



HAL
open science

Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles

Samuel Leroy

► **To cite this version:**

Samuel Leroy. Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT: . tel-00610528

HAL Id: tel-00610528

<https://theses.hal.science/tel-00610528>

Submitted on 22 Jul 2011

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 : 267-2010

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 3 décembre 2010 par

Samuel LEROY

**Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique
des surfaces molles.**

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Etienne BARTHEL	Rapporteur
Madame Cécile COTTIN-BIZONNE	Membre Invité
Madame Élisabeth CHARLAIX	Directrice de thèse
Monsieur Christian FRETIGNY	Examineur
Monsieur John HINCH	Examineur
Madame Liliane LÉGER	Membre Invité
Monsieur Eric PEREZ	Rapporteur

Remerciements

Je souhaiterais pour commencer exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres du Jury, qui ont accepté de juger mon travail. En particulier, John Hinch, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, Eric Perez et Etienne Barthel qui ont accepté la charge de rapporter cette thèse, ainsi que Christian Frétigny et Liliane Léger. Je les remercie tous pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) et je remercie son directeur Jean-louis Barrat de m'y avoir accueilli.

Bien sûr, mes premières pensées vont à Elisabeth Charlaix et Cécile Cottin-Bizonne, sous la direction desquelles j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois années. J'ai en effet pu apprécier les grandes qualités d'Elisabeth, tant scientifiques qu'humaines. Outre ses compétences remarquables et variées (et dont j'espère avoir hérité, ne serait-ce même que d'une infime partie), son apparente ingénuité et son enthousiasme à toute épreuve ont participé à rendre ces trois années vraiment très agréables et enrichissantes. J'ai également pu bénéficier de l'aide assidue de Cécile dont la gentillesse et les compétences m'ont été d'un grand secours pour réussir à apprivoiser la Machine à Force de Surface et mener à bien mes travaux. Sa disponibilité à tout moment et sa grande expérience de la Machine à Force ont permis de compléter à merveille l'encadrement d'Elisabeth. Je tiens à exprimer à toutes les deux ma profonde gratitude.

Je voudrais également remercier chaleureusement Agnès et Ana-Maria qui m'ont formé dans la joie et la bonne humeur à l'AFM et aux bicouches lipidiques. Leur dynamisme et leur enthousiasme à toute heure du jour (ou de la nuit, merci Ana-Maria !) ont grandement participé à la bonne ambiance dans mon travail.

J'ai de plus eu l'occasion de collaborer au cours de ma thèse avec différentes personnes que je tiens à remercier vivement.

Tout d'abord bien entendu nos partenaires de l'ANR Merig à savoir l'équipe du Laboratoire de Physique du solide d'Orsay, et plus particulièrement Liliane Léger, Frédéric Restagno, Emmanuelle Martinot et Céline Cohen, ainsi que l'équipe du Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux à Lyon, avec notamment Eric Drockenmüller et Denis Damiron. Leur expertise concernant les matériaux polymères nous ont été précieux pour la mise en oeuvre de nos expériences en Machine à Force.

Je remercie également Bernard Tinland du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille pour nous avoir accueilli avec Ana-Maria et nous avoir familiarisés avec la technique de FRAPP.

Enfin merci à tous les stagiaires, thésards ou Post doctorants avec qui j'ai eu l'occasion de travailler (Gautier Schuster, Erasmo Ovalley et tant d'autres...) et qui ont permis de faire progresser mon travail. J'en profite pour souhaiter bonne chance à mon successeur Richard Villey à qui j'ai transmis le flambeau. Il vient d'entrer dans la grande famille des "thesards SFA d'Elisabeth" !

Je voudrais ensuite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes sans qui le bon fonctionnement du laboratoire et plus particulièrement de ma thèse n'aurait pas été possible.

Merci à Michel Monchanin et Hervé Ferret, qui ont été d'une aide considérable pour le support technique pendant ces trois années de thèse. Il ont toujours été disponibles avec le sourire, pour satisfaire à mes caprices (concevoir de nouvelles pièces, faire des dépôts métalliques et autres services indispensables...). Je les remercie chaleureusement.

Je remercie aussi les électroniciens du laboratoire, Hervé Locatelli et Jean-Michel Combes qui m'ont beaucoup aidé pour les tests en vue de la construction de la nouvelle machine. Merci aussi à Christelle Macheboeuf et Geneviève Carasco, toujours disponibles pour nous aider dans toutes les tâches administratives. Merci enfin aux informaticiens, et en particulier Jacques Chanel et Ruben Mascart qui ont toujours été présents pour me sauver des potentiellement dramatiques plantages informatiques.

Je remercie vivement tous les membres de l'équipe qui ont rendu ces quelques années si enrichissantes et sympathiques, avec une pensée particulière pour mes compagnons de bureau (Pierre, Benjamin, Laurent, Kiki... ainsi que Ludinine qui ne devait plus se souvenir où était le sien!). Tous ont grandement contribué à la bonne ambiance, indispensable pour un travail serein. Je n'oublie pas non plus Hervé, qui m'a initié au squash, même si je ne m'excuserai jamais assez de ne pas être parvenu à le laisser gagner plus souvent... Au Jorky aussi d'ailleurs, mais là c'était à cause de son coéquipier! Merci à Kiki de m'avoir assumé dans son équipe...

Merci également à tous les amis, ils (et elles) se reconnaîtront, qui ont contribué à faire des conférences et des écoles d'été, des moments aussi agréables qu'enrichissants.

Merci enfin à ceux qui m'ont supportés (ou plutôt distraits!!) pendant l'écriture de ce manuscrit. Merci en particulier à Kiki, Ludivine et Laurent de s'être relayés sans relâche pour tenter de retarder ma rédaction. Je peux heureusement me venger à présent sur Laurent, à qui je souhaite tout de même bon courage. Un grand merci (sincère celui-là!) à Fred qui m'a été d'un précieux secours pendant les intenses dernières 48h qui ont précédé l'envoi de mon manuscrit...

Il est temps avant de finir de remercier mes amis, externes au laboratoire, avec qui nous avons tant partagé pendant ces dernières années, et qui pour la plupart sont passés ou vont passer par là. En particulier merci à Kiki (encore!!) malgré sa méchanceté à peine cachée (qui érupte dès qu'on gratte un peu) et qui n'a même pas daigné venir à ma soutenance. Merci à Ben, mon éternel colloc, toujours là pour garder Eléonore quand l'emploi du temps devient trop chargé. Merci à Cédric pour les matchs de tennis "passionnants" pendant les formations (si utiles...) du cles et à Laetitia toujours présente pour le reconforter après ses défaites et panser son poignet. Merci à JC que j'ai eu le bonheur de servir pendant un an, mais qui a été un bon maître! Et merci à tout ens-info dont les nouvelles font toujours très plaisir malgré les parcours divers aux quatre coins du globe.

Mes dernières pensées vont bien sûr à ma famille. Je remercie mes parents, qui m'ont permis d'arriver jusque là. Et je remercie enfin Claire et Eléonore qui ont dû supporter tous les hauts et les bas et à qui je dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction	7
I Une sonde fluide pour une sollicitation douce	9
I Caractéristiques de la sonde fluide	11
1 Force hydrodynamique entre une sphère et un plan	11
2 Mesure en mode dynamique	15
3 Applications de la sonde fluide	16
3.1 Condition limite de glissement partiel	17
3.2 Indentation élastique de la surface	20
II Dispositif Expérimental	21
1 Description du dSFA du LPMCN	21
2 Mesure de la fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$	24
2.1 Raideur statique du bilame	24
2.2 Réponse en fréquence du bilame	24
3 Environnement	26
II Propriétés de friction de surfaces d'intérêt biologique	29
I Intérêt des bicouches lipidiques pour la biolubrification	31
II Expériences de nanorhéologie sur les bicouches lipidiques supportées	37
1 Protocole expérimental	38
1.1 Choix des systèmes étudiés	38
1.2 Méthodes de dépôt	38
1.3 Caractérisation des surfaces	41
2 Mesures de nanorhéologie	43
III Comparaison avec des expériences de diffusion de lipides	55
1 Mesures nanorhéologiques en SFA	56
1.1 Bicouche de DOPC déposée par coadsorption de micelles (2 incubations, dépôt symétrique sur la sphère et le plan)	56
1.2 Bicouche de DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett	57
1.3 Monocouche DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett, dans du dodécane	58
1.4 Discussion des expériences de nanorhéologie	58
2 Expériences de diffusion de lipides	60

2.1	Du coefficient de diffusion au coefficient de friction	60
2.2	Dispositif expérimental de FRAPP	64
2.3	Résultats des expériences de diffusion	65
3	Discussion des résultats	65
 III Propriétés élastiques de films minces de polymères		69
I Introduction		71
II Ecoulement oscillant entre une sphère et un plan élastique.		77
1	Analyse générale	77
2	Modèle Physique	80
2.1	Régime visqueux et régime élastique	80
2.2	Modélisation de la raideur du film	82
2.3	Diagramme de phase	90
2.4	Limites du modèle	93
 III Etude expérimentale des propriétés élastiques de films minces d'élastomères		129
1	Réalisation et caractérisation des films de PDMS réticulés	130
1.1	Protocole de dépôt	130
1.2	Caractérisation de l'état de la surface	130
1.3	Mesure de l'épaisseur des films déposés	131
2	Résultats des mesures de nanorhéologie	133
3	Discussion sur la technique de sonde fluide	141
 IV Instrumentation		143
I Aspects instrumentaux du dispositif		145
1	Les capteurs de mesure	145
1.1	Le capteur optique de force.	145
1.2	Le capteur capacitif de déplacement.	148
1.3	Acquisition des signaux	149
2	Prise en compte des effets parasites	150
2.1	Dissipation résiduelle	150
2.2	Raideur machine	150
2.3	Dérive des signaux statiques	152
3	Conclusion	155
 II Développements expérimentaux		157
1	Nouveau système d'acquisition pour un traitement en temps réel	158
2	Correction fine de la dissipation résiduelle	160
3	Perspective : vers un SFA "tout-optique"...	168
 Conclusion		175

Introduction

Le contrôle et la compréhension des écoulements confinés à l'échelle du nanomètre est d'une importance capitale dans bien des domaines. Le problème de la lubrification en tribologie pose par exemple la question de la transmission des contraintes à une interface solide, lorsqu'un liquide est présent et s'écoule entre les surfaces en regard. Du point de vue environnemental, réduire les frottements mécaniques à l'intérieur d'un moteur pour limiter les dissipations parasites est extrêmement important. Une autre facette de la lubrification est la biolubrification, qui a lieu par exemple dans les articulations des être vivants, où elle fait intervenir notamment le liquide synovial. Dans un tel écoulement, la pression de contact est importante, les fluides sont très confinés et leur écoulement –ou non– aura des conséquences qu'il n'est pas nécessaire d'expliquer... Parallèlement à l'approche classique de la tribologie, un autre domaine d'étude des écoulements confinés a été l'objet d'une grande attention ces dernières années, celui de la microfluidique. En effet, le contrôle précis des écoulements est nécessaire afin d'obtenir par exemple à terme, des dispositifs électroniques sur puces (*lab on a chip*). En fait, les efforts conjugués de ces deux communautés ont permis d'avoir aujourd'hui une très bonne description des forces hydrodynamiques en milieu confiné. En particulier, les conditions de vitesse ont été étudiées avec précision et les frottements d'un fluide sur une interface – même partiellement glissante – sont désormais bien décrits et peuvent (à défaut d'être toujours prédits) être bien mesurés expérimentalement. Un dispositif bien adapté à ces mesures d'écoulements de liquides très confinés est par exemple le microscope à force atomique à sonde colloïdale [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11] ainsi que l'appareil à forces de surfaces dynamiques [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] (notée dSFA pour *dynamic surface force apparatus*). Dans ces deux types d'expériences, l'écoulement contrôlé est celui d'un fluide confiné entre une sphère et un plan et qui est expulsé par le rapprochement des surfaces. De tels dispositifs permettent ainsi de disposer d'une veine fluide d'ouverture nanométrique variable et bien contrôlée. Un des résultats majeurs de ces dernières années a donc été de montrer qu'il est possible de contrôler la vitesse de la première couche de liquide au voisinage d'une paroi en jouant sur l'énergie de surface du solide, la rugosité des substrats ou la forme des molécules du liquide. La maîtrise de la physico-chimie de surface permet donc le contrôle d'un écoulement dans le domaine micro ou nanofluidique.

En fait, dans ce travail, plutôt que d'utiliser la voie du contrôle de l'écoulement par la modification des propriétés de surfaces, la méthodologie suivie a été de montrer qu'il est possible d'utiliser l'écoulement pour obtenir des informations sur les surfaces qui le limitent. L'enjeu de cette thèse est donc de montrer que la compréhension des forces hydrodynamiques dans les liquides confinés a atteint un niveau de précision tel qu'il est à présent possible de les utiliser comme *sonde fluide* pour étudier les propriétés mécaniques des interfaces. En effet, la mesure de la force hydrodynamique induite par des

nano-écoulements entre une sphère rigide et un plan en fonction de la distance entre les surfaces permet d'accéder à différentes propriétés mécaniques de l'interface sans entrer en contact.

Les systèmes pour lesquels le contrôle des interfaces est important sont nombreux. Il y a bien évidemment les surfaces étudiées du point de vue de la tribologie mais il faut étendre la compréhension de la transmission des contraintes à une interface au domaine de la physique des matériaux. En effet, avec le développement des nouveaux matériaux nanostructurés pour lesquels on essaie de combiner au mieux les propriétés de deux matériaux très différents (nano-composites, polymères chocs, élastomères chargés...), la question de l'interface –que certains, dans le cas d'interfaces diffuses, nomment interphase– est centrale car la surface spécifique occupée par celle-ci peut être très importante.

Durant cette thèse, je me suis essentiellement intéressé à la mesure des propriétés mécaniques de deux types de surfaces : les films élastiques mous déposés sur un substrat rigide et les membranes phospholipidiques supportées sur une surface solide.

Dans le cas de surfaces élastiques molles, utiliser une sonde fluide sans contact présente de plus l'avantage de s'affranchir de tous les problèmes d'adhésion rencontrés lors du contact d'une sonde solide avec un substrat déformable. Dans le passé, il a ainsi été montré que le dSFA est susceptible de mesurer les propriétés élastiques d'un tapis de bulles qui seraient détruites par le moindre contact. Dans le cas de films élastiques biologiques comme par exemple des biofilms, tout contact avec la sonde pourrait également détériorer la surface – ou modifier les propriétés du matériau sondé – et il est alors crucial de pouvoir sonder à distance les propriétés mécaniques, avec une sollicitation adaptée. La *sonde fluide* permet justement cela, grâce à une sollicitation douce et bien répartie (comme nous le verrons dans le chapitre II), dont on peut adapter l'intensité selon les besoins de l'expérience.

Après une description des principales caractéristiques de la sonde fluide et du dispositif expérimental utilisé (partie I), nous présenterons les deux applications spécifiquement étudiées au cours de cette thèse et qui illustrent les possibilités offertes par notre nouvelle méthode. Dans la partie II, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés de friction des bicouches lipidiques supportées sur un substrat rigide dans le but de comprendre leurs exceptionnelles propriétés biolubrifiantes. Puis dans la partie III, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés mécaniques de films minces élastiques constitués de films d'élastomères déposés, qui reste à l'heure actuelle un défi lorsque l'épaisseur descend dans le domaine submicrométrique. Enfin, la partie IV présentera les aspects instrumentaux de la machine à forces de surfaces utilisée au cours de cette thèse, ainsi que les développements réalisés dans le but de concevoir un nouveau dispositif optimisé pour l'étude de propriétés mécaniques de substrats élastiques.

Première partie

Une sonde fluide pour une sollicitation douce

Chapitre I

Caractéristiques de la sonde fluide

Sommaire

1	Force hydrodynamique entre une sphère et un plan	11
2	Mesure en mode dynamique	15
3	Applications de la sonde fluide	16
3.1	Condition limite de glissement partiel	17
3.2	Indentation élastique de la surface	20

Le principe de nos expériences de nanorhéologie est d'utiliser l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère et un plan comme sonde fluide pour solliciter *en douceur* le substrat. Cette sollicitation résulte directement des champs de cisaillement et de pression imposés par l'écoulement du fluide au niveau de l'interface. Les surfaces sont alors soumises à une force hydrodynamique dont l'intensité augmente lorsque la distance entre les surfaces diminue. Les propriétés mécaniques de l'interface sont alors déduites de la mesure de cette force hydrodynamique qui dépend directement de la condition limite hydrodynamique de l'écoulement à l'interface et des propriétés mécaniques du substrat. Ce principe est très général et peut être appliqué a priori aussi bien à l'échelle nanométrique avec un dispositif expérimental type Microscope à Force Atomique à sonde colloïdale qu'à l'échelle micrométrique avec un appareil type machine à Forces de Surfaces dynamiques. En particulier, ce type d'expériences a déjà permis une étude approfondie de problèmes d'hydrodynamique interfaciale et de dynamique de liquides confinés dans le cas de surfaces rigides [21, 22]. Ces mesures de nanorhéologie ont également déjà permis de caractériser la raideur d'un tapis de bulles, qui constitue l'un des cas les plus critiques de surface extrêmement fragile susceptible d'être détruite par le moindre contact [23, 24]

1 Force hydrodynamique entre une sphère et un plan

Afin de caractériser notre sonde fluide, nous devons calculer dans un premier temps les champs de cisaillement et de pression imposés par l'écoulement du liquide confiné entre la sphère et le plan.

Considérons tout d'abord le cas classique de deux surfaces infiniment rigides et présentant chacune une condition limite hydrodynamique de non glissement. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de lubrification :

- le fluide est newtonien et incompressible,
- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds ¹,
- l'épaisseur du film (dans la direction z perpendiculaire au plan) est faible devant les autres dimensions, c'est à dire $D \ll R$, les notations étant précisées ci-dessous ²,
- la vitesse du fluide est nulle à la surface des solides,
- les surfaces sont indéformables.

Parmi les hypothèses précédentes, les trois premières sont intrinsèques à la sonde fluide. Les deux dernières permettent quant à elles de simplifier la présentation générale de la sonde dans un but didactique, et seront relâchées par la suite.

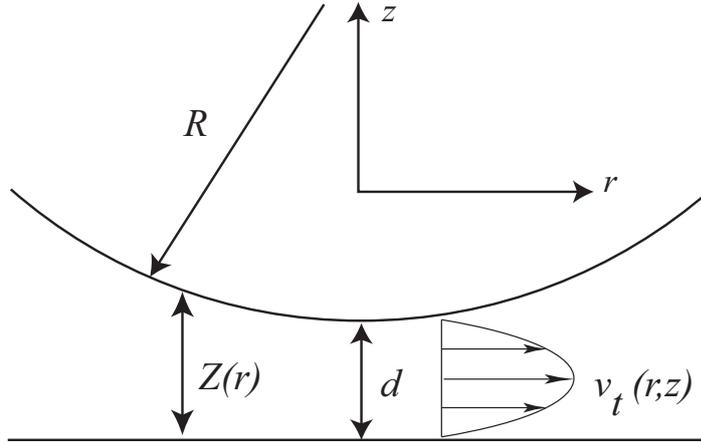


FIGURE I.1 : Schéma de l'écoulement entre la sphère et le plan.

Sous ces hypothèses, la force exercée par la sphère sur le plan, obtenue par résolution de l'équation de Stokes, est la force de Reynolds, purement visqueuse [25] :

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

où

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

L'écoulement de drainage entre la sphère et le plan rigide est décrit par l'équation de lubrification [26] :

$$\frac{\partial}{\partial t}(d(r,t)) = \frac{1}{12\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r d(r,t)^3 \frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \right) \quad (\text{I.2})$$

où $P(r,t)$ est la pression dans le film liquide.

1. Dans nos expériences de machine à forces de surface, le nombre de Reynolds varie typiquement de 10^{-6} à 10^{-8}

2. Typiquement, dans nos expériences, la sphère a pour rayon $R = 3$ mm et la distance sphère-plan D varie de quelques micromètres jusqu'au contact

On en déduit l'expression de la pression à une distance r de l'axe Oz :

$$P(r) = P(\infty) - \frac{3\eta R}{\left(d + \frac{r^2}{2R}\right)^2} \dot{d} \quad (\text{I.3})$$

où $P(\infty)$ est la pression atmosphérique quand $r \rightarrow \infty$. Les profils de pression en fonction de r pour différentes valeurs de la distance d sont tracés sur la figure I.2.

Il est également intéressant de rappeler l'expression du taux de cisaillement dans ce cas [12]. Si $v_T(r, z)$ désigne la composante tangentielle de la vitesse (voir la figure I.1), alors :

$$\frac{\partial v_T(r, z)}{\partial z} = -\frac{3r}{Z^3(r)} [2z - Z(r)] \dot{d}. \quad (\text{I.4})$$

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 :

$$\left| \frac{\partial v_T(r, z = 0, Z)}{\partial z} \right| = \frac{3r}{\left(d + \frac{r^2}{2R}\right)^2} |\dot{d}|. \quad (\text{I.5})$$

Le cisaillement s'annule donc sur l'axe sphère-plan pour augmenter jusqu'à $r = \sqrt{2RD/3}$ où il vaut :

$$\left| \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{max} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{5/2} \frac{R^{1/2}}{D^{3/2}} |\dot{d}|. \quad (\text{I.6})$$

Le taux de cisaillement maximal dépend linéairement de la vitesse d'approche \dot{d} mais non linéairement de la distance d à laquelle on se trouve du contact. Lors d'une expérience typique le taux de cisaillement n'est donc pas constant. La figure I.2 illustre les profils de taux de cisaillement au niveau des interfaces (cf équation I.5) en fonction de la distance r à l'axe Oz pour différentes valeurs de la distance d .

Nous disposons donc d'une sonde fluide capable d'imposer une pression quasi-uniforme sur une région d'extension typique $\sqrt{2Rd}$ qui décroît avec la distance sphère-plan d et dont l'intensité diverge comme le carré de l'inverse de d lorsque la sphère se rapproche du plan. A grande distance (typiquement de l'ordre du micromètre pour une sphère de rayon millimétrique), la surpression appliquée est très faible (typiquement de l'ordre du Pascal pour un liquide peu visqueux comme de l'eau) et bien répartie sur une large zone (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres de rayon) de sorte que la surface est sollicitée en douceur par l'écoulement du fluide. Les cisaillements imposés à l'interface varient alors typiquement de 10^{-3} s^{-1} à 10 s^{-1} en fonction de la distance à l'axe r , ce qui correspond à des contraintes tangentielles maximum $\sigma_t = \eta \left(\frac{\partial v_T}{\partial z} \right)$ de l'ordre de 10^{-2} Pa dans le cas de l'eau. Lorsque d diminue et que la sphère approche, la taille de la zone sondée diminue tandis que l'intensité de la sollicitation augmente. Quand $d = 10 \text{ nm}$, la pression a augmenté jusqu'à 10 kPa sur une région de quelques micromètres pour une contrainte tangentielle maximum 10 Pa .

D'autre part, il est intéressant de remarquer que la pression et la contrainte tangentielle sont proportionnelles à la viscosité du fluide utilisé pour l'écoulement. Il est donc possible d'adapter la sollicitation imposée par la sonde en fonction des besoins de l'expérience. En particulier, pour les surfaces fragiles telles que les bicouches lipidiques

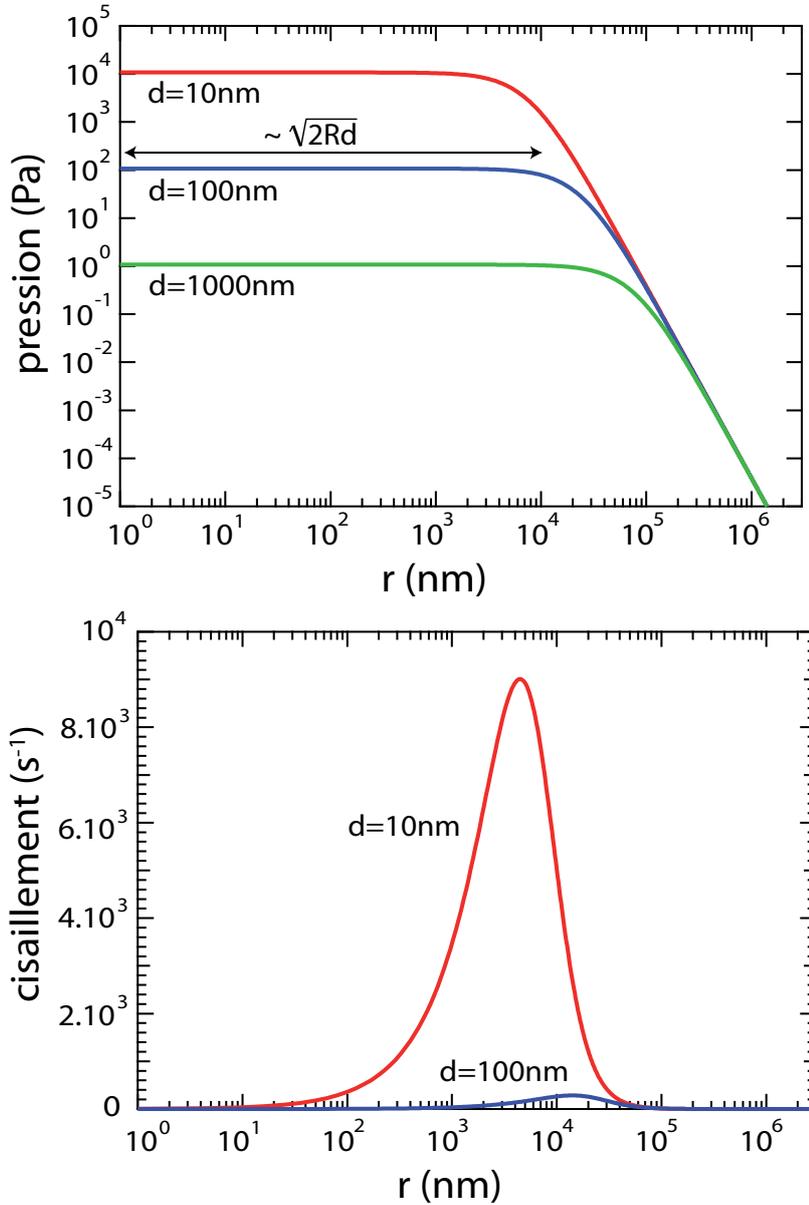


FIGURE I.2 : Profils de pression et de cisaillement au niveau des interfaces (cf équations I.3 et I.5 en fonction de la distance r à l'axe Oz pour différentes valeurs de la distance sphère-plan d . Les valeurs choisies pour les différents paramètres correspondent aux valeurs typiques utilisées dans les expériences (sphère de rayon $R = 3$ mm, vitesse $\dot{d} = 20$ nm/s correspondant à des oscillations d'amplitude 1 nm et de pulsation $\omega = 20$ Hz, et viscosité de l'eau $\eta = 1$ mPa.s.)

supportées, on préférera une sollicitation suffisamment douce en pression et en cisaillement afin de ne pas abîmer la bicouche.

