler, and M. Schoen. Phase behaviour of fluids confined between chemically decorated substrates. *J. Phys. : Cond.-Matter*, 13 :4697–4714, 2001.
- [15] H. Bock and M. Schoen. Phase behavior of a simple fluid confined between chemically corrugated substrates. *Phys. Rev. E*, 59(4) :4122–4136, 1999.
- [16] L. Bocquet. Glissement d'un fluide sur une surface de rugosité modèle. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 316(II) :7–12, 1993.
- [17] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and kubo relations for confined fluids. *Phys. Rev. E*, pages 3079–3092, 1994.



- [18] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, and V. S. J. Craig. Surface roughness and hydrodynamic boundary slip of a newtonian fluid in a completely wetting system. *Phys. Rev. Lett.*, 90(art. n°144501), 2003.
- [19] E. Bonaccorso, M. Kappl, and H.-J. Butt. Hydrodynamic force measurements : boundary slip of water on hydrophilic surfaces and electrokinetic effects. *Phys. Rev. Lett.*, 88(art n°076103), 2002.
- [20] L. Boyer, F. Houzé, A. Tonck, J.-L. Loubet, and J.-M. Georges. The influence of surface roughness on the capacitance between a sphere and a plane. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27 :1504–1508, 1994.
- [21] H. Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chem. Eng. Sci.*, 16 :242–251, 1961.
- [22] F. Bresme and N. Quirke. Computer simulation study of the wetting behavior and line tensions of nanometer size particulates at a liquid-vapor interface. *Phys. Rev. Lett.*, 80(17) :3791–3794, 1998.
- [23] J. Buehrle, S. Herminghaus, and F. Mugele. Impact of line tension on the equilibrium shape of liquid droplets on patterned substrates. *Langmuir*, 18 :9771–9777, 2002.
- [24] A. B. D. Cassie and S. Baxter. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546, 1944.
- [25] D.Y.C. Chan and R.G. Horn. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *J. Chem. Phys.*, 83(10) :5311–5324, 1985.
- [26] J.-T. Cheng and N. Giordano. Fluid flow through nanometer-scale channels. *Phys. Rev. E*, 65(art. n°031206), 2002.
- [27] H. K. Christenson and P. M. Claesson. Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 91 :391–436, 2001.
- [28] N.V. Churaev, J. Ralston, I.P. Sergeeva, and V.D. Sobolev. Electrokinetic properties of methylated quartz capillaries. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96(2002) :265–278, 2002.
- [29] M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar. Boundary conditions at a fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 86(5) :803–806, 2001.
- [30] C.A. Coulomb. *Mémoires relatifs à la physique*. 1784.
- [31] V. S. J. Craig and C. Neto. In situ calibration of colloid probe cantilevers in force microscopy : Hydrodynamic drag on a sphere approaching a wall. *Langmuir*, 17 :6018–6022, 2001.
- [32] V. S. J. Craig, C. Neto, and D. R. M. Williams. Shear-dependent boundary slip in an aqueous newtonian liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 87(art. n°054504), 2001.
- [33] P.-G. de Gennes. écoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *C.R. Acad. Sci. II b*, 288 :219, 1979.
- [34] P.-G. de Gennes. On fluid/wall slippage. *Langmuir*, 18 :3413–3414, 2002.
- [35] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. collection “Échelles”. Belin, Paris, 2002.
- [36] A. Levent Demirel and S. Granick. Glasslike transition of a confined simple fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 77(11) :2261–2264, 1996.
- [37] B.V. Derjaguin. *Kolloid Zeits*, 69 :155–164, 1934.

- [38] A. Dhinojwala and S. Granick. Surface forces in the tapping mode : solvent permeability and hydrodynamic thickness of adsorbed polymer brushes. *Macromolecules*, 30 :1079–1085, 1997.
- [39] D. J. Diestler and M. Schoen. Correlation of stress and structure in a simple fluid confined to a pore with furrowed walls. *Phys. Rev. E*, 62(5) :6615–6627, 2000.
- [40] J. Duchet. *Système modèle polyéthylène/verre : rôle de chaînes connectrices greffées sur l'adhésion*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1996.
- [41] J. Duchet, B. Chabert, J.-P. Chapel, J.-F. Gérard, J.-M. Chovelon, and N. Jaffrezic-Renault. Influence of the deposition process on the structure of grafted alkylsilane layers. *Langmuir*, 13 :2271–2278, 1997.
- [42] J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, and J.-F. Gerard. Effect of the length of tethered chains and the interphase structure on adhesion between glass and polyethylene. *Macromolecules*, 31 :8264–8272, 1998.
- [43] E. Durand. *Electrostatique*, volume 2. Masson, Paris, 1966.
- [44] D. Einzel, P. Panzer, and M. Liu. Boundary condition for fluid flow : curved or rough surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64(19) :2269–2272, 1990.
- [45] J. Gao, W. D. Luedtke, and U. Landman. Structures, solvation forces and shear of molecular films in a rough nano-confinement. *Tribology letters*, 9 :3–13, 2000.
- [46] J.-M. Georges, S. Millot, J.-L. Loubet, and A. Tonck. Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces. *J. Chem. Phys.*, 98(9) :7345–7360, 1993.
- [47] T. Getta and S. Dietrich. Line tension between fluid phases and a substrate. *Phys. Rev. E*, 57(1) :655–671, 1998.
- [48] S. Granick and H.-W. Hu. Nanorheology of confined polymer melts. 1. linear shear response at strongly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10 :3857–3867, 1994.
- [49] S. Granick, Y. Zhu, and H. Lee. Slippery questions about complex fluids flowing past solids. *Nature Mater.*, 2 :221–227, 2003.
- [50] B. He, N. A. Patankar, and J. Lee. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 19 :4999–5003, 2003.
- [51] S. Herminghaus. Roughness-induced non wetting. *Europhys. Lett.*, 52 :165–170, 2000.
- [52] M. Heuberger and M. Zach. Nanofluidics : structural forces, density anomalies and the pivotal role of nanoparticles. *Langmuir*, 19 :1943–1947, 2003.
- [53] L. M. Hocking. A moving fluid interface on a rough surface. *J. Fluid Mech.*, 76(4) :801–817, 1976.
- [54] R. G. Horn, D. T. Smith, and W. Haller. Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets. *Chem. Phys. Lett.*, 162(4-5) :404–408, 1989.
- [55] R. J. Hunter. *Foundations of colloid science*, volume 1. Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [56] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, and K. Higashitani. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy. *Langmuir*, 16 :6377–6380, 2000.
- [57] J. Israelachvili. Thin film studies using multiple beam interferometry. *J. Colloid Interface Sci.*, 44(2) :259–272, 1973.

- [58] J. Israelachvili. Forces between surfaces in liquids. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 16 :31–47, 1982.
- [59] J. Israelachvili. *Intermolecular Surface Forces*. Academic Press, London, second edition, 1992.
- [60] J. Israelachvili and D. Tabor. The measurement of van der waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 31 :19–38, 1972.
- [61] J.N. Israelachvili, P.M. McGuiggan, and A.M. Homola. Dynamic properties of molecularly thin liquid-films. 1988.
- [62] J. N. Isrealachvili and McGuiggan. Adhesion and short-range forces between surfaces. 1. new apparatus for surface force measurements. *J. Mater. Res.*, 5(10) :2223–2231, 1990.
- [63] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner. Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of couette shear flow between two sinusoidal walls. *Phys. Rev. E*, 61(1) :690–699, 2000.
- [64] R. E. Johnson and R. H. Dettre. Contact angle, wettability and adhesion. *Adv. Chem. Ser.*, 43 :112, 1964.
- [65] J. Klein. Forces between mica surfaces bearing layers of adsorbed polystyrene in cyclohexane. *Nature*, 288 :248–250, 1980.
- [66] J. Klein and E. Kumacheva. Confinement-induced phase-transitions in simple liquids. *Science*, 269 :816, 1995.
- [67] M. M. Kohonen, F. C. Meldrum, and H. K. Christenson. Particles on melt-cut mica sheets are platinum. *Langmuir*, 19 :975–976, 2003.
- [68] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Mater.*, 2 :457–460, 2003.
- [69] E. Lauga and M. P. Brenner. Dynamic mechanisms for apparent slip on hydrophobic surfaces. *soumis à Europhys. Lett.*, oai :arXiv.org :cond-mat/0302276, 2003.
- [70] E. Lauga and H. Stone. Effective slip in pressure-driven stokes flow. *J. Fluid Mech.*, 483 :55–77, 2003.
- [71] B. Lefevre. *Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans les systèmes solides poreux/liquides non mouillants*. PhD thesis, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Lyon, 2002.
- [72] D. Li. Drop size dependence of contact angles and line tensions of solid-liquid systems. *Colloids Surf. A*, 116 :1–23, 1996.
- [73] R. Lipowsky. Morphological wetting transitions at chemically structured surfaces. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, 6 :40–48, 2001.
- [74] C. Luesse, J. Van Alsten, G. Carson, and S. Granick. Drive mechanism for a surface force apparatus. *Rev. Sci. Instrum.*, 59(5) :811–812, 1988.
- [75] R. Maoz and J. Sagiv. On the formation and structure of self-assembling monolayers. 1. a comparative atr-wetability study of langmuir-blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads. *J. Colloid Interface Sci.*, 100(2) :465–495, 1984.
- [76] P. Mark and L. Nilsson. Structure and dynamics of the tip3p, spc, and spc/e water models at 298 k. *J. Phys. Chem. A*, 105 :9954–9960, 2001.
- [77] J. C. Maxwell. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, 170 :231, 1867.