2 Mesure en mode dynamique

L'une des particularités de notre étude est de travailler en mode dynamique. L'écoulement est en effet induit en imposant un déplacement sinusoïdal d'amplitude nanométrique \tilde{d}_{ac} et de pulsation ω à la sphère de rayon R , autour d'une distance moyenne D entre les surfaces. Cette distance moyenne D est modifiée de façon quasi-statique (les vitesses typiques utilisées pour $\dot{D}(t)$ sont de l'ordre du nm/s), la distance totale $d(t)$ entre la sphère et le plan peut s'écrire sous la forme :

$$d(t) = D(t) + \text{Re}[\tilde{d}_{ac}e^{j\omega t}].$$

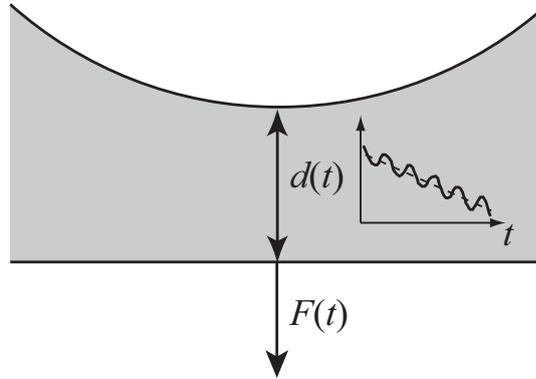


FIGURE I.3 : Schéma de principe d'une expérience de nanorhéologie en mode dynamique pour un liquide confiné entre une sphère et un plan.

En supposant l'amplitude des oscillations \tilde{d}_{ac} très inférieure par rapport à toutes les autres distances caractéristiques du système, et en particulier par rapport à la distance moyenne sphère-plan D , nous pouvons faire l'approximation de la réponse linéaire, et la force d'interaction totale $F(t)$ qui s'exerce sur les surfaces s'écrit alors

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

où F_{dc} est la force (quasi-)statique, et \tilde{F}_{ac} l'amplitude complexe de la force hydrodynamique oscillant à la pulsation ω . La composante de cette force dynamique en phase avec le déplacement correspond à une force élastique, tandis que la composante en phase avec la vitesse, et donc en quadrature de phase avec le déplacement, correspond à une force visqueuse.

On définit alors la fonction de réponse dynamique du système :

$$\tilde{G}(\omega) \equiv \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = G'(\omega) + jG''(\omega), \quad (\text{I.7})$$

où $G'(\omega)$ est une raideur et $G''(\omega)$ est l'amortissement visqueux induit par l'écoulement du liquide.

C'est cette fonction de réponse qui est mesurée par notre machine à forces de surfaces dynamiques. En particulier dans le cas simple présenté précédemment où la force exercée par la sphère sur le plan correspond à la force de Reynolds, la partie réelle de la fonction de réponse dynamique est nulle $G'(\omega) = 0$, et la partie imaginaire $G''(\omega)$ est donnée par :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D}, \quad (\text{I.8})$$

Le fait de travailler en mode dynamique permet ainsi de découpler la dépendance en vitesse $\dot{d} = h_0\omega$ (linéaire) et la dépendance en distance $d \simeq D$ (non linéaire) dans nos équations.

Il peut être alors intéressant à ce stade d'introduire la mobilité dynamique de la sphère définie par la relation $v_{sphere} = \tilde{\mu}\tilde{F}_{ac}$. Celle-ci dépend en effet directement de la réaction mécanique de la surface à l'écoulement. La mobilité est dans le cas présent une fonction purement imaginaire proportionnelle à la distance sphère-plan D et permet donc de mesurer directement la distance hydrodynamique :

$$\tilde{\mu} = j\mu''(D) = j\frac{\omega}{G''(\omega)} = j\frac{D}{6\pi\eta R^2} \quad (\text{I.9})$$

Typiquement, l'ordre de grandeur des mobilités maximum mesurées $\mu'' = \omega/G''$ dans l'eau sur des bicouches lipidiques supportées est de 1 m/s/N, ce qui correspond à une dissipation visqueuse supérieure à ~ 100 N/m. A l'inverse, pour sonder les propriétés élastiques de films minces de polymère, un liquide plus visqueux comme un mélange eau-glycérol sera indispensable de manière à solliciter plus intensément cette surface plus rigide.

3 Applications de la sonde fluide

Nous avons pu exhiber sur un cas simple les caractéristiques fondamentales de notre sonde fluide. Nous avons en particulier montré que dans le cas de surfaces rigides et non glissantes, la force exercée sur le plan correspond à la force de Reynolds et que la mobilité de la sphère $\mu''(D)$ est alors proportionnelle à la distance moyenne D .

Toute déviation de cette dépendance linéaire, en supposant les trois premières hypothèses présentées au paragraphe 1 toujours valables, traduit alors une réponse mécanique de l'interface à l'écoulement. Cette réponse mécanique de l'interface peut être de deux types selon les interfaces considérées. Il peut en effet s'agir d'une modification du taux de cisaillement à l'interface dans le cas où une condition limite hydrodynamique de glissement partiel s'applique au niveau de l'interface, ou bien d'une déformation de l'interface (normale ou tangentielle) sous l'effet de la pression et de la contrainte tangentielle³. Toutes deux auront pour conséquences de modifier le profil de vitesse de l'écoulement et donc la force hydrodynamique exercée sur le plan. Détaillons un peu plus les deux types de réponse mécanique qui correspondent chacune à des situations observées au cours de

3. comme nous le verrons par la suite, si la distinction entre une déformation tangentielle de la surface et une modification de la condition limite hydrodynamique est évidente conceptuellement, les conséquences pratiques et mesurables sur l'écoulement ne sont pas forcément distinguables, le déplacement tangentiel de la surface pouvant être assimilé à un glissement apparent du liquide sur la surface

la thèse pour l'étude des propriétés de friction de surfaces d'intérêt biologique ou pour l'étude des propriétés de films minces de polymère.

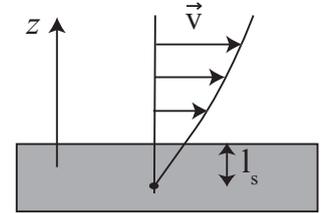
3.1 Condition limite de glissement partiel

L'un des objectifs de cette thèse a été d'utiliser la sonde fluide pour étudier les propriétés de friction de surfaces d'intérêt biologique telle que des bicouches lipidiques supportées sur une surface solide. Ces propriétés de friction peuvent être mesurées en sondant la condition limite hydrodynamique de l'écoulement sur la surface.

L'étude de la condition limite hydrodynamique d'un liquide simple sur une paroi rigide a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire [27, 28]. En particulier, il a été montré que la condition limite de non glissement de l'eau sur une surface lisse à l'échelle moléculaire pouvait être mise en défaut dans le cas de surfaces hydrophobes.

Dans ce cas où un glissement partiel est observé à l'interface solide/liquide, on décrit généralement la condition limite de Navier. Celle-ci correspond à la réponse linéaire de la vitesse interfaciale \vec{v}_g en fonction du cisaillement appliqué $\frac{\partial v_T}{\partial z}$

$$\vec{v}_g = l_s \left(\frac{\partial v_T}{\partial z} \right). \quad (\text{I.10})$$



l_s est une longueur qui caractérise le glissement, appelée *longueur de glissement*, et qui correspond à la profondeur dans la paroi à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule.

Ce glissement interfacial caractérisant la vitesse à l'interface v_g non nulle du liquide par rapport au substrat peut se traduire en terme de coefficient de friction interfaciale du liquide sur le substrat. Nous pouvons en effet relier la longueur de glissement l_s à un coefficient de friction interfacial b , en écrivant la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface. Le liquide exerce sur la surface une contrainte visqueuse :

$$\sigma_v = \eta \left. \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{\text{interface}},$$

où η est la viscosité du liquide, v_T est la composante de la vitesse parallèle à la paroi, et z l'axe normal à la paroi. La surface s'oppose au mouvement du liquide par une contrainte de frottement $\sigma_f = b v_g$ proportionnelle à la vitesse v_g du fluide au niveau de l'interface. Ces deux contraintes se compensent, de sorte que $b v_g = \eta \left. \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{\text{interface}}$, et par définition de la longueur de glissement l_s , on obtient alors la relation :

$$b = \frac{\eta}{l_s} \quad (\text{I.11})$$

Pour une sonde fluide réalisée avec de l'eau, en considérant des valeurs de longueurs de glissement typiquement accessibles dans les expériences de machine à force de surfaces (de l'ordre de quelques nm), on peut donc mesurer des coefficients de friction typiquement de l'ordre de 10^5 Pa.s/m.

La force visqueuse est alors diminuée par rapport à la force de Reynolds observée dans le cas non glissant, et l'expression I.1 n'est plus valable. Vinogradova [29] a calculé

l'expression de la force visqueuse entre une sphère et un plan en présence d'une condition limite de glissement partiel proposée par Navier.

Différentes situations sont alors à distinguer selon que le glissement existe sur les deux surfaces ou uniquement sur l'une d'entre elles.

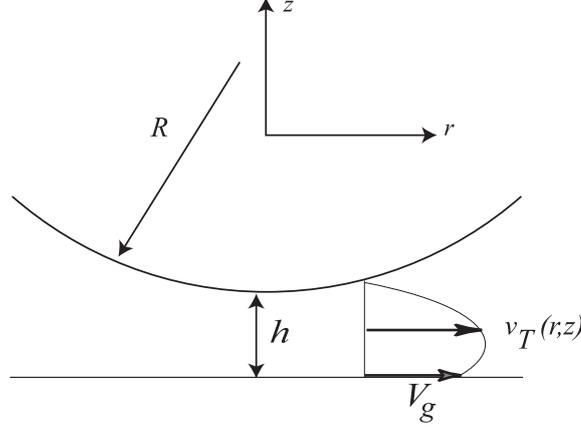


FIGURE I.4 : Écoulement d'un liquide entre une sphère et un plan dans le cas d'une condition de non glissement sur la sphère et de glissement partiel (avec une vitesse de glissement V_g associée à une longueur de glissement l_s) sur le plan.

Dans le cas d'une condition limite de non glissement sur la sphère (la sonde) et de glissement partiel sur le plan (l'échantillon), comme cela est schématisé sur la figure I.4, la force visqueuse, et donc la fonction de réponse du système, doivent être multipliées par un facteur correctif $f^*(D/l_s)$ par rapport au cas non glissant :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{D} \dot{\alpha} f^*, \quad (\text{I.12})$$

avec

$$f^*(D/l_s) = \frac{1}{4} \left[1 + 6 \frac{D}{4l_s} \left(\left(1 + \frac{D}{4l_s} \right) \ln \left(1 + \frac{4l_s}{D} \right) - 1 \right) \right]. \quad (\text{I.13})$$

Dans ce cas, si l'on représente la mobilité de la sphère $\mu''(D)$ en fonction de la distance D entre les surfaces, deux comportements limites peuvent être distingués :

- Pour les faibles distances entre les surfaces, de l'ordre de $D \sim l_s$, la courbe de $\mu''(D)$ en fonction de D s'infléchit et passe par l'origine.
- Pour des distances D grandes par rapport à la longueur de glissement, $\mu''(D)$ présente le comportement asymptotique suivant :

$$\mu''(D) \sim \frac{D + l_s}{6\pi\eta R^2} \quad \text{pour } D \gg l_s \quad (\text{I.14})$$

Le graphe de $\mu''(D)$ en fonction de D est alors une droite translatée d'une distance l_s (selon l'axe des abscisses) par rapport au cas sans glissement. Cette droite coupe l'axe des abscisses à une distance $D = -l_s$. Cela revient à appliquer, pour les grandes distances, la condition limite hydrodynamique de non glissement à

l'intérieur du solide à une distance l_s de la surface, en accord avec la signification physique de la longueur de glissement.

Nous nous intéresserons aussi au cas d'une condition limite de glissement partiel identique sur la sphère et sur le plan (cas symétrique), le facteur correctif $f^*(D/l_s)$ doit être remplacé par $f_{sym}^*(D/l_s)$ où :

$$f_{sym}^*(D/l_s) = \frac{D}{3l_s} \left[\left(1 + \frac{D}{6l_s}\right) \ln\left(1 + \frac{6l_s}{D}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.15})$$

Pour des distances D grandes par rapport à la longueur de glissement, le graphe de $\mu''(D)$ en fonction de D est alors une droite translatée d'une distance $2l_s$ (selon l'axe des abscisses) par rapport au cas sans glissement.

La figure I.5 illustre les comportements théoriques de la mobilité normalisée $6\pi\eta R^2 \mu''(D/l_s)$ en fonction de la distance normalisée entre les surfaces D/l_s pour chacun des trois cas décrits précédemment :

- condition de non-glissement sur les deux surfaces (courbe noire)
- condition de non glissement sur la sphère et condition de glissement partiel sur le plan (courbe rouge)
- condition de glissement partiel identique sur le plan et sur la sphère (courbe verte)

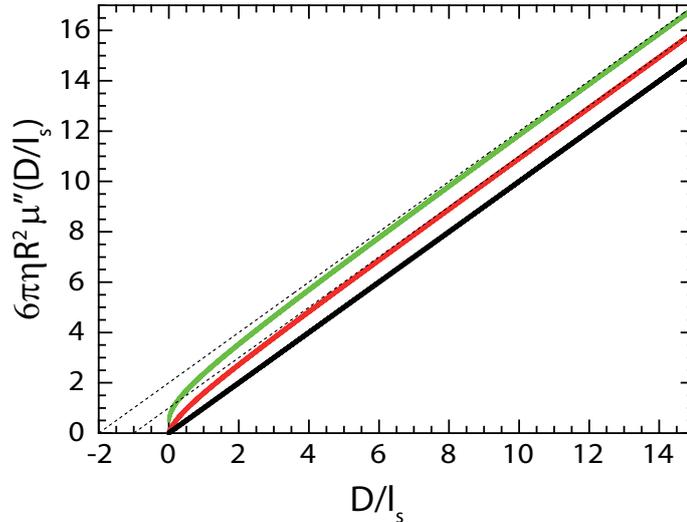


FIGURE I.5 : courbes obtenues par simulation numérique de la mobilité adimensionnée de la sphère $6\pi\eta R^2 \mu''(D/l_s)$ en fonction de D/l_s dans le cas d'une condition de non-glissement sur les deux surfaces (courbe noire), d'une condition de non glissement sur la sphère et condition de glissement partiel l_s sur le plan (courbe rouge) et d'une condition de glissement partiel identique l_s sur le plan et sur la sphère (courbe verte). Les courbes en pointillé correspondent aux extrapolations linéaires pour les grandes distances.

Du point de vue de la sonde, le résultat est le même si le glissement est intrinsèque, c'est à dire à l'interface fluide/solide rigide, ou apparent, c'est à dire si c'est la surface du "solide" qui s'anime d'une vitesse de glissement proportionnelle à la contrainte de cisaillement appliquée. Ceci peut notamment être le cas si une couche molle, qui peut

être une bicouche lipidique, est déposée à la surface du solide et peut se déformer et/ou glisser sur le substrat sous l'effet de l'écoulement. La friction b mesurée représente alors une friction interne au système étudié par rapport au substrat correspondant à une friction fluide.

3.2 Indentation élastique de la surface

Le second objectif de cette thèse a été d'étudier les propriétés mécaniques de films minces de polymères, l'idée étant d'utiliser cette sonde fluide pour solliciter sans contact le film mince pour en mesurer les propriétés élastiques en s'affranchissant de tous les problèmes d'adhésion classiquement rencontrés pour ces systèmes (voir partie III).

Dans ce cas, la surface élastique peut se déformer verticalement sous la pression imposée par l'écoulement. Il est alors nécessaire de coupler les équations hydrodynamiques de l'écoulement avec la réponse élastique du film afin de déterminer les modifications de la force hydrodynamique en fonction de la distance D par rapport à la force de Reynolds. Cette approche plus complexe faisant intervenir la théorie de l'élasto-hydrodynamique en mode oscillant a été développée au cours de cette thèse et fait l'objet de la partie III.

Nous avons présenté dans ce chapitre le principe de la sonde fluide qui nous a permis d'étudier les propriétés mécaniques de surfaces molles.

Chapitre II

Dispositif Expérimental

Sommaire

1	Description du dSFA du LPMCN	21
2	Mesure de la fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$	24
2.1	Raideur statique du bilame	24
2.2	Réponse en fréquence du bilame	24
3	Environnement	26

Dans ce chapitre, nous décrivons plus spécifiquement la technique expérimentale utilisée au cours de cette thèse, une machine à forces de surfaces dynamiques (notée dSFA pour « *dynamic Surface Force Apparatus* »), développée au laboratoire.

La description technique et les aspects instrumentaux de la machine seront abordés dans la partie IV, qui présente également les développements apportés au cours de cette thèse.

1 Description du dSFA du LPMCN

Une photographie du dispositif est proposée sur la figure II.1. Son schéma de principe est représenté sur la figure II.2.

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. Dans le cas d'étude en milieu liquide volatil, la sphère et le plan sont immergés dans un béccher contenant le liquide (voir photographie figure II.3). Le rayon de la sphère est typiquement de 3 mm. La géométrie sphère-plan est localement équivalente à la géométrie plan-plan *via* l'approximation de Derjaguin [30, 31].

La sphère et le plan sont chacun guidés par un bilame élastique, ou *cantilever*, ce qui impose en principe un déplacement en pure translation. Le système est donc unidimensionnel. Au cours d'une expérience, on impose un déplacement quasistatique à la sphère à l'aide d'un élément piézoélectrique, à une vitesse habituellement comprise entre 2 et 20 Å/s. En mode de fonctionnement dynamique, un autre élément piézoélectrique permet de superposer à ce déplacement lent une petite modulation sinusoïdale, avec une amplitude usuellement comprise entre 5 et 15 Å, et une fréquence comprise entre 0 et

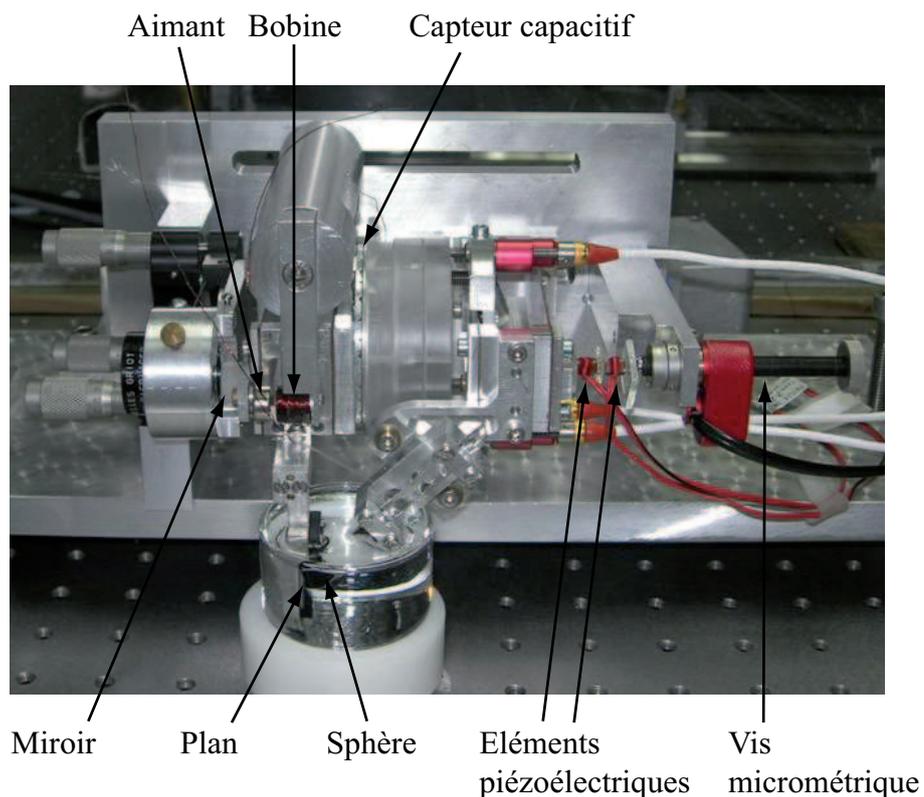


FIGURE II.1 : Photographie de l'appareil à forces de surfaces utilisé et développé au cours de ce travail.

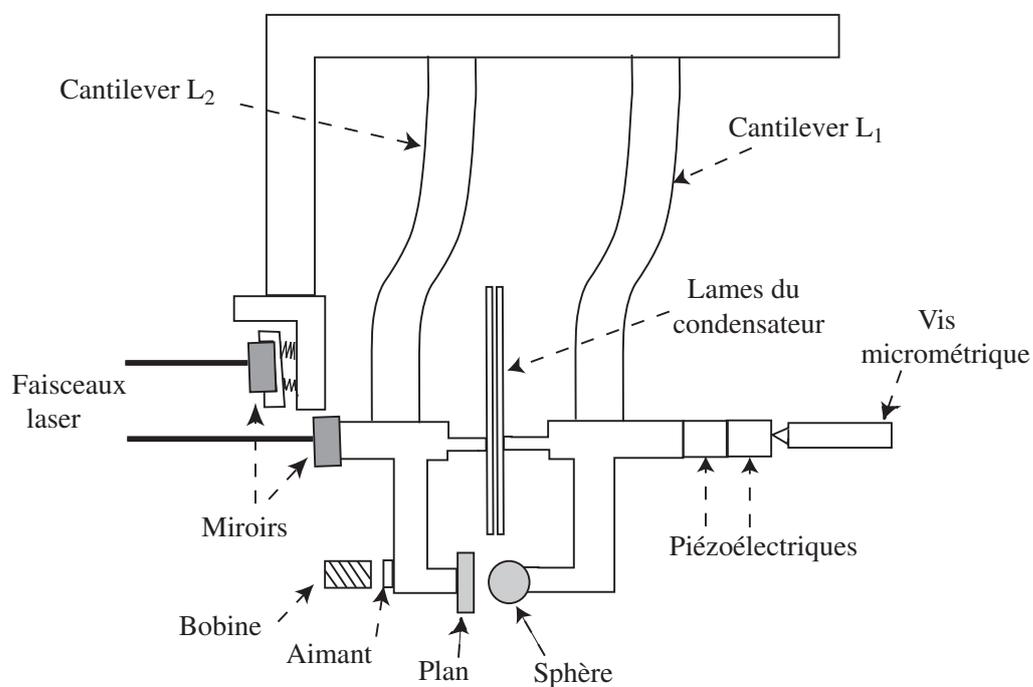


FIGURE II.2 : Schéma de principe de l'appareil à forces de surfaces utilisé et développé au cours de ce travail. La partie optique n'est pas représentée.

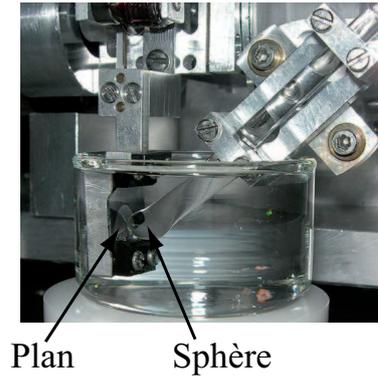


FIGURE II.3 : Photographie de la sphère et du plan en configuration immergée.

100 Hz. La réponse en force à la fréquence excitatrice nous donne accès à la réponse dynamique du fluide confiné.

La machine est équipée de deux capteurs indépendants qui disposent d'une résolution sub-nanométrique pour mesurer d'une part la force exercée sur le plan et d'autre part la distance relative entre les surfaces. La force exercée sur le plan est mesurée à partir de la déflexion du bilame élastique supportant le plan et par l'intermédiaire d'un capteur interférométrique. Nous mesurons par ailleurs le déplacement relatif de la sphère par rapport au plan à l'aide d'un capteur capacitif positionné entre le bilame porte-plan et le bilame porte-sphère. La description technique de ces deux capteurs est faite dans la partie IV.