- [78] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, and Michael Thompson. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 10 :3607–3614, 1994.
- [79] G. Nomarski. Microinterférométrie différentiel à ondes polarisées. *J. Phys. Radium*, pages 9S–13S, 1955.
- [80] S. Ohnishi and M. Hato. Presence of particules on melt-cut mica. *Langmuir*, 15 :3312–3316, 1999.
- [81] T. Onda, S. Shibuichi, N. Sato, and K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12 :2125–2127, 1996.
- [82] F. Ozon. *Adsorption de polyampholytes sur des surfaces chargées*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.
- [83] P. S. Pacheco. *Parallel programming with MPI*. Morgan Kaufman, San Francisco, 1997.
- [84] A. N. Parikh, D. L. Allara, I. Ben Azouz, and F. Rondelez. An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature. *J. Phys. Chem.*, 98 :7577–7590, 1994.
- [85] J. L. Parker, H. K. Christenson, and B. W. Ninham. *Rev. Sci. Instrum.*, 60 :3135–3138, 1989.
- [86] J. L. Parker and P. M. Claesson. Forces between hydrophobic silanated glass surfaces. *Langmuir*, 10 :635–639, 1994.
- [87] J. Peachey, J. Van Alsten, and S. Granick. Design of an apparatus to measure the shear response of ultrathin liquid films. *Rev. Sci. Instrum.*, 62(2) :463–473, 1991.
- [88] J. R. Philip. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions. *J. App. Math. and Phys.*, 23 :353–370, 1972.
- [89] J. R. Philip. Integral properties of flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions. *J. App. Math. and Phys.*, 23 :960–968, 1972.
- [90] R. Pit. *Mesure locale de la vitesse à l'interface solide-liquide simple : glissement et rôle des interactions*. PhD thesis, Université Paris XI, 1999.
- [91] R. Pit, H. Hervet, and L. Leger. Mise en évidence directe d'écoulements avec glissement à la paroi à diverses interfaces hexadécane-solide. *La revue de Métallurgie*, pages 169–174, 2001.
- [92] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger. Friction and slip of a simple liquid at a solid surface. *Tribol. Lett.*, 7 :147–152, 1999.
- [93] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger. Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5) :980–983, 2000.
- [94] S. J. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comp. Phys.*, 117 :1, 1995.
- [95] T. Pompe and S. Herminghaus. Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies. *Phys. Rev. Lett.*, 85(9) :1930–1933, 2000.
- [96] I. V. Ponomarev and A. E. Meyerovich. Surface roughness and effective stick-slip motion. *Phys. Rev. E*, 67(art. n°026302), 2003.
- [97] F. Porcheron, M. Schoen, and A. H. Fuchs. Monte carlo simulation of a complex fluid confined to a pore with nanoscopically rough walls. *J. Chem. Phys.*, 116(13) :5816–5824, 2002.

- [98] P. Röcken and P. Tarazone. Capillary condensation in structured pores. *J. Chem. Phys.*, 105 :2034–2043, 1996.
- [99] F. Restagno. *Interactions Entre Contacts Solides et Cinétique de la Condensation Capillaire. Aspects Macroscopiques et Aspects Microscopiques*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2000.
- [100] F. Restagno. Adhesion between weakly rough surfaces. *soumis*, 2001.
- [101] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin. A new capacitive sensor for displacement measurements in a surface-force apparatus. *Meas. Sci. Tech.*, pages 16–22, 2001.
- [102] S. Richardson. No-slip boundary-condition. *J. Fluid Mech.*, 59 :707, 1973.
- [103] Ruckenstein and Rajora. On the no-slip boundary condition of hydrodynamics. *J. Colloid Interface Sci.*, 96(2) :488–491, 1983.
- [104] S. Sacquin, M. Schoen, and A. H. Fuchs. Fluid phase transitions at chemically heterogeneous, nonplanar solid substrates : surface versus confinement effects. *J. Chem. Phys.*, 118(3) :1453–1465, 2003.
- [105] E. Schnell. Slippage of water over nonwetable surfaces. *J. Appl. Phys.*, 27(10) :1149–1152, 1956.
- [106] M. Schoen and D. J. Diestler. Liquid-vapor coexistence in a chemically heterogeneous slit-nanopore. *Chem. Phys. Lett.*, 270 :339–344, 1997.
- [107] M. Schoen and D. J. Diestler. Ultrathin films confined to a chemically heterogeneous slip-shaped nanopore. *Phys. Rev. E*, 56(4) :4427–4440, 1997.
- [108] M. Schoen and S. Diestler. Structure of a hard-sphere fluid in hard wedges. *Phys. Rev. E*, 56(1) :499–510, 1997.
- [109] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *J. Phys. Chem.*, 100 :19512–19517, 1996.
- [110] V.D. Sobolev, N.V. Churaev, and A.N. Somov. Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 97(2) :574–581, 1984.
- [111] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke. Fluid flow in nanopores : an examination of hydrodynamic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3878–3887, 2001.
- [112] H. Spikes and S. Granick. Equation for slip of simple liquids at smooth solid surfaces. *Langmuir*, 19 :5065–5071, 2003.
- [113] G. Sun, E. Bonaccorso, V. Franz, and H.-J. Butt. Confined liquid : simultaneous observation of a molecularly layered structure and hydrodynamic slip. *J. Chem. Phys.*, 117(22) :10311–10314, 2002.
- [114] M. Sun and C. Ebner. Molecular dynamics study of flow at a fluid-wall interface. *Phys. Rev. Lett.*, 69(24) :3491–3494, 1992.
- [115] D. Tabor and R.H.S. Wintherton. The direct measurement of normal and retarded van der waals forces. *Proc. R. Soc. Lond. A*, pages 312(1511) :435–450, 1969.
- [116] T. Tassaing, M.-C. Bellisent-Funel, B. Guillot, and Y. Guissani. The partial pair correlation functions of dense supercritical water. *Europhys. Lett.*, 42 :265–270, 1998.
- [117] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Shear flow near solids : Epitaxial order and flow boundary conditions. *Phys. Rev. A*, 41(12) :6830–6837, 1990.