Le tableau II.1 récapitule les niveaux de bruit statique et dynamique des capteurs de force et de déplacement. La fréquence de travail en mode dynamique est choisie de sorte que la densité spectrale de bruit est inférieure à $5 \text{ pm}/\sqrt{Hz}$ pour les deux capteurs à cette fréquence.

	niveau de bruit statique	niveau de bruit dynamique
capteur de déplacement	1 Å	5 pm
capteur de forces	700 nN	10 nN

TABLE II.1 : Niveau de bruit des capteurs. Pour le capteur de force, ces niveaux de bruit sont obtenus avec un bilame de raideur 7300 N/m

Les niveaux de bruit annoncés dans le tableau II.1 sont les niveaux de bruit réels du dispositif. En fait, le niveau de bruit intrinsèque des capteurs est bien meilleur, surtout celui du capteur optique, mais les performances de la machine de force sont limitées par les vibrations mécaniques. En pratique, ces vibrations affectent surtout la mesure de forces, dans la mesure où toute accélération parasite due aux vibrations se traduit par une force d'inertie ressentie par le capteur de forces.

2 Mesure de la fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$

Pour mesurer la fonction de réponse $\tilde{G}(\omega)$ à partir des signaux de déplacements issus des deux capteurs, nous devons transformer le signal de déplacement du plan pour obtenir la force dynamique exercée entre la sphère et le plan. Il faut alors multiplier ce déplacement par la raideur mesurée du bilame porte-plan dans le cas statique, ou par sa fonction de transfert dans le cas dynamique.

2.1 Raideur statique du bilame

La force quasistatique F_{dc} exercée sur le plan est déterminée à partir du déplacement quasistatique x_{dc} du bilame et de la raideur statique du bilame. Celle-ci est calibrée en mesurant la fréquence de résonance du bilame pour différentes masses ajoutées. La fréquence de résonance est obtenue en enregistrant à l'aide d'un analyseur de spectre, la réponse en fréquence du bilame à une excitation en force réalisée à l'aide du système bobine-aimant.

Sur la figure II.4 est représentée l'évolution de la fréquence de résonance f_r avec la masse ajoutée m_a . La relation :

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

où m est la masse du cantilever permet alors de déduire de ces mesures la raideur k du bilame. Cette raideur vaut 7300 N/m pour les lames utilisées au cours de cette thèse.

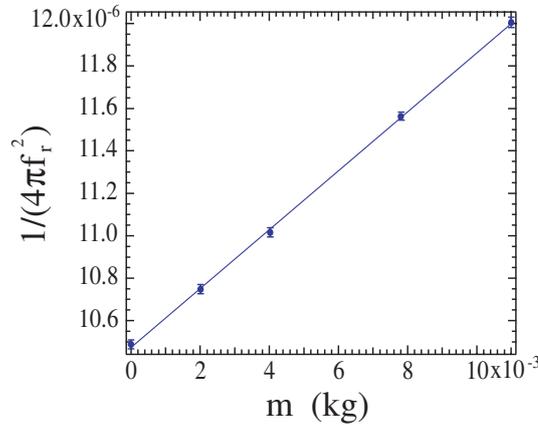


FIGURE II.4 : Évolution de l'inverse du carré de la pulsation de résonance du cantilever en fonction de la surcharge ajoutée. En trait plein, le meilleur ajustement linéaire de ces données. De la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite on déduit la valeur de la raideur et la masse du système cantilever/porte-plan : $k = 7300 \pm 90$ N/m et $m = 75 \pm 1$ g.

2.2 Réponse en fréquence du bilame

La force dynamique \tilde{F}_{ac} exercée sur le plan est quant à elle déterminée à partir de la composante harmonique \tilde{x}_{ac} de la déflexion du ressort sur lequel il est fixé en connaissant

la réponse fréquentielle du bilame. Nous vérifions que nous pouvons modéliser avec une bonne approximation le système bilame, plan et porte-plan par un système masse-ressort et un amortissement visqueux (figure II.5).

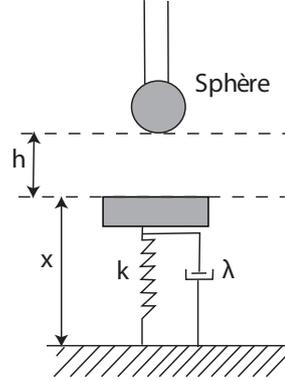


FIGURE II.5 : Représentation schématique du système bilame, porte-plan et plan.

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

$$m\ddot{x} + \lambda\dot{x} + kx + F(t) = 0 \quad (\text{II.1})$$

- x est le déplacement du plan par rapport au bâti
- λ est l'amortissement lié à la friction du cantilever sur l'air, à la dissipation interne au bilame, et éventuellement à la friction du porte-plan sur le liquide lorsque nous travaillons en configuration immergée. Le paramètre λ est mesuré "sans la sphère" et ne comprend pas l'interaction sphère/plan en milieu liquide.
- k est la raideur du capteur de force,
- $F(t)$ représente les autres forces s'exerçant sur le plan. Ces autres forces sont la force exercée par la bobine sur l'aimant lors des étapes de calibration, mais aussi toutes les forces exercées par la partie porte-sphère sur le bilame porte-plan comme la dissipation résiduelle de l'air s'écoulant entre les lames de la capacité¹.

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 :

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

avec

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

1. ces forces, qui ne sont pas proportionnelles à $\dot{x} = v_{plan}$ mais à $\dot{h} = v_{sphere} - v_{plan}$ ne sont donc pas prises en compte par l'amortissement λ . Elles dépendent notamment de la distance entre les armatures de la capacité et changent d'une expérience à l'autre, c'est pourquoi il faut prendre soin d'éloigner toutes les composantes de la partie porte-sphère lorsque l'on détermine la réponse fréquentielle de la partie porte-plan

On peut vérifier (figure II.6) que cette modélisation de la fonction de transfert du bi-lame de force correspond bien, sur la gamme de fréquences étudiées, à celle observée expérimentalement. Pour cela, on observe avec un 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-aimant². On ajuste ensuite les paramètres ω_0 et ξ du modèle précédent pour qu'ils coïncident avec le module et la phase de la fonction de transfert expérimentale (figure II.6).

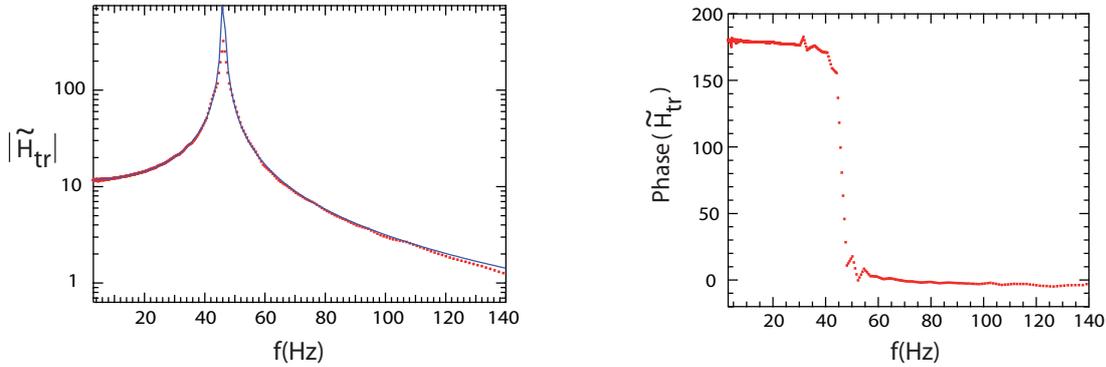


FIGURE II.6 : Module et phase de la fonction de transfert du cantilever du capteur de force entre 0 et 140 Hz. Pour le module, nous avons représenté en trait plein, le meilleur ajustement des données expérimentales par la relation (II.2)

L'ajustement de la fonction de transfert modèle avec la réponse expérimentale diffère de moins de 2% sur la plage 0-100 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 (nouvel échantillon, porte-plan ...).

A l'aide de détections synchrones (voir le chapitre I.1.3 de la partie IV pour les détails de l'acquisition), il est alors possible de mesurer le module et le déphasage par rapport au signal de référence de l'amplitude complexe de la composante oscillante du déplacement relatif \tilde{d}_{ac} , et de la force \tilde{F}_{ac} afin de calculer les composantes de la fonction de réponse complexe du système

$$\tilde{G}(\omega) = \tilde{F}_\omega / \tilde{d}_\omega$$

3 Environnement

Puisque le facteur limitant la résolution des capteurs est le bruit mécanique, il est nécessaire d'isoler au maximum la machine de toutes les vibrations extérieures. Le système qui a été retenu est de type "masse-ressort-amortisseur".

Les mesures de nanorhéologie nécessitent de travailler dans un environnement très propre afin d'éviter au maximum la contamination des surfaces par des poussières (voir [27] et la discussion dans [21]). C'est pourquoi nous travaillons dans un environnement de type « salle blanche ». La machine à force de surface est placée dans une

² Lors de ces expériences, la sphère est retirée, et 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.

boîte sans fond³ reliée à un tuyau amovible qui souffle un air filtré et nous prenons grand soin dans la préparation et le montage des échantillons sur la machine.

3. le choix de la boîte n'est pas anodin du point de vue des vibrations mécaniques, et une mousse isolante doit être placée entre la boîte et la table optique.

Deuxième partie

Propriétés de friction de surfaces d'intérêt biologique

Chapitre I

Intérêt des bicouches lipidiques pour la biolubrification

Sommaire

L'intérêt des membranes pour la biolubrification

Les structures phospholipidiques auto-assemblées sont très abondantes dans tous les organismes vivants et jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus biologiques. Elles font partie notamment des principaux constituants des membranes cellulaires et présentent une organisation spatiale très hétérogène. De plus, elles participent activement à différents processus cellulaires comme la reconnaissance, l'adhésion ou la fusion cellulaire. Ces membranes biologiques sont essentiellement constituées de bicouches lipidiques qui sont très étudiées car elles leur confèrent de nombreuses propriétés importantes pour les fonctions biologiques. La répulsion stérique par hydratation et les fluctuations thermiques dans les membranes évitent par exemple les attractions entre membranes adjacentes [31]. Elles sont également présentes dans de nombreux systèmes bio-mimétiques.

Une propriété également très importante mais moins connue des membranes lipidiques est leur excellent pouvoir lubrifiant dans les interfaces frottantes. En effet, les bicouches jouent un rôle très important dans les mécanismes de lubrification aux interfaces des cartilages articulaires [32, 33] ou dans de nombreux autres sites physiologiques frottants comme par exemple la pleura [34], le péricarde [35] ou les surfaces oculaires [36].

En particulier, il semble que les membranes lipidiques présentes dans les articulations soient à l'origine des très faibles frictions observées à des pressions importantes tout en préservant les cartilages d'une usure prématurée (voir figure I.1). Les très faibles coefficients de friction trouvés entre les surfaces de cartilage dans les articulations des êtres vivants n'ont pour le moment pas pu être reproduits à de telles pressions, même par la technologie la plus sophistiquée. La compréhension de ces propriétés de friction étonnantes peut donc s'avérer essentielle pour de nombreuses applications tant d'un point de vue biomédical que bio-technologiques (biocapteurs...) [38]. Il faut de plus rappeler que l'espérance de vie augmentant, les maladies articulaires comme l'arthrose touchent aujourd'hui plus de la moitié de la population. Ceci explique que la biolubrification ait été tant étudiée ces dernières années car les progrès potentiels en terme de soins (régé-

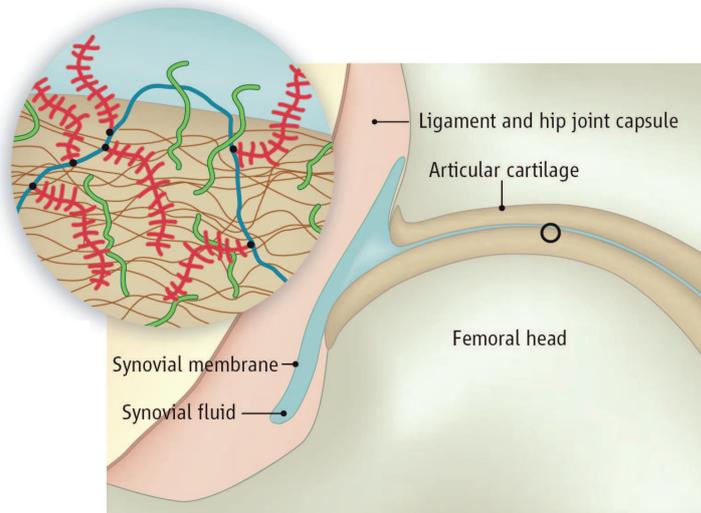


FIGURE I.1 : Coupe schématique agrandie d'une articulation de hanche [37]. Les coefficients de frictions entre les couches de cartilage, comprimées à 50 atmosphères ou plus dans une articulation de hanche, peuvent être inférieurs à 0.001

nération des cartilages) ou de réparation (implants articulaires) sont considérables¹ [37].

Les systèmes utilisés pour étudier la biolubrification au niveau fondamental

Pour comprendre les propriétés extrêmement intéressantes de biolubrification observées dans les systèmes biologiques et notamment reproduire les coefficients de friction extrêmement faibles mesurés dans les articulations à des pressions similaires, un certain nombre d'études ont été menées sur des systèmes divers.

L'une des études fondamentales a été menée par Klein *et al.* sur des brosses de poly-électrolytes synthétiques adsorbées sur des surfaces et mises en contact. Les auteurs ont ainsi montré que ce système pouvait produire une remarquable lubrification lorsque les surfaces étaient mutuellement comprimées jusqu'à des pressions restant toutefois modérées. Le glissement de l'une sur l'autre donne alors un coefficient de friction similaire à ceux trouvés dans les articulations [39, 40]. Les auteurs expliquent ces valeurs extrêmement faibles par la forte résistance à l'interpénétration des deux brosses (et de leurs contre-ions associés) comprimées.

Ces résultats diffèrent toutefois des travaux de Richetti *et al.* qui ont également étudié les propriétés lubrifiantes de couches adsorbées de copolymères diblocs amphiphiles ou non en présence de surfactants par AFM et SFA [41, 42]. Les auteurs ont alors mis en évidence une augmentation de l'adhésion et de la force de friction avec la densification de greffage des copolymères amphiphiles. Mais une concentration optimale de copolymères hydrophile-hydrophile permet à l'inverse la formation de films mixtes

1. Si de gros progrès ont été faits en terme de coefficients de friction, l'usure des prothèses actuelles soumises aux pressions observées dans les articulations reste très problématique

surfactants-polymères qui exhibent d'excellentes propriétés lubrifiantes.

Plus récemment, Israelachvili et ses collaborateurs ont également étudié en machine à forces de surfaces la force de friction obtenue en présence de lubrifiants biologiques des articulations comme le fluide synovial ou la lubricine [43, 44, 45], obtenant de très faibles coefficients de friction.

Klein *et al.* ont également étudié des monocouches de surfactants et ont mis en évidence une augmentation des propriétés de lubrification en présence d'eau par rapport aux valeurs mesurées dans l'air ou dans l'huile [46, 47]. Le mécanisme qu'ils proposent pour expliquer cette faible friction en présence d'eau est basée sur la présence de couches d'hydratation autour des groupements polaires hydrophiles liés au substrat. Dans ce modèle, alors que l'adhésion intervient à l'interface entre les queues carbonées des surfactants opposés, le glissement à l'origine de la friction mesurée est situé à l'interface entre les têtes hydratées des molécules de surfactant et le substrat de mica.

D'autres études ont également souligné depuis l'importance de ces couches d'hydratation pour la lubrification [48, 49].

Les bicouches lipidiques supportées

Si l'intérêt pour les propriétés lubrifiantes des membranes lipidiques est récent, les propriétés mécaniques des bicouches supportées sont étudiées depuis longtemps, et ceci pour différentes raisons. Tout d'abord, les bicouches déposées sur un support plan se prêtent bien à de nombreuses techniques exploratoires. D'autre part, elles constituent un système intéressant en soi, comme plateforme pour les tests de screening de drogue dans l'industrie pharmaceutique par exemple.

Les forces d'interaction sur les bicouches lipidiques supportées ont notamment été beaucoup étudiées. En particulier leurs effets sur l'adhésion, la fusion ou la cicatrisation des bicouches ont fait l'objet de nombreuses expériences à l'AFM (Atomic Force Microscopy) ou en machine à forces de surfaces. Israelachvili et ses collaborateurs ont ainsi étudié l'influence de l'humidité ou de la présence d'une sous-couche de polymères sur l'adhésion et la fusion [50, 51, 52]. Ils ont pu mettre en évidence le rôle prépondérant des forces hydrophobes dues aux groupements internes sur l'adhésion entre deux bicouches en contact. Chapel *et al.* ont quant à eux mis en évidence l'importance des charges portées par les groupements hydrophiles et des interactions électrostatiques à longue portée qui en découlent [53, 54]. Ils ont notamment suggéré que les interactions entre deux bicouches pouvaient structurer l'eau environnante à courte portée. D'autre part, depuis les travaux pionniers de Dufrene *et al.* [55, 56, 57], les expériences d'AFM en mode spectroscopie de force ont permis d'étudier ces forces d'interactions des membranes lipidiques sur une large variété de systèmes à l'échelle du nanomètre et du nanonewton. Ces mesures fournissent notamment des mesures directes des interactions moléculaires entre molécules de phospholipides voisines et entre les lipides et le solvant environnant.

La fluidité des membranes lipidiques a également été beaucoup étudiée, car c'est une propriété fondamentale pour de nombreuses fonctions biologiques. En particulier, de nombreux complexes protéiques sont inclus dans les membranes cellulaires et leur mobilité au sein de cette membrane joue un rôle important dans de nombreuses fonctions

biologiques [58, 59] et par exemple dans la signalisation cellulaire [60] ou l'adhésion cellulaire [61, 62, 63].

Les premiers résultats notables ont été obtenus par des expériences de diffusion de lipides. Dès les années 1970 en effet, les travaux de Saffman et Delbrück [64, 65] puis de Sackmann [66] ont permis, en appliquant la loi d'Einstein au mouvement brownien des lipides dans ces systèmes à 2-dimensions, de mesurer un coefficient de diffusion latérale. Celui-ci peut alors être relié à un coefficient de friction fluide, classiquement assimilé au coefficient de friction des lipides sur le substrat². Les principales techniques expérimentales utilisées pour réaliser ces mesures de mobilité latérale sont la mesure par FRAP (Fluorescence Recovering After Photobleaching) [67, 68, 69, 70], par RMN [71, 72] ou plus récemment par FCS (Fluorescence Correlation Microscopy) [73, 74]. Le caractère fluide ou non des bicouches lipidiques, qui caractérise la mobilité latérale des constituants de la bicouche, influe donc directement sur le coefficient de diffusion mesuré et donc sur le coefficient de friction de la bicouche sur son substrat. Il a ainsi été estimé que les couches lipidiques sollicitées en cisaillement possédaient un coefficient de friction fluide sur une surface solide de l'ordre de 10^8 Pa.s/m pour les bicouches en phase fluide et 10^{10} Pa.s/m pour les bicouches en phase gel.

D'une manière générale en effet, la fluidité de la membrane peut varier en fonction du type de lipides constituant la bicouche et de la température. Ainsi, parmi les principaux lipides présents dans les systèmes biologiques, et donc les plus fréquemment utilisés dans les expériences, le DPPC (1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine) est connu pour être en phase gel et le DOPC (1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine) en phase fluide à température ambiante. D'autres lipides également souvent utilisés dans les expériences sont le DLPC et le egg-PC (fluides à température ambiante) ou le DMPC (transition phase gel/ phase fluide vers 23°C). Il a notamment été mis en évidence des phénomènes de transition ou de séparation de phases dans les bicouches mixtes à différents types de lipides [69, 72, 75].

Plus récemment se sont développées des approches pour étudier le pouvoir lubrifiant des membranes supportées.

Un certain nombre de travaux en spectroscopie de force par AFM ont ainsi mis en évidence une corrélation entre les coefficients de friction obtenus par des mesures tribologiques et les courbes de force normale mesurées. Grant et Tiberg ont ainsi mis en évidence la capacité des bicouches supportées de DOPC à résister à des charges normales non négligeables tout en présentant une force de friction faible, procurant ainsi des propriétés de lubrification efficaces [76]. Plus récemment, Trunfio-Sfarghiu a étudié au laboratoire le rôle joué par les bicouches lipidiques dans le contrôle et la réduction des forces de friction solide entre des surfaces biologiques [77]. Plus précisément, ses travaux combinent des résultats obtenus par spectroscopie de force en AFM et une analyse au tribomètre pour étudier la relation entre la résistance mécanique à l'indentation et les coefficients de frottements exhibés par les bicouches supportées de DOPC. Il semble que le coefficient de frottement "solide" soit effectivement corrélé avec la valeur de la force normale nécessaire pour faire pénétrer la pointe de l'AFM, de sorte qu'une plus grande résistance mécanique à l'indentation entraîne une diminution et une stabilisation du coefficient de friction.

2. nous reviendrons plus en détail sur l'interprétation de ces expériences de diffusion de lipides dans le chapitre III

D'autres travaux ont été menés à l'AFM pour étudier ces phénomènes de friction sur les bicouches lipidiques supportées. Oncins *et al.* ont en effet étudié en microscopie à force latérale par AFM des bicouches de DMPC plongées dans des solutions à différentes concentrations en NaCl [78]. Ils ont ainsi montré que la présence de cations Na^+ dans la solution induit des changements structuraux dans la bicouche de DMPC qui sont à l'origine de trois différents régimes de friction solide lorsque la force verticale appliquée par la pointe augmente.

Parmi les diverses expériences évoquées précédemment, qui mettent en évidence les propriétés remarquables des bicouches lipidiques supportées à procurer de faibles coefficients de friction, l'explication la plus fréquemment mise en avant est la présence d'une fine couche d'eau séparant la bicouche du substrat sur laquelle elle est adsorbée. De nombreux travaux de caractérisation structurale de l'organisation transverse des bicouches supportées en réflexion de neutrons ou diffraction de rayons X ont en effet mis en évidence la présence d'un film d'hydratation autour des têtes polaires hydrophiles en contact avec le substrat, d'une épaisseur typiquement de l'ordre du nanomètre [79, 80, 81, 82]. Ce film d'eau semble être à l'origine de la faible friction observée, en accord avec le mécanisme proposé par Klein pour les brosses de polyélectrolyte et les couches de surfactants hydratées [40, 46, 47].

Mesures mécaniques directes sur les bicouches supportées

Jusqu'à présent, il n'y a que très peu d'expériences de mesure mécanique directe du coefficient de friction fluide sur une bicouche unique. La plupart des expériences, basées sur des études à l'AFM ou au tribomètre, mettent en contact deux bicouches qui frottent l'une contre l'autre ou une sonde solide (par exemple la pointe de l'AFM) qui se déplace contre une bicouche. Ces études font alors intervenir les interactions entre deux bicouches et des interactions avec un troisième corps (sonde AFM, substrat...) et ne permettent donc pas de mesurer réellement les propriétés lubrifiantes de la bicouche unique. De plus, la force de frottement étant dans ce cas indépendante de la vitesse, le coefficient de friction mesuré (qui est le rapport de la force tangentielle sur la force normale lorsque l'une des bicouches est mise en mouvement par rapport à l'autre bicouche) correspond alors à un frottement solide.

Les expériences de diffusion de lipides permettent quant à elles d'étudier la bicouche unique, mais la mesure du coefficient de friction fluide est indirecte et nécessite la connaissance par ailleurs de paramètres tels que la viscosité de membrane ou le rayon de la particule diffusante (voir le chapitre III pour notre analyse plus détaillée).

A notre connaissance, les seuls travaux présentant une mesure directe de coefficient de friction fluide d'une bicouche lipidique supportée unique sont des résultats publiés très récemment³ par Jönsson *et al.* [83, 84]. Le principe de telles mesures est d'appliquer une contrainte tangentielle à la surface de la bicouche afin d'en mesurer le mouvement résultant. Dans leur système expérimental basé sur un système microfluidique, des bicouches lipidiques de egg-PC sont déposées sur la surface des parois d'un micro-canal dans lequel un écoulement contrôlé en pression impose une contrainte de cisaillement. L'observation en fluorescence du recouvrement et de la convection d'une zone photo-blanchie leur permet alors de mesurer simultanément la vitesse de déplacement de la

3. pendant que nous rédigeons nos résultats obtenus en machine à forces de surfaces

bicouche et la diffusivité des lipides dans la bicouche. Les auteurs mesurent alors un coefficient de friction fluide de l'ordre de 2.4×10^7 Pa s/m qu'ils attribuent au glissement de la monocouche supérieure sur la monocouche inférieure, la friction bicouche/substrat étant supposée largement supérieure. Cependant, en comparant cette valeur de coefficient de friction à l'épaisseur d'un film d'eau entre les têtes polaires et le substrat, les auteurs trouvent une épaisseur inférieure à 0.039 nm d'eau, très inférieure aux valeurs trouvées dans la littérature [85, 81, 86]. Les auteurs expliquent ce résultat par la rugosité du substrat ainsi que l'éventuelle modification de la viscosité du film d'eau par rapport à la viscosité du volume.

Au cours de cette thèse, nous avons appliqué notre sonde fluide (présentée dans la partie I) à des bicouches lipidiques supportées afin de mesurer directement le coefficient de friction fluide de la bicouche sur le substrat. Dans ce cas, la bicouche est sollicitée en pression et en cisaillement et nous mesurons directement sa réponse nano-mécanique.

Nous avons appliqué notre sonde fluide sur différents systèmes (bicouches en phase fluide et en phase gel, chapitre II) et nous avons comparé les résultats obtenus avec des mesures de diffusion de lipides par FRAPP (Fluorescence Recovery After Patterning Photobleaching) réalisées en collaboration avec B. Tinland du CINAM (Marseille) pour permettre d'interpréter ces résultats (chapitre III).

Chapitre II

Expériences de nanorhéologie sur les bicouches lipidiques supportées

Sommaire

1	Protocole expérimental	38
1.1	Choix des systèmes étudiés	38
1.2	Méthodes de dépôt	38
1.2.1	Dépôt d'une bicouche de DOPC par co-adsorption de micelles mixtes	38
1.2.2	Dépôt par la méthode de Langmuir-Blodgett	40
1.3	Caractérisation des surfaces	41
2	Mesures de nanorhéologie	43

Nous avons étudié l'écoulement de l'eau sur des couches supportées de phospholipides déposées sur des surfaces en Pyrex. Déterminer la condition limite hydrodynamique sur des membranes lipidiques est en effet intéressant du point de vue biologique, parce qu'elle gouverne les interactions hydrodynamiques qui interviennent dans de nombreux processus biologiques comme par exemple l'écoulement de globules rouges dans des capillaires ou l'adhésion de monocytes dans les cellules endothéliales [87]. C'est aussi très important dans le domaine des biocapteurs : la réponse des microbalances à cristal de quartz, souvent recouvertes de membranes lipidiques pour la détection de réactions biochimiques, est extrêmement sensible à la c.l.h. lorsqu'elles travaillent en milieu liquide [38].

Mais surtout, l'hydrodynamique interfaciale peut nous permettre de sonder les propriétés tribologiques des bicouches supportées en étudiant leur réponse nanomécanique aux contraintes de cisaillement imposées par l'écoulement. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ces propriétés de friction sont un point essentiel pour sonder le phénomène de biolubrification dans les régions biologiques frottantes du corps humain. L'idée est d'utiliser la sonde fluide présentée dans la partie I pour mesurer directement la nanomécanique et la friction d'une bicouche unique supportée sur un substrat rigide.

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des bicouches supportées et les résultats obtenus sur deux types de systèmes, l'un en phase fluide et l'autre en phase rigide.

1 Protocole expérimental

1.1 Choix des systèmes étudiés



FIGURE II.1 : A gauche : structure du DPPC. A droite : structure du DOPC.

Les phospholipides que nous avons utilisés au cours de cette thèse sont le DPPC (1,2-Dipalmitoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholine) et le DOPC (1,2-Dioleoyl-*sn*-Glycero-3-Phosphocholine). Ces phospholipides possèdent deux chaînes carbonées symétriques, c'est-à-dire identiques. La structure de ces deux molécules est représentée sur la figure II.1.

Le DPPC est un phospholipide dont les chaînes carbonées sont saturées, c'est à dire qu'il n'y a pas de liaison covalente multiple dans les chaînes aliphatiques, qui comportent chacune 16 atomes de carbones. Les couches de DPPC supportées que nous avons étudiées sont toutes en phase gel.

Le DOPC est un phospholipide dont les chaînes carbonées présentent une insaturation, c'est à dire qu'il y a une double liaison dans chacune des chaînes aliphatiques, qui comptent 18 atomes de carbone. Les chaînes du DOPC ne présentent pas tous les degrés de liberté : il n'y a pas de libre rotation autour d'une liaison double. Ceci garantit que les couches supportées de DOPC restent en phase fluide à température ambiante. Cependant, cette double liaison peut être facilement oxydée en présence de dioxygène et les lipides DOPC doivent donc être tenus à l'abri de l'air.

1.2 Méthodes de dépôt

Il existe essentiellement trois méthodes différentes de dépôt pour former des bicouches lipidiques supportées : la méthode de Langmuir-Blodgett, la méthode de coadsorption de micelles mixtes DOPC-détergent développée par Grant et Tiberg [76, 88] et la méthode d'éclatement de vésicules. Je présente ici les protocoles des deux méthodes de dépôt sur lesquelles j'ai particulièrement travaillé, à savoir la méthode de co-adsorption de micelles mixtes et la méthode de Langmuir-Blodgett.

1.2.1 Dépôt d'une bicouche de DOPC par co-adsorption de micelles mixtes

Les lipides s'achètent sous forme de poudre et sont gardés à l'abri du milieu oxydant (l'air) dans des fioles de 25 mg à -20°C . Pour déposer des bicouches lipidiques à partir de cette poudre, il faut d'abord obtenir une solution lipidique aqueuse. Comme les lipides sont très peu solubles dans l'eau, la première étape consiste à dissoudre la poudre lipidique dans un solvant organique composé de chloroforme et d'éthanol en rapport volumique de 9 à 1. Cette solution se conserve plusieurs mois au réfrigérateur en veillant bien à ce que le solvant ne s'évapore pas. Puis l'étape importante consiste à étaler les lipides pour éviter les accumulations avant de les redissoudre dans une solution aqueuse.

Cet étalement des lipides, est réalisé par évaporation du solvant sous azote (voir figure II.2).

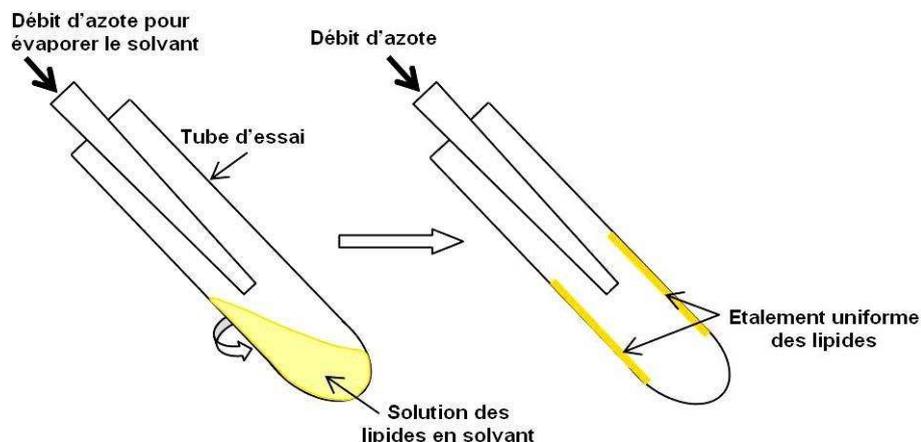


FIGURE II.2 : Procédure d'étalement des lipides sur la paroi interne d'un tube à essai.

Les lipides sont alors resolubilisés dans de l'eau ultra-pure, en présence de DDM (n-dodecyl- α -maltoside, voir figure II.3), un surfactant non ionique, pour former une solution contenant 0.114 mg/mL d'un mélange de DOPC/DDM dans un rapport de 1 molécule de DOPC pour 6 molécules de DDM. La solution obtenue est limpide et contient des micelles mixtes DOPC/DDM de 4 nm de diamètre.

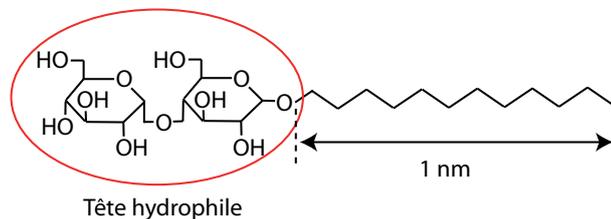


FIGURE II.3 : Structure chimique d'une molécule de n-Dodecyl-beta-D-maltoside (DDM).

Le dépôt proprement dit comporte alors deux étapes (voir la figure II.4) : la première consiste à incuber pendant 5 mn la surface dans la solution de micelles en présence d'une faible quantité de chlorure de calcium (concentration 1 mM) afin que les micelles mixtes s'adsorbent et fusionnent sur le verre. La seconde étape consiste à rincer au goutte à goutte la surface avec de l'eau dégazée de manière à éliminer le détergent, beaucoup plus soluble, et le surplus de lipides. Après cette étape de rinçage, il est toutefois possible qu'une très faible quantité de surfactants soit restée dans la bicouche. On peut densifier la bicouche lipidique en renouvelant l'étape d'incubation avec une solution micellaire plus diluée puis en rinçant de nouveau [76]. En effet, de nouveaux lipides peuvent alors s'adsorber à la place des molécules de surfactant éliminées lors du précédent rinçage.

Cette technique est facile à réaliser et peu coûteuse car elle ne nécessite pas de dispositifs spéciaux, et elle utilise une quantité très faible de lipides.

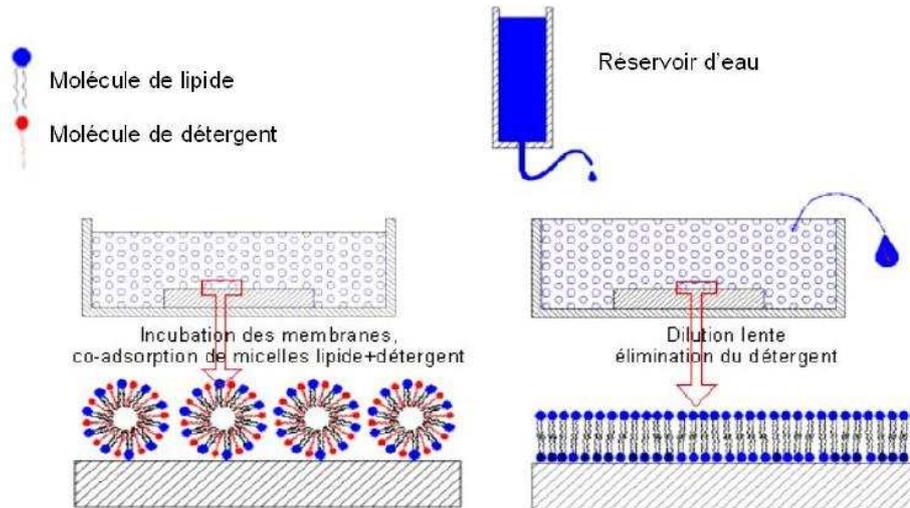


FIGURE II.4 : Dépôt de couches lipidiques par la méthode de co-adsorption des micelles lipides-détergents : **A gauche :** adsorption des micelles mixtes puis formation de bicouches (mixtes au départ) **A droite :** élimination progressive du détergent par dilution lente.

1.2.2 Dépôt par la méthode de Langmuir-Blodgett

Nous décrivons dans ce paragraphe le dépôt d'une bicouche lipidique sur un plan de Pyrex par la méthode de Langmuir-Blodgett, basée sur le protocole mis au point par B. Cross [89]. Cette seconde méthode de dépôt est particulièrement intéressante car contrairement à la méthode de coadsorption de micelles mixtes, elle ne fait intervenir ni détergent ni calcium, qui peuvent se retrouver potentiellement dans la bicouche. Cependant lors du dépôt de la première monocouche, les lipides déposés passent en contact direct avec l'air et les molécules de DOPC s'oxydent avec l'oxygène de l'air. Cette méthode est donc plus particulièrement adaptée au dépôt de DPPC qui est insensible à l'oxydation.

Toutefois, lors de manipulations complémentaires (voir chapitre III) et dans le but de tester l'influence de la méthode de dépôt, j'ai adapté le protocole de dépôt en plaçant la cuve de Langmuir-Blodgett sous atmosphère inerte dans une grande boîte à gants rigide (voir figure II.5) afin d'être en mesure de déposer tout type de lipide.

Le protocole de dépôt est globalement assez classique. La cuve de Langmuir (Nima, modèle 611) est remplie par de l'eau ultrapure (Millipore, MilliQ, résistivité 18,2 M Ω filtrée à 0,22 μm). Elle dispose de deux barrières mobiles qui isolent une partie de la surface de la sous-phase aqueuse. La pression de surface est mesurée par une balance de Wilhelmy avec une résolution de 0.1 mN/m, tandis que l'aire de la surface est mesurée grâce à la distance entre les barrières mobiles. La propreté de la surface est régulièrement vérifiée en contrôlant la pression de surface pendant sa compression.



FIGURE II.5 : Photo de la cuve de Langmuir-Blodgett dans son enceinte en plastique.

Le plan¹ sur lequel la bicouche lipidique va être déposée est placé dans la phase liquide et maintenu par un bras plongeur assurant une translation verticale dont la vitesse est réglable.

Après avoir saturé l'atmosphère en azote, une petite quantité de solution lipidique diluée dans un mélange de chloroforme et d'éthanol (9/1 en volume) est épandue goutte à goutte à la surface de l'eau, entre les barrières mobiles. Les phospholipides, insolubles dans l'eau, forment un film de Langmuir à la surface de l'eau. Après évaporation du solvant organique, une isotherme de cette monocouche est réalisée (voir figure II.6) jusqu'à atteindre la pression désirée pour le dépôt. Cette isotherme permet de valider le dépôt à la surface de l'eau. L'isotherme obtenue est reproductible : la monocouche est à l'équilibre avec la sous-phase aqueuse. Nous disposons ainsi à la surface de l'eau d'une monocouche bien caractérisée et à l'équilibre thermodynamique.

Une première monocouche de lipides est alors déposée sur le plan de Pyrex hydrophile en remontant le plan à travers l'interface eau-air à vitesse constante, la pression de surface étant maintenue constante grâce à l'asservissement en pression des barrières mobiles. La deuxième monocouche est alors déposée en replongeant le plan dans l'eau (voir figure II.7). Une fois la bicouche déposée, celle-ci doit impérativement être maintenue hydratée pour qu'elle ne se détériore pas sous forme de monocouches (après déshydratation) ou vésicules (après réhydratation).

1.3 Caractérisation des surfaces

Pour caractériser l'intégrité des bicouches après dépôt, nous vérifions de manière systématique l'homogénéité des bicouches supportées en microscopie optique de fluo-

1. La surface de Pyrex est nettoyée au préalable selon un protocole rigoureux basé sur des étapes de sonication en présence de détergent

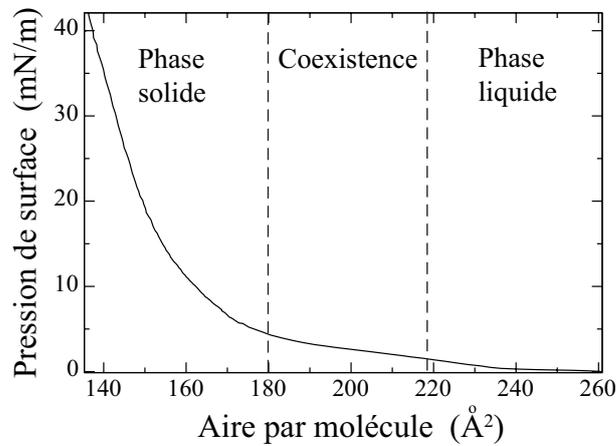


FIGURE II.6 : Isotherme d'une monocouche de DPPC à la surface de l'eau. La température de la sous-phase aqueuse est maintenue à 19°C. Les phases liquide et solide coexistent lorsque la pression de surface présente un plateau. Ce plateau n'est pas rigoureusement à pression constante (comme ici entre les droites en pointillés) à cause d'impuretés et d'autres raisons pas toujours bien élucidées [90].

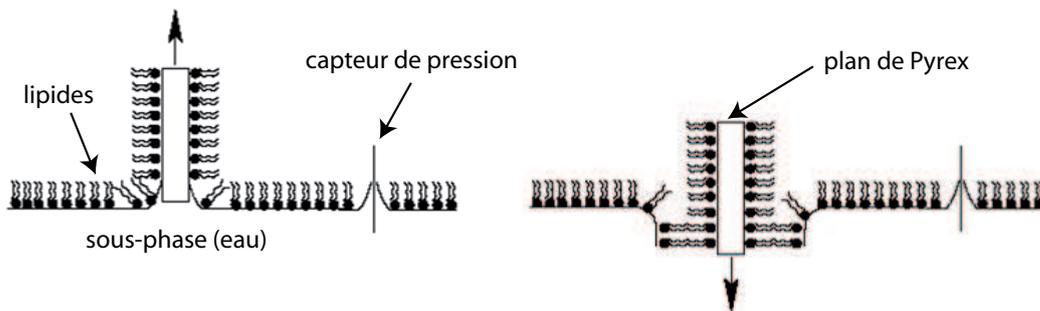


FIGURE II.7 : Dépôt d'une bicouche de lipides par la méthode de Langmuir-Blodgett : **A gauche**, un plan de Pyrex passe à travers un film de Langmuir à l'interface eau-air ce qui dépose une première monocouche de lipides. **A droite**, le plan de Pyrex sur lequel a été déposé la monocouche repasse à travers le film de lipides à l'interface air-eau.

rescence. Pour cela, nous avons ajouté préalablement dans les solutions lipidique 1% de lipides fluorescents (marqueurs moléculaires spécifiques). Deux types de marqueurs fluorescents ont été utilisés au cours de nos manipulations :

- le lipide DHPE-TRITC (T1391 Molecular Probes) dont une partie fluorescente (rhodamine) est liée chimiquement sur la tête lipidique. Ce lipide est excité par la lumière verte (540 nm) et cette excitation lui fait émettre une lumière orange (566 nm).
- le lipide NBD-PC (810131P Avanti Polars Lipids) dont une partie fluorescente (NBD) est liée chimiquement sur l'une des queues lipidiques. Ce lipide est excité par la lumière bleue (465 nm) et cette excitation lui fait émettre une lumière verte (535 nm).

Pour caractériser plus finement la surface, nous avons également observé la rugosité des bicouches en microscopie à force atomique (AFM). Le but de cette caractérisation est double :

- s'assurer que la rugosité de la surface est de l'ordre nanométrique (sinon, l'écoulement interfacial est dominé par la rugosité [91]). Nous faisons pour cela des scans d'assez petite taille pour avoir une bonne précision, typiquement $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.
- vérifier l'état de propreté de la surface à plus grande échelle pour pouvoir passer la bicouche en machine à forces de surfaces. On réalise pour cela plusieurs scans d'au moins $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ en considérant que la surface est propre si l'on n'a pas plus d'une poussière par scan (et que cette poussière n'excède pas la dizaine de nanomètres)².

Les bicouches ne doivent jamais être démouillées et nous sommes donc contraints de travailler sur l'AFM avec une cellule immergée, ce qui complique un peu la tâche. Il faut cependant noter que l'étude à l'AFM est réalisée au préalable, pour valider le protocole et s'assurer que l'état de surface est reproductible au niveau nanométrique. La bicouche qui est effectivement passée en machine à forces de surfaces est fraîchement préparée et n'est vérifiée avant manipulation qu'en microscopie à fluorescence car un passage à l'AFM risquerait de salir la surface.

Pour réaliser des expériences de nanorhéologie sur une bicouche supportée, le montage de la surface sur la machine à force de surface doit également se faire en immersion.

2 Mesures de nanorhéologie

Nous avons tout d'abord utilisé notre sonde fluide avec de l'eau sur deux systèmes : des bicouches de DPPC (en phase solide) déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett et des bicouches de DOPC (en phase fluide) déposées par la méthode de coadsorption de micelles mixtes (voir paragraphe 1.2). Ces expériences ont fait l'objet d'un article publié dans *Soft Matter* inclus dans le paragraphe suivant et dont nous présentons ci-dessous les principaux résultats et interprétations.

2. Ce critère a été établi selon le raisonnement suivant : une poussière de taille z sur le plan entre en contact avec la sphère de rayon R si l'axe sphère-plan est situé à l'intérieur d'une aire $2\pi Rz$ autour de la poussière. La probabilité de tomber sur une poussière pendant une manipulation est donc de $p(z) = n(z)2\pi Rz$ où $n(z)$ est le nombre de poussières de hauteur z par unité de surface.

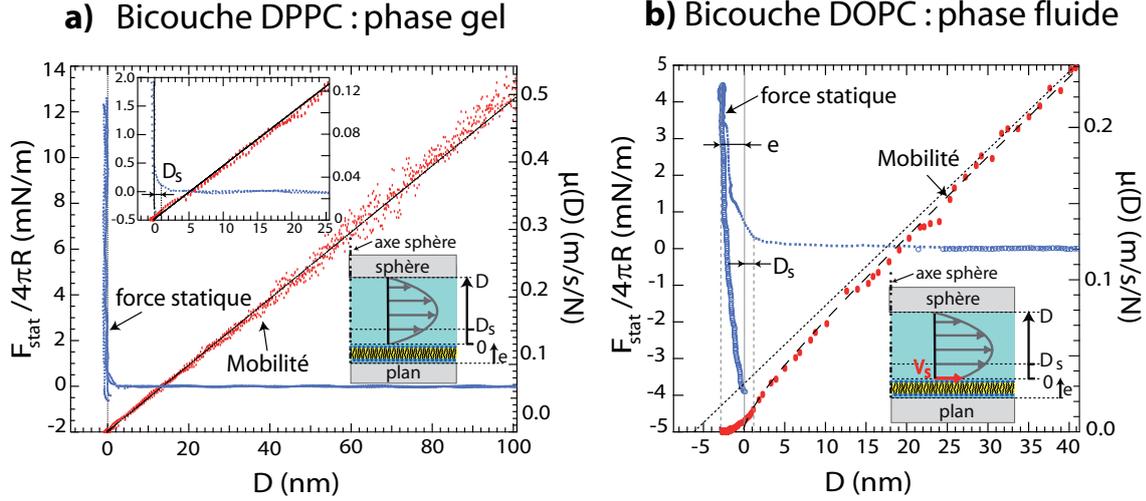


FIGURE II.8 : Comparaison des résultats obtenus sur **a)** les bicouches de DPPC en phase gel **b)** les bicouches de DOPC en phase fluide. Le signal hydrodynamique $\mu''(D)$ (en rouge) et la force quasi-statique (en bleu) sont tracés en fonction de la distance D .

Les bicouches DPPC se comportent comme des surfaces rigides.

Nous avons tout d'abord pu mettre en évidence (voir figure II.8a) que les bicouches en phase gel de DPPC se comportent vis-à-vis de l'écoulement comme une surface rigide et non glissante. En effet, la mobilité $\mu''(D)$ en fonction de la distance D entre la sphère et le sommet de la bicouche est une droite parfaitement ajustée par l'équation I.9 correspondant à la force de Reynolds : $\mu''(D) = D/6\pi\eta R^2$. Nous ne mesurons donc pas de longueur de glissement à l'échelle de précision de nos mesures, c'est à dire que $l_s < 1nm$.

Le premier point essentiel soulevé par cette mesure est l'absence de glissement de l'eau sur les bicouches lipidiques. Le fait que l'eau adhère aux têtes polaires des molécules amphiphiles est cohérent avec la condition hydrodynamique classique de non-glissement qui est généralement obtenue à l'interface entre de l'eau et une surface lisse hydrophile [22].

Un autre point important mis en évidence ici est l'absence de déplacement tangentiel du sommet de la bicouche de DPPC par rapport au substrat. Ceci peut avoir différentes origines comme un coefficient de friction trop important ou une trop grande rigidité de la bicouche. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre III.

Enfin, les bicouches de DPPC présentent une grande résistance à la pénétration comme le montre la courbe de force statique (en bleu sur le graphe). Ces bicouches en phase gel se comportent en effet comme une surface rigide à des pressions normales allant au moins jusque 15 MPa^3 et soutiennent de telles pressions sans pénétration.

Les bicouches DOPC présentent une condition de glissement.

A l'inverse, les bicouches en phase fluide de DOPC présentent un comportement très différent. Lors de la première approche et avant tout contact, nous observons que la courbe de $\mu''(D)$ en fonction de D dévie de son extrapolation linéaire à grande distance

3. On suppose pour cela un contact de Hertz entre la sphère et le plan, le module d'Young du Pyrex étant de $E = 60 \text{ GPa}$ et son coefficient de poisson $\nu = 0.2$. La force normale F est alors reliée au rayon de l'aire de contact a par la relation $F = 4a^3 E/3R(1-\nu^2)$ où R est le Rayon de la sphère. On en déduit la pression imposée.

et s'incurve lorsque la sphère se rapproche du plan. Ceci peut se décrire, comme présenté dans le chapitre I2, par une condition limite de glissement apparent avec une longueur de glissement $l_s = 6 \pm 1$ nm sur le plan (voir figure II.8b). Cependant, l'absence de glissement de l'eau sur les têtes polaires des lipides, confirmée par l'expérience sur le DPPC, indique que ce glissement apparent provient en réalité d'un mouvement tangentiel du sommet de la bicouche par rapport au substrat, sous l'effet de l'écoulement. Ce déplacement, qui dans notre configuration axisymétrique nécessite la déformation de la bicouche supportée, traduit en réalité la fluidité et la compressibilité de la bicouche de DOPC, susceptible de se comprimer ou de s'étendre sous les sollicitations imposées par l'écoulement.

Instrumentalement, cette première figure permet également de mettre en évidence un aspect essentiel de notre méthode de sonde fluide pour l'investigation de la condition limite hydrodynamique et qui est un atout crucial pour l'étude de la réponse mécanique de surfaces molles. En effet, nous voyons que le signal hydrodynamique, représenté ici par la mobilité dynamique $\mu''(D)$ de la sphère, permet de déterminer non seulement une condition limite hydrodynamique de glissement partiel, mais également la position où celle-ci doit être appliquée, c'est à dire le "zéro hydrodynamique" où $\mu''(D)$ s'annule. Rappelons que la connaissance de ces deux paramètres est théoriquement nécessaire pour déterminer rigoureusement une condition limite hydrodynamique. Or souvent, un seul de ces deux paramètres est mesuré dans les expériences, à savoir la longueur de glissement. Ceci peut conduire à d'importantes erreurs d'interprétation des données. Il est important de pouvoir distinguer un glissement réel sur une surface lisse d'un glissement apparent dû à la présence d'une poussière qui fausse la position de la surface, comme en témoigne l'importante dispersion des valeurs de glissement publiées il y a quelques années.