- [118] P. A. Thompson and S. M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 389 :360–362, 1997.
- [119] A. Tonck. *Développement d'un appareil de mesure des forces de surface et de nanorhéologie*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, Lyon, 1989.
- [120] D. C. Tretheway and C. D. Meinhart. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Phys. Fluids*, 14(3) :9–12, March 2002.
- [121] C. P. Tripp and M. L. Hair. An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica. *Langmuir*, 8 :1120, 1992.
- [122] J. W. G Tyrell and P. Attard. Atomic force microscope images of nanobubbles on a hydrophobic surface and corresponding force-separation data. *Langmuir*, 18 :160, 2002.
- [123] J. W. G. Tyrrell and P. Attard. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :176104, 2001.
- [124] O. Vinogradova. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 11 :2213–2220, 1995.
- [125] O. Vinogradova and F. Feuillebois. Elastohydrodynamic collision of two spheres allowing slip on their surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, pages 1–12, 2000.
- [126] O. I. Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 56 :31–60, 1999.
- [127] O. I. Vinogradova and G. E. Yakubov. Dynamic effects on force measurements. 2. lubrication and the atomic force microscope. *Langmuir*, 19 :1227–1234, 2003.
- [128] O. L. Vinogradova, N. F. Bunkin, N. V. Churaev, O. A. Kiseleva, A. V. Lobeyev, and B. W. Ninham. Submicrocavity structure of water between hydrophobic and hydrophilic walls as revealed by optical cavitation. *J. Colloid Interface Sci.*, 173 :443–447, 1995.
- [129] K. Watanabee, Y. Udagawa, and H. Udagawa. Drag reduction of newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall. *J. Fluid Mech.*, 381 :225–238, 1999.
- [130] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28 :988–994, 1936.
- [131] Y. Xia, D. Quin, and Y. Yin. Surface patterning and its application in wetting/dewetting studies. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, 6 :54–64, 2001.
- [132] J. Yang and D. Y. Kwok. Microfluidic flow in circular microchannel with electrokinetic effect and navier's slip condition. *Langmuir*, 19 :1047–1053, 2003.
- [133] Y. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. *Characterization of amorphous and crystalline rough surface : principles and applications*, volume 37 of *Experimental methods in the physical sciences*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [134] Y. Zhu and S. Granick. Rate-dependent slip of newtonian liquid at smooth surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 87(art. n°096105), 2001.
- [135] Y. Zhu and S. Granick. Limits of the hydrodynamic no-slip boundary condition. *Phys. Rev. Lett.*, 88(art. n°106102), 2002.

## Résumé :

Ce travail a pour objectif d'étudier, de manière expérimentale et numérique, la condition limite hydrodynamique pour les écoulements de liquides simples en présence d'une paroi solide.

Dans une première partie nous avons étudié ce problème pour différents systèmes, à l'aide d'une machine à forces de surfaces dynamique. Nous avons mis en évidence que l'état des surfaces et la nature de l'interaction solide-liquide sont des paramètres déterminants pour la condition limite hydrodynamique. Nous n'obtenons du glissement que dans le cas de liquides non mouillants. Pour un fluide confiné entre des surfaces hydrophobes lisses, nous montrons que l'écoulement est très bien décrit par une condition limite de glissement dont la longueur caractéristique est indépendante du confinement et du taux de cisaillement.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressés à étudier, par des simulations de dynamique moléculaire, l'effet conjugué de la rugosité et de la mouillabilité sur la condition limite. Nous avons montré que selon la pression et la forme de la rugosité, la présence de cette dernière peut augmenter fortement le glissement ou au contraire le diminuer. Enfin nous avons étudié l'influence d'une condition limite microscopique hétérogène sur un écoulement macroscopique.

*Mots-clés* : hydrodynamique, conditions limites, machines à forces de surfaces, nanorhéologie, dynamique moléculaire.

---

## Hydrodynamics at a solid-liquid interface : surface force apparatus experiments and molecular dynamics simulations

---

### Abstract :

The nature of the hydrodynamic boundary condition of the flow of a simple liquid near a wall is examined through experiment and simulation.

In the first part of this work, we have performed surface force experiments on various systems. We have shown that the characteristics of the surface play a large role. We have observed a slip boundary condition only when the liquid does not wet the solid.

The second part of the work addresses the combined effect of wetting properties and surface roughness. This was done through molecular dynamics simulations. In particular we have shown that slip of the fluid at the channel boundaries can be drastically increased by using patterned surfaces. We have also studied the influence of a microscopic heterogeneous boundary condition, on a macroscopic flow.

*Key-words* : hydrodynamic boundary conditions, Surface Force Apparatus (SFA), nanorheology, Molecular Dynamics (MD).

---

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures,  
43 Boulevard du 11 novembre - 69622 Villeurbanne - France.