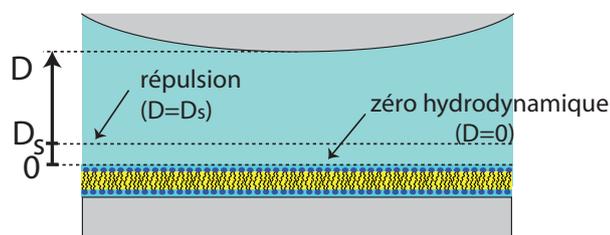


FIGURE II.9 : Illustration des différents plans $D = D_s$, $D = 0$ par rapport au substrat et à la bicouche lipidique. L'origine des distances est choisie sur le "zéro hydrodynamique". Une interaction répulsive apparaît sur la force quasi-statique à la distance D_s

Dans nos expériences sur les bicouches lipidiques, c'est justement cette origine hydrodynamique que nous avons arbitrairement choisie comme origine des distances $D = 0$. En comparant ce signal hydrodynamique avec la courbe de force statique, nous sommes en mesure d'obtenir également de précieuses informations sur les mouvements de la bicouche et sa résistance à la pénétration de la sphère. En effet, nous pouvons repérer sur le signal quasi-statique la position du début de la répulsion $D = D_s$ due aux interactions électrostatiques entre les têtes polaires des lipides et la sphère hydrophile négativement chargée. Nous repérons aussi la position de la répulsion stérique correspondant au contact rigide entre la sphère et un "mur" rigide. Ce mur rigide est soit la bicouche supportée dans le cas du DPPC, soit le substrat de Pyrex supportant cette bicouche dans le cas d'une bicouche fluide de DOPC, cette dernière étant alors indentée

par la sphère. La figure II.9 illustre les positions des différents plans $D = D_s$, $D = 0$ par rapport au substrat et à la bicouche lipidique, déduites des signaux hydrodynamiques et quasistatiques.

Nous sommes ainsi capables de mettre en évidence le glissement apparent de la bicouche par rapport au substrat, ainsi que la pénétration de la sphère dans la bicouche de DOPC jusqu'au plan de Pyrex.

Détermination du coefficient de friction

Le glissement de la bicouche par rapport au substrat peut être interprété en terme de coefficient de friction fluide b (voir chapitre I2) défini par la relation $b = \eta_{eau}/l_s$ où η_{eau} est la viscosité de l'eau. La valeur obtenue, $b \sim 2.10^5$ Pa.s/m, est inférieure de 2 à 3 ordres de grandeur comparée aux valeurs mesurées classiquement par diffusion de lipides ou par déformation de vésicules [92, 75, 93, 94, 95] sur des systèmes proches de ceux que nous étudions (mais pas équivalents). Cet écart sera discuté plus en détail dans le chapitre III à la lumière d'expériences complémentaires que nous avons réalisées en machine à forces de surfaces, mais également en FRAP sur des systèmes identiques, en collaboration avec B. Tinland au CINAM (Marseille). Il semble en effet crucial, au vu de l'influence du substrat et de la méthode de préparation sur les coefficients de diffusion mesurés dans la littérature, de comparer les valeurs que nous avons obtenues en machine à forces de surfaces à des mesures de FRAPP réalisées sur les mêmes systèmes

Discussion sur la pénétration et l'origine de la friction mesurée

Enfin, ces expériences nous ont permis d'étudier le lien entre la fluidité d'une membrane, la friction fluide qu'elle présente avec le substrat et sa résistance à la pénétration. En particulier, nous mettons ici en évidence que la bicouche fluide de DOPC présente une friction fluide extrêmement faible sur le substrat et se laisse très facilement pénétrer par la sphère rigide, à l'inverse de la bicouche en phase gel de DPPC. On conçoit en effet aisément que la capacité de la bicouche à se déformer et à glisser sur le substrat est un élément crucial pour faciliter sa rupture sous la pression de la sphère et permettre la pénétration de celle-ci dans la bicouche.

L'analyse de cette étape de pénétration de la sonde jusqu'au plan de verre supportant la bicouche nous a permis notamment de mieux comprendre l'origine de la friction mesurée. Celle-ci peut en effet a priori provenir du glissement d'une monocouche sur l'autre ou de la bicouche entière sur le substrat. Il s'agit en toute rigueur de la moyenne harmonique de ces deux frictions, la valeur mesurée étant ainsi dominée par la plus faible des deux. Nous nous sommes concentrés pour cette discussion sur les cycles d'approche-retraits suivant la première approche. En effet, la première approche, antérieure au premier contact (figure II.8b), diffère significativement des cycles postérieurs, qui sont eux extrêmement reproductibles (voir la figure II.10 qui présente les courbes obtenues pour quatre cycles d'aller-retours superposés).

Nous interprétons ceci par le fait qu'une portion de bicouche est arrachée lors du premier contact, et reste collée à la sphère lors de tous les cycles d'approche-retrait suivants, tandis que la bicouche adsorbée sur le plan se reconstitue. En effet lors de ces approches postérieures, le signal hydrodynamique $\mu''(D)$ ne peut en aucun cas être ajusté par une condition limite de glissement partiel uniquement sur le plan. Nous devons considérer une condition de glissement à la fois sur le plan et sur la sphère. Le meilleur ajustement est alors obtenu pour une longueur de glissement identique sur les

deux surfaces $l_s = 6$ nm, cohérent avec le coefficient de friction fluide mesuré lors de la première approche. Les deux bicouches présentent alors les mêmes caractéristiques que celle initialement déposée sur le plan.

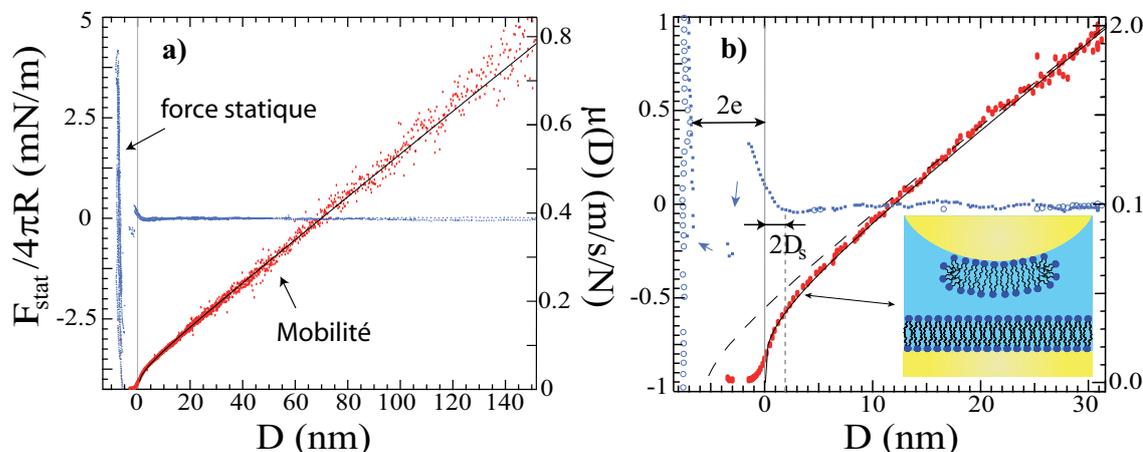


FIGURE II.10 : Signaux obtenus pour les approches postérieures au premier contact. Quatre allers-retours sont superposés. La figure de droite est un zoom autour du contact. La courbe en pointillé représente le meilleur ajustement de la mobilité que l'on peut obtenir avec une condition de non glissement sur la sphère. La courbe continue noire est l'ajustement réalisé en prenant des conditions de glissement partiel identiques sur la sphère et sur le plan, avec une longueur de glissement $l_s = 6$ nm

Le signal de force quasi-statique montre quant à lui que la sphère pénètre les deux bicouches (chacune d'épaisseur e) jusqu'à entrer en contact avec le plan. Cette pénétration, qui nécessite la fusion des bicouches en contact, s'accompagne de sauts en force et en distance, bien visibles sur le zoom autour du contact de la figure II.10b. L'analyse du mécanisme de pénétration de la sphère, analogue à celle de Wong *et al.* [52], nous permet alors de discuter de l'origine de la friction mesurée et de privilégier dans notre cas le coefficient de friction bicouche/substrat. En effet, le mécanisme de pénétration peut être décomposé en deux étapes (voir figure 8 de l'article Soft Matter inclus dans le paragraphe suivant) qui correspondent aux deux sauts en distance observés sur le signal de force quasistatique. Quelque soit le scénario, la deuxième étape implique forcément le glissement d'une bicouche sur le substrat. Or cette deuxième étape correspond au niveau de force le plus faible. On en déduit que la friction de la bicouche sur le substrat est plus faible que la friction interne entre les deux monocouches et que c'est elle qui est essentiellement mesurée dans nos expériences.

Ces travaux ont permis d'estimer le coefficient de friction d'une bicouche lipidique de DOPC supportée sur un substrat de Pyrex par une méthode mécanique directe de sonde fluide.

Probing biolubrication with a nanoscale flow

S. Leroy,^{*ab} A. Steinberger,^{ab} C. Cottin-Bizonne,^{ab} A.-M. Trunfio-Sfarghiu^{ab} and E. Charlaix^{*ab}

Received 20th July 2009, Accepted 18th September 2009

First published as an Advance Article on the web 21st October 2009

DOI: 10.1039/b914543e

The fluidity of lipid membranes is an essential property for their biological function. Here we use a dynamic surface forces apparatus to probe flow at the nanoscale on supported phospholipid bilayers and we present direct mechanical measurements of their fluidity. We show that gel-phase DPPC bilayers deposited on glass behave as a rigid surface for the flow, whereas fluid DOPC bilayers are mobile and slide with a very low friction coefficient. These findings provide new perspectives for the investigation of the lubricant properties of phospholipid bilayers and for the design of biomaterial and biomedical devices of low frictional properties.

I. Introduction

Substrate-supported lipid bilayers (SLBs) provide unique possibilities for reconstituting biological cell membranes on solid surfaces and have therefore an immense interest for nanobiotechnology applications.¹ They offer the appropriate host environment to study membrane proteins at the level of the single molecule and provide ideal analytical platforms for drug development.^{2,3} They are ubiquitous in biological rubbing contacts and their unique lubricant properties hold great promise for biomedical materials, new artificial organs and implants.⁴⁻⁶

In all these applications the mechanical behaviour of SLBs is a key issue, as the bilayer fluidity is essential for mimicking the cell surface, maintaining its biological function and avoiding the denaturation of embedded proteins.¹ Like all soft and ultra-thin films resting on a solid interface, the mechanical properties of SLBs are difficult to probe directly. The existing methods for probing the fluidity of supported membranes rely essentially on lipid diffusion measurements using fluorescence-recovery-after-photobleaching (FRAP)⁷⁻⁹ or NMR,¹⁰ the diffusion coefficient being related through hydrodynamic calculations to the internal viscosity of the bilayer and its friction coefficient on the substrate.¹¹ The interpretation of such experiments is however non-trivial and rather involved, and the results are strongly affected by external parameters such as the area per lipid head.^{12,13} Recently Jonsson *et al.* presented a first direct measurement of the mechanical response of a SLB to a shear stress, using an original microfluidic technique.¹⁴

We present here another direct determination of the fluidity of SLBs, thanks to a unique nanorheology technique using a dynamic surface forces apparatus (DSFA). By measuring the nanometric slippage of a SLB supported on a Pyrex substrate under a tangential shear stress, we determine its friction coefficient on the solid surface. These measurements provide a mechanical signature of the rigidity of gel phase DPPC (L- α -dipalmitoylphosphatidylcholine) supported bilayers and of the fluidity of DOPC (L- α -dioleoylphosphatidylcholine) ones. We

find that the latter slides with a very low friction coefficient. Furthermore we correlate the tangential rigidity of the SLB and its ability to sustain a normal stress without rupture, a feature of high relevance for the lubricating properties of SLBs.^{15,16}

II. Experimental

Our nanorheology technique is a surface force apparatus specifically designed for investigating the dynamics of liquids at interfaces.¹⁷ Water is confined between a plane supporting the bilayer and a Pyrex sphere (see Fig. 1). The device oscillates the sphere at a very small amplitude so that its displacement normal to the plane is $D(t) = D + h_0 \cos \omega t$ ($0.1 \text{ nm} < h_0 < 2 \text{ nm}$), and it measures the components of the responding force, *i.e.* the quasi-static component $F_{stat}(D)$ and the complex component $\tilde{F}(\omega)$ at the driving frequency $\omega/2\pi$. The quantity of interest for probing the response of the bilayer is the sphere mobility $\mu(D)$, defined as the ratio of the sphere velocity to the viscous drag induced by the flow. If the surfaces limiting the flow are rigid and enforce a no-slip boundary condition, the viscous force is the so-called Reynolds force and the mobility is proportional to the sphere-plane distance:

$$\mu(D) = -\frac{h_0 \omega}{\text{Im}[\tilde{F}(\omega)]} = \frac{D}{6\pi\eta_w R^2} \quad (1)$$

with η_w the viscosity of water and R the sphere radius. Any deviation from this linear dependence reflects a finite motion of

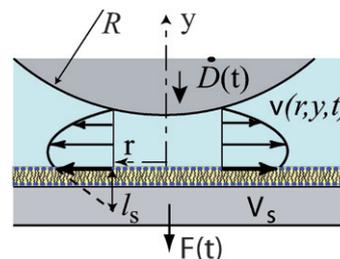


Fig. 1 Representation of a Poiseuille flow between a sphere and a fluid bilayer. The sliding velocity of the top of the bilayer is V_s . The apparent Navier slip length l_s is the ratio of the boundary velocity to the local shear $l_s = V_s / (\partial v / \partial z)_{\text{bilayer}}$.

^aUniversité de Lyon, F-69000, France

^bUniv. Lyon 1 Laboratoire PMCN, CNRS, UMR 5586, F-69622 Villeurbanne Cedex, France. E-mail: Samuel.Leroy@ipmcn.univ-lyon1.fr; elisabeth.charlaix@ipmcn.univ-lyon1.fr

the flow boundary, and possibly a deformation of the bilayer under the applied shear stress (see Appendix).

We study solid and fluid SLBs prepared using respectively DPPC and DOPC (Avanti Polar Lipids). These phospholipid bilayers have been shown to be respectively in a solid or gel phase (DPPC) and in a fluid phase (DOPC) at ambient temperature. More specifically, the lipid diffusion coefficient at room temperature measured by FRAP^{7,18} is known to be much smaller in DPPC supported bilayers ($\approx 10^{-12}$ cm²/s) than in DOPC ones ($\approx 10^{-8}$ cm²/s), and the lipid packing density at room temperature measured by ellipsometry, X-ray scattering or neutron reflectivity is larger in DPPC bilayers (*i.e.*, about 50 Å² area per molecule) than in DOPC bilayers (*i.e.*, about 87 Å² area per molecule).^{19,20}

The bilayers are deposited on clean hydrophilic floated Pyrex surfaces, stored in ultra-pure water (Millipore, milliQ, 18.2 MΩ.cm), and used within the day. DPPC bilayers are prepared at high lateral pressure (40 mN/m) by the Langmuir-Blodgett method using a standard procedure.²¹ DOPC bilayers are formed with the method of co-adsorption of lipid-surfactant micelles.^{19,22} We choose this method because it minimizes the risk of oxidation of the DOPC hydrophobic chains by exposure to air, as oxidation is known to have a strong impact on the fluid character of the bilayers. Lipids are solubilized together with 1% fluorescent lipids (DHPE-TRITC lipids from Molecular Probes, whose ends are fluorescent in green light) in chloroform/ethanol solvent in volume proportion 9/1. Solvent is evaporated with nitrogen on the wall of a tube, and the lipids are then allowed to hydrate in ultra-pure water to form a multi-lamellar vesicle suspension (2 g/L). The lipids are solubilized with the surfactant n-dodecyl-β-D-maltoside (DDM) in micelles (ratio 1/6 by weight) in water. 3 ml of micelle solution are co-adsorbed on a borosilicate glass plane for 5 min with 0.3 ml of a 20 mM CaCl₂ solution. Finally a long and slow rinsing with ultra-pure water is performed in order to remove the DMM, as explained in ref. 19. The lipid packing density, according to the determination of Grant *et al.* by ellipsometry, is about 90 Å² area per molecule.

We check the quality of our SLBs with an atomic force microscope (Veeco Explorer) used in the contact mode (Fig. 2). They appear smooth (less than 0.2 nm r.m.s. roughness on a 1 μm × 1 μm scan) and do not reveal defects. We showed in other works¹⁶ in agreement with the literature¹⁹ that the thickness of the bilayers *e* is 3.5–4 nm for the DOPC SLB and about 5 nm for

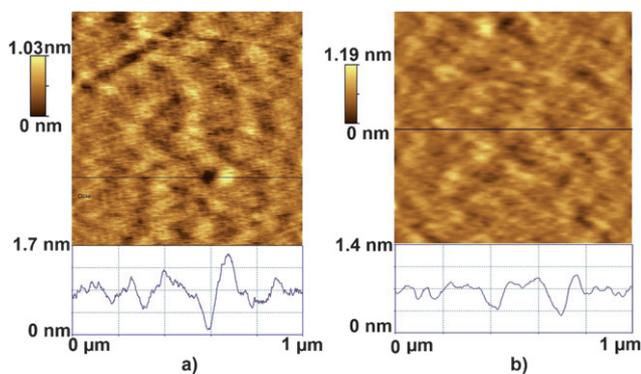


Fig. 2 AFM image and topography profile in contact mode of (a) a DOPC and (b) a DPPC bilayer immersed in water.

the DPPC SLB. This difference can be explained by the different phases of these bilayers.

III. Results

Fig. 3 shows the results of nanorheology experiments on a DPPC bilayer. The static interaction force F_{stat} shows a steric repulsion when the Pyrex sphere comes into proximity with the bilayer, followed by a steep hard wall. On the backward motion a weak adhesion is observed. There is no sign of any bilayer degradation even at much higher load than the one applied in Fig. 3. The sphere mobility $\mu(D)$ varies as a straight line as a function of the sphere-plane distance in good agreement with eq (1), showing that a no-slip condition holds both on the sphere and on the bilayer. These data show the absence of water slippage at the DPPC/water interface as well as the absence of any significant tangential motion of the top of the DPPC bilayer with respect to its supporting substrate. The DPPC bilayer behaves as a rigid surface, and this up to the maximum tangential stress

$$\sigma_T = \eta_w \left. \frac{\partial v_T}{\partial z} \right|_{max} \approx 100 \text{ Pa}$$

probed in the experiment (see Appendix).

The intersection of the plot of $\mu(D)$ with the *D*-axis corresponds to the hydrodynamic origin, *i.e.* the contact between the flow boundaries, here the sphere/water and the DPPC/water interfaces. Choosing this hydrodynamic contact as the distance origin, the location of the steep hard wall occurs at an abscissa 0 ± 0.5 nm, while the onset of the steric repulsion occurs at a distance $D_s = 1 \pm 0.5$ nm when the sphere and the bilayer are still separated by a thin water film (Fig. 4). This thickness D_s is slightly larger than the peak-to-peak value of the roughness of the bilayer over a 1 μm² area. From the inset of Fig. 3 one sees that water remains fluid in this thin film without any noticeable change from its bulk viscosity.

The DOPC supported bilayers have a very different behaviour. On the first approach of the sphere, the mobility varies linearly with the displacement only at distances larger than about 15 nm from the bilayer. At smaller distances the plot deviates from the straight line and curves down to point towards a hydrodynamic

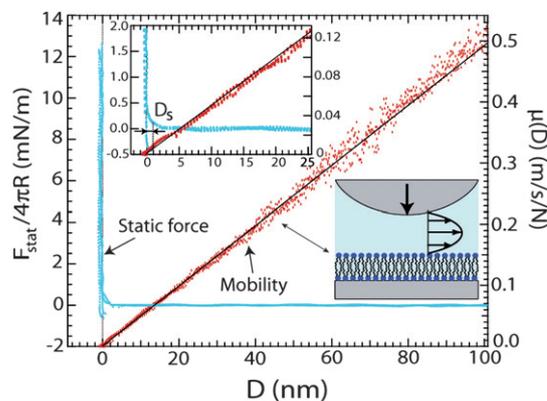


Fig. 3 Static force F_{stat} and sphere mobility as a function of the sphere-plane distance, obtained on a DPPC bilayer. The sphere radius is $R = 2.9 \pm 0.3$ nm and the frequency 19 Hz. The straight line is the best fit of the damping.

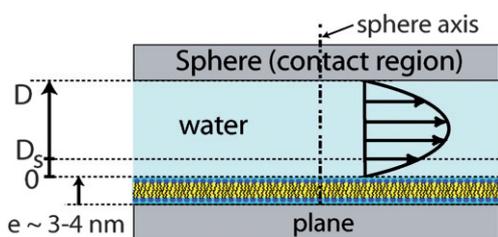


Fig. 4 Schematic representation of the flow of water on a DPPC bilayer and the associated distances. The origin of distances corresponds to the hydrodynamic contact between the sphere and the bilayer. The onset of the steric repulsion occurs at the distance $D_s = 1 \pm 0.5$ nm from hydrodynamic contact, through a fluid water film of similar viscosity as bulk water.

origin (Fig. 5). This origin locates the contact between the flow boundaries *i.e.* the sphere/water and DOPC/water interfaces, and is chosen as the distance origin. One sees on the static force that the steep hard wall repulsion is located beyond the hydrodynamic origin at a distance $e = 3 \pm 0.5$ nm equivalent to the

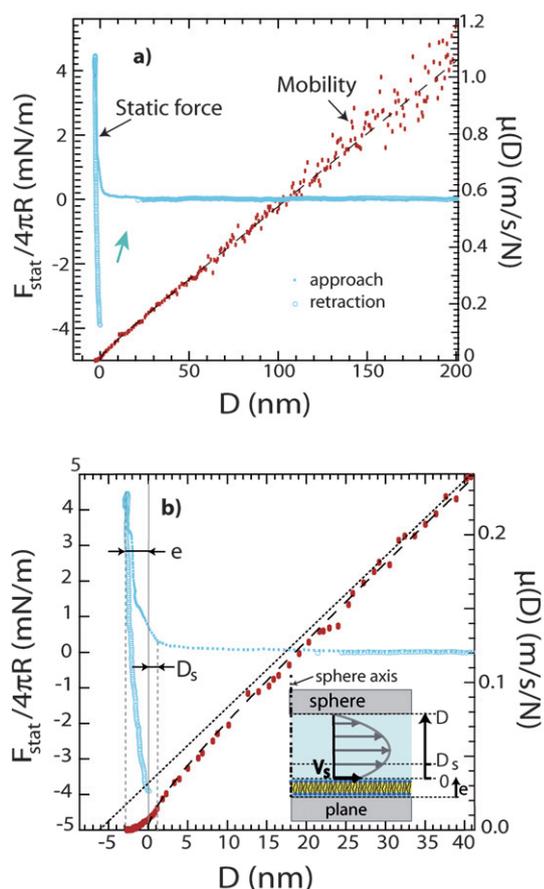


Fig. 5 (a) Static force and mobility measured as a function of the sphere-plane distance on a DOPC bilayer at the first approach. The dashed line is the best fit of $\mu(D)$ with a no-slip boundary condition on the sphere and a slip length $l_s = 6$ nm on the bilayer. (b) Zoom close to the contact on the first approach of the sphere. The dotted line is the linear extrapolation of the mobility measured at large distances. The inset represents schematically the flow of water on the DOPC bilayer.

bilayer thickness. Thus there is no steep repulsion between the sphere and the bilayer, the latter deforms and ruptures under the load applied by the sphere, leading to a strong adhesion when the sphere is separated from the plane.

As the mobility $\mu(D)$ does not vary as a straight line with D , the boundary velocity is no longer a zero velocity. We describe the mobility by assuming a sliding velocity V_s of the DOPC/water interface described by the Navier partial slip boundary condition $V_s = l_s \partial V(z) / \partial z$, where l_s is the Navier length and $b = \eta_w / l_s$ the associated fluid friction coefficient:

$$\mu(D) = \frac{D}{6\pi\eta_w R^2 f_a^*(D/l_s)} \quad (2)$$

$$f_a^*(x) = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{6x}{4} [(1 + 4x)\ln(1 + 1/4x) - 1] \right)$$

f_a^* is the theoretical expression for an asymmetric system with a no-slip boundary condition on one side (the sphere) and a mobile boundary on the other.²³ The agreement is excellent (dashed line in Fig. 5b) and provides a slip length $l_s = 6 \pm 0.5$ nm. The slip length measured corresponds to an overall friction coefficient $b = 1.7 \pm 0.3 \cdot 10^5$ Pa.s/m characterizing the sliding of the supported DOPC membrane.

IV. Discussion

This friction coefficient found on the DOPC bilayer is two to three orders of magnitude lower than the typical range of experimental values reported in the literature, obtained either through lipid diffusion or through dynamics of deformation of vesicles for the intermonolayer friction.^{8,18,24-26} It is also one hundred times lower than the direct measurement performed by Jonsson *et al.* for egg-PC SLBs on glass. The systems are however different: egg-PC is a mixture of fluid-like and solid-like lipids of different heights, features which could increase the friction compared to a homogeneous fluid DOPC bilayer.

In contrast our result lies much closer to molecular dynamics simulations of sheared bilayers.²⁷ This raises the question of the actual origin of the friction measured in direct measurements. In lipid diffusion measurements, different friction mechanisms add up to lower the lipid mobility and the diffusion coefficient reflects the largest friction at play. In the direct measurements to the contrary, the overall tangential motion is the sum of all sliding motions, therefore the friction coefficient is dominated by the weakest coupling. There are in principle three sliding motions possible under a shear stress, associated with three friction coefficients: the inner monolayer on the Pyrex surface (b_{ms}), the monolayer/monolayer sliding (b_{mm}), and the water slippage onto the outer monolayer (b_{wm}). Among these potential sliding motions, we expect the slip of water on the outer monolayer to be negligible. First it is usually observed that water does not slip on hydrophilic surfaces.²⁸ Second the absence of slippage on hydrophilic surfaces is heavily supported by theoretical understanding of interfacial hydrodynamics.²⁹ Finally a no-slip condition is found on the DPPC bilayers, which have the same polar heads as DOPC.²¹ Therefore the possible sliding mechanisms are the sliding of the bilayer on the Pyrex substrate, and the monolayer/monolayer sliding. The measured friction coefficient b is the harmonic average of the associated friction coefficients:

$$1/b = 1/b_{ms} + 1/b_{nm} \quad (3)$$

We have a further insight on the relative importance of these two mechanisms by analyzing the subsequent cycles of approach-retraction of the sphere onto the DOPC bilayer. In all the experiments we have performed, the first approach is singular and differs, as opposed to DPPC, from the subsequent cycles which are all reproducible. In all the subsequent cycles, we find that *any attempt* to fit the viscous damping with a no-slip boundary condition on the sphere fails utterly, even when the position of the hydrodynamic origin is adjusted as a free parameter (see Fig. 6). In order to account for the measured damping, we have to assume an *identical* boundary condition on the sphere and on the plane:

$$\mu(D) = \frac{D}{6\pi\eta_w R^2 f_s^*(D/l_s)} \quad (4)$$

$$f_s^*(x) = \frac{x}{3} \left[\left(1 + \frac{x}{6}\right) \ln \left(1 + \frac{6}{x}\right) - 1 \right]$$

with f_s^* the theoretical expression for a system with symmetric boundary conditions.²³ The agreement obtained is excellent, and corresponds to a slip length $l_s = 6$ nm equal to the one obtained on the first approach.

This behaviour suggests that a piece of bilayer has been ripped off the plane on the first approach and covers the sphere, whereas the defect left behind is healed quickly enough so that the bilayer is reconstituted at the next cycle (Fig. 7). Similar behaviour was obtained by Tiberger *et al.* in their AFM study of supporter DOPC bilayers.¹⁹ This picture is also supported by the behaviour of the static force in the reproducible cycles: the steric repulsive force at the entrance into the contact reaches a maximum value followed by two successive jumps of the sphere toward the plane (see Fig. 6b) of cumulated size 6–7 nm, comparable to the thickness of two DOPC bilayers. Thus when the two SLBs enter into contact they are able to sustain only a weak maximum load of 11 μ N before the penetration of the sphere through the two bilayers. The latter occurs in two steps, each one corresponding to the expulsion of the equivalent of one bilayer out of the contact region, as seen by the two successive jumps of the static force. An upper boundary of the maximum normal pressure that the SLBs can stand without penetration is estimated from the force

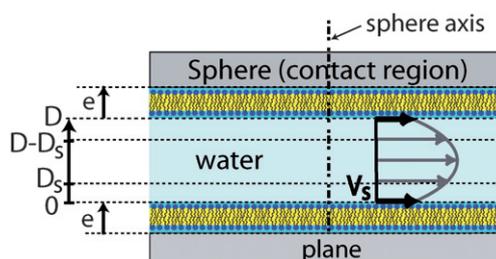


Fig. 7 Schematic representation of the flow of water on a DOPC bilayer and the associated distances in the symmetric case.

threshold (11 μ N) assuming a Hertz contact between the sphere and the plane (with the Young's modulus of silica $E = 60$ GPa). The value of this maximal normal pressure, of 4.5 MPa, underlines the fragility of the DOPC supported bilayer.

As already described by Israelachvili,³⁰ two different scenarios are conceivable for the penetration of the sphere into the two bilayers. In the first scenario (Fig. 8a), one membrane (probably the one on the sphere because of its probable lower density) “ruptures” and is expelled out of the contact. Then the second membrane behaves in the same way until the sphere enters into contact with the plane. This double rupture scenario does not require any monolayer/monolayer sliding and thus is expected if the friction coefficient b_{ms} of the inner monolayer onto the Pyrex surface is much lower than the coefficient b_{nm} for the monolayer/monolayer friction. In this case we would measure $b_{ms} \approx b \approx 2 \times 10^5$ Pa.s/m. As Israelachvili concludes, this scenario which involves similar steps should show a similar activation barrier or static force threshold for bilayer ejection, which is not the case in Fig. 6. Therefore it is likely that we do not have the double rupture scenario. However we cannot completely rule out this possibility since the two bilayers are not necessarily totally similar. The second scenario (Fig. 8b) involves the hemifusion of the two outer monolayers, which requires monolayer/monolayer sliding, then the rupture and expulsion of the new bilayer formed by the inner monolayers, which involves monolayer/Pyrex sliding. From the force thresholds on Fig. 6 the second step (rupture) appears easier than hemifusion (first step) from the point of view of resistance to normal stress, therefore the

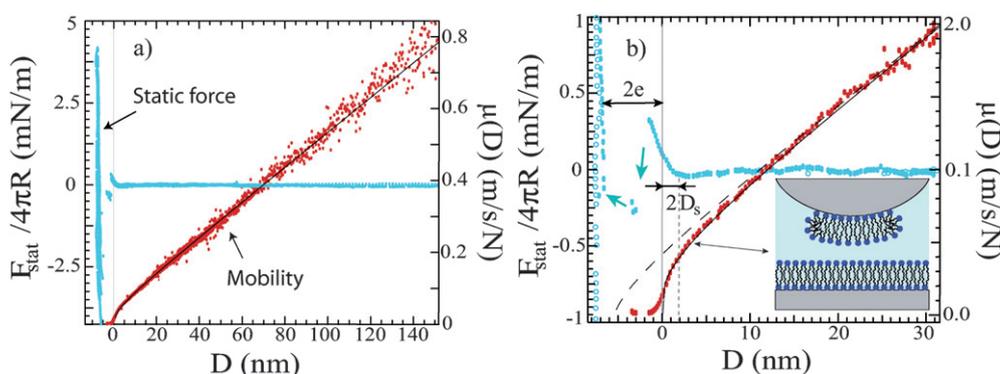


Fig. 6 (a) Static force and mobility measured as a function of the sphere-plane distance on a DOPC bilayer for the subsequent cycles (four cycles are superimposed) for a sphere of radius $R = 3$ nm. (b) Zoom on the first 30 nm of one cycle. The arrows on the static force symbolize the two jumps of the sphere toward the contact. The continuous black line is the best fit of the damping, obtained with *the same* slip boundary condition on the sphere and on the plane. The slip length is $l_s = 6$ nm. For comparison the dashed line is the best “non-symmetric” fit with a no-slip boundary condition on the sphere and a boundary slip on the plane. For this “non-symmetric” fit the hydrodynamic origin has to be shifted at $z_o = -5.5$ nm.

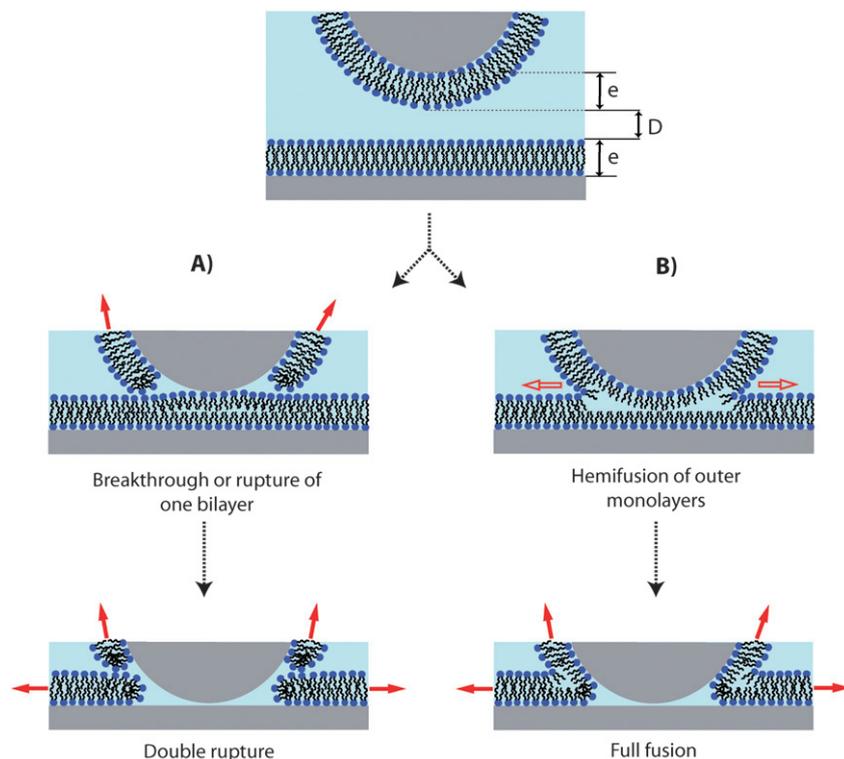


Fig. 8 Schematic representation of the two possible mechanisms for penetration of the sphere into the two DOPC bilayers. The (A) mechanism requires only the sliding of bilayers on Pyrex (solid arrows) and the (B) mechanism involves both a monolayer/monolayer sliding (open arrows) and a sliding of bilayers on Pyrex (solid arrows).

monolayer/Pyrex friction should not be much larger than the monolayer/monolayer friction. In the case of this second scenario, we can conclude that both friction mechanisms have a similar magnitude. More precisely, by estimating $b_{mm}/5 \leq b_{ms} \leq 5b_{mm}$ equation 3 provides bounds for the value of the DOPC monolayer/Pyrex friction coefficient. Thus, whatever the scenario, we can conclude that: $2 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m} \leq b_{ms} \leq 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{m}$

This magnitude is significantly low compared to typical values reported in the literature. However the available experimental determinations have been carried out on systems not exactly similar to ours. Indeed, the DOPC supported bilayers formed by the micelle method have been shown to be fragile and to present low resistance to AFM indentation.¹⁶ Nevertheless, our result demonstrate the possibility of very low friction of lipid headgroups on a Pyrex surface. Super-lubricating effects have also been observed by Briscoe *et al.* on surfactant bilayers under water, and attributed to the hydration layers surrounding the headgroups.³¹ We should mention that our results are not exactly comparable, as we evidence here a fluid friction behaviour under zero load, whereas Briscoe *et al.* probe solid friction under load. More work is needed for a better understanding of the relation between these two frictional properties.

V. Conclusion

In conclusion, the dynamic surface force apparatus used as a surface nanorheometer provides an original method to investigate the mechanical properties of supported lipid bilayers. Thanks to this nanorheology technique, we evidence the rigidity

of DPPC bilayers both under tangential and normal stresses, in contrast to DOPC bilayers which exhibit a fluid response to a tangential stress and undergo a reversible rupture under normal stress. We also provide a direct mechanical measurement of the friction coefficient of a DOPC bilayer onto a glass supporting substrate. The latter is a fluid friction coefficient which has to be distinguished from solid friction between two rubbing surfaces. Compared to previous experimental estimations performed on related but not exactly similar systems, our results show a low friction coefficient of lipid headgroups onto Pyrex. This finding shows the same tendency as the super-lubricating effects reported by Briscoe *et al.* on surfactant bilayers under water.³¹

We expect that such a direct mechanical study of supported lipid bilayers should provide a significant contribution to the quantitative understanding of their bio-lubricating power and the solid friction properties of surfaces that they coat. Indeed the solid friction of surfaces coated by similar phospholipid layers to the ones studied in the present work have been investigated by Sfarghiu *et al.*^{5,16} They found a much lower friction coefficient on DPPC bilayers than on DOPC ones, due to the fact that DOPC are more fragile and deteriorate under the sliding. This corroborates the work of Drummond *et al.* showing the increase of friction between surfactant bilayers undergoing hemifusion.³² One could guess that a low fluid friction of the supported bilayer on its substrate should facilitate its tangential motion under normal load, thus lowering the pressure threshold for its rupture. Therefore we plan to study more comprehensively the relation between the tangential friction of supported bilayers on their substrate and their resistance to normal load, by investigating the

influence of physico-chemical parameters (such as the method of deposition, the lipid density, and the ion content of the solution) as well as the mechanical properties (curvature and rigidity) of the substrate. These results may participate in a better understanding of the very low fluid friction coefficients found in bio-lubrication phenomena, and have implications for future technological and biomedical applications.⁶

VI. Appendix—membrane deformation

The axisymmetric sliding of a DOPC membrane induces an oscillating deformation in the plane, proportional to the amplitude of the driving and associated with a spatial modulation of the lipid density which could induce non-linear effects. We estimate here the amplitude of the DOPC membrane deformation in the conditions of the experiment. The amplitude of the deformation $\varepsilon(r)$ at a distance r from the sphere-plane axis is related to the displacement $a_s(r)\cos\omega t$ of the membrane element by:

$$\varepsilon(r) = \frac{da_s(r)}{dr} \quad a_s(r) = \frac{V_s(r)}{\omega} = \frac{\tilde{v}(r, 0)}{\omega}$$

with $\tilde{v}(r, y)$ the amplitude of the oscillating flow velocity in the water film and (r, y) the cylindrical coordinates (see Fig. 1). The latter satisfy $0 \leq y \leq z = D + r^2/2R$ in the limit $D \ll R$. The flow profile is parabolic in y and obeys the mass conservation relation

$$\int_0^z \tilde{v}(r, y) dy = r\dot{D}/2 = rh_o\omega/2$$

For the sake of simplicity and because we can study more easily the linearity of the reproducible cycles, we assume here symmetric boundary conditions

$$\tilde{v}(r, 0) = l_s \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right)_{y=0} \quad \tilde{v}(r, z) = l_s \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right)_{y=z}$$

The velocity profile is $\tilde{v} = (a_s\omega/zl_s)[z(y + l_s) - y^2]$ with

$$a_s = \frac{3rh_o l_s}{z(z + 6l_s)} \quad (5)$$

$$\varepsilon(r) = \frac{3h_o l_s}{z(z + 6l_s)} \left(1 - \frac{2r^2 z + 3l_s}{zR z + 6l_s} \right)$$

The deformation is plotted as a function of the radial distance r for various values of the sphere-plane distance in Fig. 9. It has a non-monotonic variation, and some parts of the membrane are compressed while other are extended. The maximum deformation, located on the sphere-plane axis, is:

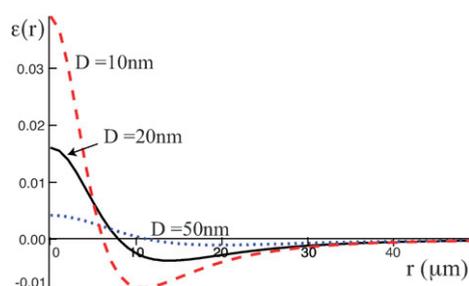


Fig. 9 Amplitude of the deformation of the DOPC bilayer as a function of the radial distance r , for various values of the sphere-plane distance.

$$\varepsilon_{max} = \frac{3l_s h_o}{D(D + 6l_s)}$$

Thus large deformations are obtained only at small distances. However the ratio h_o/D of the driving amplitude to the sphere-plane distance has to be small in order to remain in the limit of linear response. In practice we limit the driving amplitude to $h_o/D \leq 0.1$. With this value the largest membrane deformation possible to probe is $\varepsilon_{max} \leq 5 \times 10^{-2}$. Within the limit $h_o/D \leq 0.1$ we have investigated the sphere mobility at various driving amplitude and have not found any non-linearity of the DOPC friction coefficient. We can also underline that the DPPC bilayer is too rigid to be deformed in this experiment by the axisymmetric sollicitation.

Acknowledgements

We thank Jean-Paul Rieu and Magda Corneci for helpful discussions.

References

- 1 M. Tanaka and E. Sackmann, *Nature*, 2005, **437**, 656–663.
- 2 N. Malmstadt, M. A. Nash, R. Purnell and J. Schmidt, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1961–1965.
- 3 J. Taylor, K. Phillips and Q. Cheng, *Lab Chip*, 2007, **7**, 927–930.
- 4 B. A. Hills and B. D. Butler, *Ann. Biomed. Eng.*, 1985, **13**, 573.
- 5 A.-M. Trunfio-Sfarghiu, Y. Berthier, M.-H. Meurisse and J.-P. Rieu, *Tribol. Int.*, 2007, **40**, 1500–1515.
- 6 J. Klein, *Science*, 2009, **323**, 47–48.
- 7 L. Tamm and H. McConnell, *Biophys. J.*, 1985, **47**, 105–113.
- 8 R. Merkel, E. Sackmann and E. Evans, *J. Phys.*, 1989, **50**, 1535–1555.
- 9 T. Baumgart and A. Offenhausser, *Biophys. J.*, 2002, **83**, 1489–1500.
- 10 M. Hetzer, S. Heinz, S. Grage and T. M. Bayerl, *Langmuir*, 1998, **14**, 982–984.
- 11 E. Evans and E. Sackmann, *J. Fluid Mech.*, 1988, **194**, 553.
- 12 S. A. Shkulipa, W. K. den Otter and W. J. Briels, *Biophys. J.*, 2005, **89**, 823–829.
- 13 W. K. den Otter and S. A. Shkulipa, *Biophys. J.*, 2007, **93**, 423–433.
- 14 P. Jonsson, J. Beech, J. Tegenfeldt and F. Hook, *Langmuir*, 2009, **25**, 6279–6286.
- 15 C. Drummond, G. Marinov and P. Richetti, *Langmuir*, 2008, **24**, 1560–1565.
- 16 A.-M. Trunfio-Sfarghiu, Y. Berthier, M.-H. Meurisse and J.-P. Rieu, *Langmuir*, 2008, **24**, 8765–8771.
- 17 F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne and M. Monchanin, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**, 2292–2297.
- 18 K. Seu, A. Pandey, F. Haque, E. Proctor, A. Ribbe and J. Hovis, *Biophys. J.*, 2007, **92**, 2445–2450.
- 19 L. Grant and F. Tiberg, *Biophys. J.*, 2002, **82**, 1373–1385.
- 20 Y. Liu and J. Nagle, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **69**, 040901.
- 21 B. Cross, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, J. Rieu and E. Charlaix, *Europhys. Lett.*, 2006, **73**, 390–395.
- 22 F. Tiberg, I. Harwigsson and M. Malmsten, *Eur. Biophys. J.*, 2000, **29**, 196.
- 23 O. Vinogradova, *Langmuir*, 1995, **11**, 2213–2220.
- 24 E. Evans and A. Yeung, *Chem. Phys. Lipids*, 1994, **73**, 39–56.
- 25 R. Raphael and R. Waugh, *Biophys. J.*, 1996, **71**, 1374–1388.
- 26 J.-B. Fournier, N. Khalifat, N. Puff and M. Angelova, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 018102.
- 27 W. K. den Otter and S. A. Shkulipa, *Biophys. J.*, 2007, **93**, 423–433.
- 28 C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt and E. Charlaix, *Langmuir*, 2008, **24**, 1165–1172.
- 29 L. Bocquet and J.-L. Barrat, *Soft Matter*, 2007, **3**, 685.
- 30 J. Wong, C. Park, M. Seitz and J. N. Israelachvili, *Biophys. J.*, 1999, **77**, 1458–1468.
- 31 W. Briscoe, S. Titmuss, F. Tiberg, R. Thomas, D. McGillivray and J. Klein, *Nature*, 2006, **444**, 191–193.
- 32 C. Drummond, G. Marinov and P. Richetti, *Langmuir*, 2008, **24**, 1560–1565.

Chapitre III

Comparaison avec des expériences de diffusion de lipides

Sommaire

1	Mesures nanorhéologiques en SFA	56
1.1	Bicouche de DOPC déposée par coadsorption de micelles (2 incubations, dépôt symétrique sur la sphère et le plan)	56
1.2	Bicouche de DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett	57
1.3	Monocouche DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett, dans du dodécane	58
1.4	Discussion des expériences de nanorhéologie	58
2	Expériences de diffusion de lipides	60
2.1	Du coefficient de diffusion au coefficient de friction	60
2.2	Dispositif expérimental de FRAPP	64
2.3	Résultats des expériences de diffusion	65
3	Discussion des résultats	65

Pour mieux comprendre la friction fluide très faible mesurée en dSFA sur les bicouches fluides de DOPC préparées par la méthode des micelles, nous avons comparé sur un certain nombre de couches fluides (de DOPC) préparées par différentes méthodes, une mesure locale de diffusion de lipides et une mesure mécanique directe obtenue par dSFA.

Nous avons ainsi étudié trois autres systèmes de DOPC, préparés par différentes méthodes :

- Une bicouche de DOPC préparée par la méthode de coadsorption de micelles mixtes mais avec deux cycles de coadsorption-rinçage. Cette bicouche, préparée sur le même principe que l'expérience présentée dans l'article *Soft Matter* (chapitre II), est ainsi plus dense car les surfactants éliminés lors du premier rinçage ont été remplacés lors de la deuxième étape de coadsorption par de nouvelles molécules de DOPC.
- Une bicouche de DOPC préparée selon la méthode de Langmuir-Blodgett sous atmosphère inerte (cf section 1.2.2 de ce chapitre) à une pression de surface de 35 mN/m

- Une monocouche de DOPC préparée également selon la méthode de Langmuir-Blodgett sous atmosphère inerte à la même pression de surface de 35 mN/m, et plongée dans du dodécane pour la stabiliser.

1 Mesures nanorhéologiques en SFA

Nous présentons tout d'abord les résultats des expériences de nanorhéologie obtenus pour ces trois systèmes en SFA, avant de les discuter.

1.1 Bicouche de DOPC déposée par coadsorption de micelles (2 incubations, dépôt symétrique sur la sphère et le plan)

Pour cette expérience, le dépôt des bicouches de DOPC préparées par la méthode des micelles en 2 coadsorptions a été réalisé en même temps sur le plan et sur la sphère. Le système étudié est donc symétrique.

La figure III.1 présente les évolutions de la mobilité $\mu''(D)$ (en rouge) et la force quasi-statique normalisée $F_{stat}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D entre les surfaces. L'ajustement de la courbe hydrodynamique pour une condition de glissement symétrique (sur la sphère et sur le plan) donne une longueur de glissement apparent de $l_s = 1 \pm 1$ nm, de l'ordre de la résolution de nos mesures. Nous ne pouvons raisonnablement que nous limiter à donner une borne supérieure du glissement mesuré $l_s < 3$ nm qui correspondrait à une borne inférieure du coefficient de friction $b = \eta/l_s > 3 \times 10^5$ Pa.s/m.

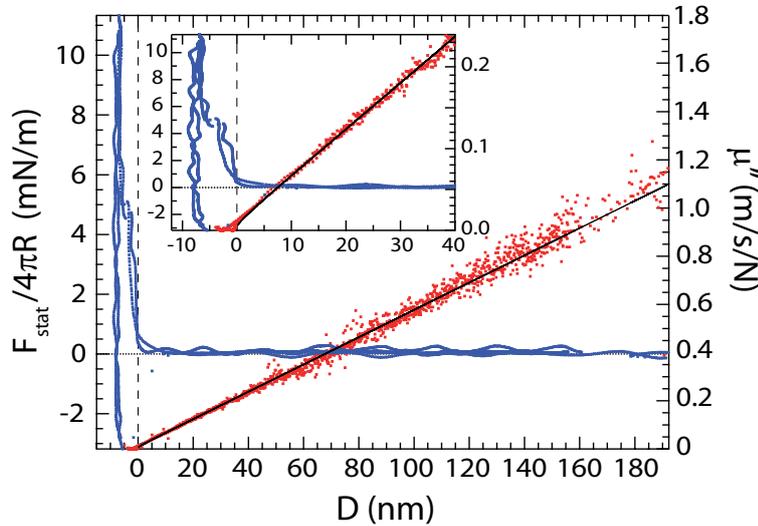


FIGURE III.1 : Evolution de $\mu''(D)$ (en rouge) et de la force quasi-statique normalisée $F_{stat}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre deux bicouches de DOPC déposées sur la sphère et sur le plan par la méthode de coadsorption de micelles mixtes (2 incubations). Deux cycles d'aller-retour successifs sont représentés. La courbe noire correspond à l'ajustement théorique pour une longueur de glissement $l_s = 1 \pm 1$ nm

Le signal de force quasi-statique¹ nous indique quant à lui que les deux bicouches qui entrent en contact lorsque la sphère s'approche du plan fusionnent ensemble et que la sphère pénètre à travers des deux bicouches jusqu'au plan de Pyrex. Ceci se déduit de la position du mur répulsif par rapport au zéro hydrodynamique, qui se situe à environ $D = -8$ nm, et qui correspond à l'épaisseur de deux bicouches de DOPC. Ceci est notamment cohérent avec la forte adhésion présente en sortie de contact.

1.2 Bicouche de DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett

La figure III.2 présente les évolutions de l'inverse de l'amortissement visqueux $\mu''(D)$ (en rouge) et la force quasi-statique normalisée $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D entre les surfaces pour une bicouche de DOPC déposée sur le plan par la méthode de Langmuir-Blodgett à une pression de 35 mN/m.

L'ajustement de la courbe hydrodynamique pour une condition de glissement uniquement sur le plan donne là-encore une longueur de glissement apparent $l_s = 1 \pm 1$ nm, de l'ordre de la résolution de nos mesures. Nous obtenons a priori là encore une borne inférieure pour le coefficient de friction fluide $b = \eta/l_s > 3 \times 10^5$ Pa.s/m.

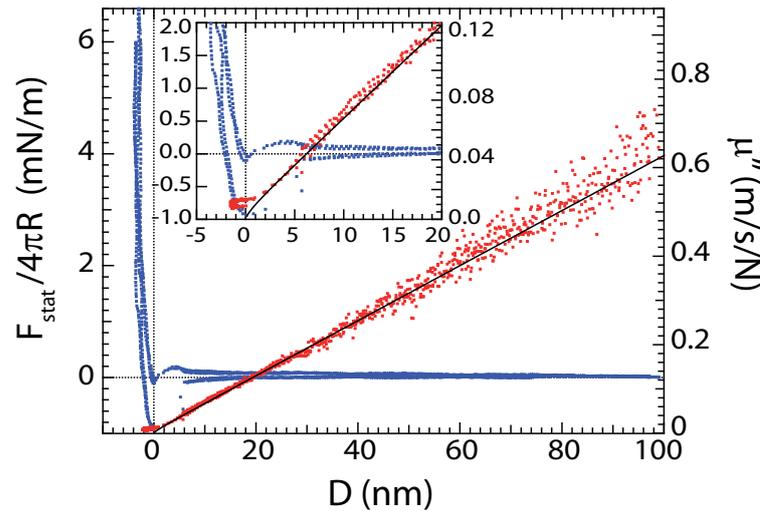


FIGURE III.2 : Evolution de $\mu''(D)$ (en rouge) et de la force quasi-statique normalisée $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D , pour de l'eau confinée entre une sphère en Pyrex et une bicouche de DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett à une pression de surface de 35 mN/m. Deux cycles d'aller-retours successifs sont représentés. La courbe noire correspond à l'ajustement théorique pour une longueur de glissement $l_s = 1 \pm 1$ nm

Cette fois cependant, le signal de force quasi-statique indique que la sphère ne pénètre pas la bicouche lors du contact puisque le mur raide se situe au zéro hydrodynamique $D = 0$ nm. La très légère répulsion intervenant à quelques nanomètres du contact

1. Les oscillations visibles sur le signal de force quasi-statique pour cette expérience proviennent d'un bruit extérieur très basse fréquence d'origine encore inconnue à l'heure actuelle et qui apparaît parfois. Il ne contribue en rien à la physique de l'expérience, mais perturbe la précision de nos mesures quasi-statiques

provient vraisemblablement d'un décollement local de la bicouche par rapport à son substrat suite au premier retrait de la sphère qui présente une légère adhésion.

1.3 Monocouche DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett, dans du dodécane

La figure III.3 présente les évolutions de l'inverse de l'amortissement visqueux $\mu''(D)$ (en rouge) et la force quasi-statique normalisée $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D pour une monocouche de DOPC déposée sur le plan par la méthode de Langmuir-Blodgett à une pression de 35 mN/m, et plongée dans du dodécane.

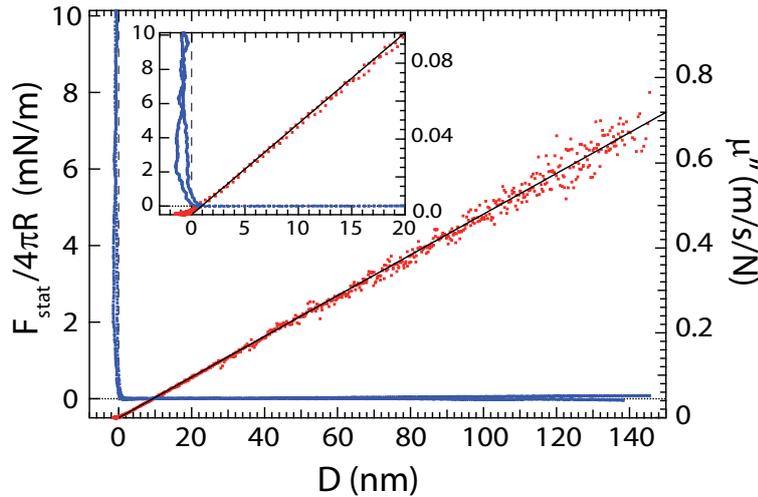


FIGURE III.3 : Evolution de $\mu''(D)$ (en rouge) et de la force quasi-statique normalisée $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (en bleu) en fonction de la distance D , pour du dodécane confiné entre une sphère en Pyrex et une monocouche de DOPC déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett à une pression de surface de 35 mN/m. Deux cycles d'aller-retours successifs sont représentés. La courbe noire correspond à l'ajustement théorique pour une longueur de glissement $l_s = 0 \pm 1$ nm

Comme pour l'expérience précédente, le fit de la courbe hydrodynamique pour une condition de glissement sur le plan donne une longueur de glissement apparent inférieure à la résolution limite de nos mesures de ($l_s = 0 \pm 1$ nm). Nous obtenons *a priori* là-encore une borne inférieure pour le coefficient de friction $b = \eta/l_s > 3 \times 10^5$ Pa.s/m.

Ici également, le signal de force statique indique qu'il n'y a pas de pénétration de la sphère dans la bicouche, et l'on remarque cette fois l'absence d'adhésion en sortie de contact.

1.4 Discussion des expériences de nanorhéologie

Le premier point important soulevé par ces expériences est que dans un certain nombre de cas, la longueur de glissement mesurée par notre méthode de nanorhéologie en machine à forces de surface est de l'ordre de grandeur ou inférieur à l'incertitude de nos mesures ($l_s < 3$ nm). Ces situations sont rencontrées essentiellement

système DOPC étudié	Force de pénétration $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (mN/m)	Force d'adhésion $F_{\text{stat}}/4\pi R$ (mN/m)	longueur de glissement l_s (nm)
Bicouche dans l'eau micelles 1 coadsorption	~ 0.4	~ -5	6 ± 1
Bicouche dans l'eau micelles 2 coadsorptions	~ 5	~ -3	< 1
Bicouche dans l'eau Langmuir-Blodgett (35 mN/m)	> 6	~ -1	< 1
Monocouche dans dodécane Langmuir-Blodgett (35 mN/m)	> 10	pas d'adhésion	< 1

TABLE III.1 : Bilan des valeurs de force de pénétration et d'adhésion ainsi que des longueurs de glissement mesurées lors des expériences de nanorhéologie.

lorsque les couches lipidiques sont denses (méthodes de dépôt par 2 coadsorptions de micelles mixtes ou par Langmuir-Blodgett).

L'information que nous pouvons tirer de ces expériences est donc *a priori* une borne inférieure du coefficient de friction $b = \eta/l_s > 3 \times 10^5$ Pa.s/m. Cependant, il ne faut pas oublier qu'à cause de la configuration axisymétrique du système expérimental, tout glissement de la bicouche sur le substrat s'accompagne d'une déformation de cette bicouche, correspondant à la compression ou décompression des lipides formant la membrane. Pour une friction donnée de la bicouche sur le substrat, il est ainsi possible que la résistance à la compression d'une bicouche "trop" dense empêche la déformation de la bicouche et donc la mesure d'un glissement effectif significatif.

Dans cette hypothèse, l'absence de glissement mesuré lors de nos expériences de nanorhéologie pourrait ne pas résulter d'une augmentation du coefficient de friction, mais de la densification de la bicouche et de l'augmentation de sa résistance à la compression. Nous ne pouvons conclure à ce stade lequel de ces deux effets domine, bien que la dernière explication semble la plus probable.

D'autre part, l'étude des courbes de force quasi-statique observées lors de ces différentes expériences apporte également des informations intéressantes concernant l'adhésion et la pénétration de la sphère dans la bicouche. Le tableau III.1 récapitule les différentes valeurs d'intérêt observées pour chacun des systèmes de DOPC étudiés.

Nous voyons ainsi une augmentation du niveau force nécessaire pour que la sphère parvienne à pénétrer les bicouches supportées lorsque l'on passe d'une à deux coadsorptions pour la méthode des micelles. Les couches préparées par la méthode de Langmuir-Blodgett résistent quant à elles à la pénétration jusqu'au niveau maximum de force appliquée atteinte lors de nos expériences ($(F/4\pi R)_{\text{max}} \sim 10$ mN/m). Cette augmentation de la résistance à la pénétration peut être attribuée aussi bien à une augmentation de la résistance à la compression due à la densification de la bicouche qu'à une augmentation du coefficient de friction de la bicouche sur le substrat. En effet, la pénétration de la sphère dans la bicouche s'accompagne nécessairement d'une étape de rupture de la bicouche et du déplacement de lipides par rapport au substrat. Ces interprétations sont donc toutes deux cohérentes avec les résultats observés sur les courbes de réponse de l'hydrodynamique : la pénétration est grandement facilitée lorsque le glissement appa-

rent est important, c'est à dire lorsque la bicouche est à la fois compressible et facilement mobilisable.

Les courbes de force quasi-statique présentent également des différences lors de la sortie du contact de la sphère. On observe notamment une forte adhésion pour les expériences sur les bicouches peu denses préparées par la méthode de coadsorption de micelles, cette adhésion diminuant avec le nombre d'étapes de coadsorption effectuée et donc la densification de la bicouche. Les bicouches préparées avec la méthode de Langmuir-Blodgett dans l'eau, très denses, ne présentent qu'une faible adhésion. Celle-ci n'a *a priori* pas la même origine puisque la sphère n'a pas pénétré la bicouche. Il est intéressant de noter que la monocouche dans le dodécane ne présente quant à elle aucune adhésion, les queues hydrophobes des lipides n'ayant aucune affinité avec la surface hydrophile de la sphère.

2 Expériences de diffusion de lipides

Pour interpréter de manière plus approfondie nos résultats en terme de friction, nous avons voulu comparer les valeurs obtenues au cours de nos expériences à des valeurs de coefficients de friction mesurés classiquement de façon indirecte par des expériences de diffusion de lipides. Il y a dans la littérature de nombreuses données issues d'expériences de diffusion de lipide, mais les valeurs sont assez disparates, étant donnée la forte dépendance du coefficient de diffusion avec le système étudié. En particulier, le type de lipide, la méthode de préparation des bicouches, le substrat utilisé et son protocole de nettoyage sont des paramètres importants qui peuvent influencer sur la mobilité latérale [96, 75, 97] et il n'est dès lors pas évident de trouver des valeurs qui correspondent à un système réellement comparable.

Nous avons donc réalisé des expériences de FRAPP en collaboration avec B. Tinland du CINAM à Marseille sur les mêmes systèmes que ceux étudiés en SFA.

Après avoir rappelé l'état de l'art sur les expériences de diffusion et la théorie développée par E. Sackmann pour interpréter les coefficients de diffusion en terme de coefficients de friction dans les bicouches lipidiques, nous présenterons et discuterons nos résultats.

2.1 Du coefficient de diffusion au coefficient de friction

C'est au début des années 1970 que les progrès expérimentaux ont permis les premières mesures de diffusion de protéines ou de molécules lipidiques dans les membranes biologiques. Cette approche, consistant à mesurer la diffusivité translationnelle de surface de particules incorporées dans la membrane pour étudier leur dynamique, s'est largement développée depuis. Des changements de diffusivité observés entre une membrane libre et une membrane supportée peuvent ainsi refléter le degré de couplage membrane/substrat ou d'éventuelles modifications de l'état de la membrane en présence du substrat, tout comme traduire une transition de phase des lipides dans la membrane. Seul et McConnel ont par exemple mis en évidence dès 1986 [69] l'influence sur le coefficient de diffusion des changements de phase et du couplage avec le substrat sous-jacent

dans les monocouches supportées de lécithine dipalmitoyl.

Cependant, l'interprétation quantitative et la modélisation de telles mesures du mouvement brownien dans les milieux bidimensionnels que sont les membranes biologiques sont loin d'être évidentes, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de relier ces mesures de diffusion aux propriétés de friction interfaciale.

Classiquement, le coefficient de diffusion D est relié à la mobilité moléculaire μ (vitesse/force) de la particule diffusante par la relation d'Einstein $D = \mu k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cependant, dans le cas bidimensionnel des membranes biologiques, on ne peut définir cette mobilité à cause de la divergence en $1/r$ des forces hydrodynamiques, qui diverge logarithmiquement avec la taille du système en 2 dimensions (paradoxe de Stokes).

En 1975, Saffman et Delbrück [64, 65] ont proposé un premier modèle pour une particule cylindrique insérée dans une membrane libre entourée par deux phases liquides de part et d'autre.

Dans ces analyses, la membrane est traitée comme un film mince liquide, avec une vitesse invariante dans toute l'épaisseur du film. En l'absence de gradient de vitesse vertical dans la membrane, l'épaisseur n'entre pas en jeu et l'on peut traiter la membrane comme étant de dimension 2 avec une viscosité de surface η_m (en Pa.s.m). Considérant alors la bicouche entourée de deux phases fluides de viscosité η (figure III.4), on définit alors la longueur δ , caractéristique de l'extension du domaine où l'écoulement est dominé par la dissipation due à la membrane. Cette longueur caractéristique, pouvant être obtenue dimensionnellement en égalant les puissances dissipées dans la membrane $P_m = \eta_m \delta^2 v^2 / \delta^2$ et dans le liquide environnant $P_l = \eta \delta^3 v^2 / \delta^2$, s'exprime comme l'inverse de la viscosité de la membrane sur la viscosité de la phase fluide environnante $\delta = \eta_m / \eta$.

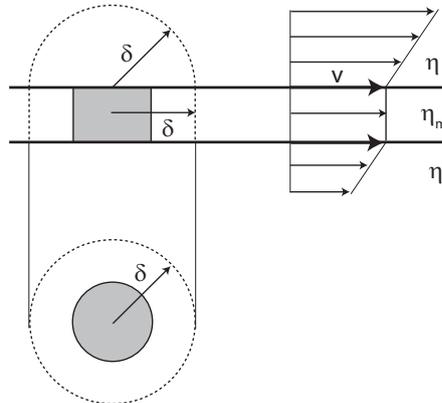


FIGURE III.4 : Modèle de la membrane à 2 dimensions entourée de deux phases liquides. On définit la longueur δ , caractéristique de l'extension du domaine où l'écoulement est dominé par la dissipation due à la membrane

Saffman et Delbrück ont ainsi examiné le cas limite d'une viscosité importante pour la membrane (ou réciproquement d'une faible viscosité pour le liquide autour de la membrane) avec une approximation de perturbation singulière [65]. Leurs résultats montrent que dans cette limite, il n'y a pas de dépendance notable de la force de traînée en fonction de la taille de la particule, mis à part un effet logarithmique. Hughes, Pailthorpe

et White [98] ont quelques années plus tard obtenu la solution exacte des équations du mouvement pour toutes les combinaisons relatives de viscosité de la membrane et du liquide environnant. Malgré tout, leurs résultats élégants nécessitent d'introduire un développement en série pour approximer les coefficients de frottement.

En 1988, Evans et Sackmann ont étendu cette théorie phénoménologique de la diffusion dans les membranes liquides libres à l'analyse de la mobilité d'une particule dans une bicouche lipidique supportée par un substrat rigide [66]. Pour une membrane lipidique couplée au substrat sous-jacent, le transport de quantité de mouvement entre l'écoulement créé dans la membrane par le déplacement de la particule diffusante et les phases environnantes peut être modélisé par une simple friction interfaciale, proportionnelle à la vitesse de la membrane. Ainsi, pour une particule de rayon a_p se déplaçant avec une vitesse instantanée v_p , la dissipation due à la particule comporte deux contributions, *i. e.* $F_D = (\lambda_p + \lambda_m)v_p$. Le premier terme correspond au frottement direct entre la particule et la surface rigide, caractérisé par le coefficient de frottement λ_p . Le second terme prend en compte la dissipation visqueuse dans la membrane ainsi que la friction de la membrane fluide sur le substrat, le tout étant caractérisé par un coefficient de frottement λ_m . En accord avec la théorie cinétique, le coefficient de diffusion D est alors déterminé par la relation d'Einstein

$$D = k_B T / (\lambda_p + \lambda_m) \quad (\text{III.1})$$

Avec ce modèle, le coefficient de frottement λ_m pour l'écoulement de la membrane est obtenu comme étant la viscosité de surface de la membrane η_m multipliée par une fonction universelle $f(\epsilon)$ du rayon adimensionné de la particule :

$$\lambda_m = 4\pi\eta_m \left[\frac{1}{4} \epsilon^2 + \epsilon \frac{K_1(\epsilon)}{K_0(\epsilon)} \right]$$

où η_m est la viscosité de surface intrinsèque de la bicouche libre dans un milieu aqueux infini ; K_0 et K_1 sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre zéro et d'ordre un ; l'argument ϵ est le rayon adimensionné de la particule défini par :

$$\epsilon = a_p \left(\frac{b_s}{\eta_m} \right)^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

où b_s correspond au coefficient de friction interfaciale reliant linéairement la contrainte de cisaillement σ_s à la vitesse locale v de la membrane par rapport au substrat, *i. e.* $\sigma_s = b_s v$. Le paramètre ϵ peut être retrouvé dimensionnellement en comparant les puissances dissipées dues au mouvement d'un patch de bicouche de taille a dans la membrane de viscosité η_m ($P_1 = \eta_m a^2 \left(\frac{v}{a}\right)^2$) d'une part et à la friction de ce patch sur le substrat ($P_2 = v \sigma_s a^2 = v^2 b_s a^2$) d'autre part (figure III.5). Le rapport de ces deux puissances, caractérisant l'importance relative du couplage entre la bicouche et le substrat par rapport à la viscosité de la membrane, s'exprime alors $P_1/P_2 = a^2 b_s / \eta_m = \epsilon^2$.

Notons que la dissipation due à la phase liquide au dessus de la bicouche supportée est ici négligée devant celle due au substrat. Le cas échéant, elle peut être traitée avec une approximation simple en ajoutant dans l'expression du rayon adimensionné une composante b_∞ correspondant au coefficient de friction due à la phase liquide : $\epsilon = a_p [(b_s + b_\infty) / \eta_m]^{1/2}$. Il a été trouvé que cet effet de la phase fluide de viscosité η sur

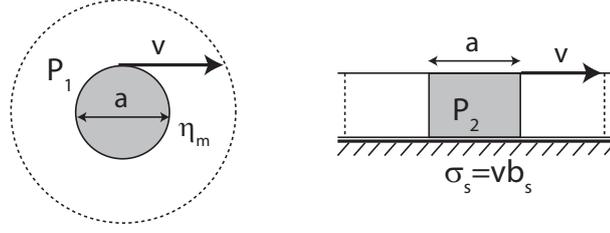


FIGURE III.5 : Représentation schématique de la dissipation P_1 due au mouvement d'un patch de bicouche de taille a dans la membrane de viscosité η_m et P_2 due à la friction de ce patch sur le substrat.

la membrane était alors bien approximée par $b_\infty = 2\eta^2/\eta_m$.

D'autre part, nous avons vu que la particule pouvait également présenter un frottement propre caractéristique de son interaction avec le substrat (caractérisé par le coefficient de frottement λ_p). Evans et Sackmann ont introduit une autre approximation pour représenter la force de frottement particule/substrat $F_p = \pi a_p^2 b_p v_p$ où b_p est le coefficient de friction pour l'interface particule/substrat. On en déduit un coefficient de frottement $\lambda_p = 4\pi a_p^2 b_p$. Le coefficient de frottement total $\lambda_m + \lambda_p$ qui intervient dans l'équation III.1 s'écrit donc :

$$\lambda_m + \lambda_p = 4\pi\eta_m \left[\frac{1}{4} \epsilon^2 (1 + b_p/b_s) + \epsilon \frac{K_1(\epsilon)}{K_0(\epsilon)} \right] \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas qui nous concerne où la particule diffusante est un lipide (fluorescent) de même nature que les constituants de la bicouche lipidique, le rapport b_p/b_s peut être pris égal à 1. Des équations III.1 et III.3, on déduit donc l'expression du coefficient de diffusion en fonction du rayon adimensionné du lipide diffusant :

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta_m} \left[\frac{1}{2} \epsilon^2 + \epsilon \frac{K_1(\epsilon)}{K_0(\epsilon)} \right]^{-1} \quad \text{où} \quad \epsilon = a_p \sqrt{\frac{b_s}{\eta_m}} \quad (\text{III.4})$$

Il est finalement intéressant de discuter deux cas limites, en fonction des valeurs de ϵ . Pour un faible couplage entre la bicouche et le substrat ($\epsilon \ll 1$), on retrouve la loi classique de Saffman-Delbrück :

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta_m} \ln \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{III.5})$$

Pour un couplage important $\epsilon \gg 1$, on obtient :

$$D = \frac{k_B T}{\pi b_s a_p^2} \quad (\text{III.6})$$

Nous voyons ici que la mesure d'un coefficient de friction à partir du coefficient de diffusion est relativement indirecte et fait intervenir au minimum un rayon de particule a_p et une viscosité de membrane η_m , dont la détermination précise est très délicate.

2.2 Dispositif expérimental de FRAPP

Le dispositif de FRAPP que nous avons utilisé pour réaliser les expériences de diffusion de lipides, monté par B. Tinland au CINAM à Marseille, utilise une technique similaire à celle décrite par Davoust *et al.* [99] basée sur une illumination par des motifs d'interférence.

Plus précisément, le faisceau lumineux d'un laser Argon monomode stabilisé est séparé en deux faisceaux équivalents qui sont recombinaés au niveau de l'échantillon procurant ainsi une illumination par un motif de franges d'interférences. L'interfrange $i = 2\pi/q$ (contrôlé par l'angle de croisement des faisceaux θ), $q = 4\pi/\lambda \sin(\frac{\theta}{2})$ étant le vecteur d'onde, est modulable et à été fixé à 21 μm dans nos expériences. Il définit la distance de diffusion. L'extinction de la fluorescence des lipides marqués de la bicouche est obtenue en éclairant avec la pleine intensité du laser l'échantillon pendant environ 1 s (en décroissant des polariseurs). On crée ainsi un motif sombre sur l'échantillon correspondant aux franges d'interférence d'interfrange i photoblanchies. On observe alors la diminution du contraste de ces franges en fonction du temps en illuminant l'échantillon avec une faible intensité par le même système de franges. La position de ces franges est modulée grâce à la vibration d'un miroir fixé à un élément piézoélectrique. L'intensité de la fluorescence est alors détectée au moyen d'un photomultiplicateur relié à une détection synchrone.

La relaxation du contraste correspond à la relaxation de la concentration $c(r,t)$ de la fluorescence dans les zones photoblanchies. Considérant une diffusion brownienne des lipides fluorescents dans la bicouche, on peut écrire l'équation de diffusion sur la concentration $c(r,t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}c(r,t) = D\nabla^2c(r,t) \quad (\text{III.7})$$

Supposant un milieu infini, la transformée de Fourier de l'équation III.7 donne :

$$\frac{\partial}{\partial t}C(q,t) = -Dq^2C(q,t) \quad (\text{III.8})$$

où $C(q,t)$ est la transformée de Fourier de la concentration $c(r,t)$. La solution de l'équation III.8 s'écrit alors :

$$C(q,t) = C(q,0) \exp(-Dq^2t) \quad (\text{III.9})$$

La courbe de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps, directement proportionnelle à la concentration de lipides fluorescents, peut alors être ajustée par une fonction exponentielle Ae^{-t/τ_q} . Ceci nous permet d'en déduire le coefficient de diffusion D , calculé à partir de la relation $\tau_q = 1/Dq^2$.

Deux aspects spécifiques de ce dispositif expérimental sont à souligner. L'utilisation du même motif périodique pour photoblanchir et "lire" permet de sonder un mode unique de l'équation de diffusion [99]. L'analyse est donc plus précise et il est plus aisé de détecter des petites variations du coefficient de diffusion, ou de distinguer différentes populations. Le dispositif expérimental permet, de plus, de faire varier facilement la valeur de l'interfrange et de vérifier directement la validité de la loi de diffusion dans l'espace réciproque. Nous n'avons cependant pas refait ce travail, la diffusion dans les bicouches lipidiques ayant déjà été largement étudiée dans la littérature et en particulier par B. Tinland [97].

système DOPC étudié	Manip SFA		Manip de diffusion		
	longueur gliss. (nm)	coef. friction (Pa.s/m)	coef. diffusion (cm ² /s)	rayon adim	coef. friction (Pa.s/m)
Bicouche dans l'eau micelles 1 coadsorption	$l_s = 6 \pm 1$	$b = 2 \times 10^5$	$D_1 = 1.1 \times 10^{-8}$	$\epsilon_1 = 0.9716$	$b_s \approx 6.0 \times 10^8$
Bicouche dans l'eau micelles 2 coadsorptions	$l_s < 1 \pm 1$	$b > 3 \times 10^5 *$	$D_2 = 5.2 \times 10^{-9}$	$\epsilon_2 = 1.8299$	$b_s \approx 2.1 \times 10^9$
Bicouche dans l'eau Langmuir-Blodgett	$l_s < 1 \pm 1$	$b > 3 \times 10^5 *$	$D_3 = 5.3 \times 10^{-9}$	$\epsilon_3 = 1.8041$	$b_s \approx 2.1 \times 10^9$
Monocouche dans dodécane Langmuir-Blodgett	$l_s = 0 \pm 1$	$b > 3 \times 10^5 *$			

TABLE III.2 : Tableau résumant les résultats obtenus pour les expériences de nanorhéologie et de diffusion de lipides sur les différents systèmes. Les valeurs prises sont $a_p \approx 5 \times 10^{-10}$ m pour le rayon de la particule diffusante et $\eta_m = 10^{-10}$ Pa.s.m pour la viscosité de surface de la membrane

2.3 Résultats des expériences de diffusion

Nous avons réalisé des expériences de diffusion de lipides sur les trois principaux systèmes de DOPC étudiés en SFA : des bicouches déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett à haute pression de surface (35 mN/m), des bicouches préparées par coadsorption de micelles mixtes avec une seule étape de coadsorption (moins denses) et avec deux étapes de coadsorption (plus denses). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2.

Nous observons des mobilités latérales sensiblement comparables pour les bicouches denses obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett et par la méthode de coadsorption de micelles comportant deux étapes de coadsorption. Les bicouches moins denses préparées avec une seule coadsorption de micelles présentent une mobilité légèrement supérieure mais de même ordre de grandeur. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des bicouches fluides de DOPC [92, 75]

L'équation III.4 nous permet alors d'interpréter ces résultats en terme de coefficient de friction b_s . Plus précisément, à partir de la mesure du coefficient de diffusion et en prenant la valeur typique de la littérature pour la viscosité de surface de la membrane $\eta_m \approx 1.6 \times 10^{-10}$ Pa.s.m [92] (voir table III.2), nous déduisons le rayon adimensionné ϵ . De cette valeur de ϵ , nous accédons au coefficient de friction b_s en prenant la valeur typique de la littérature pour le rayon de la particule diffusante $a_p \approx 5 \times 10^{-10}$ m, qui est ici un lipide.

3 Discussion des résultats

L'ensemble des résultats obtenus pour les expériences de nanorhéologie et de diffusion de lipides sur les différents systèmes sont résumés dans le tableau III.2. Le premier point important est que ces mesures de mobilité latérale par FRAPP confirment l'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans la littérature pour des systèmes ressemblants, et ceci pour les différentes méthodes de dépôt. Le second point mis en évidence par

ces expériences est donc la confirmation de l'important écart de plus de trois ordres de grandeur obtenu pour le coefficient de friction des bicouches de DOPC peu denses préparées par la méthode de coadsorption de micelles mixtes après une coadsorption, mesuré par FRAPP et par machine à force de surface. La très faible friction mesurée en machine à forces de surfaces sur ce type de bicouche n'est donc pas majoritairement due à la méthode de dépôt, comme nous pouvions le supposer au départ. En effet, si l'on observe effectivement une légère diminution du coefficient de diffusion dans ces couches peu denses, celle-ci ne permet pas de justifier le très faible coefficient de friction mesuré en SFA.

Pour tenter d'expliquer cette importante différence, nous pouvons alors nous intéresser plus finement à l'influence des paramètres a_p (rayon de la particule diffusante) et η_m (viscosité de surface de la membrane) intervenant dans la détermination indirecte du coefficient de friction b_s à partir du coefficient de diffusion D . La viscosité de surface des membranes et le rayon de la particule diffusante sont des données peu documentées. En particulier, la variation de η_m avec la densité de lipide de la bicouche n'est pas bien connue.

Influence du rayon de la particule et de la viscosité de surface de la membrane

Les influences du rayon de la particule et de la viscosité de surface sur b se déduisent de l'équation III.4 :

$$b = \eta_m \left(\frac{\epsilon}{a_p} \right)^2 \quad \text{où } \epsilon(D, \eta_m) \quad (\text{III.10})$$

Nous voyons que b dépend simplement de l'inverse du carré a_p . En revanche, la dépendance avec η_m est beaucoup plus forte, car comme le montre la figure III.6, pour un coefficient de diffusion D fixé, ϵ décroît fortement avec η_m .

Pour évaluer plus précisément l'influence de ces paramètres, nous avons représenté sur la figure III.6 l'évolution du coefficient de diffusion D théorique (eq. III.4) en fonction du rayon adimensionné de la particule ϵ pour différentes valeurs de la viscosité de surface de la membrane : la valeur tirée de la littérature $\eta_m = 1.6 \times 10^{-10}$ Pa.s.m [92] (courbe bleu) et une viscosité de membrane 5 fois supérieure (à gauche) ou 5 fois plus faible (à droite). Sur cette figure, nous avons fixé $a_p = 5 \times 10^{-10}$ m correspondant à la valeur utilisée précédemment. Des deux valeurs du coefficient de diffusion $D_1 = 1.1 \pm 0.5 \times 10^{-8}$ cm²/s et $D_2 = 5.2 \pm 0.9 \times 10^{-9}$ cm²/s mesurées expérimentalement pour deux systèmes différents (voir table III.2), nous déduisons les deux valeurs $\epsilon_1 = 0.9716$ et $\epsilon_2 = 1.8299$ et les incertitudes $\Delta\epsilon$ correspondant aux valeurs extrémales de η_m considérées. On obtient alors les intervalles suivants pour ϵ

$$0.0784 < \epsilon_1 < 3.3272$$

$$0.3527 < \epsilon_2 < 5.2959$$

L'expression III.10 permet alors de remonter aux valeurs de b_s , en utilisant les valeurs de η_m appropriées et la valeur $a_p = 5 \times 10^{-10}$ m :

$$2.0 \times 10^7 \text{ Pa.s/m} < b_{s1} < 1.4 \times 10^9 \text{ Pa.s/m} \quad (\text{III.11})$$

$$4.0 \times 10^8 \text{ Pa.s/m} < b_{s2} < 3.6 \times 10^9 \text{ Pa.s/m} \quad (\text{III.12})$$

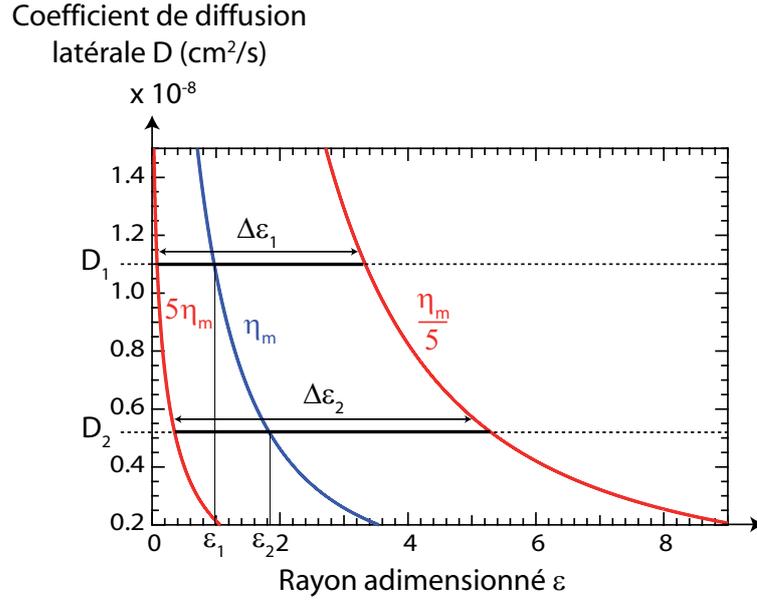


FIGURE III.6 : Evolution du coefficient de diffusion latérale D en fonction du rayon adimensionné ϵ . La courbe bleue correspond à la viscosité de surface $\eta_m = 1.6 \times 10^{-10}$ Pa.s.m. Les deux courbes rouges correspondent à une viscosité de membrane 5 fois supérieure (à gauche) ou 5 fois plus faible (à droite)

On observe un encadrement pour b_s d'une amplitude de près de deux ordres de grandeur.

D'autre part, une erreur sur a_p peut également modifier la valeur du coefficient de friction déduite de ϵ . En particulier dans le cas qui nous intéresse, la particule est un lipide dont le groupement fluorescent est porté par la tête lipidique. Il se peut donc que le rayon a_p de la particule ait été sous estimé. Cependant, une valeur de a_p deux fois plus grande conduirait à modifier l'encadrement III.12 du coefficient de friction b_{s1} d'un facteur 4 :

$$5 \times 10^6 \text{ Pa.s/m} < b_{s1} < 3.5 \times 10^8 \text{ Pa.s/m} \quad (\text{III.13})$$

Au vu de ces dépendances, nous pouvons faire le travail inverse et évaluer la valeur η_m correspondant au coefficient de friction $b = 210^5$ Pa.s.m mesuré dans nos expériences sur les bicouches de DOPC. Nous gardons pour cela le rayon de la particule diffusante égal à la valeur trouvée dans la littérature $a_p = 5 \times 10^{-10}$ m. Nous obtenons, d'après l'inversion de l'équation III.4, une valeur $\eta_m \sim 1.6 \times 10^{-9}$ Pa.s.m c'est à dire seulement 10 fois plus grande que la valeur trouvée dans la littérature.

Or *a priori*, il n'est pas invraisemblable qu'une variation de la densité de la bicouche puisse modifier la viscosité de surface. Cependant, dans notre cas en particulier de bicouches lipidiques de DOPC préparées par la méthode de coadsorption de micelles, on s'attend plutôt à une diminution de la viscosité de surface. En effet, ces bicouches sont connues pour être peu denses et nous avons montré par nos mesures de nanorhéologie qu'elles étaient facilement mises en mouvement. Ainsi, même si une faible modification de la viscosité de surface (un facteur 10) peut modifier de manière considérable la valeur de b (près de 3 ordres de grandeur), ceci ne permet pas d'expliquer l'écart entre

le coefficient de friction mesuré par diffusion de lipides et celui mesuré par nanorhéologie.

Nous avons cependant mis en évidence la difficulté de déduire une mesure précise du coefficient de friction d'une membrane lipidique supportée par la mesure du coefficient de diffusion, car il faudrait être capable de mesurer de manière précise pour chaque système étudié la valeur de η_m et de a_p .

La mesure mécanique directe par la méthode de sonde fluide permet au contraire de déterminer précisément le coefficient de friction fluide d'une bicouche de lipide sur le substrat et ne fait pas intervenir de paramètres difficilement mesurables tels que la viscosité de surface ou le rayon de la particule diffusante.

Nous voyons ainsi l'un des intérêts majeurs de notre technique qui permet une mesure globale de la friction grâce à une sollicitation mécanique de la surface par un écoulement dynamique.

Troisième partie

Propriétés élastiques de films minces de polymères

Chapitre I

Introduction

Sommaire

Intérêt des films minces de polymère

Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction de cette thèse, les films minces de polymères sont très étudiés, aussi bien pour les défis scientifiques qu'ils posent que pour leurs nombreuses applications [100, 101] : nouveaux matériaux composites et nanocomposites, revêtements de surface, stabilité des structures micro-électroniques [102], etc...

Dans les procédés de fabrication en micro-électronique par exemple, les polymères sont de plus en plus utilisés, en raison de leurs excellentes propriétés isolantes, leur constante diélectrique faible et leur grande résistance chimique. A cause de la course continuelle à la miniaturisation, les épaisseurs des couches utilisés dans ces procédés tendent à diminuer en dessous de la centaine de nanomètres. Or pour des films de cette dimension, les propriétés mécaniques, thermiques et optiques peuvent différer considérablement de celles du volume. Près d'une surface libre en effet, il semble exister une région où la mobilité est plus grande, la densité plus faible et la température de transition vitreuse plus basse [103, 104, 105, 106]. La taille de cette région est comparable au rayon de gyration des molécules de polymère, typiquement de 20 à 100 nm. Les plus larges effets sont toutefois observés dans la couche de 2 nm la plus proche de la surface, dans laquelle T_g peut baisser de 30°C. De telles diminutions de T_g sont également observées à proximité du substrat sur lequel le film est déposé dans le cas où celui-ci n'interagit pas avec les molécules de polymères [107]. Si au contraire le substrat interagit avec le polymère, la température de transition vitreuse peut augmenter considérablement [108]. Les effets sur la raideur du film de polymère peuvent eux-aussi être importants. Zhao a par exemple observé une diminution du module élastique d'un facteur 10 pour un film de polystyrène de 10 nm sur un substrat de silice [109].

Les conséquences pratiques de ces modifications de propriétés impliquent des changements significatifs pour les caractéristiques de diffusion et de gravure [110], ainsi que pour les comportements d'étalement et l'adhésion.

Il est donc important de mieux comprendre par quels mécanismes est gouvernée la mécanique des films polymères ultra-minces. Cependant, s'il existe de nombreuses études optiques, acoustiques et spectroscopiques [111, 112, 113, 114, 115, 116] des films minces polymères, les mesures directes de leurs propriétés mécaniques sont beaucoup

plus rares. Ceci est inhérent au problème que pose la mesure des propriétés mécaniques des objets à la fois petits et mous [117]. Une mesure directe suppose en général que l'on appuie sur l'objet à l'aide d'une sonde avec une force connue et que l'on mesure la déformation qui en résulte. On crée donc de ce fait un contact de l'objet avec la sonde. Outre le fait que créer une nouvelle interface n'est pas sans inconvénient si l'on souhaite précisément étudier les éventuelles modifications de propriétés au voisinage d'une surface, l'interaction de surface entre le film et la sonde donne lieu à une énergie d'adhésion d'ordre $2\gamma a^2$ où 2γ est le travail d'adhésion par unité de surface et a^2 l'aire du contact. En revanche l'énergie élastique échangée est d'ordre Ea^3 où E est le module d'Young du matériau. Par conséquent, comme tous les effets de surface dominent sur les effets de volumes aux petites échelles, les forces d'adhésion dominent la mesure dès lors que la taille du contact créé est plus petite que la longueur

$$l_c = \frac{2\gamma}{E} \quad (\text{I.1})$$

La figure I.1 tirée de Shull [117] illustre la valeur de cette taille limite l_c pour différentes classes de matériaux, en prenant un travail d'adhésion typique $2\gamma = 0.1\text{J}/\text{m}^2$. On voit que dans le cas des élastomères, avec des modules d'Young de l'ordre du MPa, la frontière se situe aux alentours du micromètre.

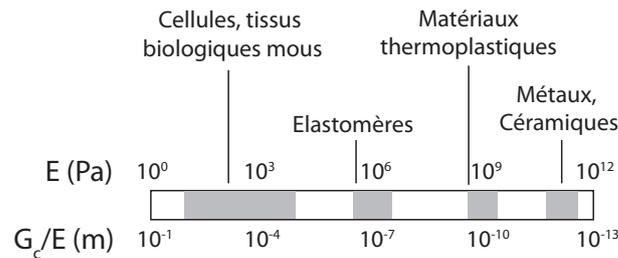


FIGURE I.1 : Valeur de l_c pour différents types de matériaux, en supposant un travail d'adhésion $2\gamma = 0.1\text{J}/\text{m}^2$. D'après [117].

Les paragraphes qui suivent proposent une visite rapide des différentes méthodes existantes pour la mesure des modules élastiques de couches élastomères supportées.

Les méthodes de contact.

Les approches basées sur l'étude mécanique du contact adhésif d'une sonde solide sur le film élastique ont été beaucoup développées ces dernières années en vue de permettre la détermination quantitative des modules élastiques de films minces supportés. Ces travaux s'appuient sur la théorie de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) du contact adhésif [118].

Le test dit "JKR" est une méthode directement issue de la mise en application de cette théorie. Il consiste à comprimer une sphère rigide contre un milieu élastique mou et plat (ou inversement) tout en mesurant la profondeur de pénétration, la force exercée et l'aire du contact. Ce test est apparu comme étant une méthode efficace pour déterminer le travail des forces d'adhésion entre des matériaux à partir de la relation liant l'aire du contact et la force appliquée dans le cas de contacts macroscopiques (voir par exemple [119, 120], ou sub-micrométriques, en utilisant l'AFM [121] ou la nano-indentation [122, 123]. Mais le test "JKR" permet aussi d'accéder au module élastique

des surfaces en contact, en exploitant la relation :

$$\frac{F}{(6\pi a^3)^{1/2}} = a^{3/2} \frac{K}{R(6\pi)^{1/2}} - (2\gamma K)^{1/2} \quad K = \frac{4E}{3(1-\nu^2)} \quad (\text{I.2})$$

où F est la force appliquée, R le rayon de la sonde et a le rayon de l'aire de contact. Cette méthode a été utilisée par Tardivat et al [124, 125] dans le cas de systèmes stratifiés. Cependant, le modèle JKR a été développé avec l'hypothèse que la taille du contact reste petite comparée aux dimensions des corps en contact et des problèmes apparaissent dans le cas de films minces. En effet, lorsque le rapport du rayon du contact sur l'épaisseur du film augmente, des effets dus au substrat entrent en jeu, ce qui induit une déviation par rapport à la théorie JKR. Des effets similaires de taille finie sont également observés lorsque des test JKR sont effectués sur des petites lentilles d'élastomère [126].

Dans une première revue de 2002, Shull [117] a recensé les différentes approches développées pour remédier à ces problèmes de taille finie dans le cas de l'adhésion de films compliant incompressibles parfaitement fixés sur un substrat rigide. Comme dans la théorie classique JKR, l'adhésion de films minces peut être traitée d'un point de vue thermodynamique, basé sur une détermination de l'énergie élastique stockée dans le contact. En l'absence de solutions analytiques pour ce problème de mécanique du contact, il a été initialement proposé par Shull *et al.* de tirer des expressions approchées empiriques pour la compliance du contact à partir de simulations d'éléments finis [127, 128].

Plus récemment, des approches de résolution par éléments finis de la mécanique des contacts adhésifs sur substrats élastiques stratifiés ont été développées par Sridhar et Johnson [129, 130, 131, 132] dans le cas de films supportés compressibles et incompressibles. Ces calculs montrent en particulier que certaines caractéristiques de l'adhésion comme la force de détachement ("pull-off" force) peuvent être influencées par les propriétés élastiques des solides en contact, ce qui n'est pas le cas pour des contacts homogènes.

Des méthodes quasi-analytiques directes ont également été développées par Barthel *et al.* et Frétygnay *et al.* dans le cas d'un film élastique déposé sur un substrat semi-infini [133, 134, 135], puis généralisées à des multicouches [136]. Ces travaux mettent en évidence que lorsque le rayon du contact a est très inférieur à l'épaisseur τ du film, le système est dominé par l'élasticité du film tandis que quand $a \gg \tau$, la force de détachement et la compliance du système sont dominées par la réponse du substrat. Une transition entre ces deux régimes est observée pour $a \sim \tau$. Ce cas limite du film mince dans lequel l'épaisseur du film est très inférieure au rayon du contact a été plus spécifiquement étudié par Barthel [137].

Ces développements analytiques ont notamment permis un certain nombre d'études expérimentales quantitatives. En particulier Mary *et al.* ont pu mesurer des modules élastiques de l'ordre du MPa sur des films minces de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur [135]. Des mesures ont également été réalisées en SFA par McGuigan sur des systèmes multicouches constitués de films d'époxy de plus de 100 μm d'épaisseur déposés sur des substrats rigide et surmontés de fines lames de micas ($\sim 5,5 \mu\text{m}$) [138]. Les modules d'Young mesurés sont alors plutôt de l'ordre du GPa pour l'époxy et plusieurs dizaines de GPa pour le mica. Plus récemment, des études par AFM ont étudié les propriétés mécaniques de vésicules de copolymères par blocs [139].

L'analyse de la mécanique des contacts est donc un outil puissant pour étudier les propriétés mécaniques de matériaux élastiques en contact. Ce type d'étude a atteint un niveau d'analyse théorique tel qu'il est à présent possible d'étudier grâce à différents dispositifs, des systèmes assez divers, allant des colloïdes mous à des films déposés (mono ou multicouches). Cependant, les mesures par étude du contact entre une sonde solide et un film élastique restent limitées expérimentalement à des films d'épaisseur supérieure à une dizaine de micromètres. En effet, si la théorie permet à présent de modéliser la mécanique du contact dans le régime limite où l'épaisseur du film est inférieure au rayon du contact, il n'en reste pas moins que le module effectif mesuré est dominé par la réponse du substrat et il est donc délicat d'en extraire des informations précises sur le film élastique.

La solution qui consiste à diminuer la taille de la sonde afin de rester dans le régime $a \gg \tau$, et sonder ainsi le film élastique, reste également limitée par les contraintes expérimentales liée à la mesure de l'aire de contact. Les mesures par nano-indentation à l'AFM par exemple ne mesurent pas cette variable. La séparation des forces d'adhésion et de la réponse mécanique de la surface n'est alors pas possible sans ambiguïté. L'aire du contact ne peut être qu'estimée, ce qui rend difficile les mesures quantitatives des propriétés élastiques du film mince. Certains procédés ont été mis en oeuvre pour tenter de pallier ce problème, par exemple en procédant à des mesures relatives sur des matériaux d'élasticité connue et avec la même pointe AFM [140].

Autres approches

De nouvelles approches visant à étudier les propriétés rhéologiques de films minces de polymères fondus tendent à s'affranchir de tout contact solide. Il s'agit de l'étude du gonflement de nanobulles [141], ou de la dynamique d'étalement de polymères sur substrat liquide [142, 143]. Ces approches ont permis d'étudier les propriétés viscoélastiques de films ultra-minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur). Il a par exemple été ainsi montré que la viscosité effective de ces films présente une large diminution quand l'épaisseur du film devient inférieure à quelques fois le rayon de gyration des molécules de polymère.

Hamm et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de caractérisation mécanique de films minces adhésifs de quelques dizaines de micromètres basée sur l'arrachement de ces films de leur substrat rigide [144]. La raideur de flambage du film mince peut ainsi être mesurée.

Enfin une méthode particulièrement élégante et quantitative a été développée par Stafford *et al.*. Cette technique est basée sur l'instabilité de flambage obtenue en comprimant parallèlement à sa surface une bicouche constituée par un film mince rigide déposé sur un substrat épais relativement mou. La longueur d'onde des rides très régulières obtenues est alors directement liée au module élastique E_f du film mince par

$$\frac{E_f}{1 - \nu_f^2} = \frac{3E_s}{1 - \nu_s^2} \left(\frac{d}{2\pi\tau^3} \right) \quad (I.3)$$

où l'indice s se rapporte au substrat mou, τ est l'épaisseur du film et d la longueur d'onde des rides de flambage. Les auteurs sont ainsi capables de mesurer des module d'Young de quelques centaines de MPa jusqu'à quelques GPa de films ultra-minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Cette méthode originale est donc particulièrement

appropriée pour les films submicrométriques rigides dont la raideur reste très supérieure à celle du substrat sous-jacent de PDMS (à savoir quelques MPa).

Intérêt de la sonde fluide

Il n'existe donc que peu de méthodes non ambiguës permettant de mesurer directement les modules élastiques de films minces (de l'ordre du micromètre ou moins) et mous (typiquement de l'ordre du MPa voire moins).

A ces échelles en effet, nous avons montré que les forces d'adhésion jouent un rôle crucial, rendant difficile toute étude quantitative par contact mécanique si la sonde est de taille nanométrique. Les sondes de taille micrométrique ou millimétrique sont quant à elles limitées par l'influence du substrat, qui devient largement prédominante lorsque l'aire de contact devient supérieure à l'épaisseur du film. Enfin, les méthodes sans contact qui existent ne sont appropriées qu'à l'étude de film d'épaisseur supérieure au micromètre [144] ou de raideur bien supérieure au MPa [145].

Il semble dès lors intéressant de développer une méthode sans contact permettant une sollicitation douce adaptée à l'étude de surfaces molles. C'est pourquoi nous avons mis en oeuvre notre technique de sonde fluide sur des films minces d'élastomères.

Après avoir développé dans le chapitre II la théorie de la réponse élasto-hydrodynamique en régime oscillant, nécessaire à la mise en oeuvre de notre sonde fluide sur une surface élastique, je présenterai dans le chapitre III les premiers résultats expérimentaux obtenus sur des films minces de PDMS.

Chapitre II

Écoulement oscillant entre une sphère et un plan élastique.

Sommaire

1	Analyse générale	77
2	Modèle Physique	80
2.1	Régime visqueux et régime élastique	80
2.2	Modélisation de la raideur du film	82
2.2.1	Le film épais	82
2.2.2	Le film mince compressible	84
2.3	Diagramme de phase	90
2.4	Limites du modèle	93

1 Analyse générale

Pour pouvoir utiliser notre technique de sonde fluide sur des surfaces élastiques et interpréter quantitativement la réponse en force en terme de propriétés élastiques du substrat, nous avons analysé l'écoulement élasto-hydrodynamique d'un liquide entre une sphère et un plan dans le régime de réponse linéaire où l'amplitude d'oscillation de la sphère est très faible devant toutes les autres distances du problème. Cette étude est actuellement en considération pour une publication dans "Journal of Fluid Mechanics" (voir à la fin du chapitre).

L'idée est de coupler les équations de l'hydrodynamique présentées dans le chapitre I de la première partie, et plus précisément l'équation I.2 qui gouverne l'écoulement de drainage d'un film liquide mince, à la réponse élastique de la surface plane soumise au champ de contrainte appliqué par l'écoulement. Pour cela, nous avons essentiellement utilisé les expressions établies par Li et Chou [146] pour le champ de déplacement dans un plan semi-infini élastique recouvert d'une couche élastique d'épaisseur τ solidaire de ce plan et soumise à un champ de pression axisymétrique $P(r)$. Le résultat analytique complet de cette étude est donné dans les équations (2.9) et (2.10) du manuscrit d'article joint en fin de ce chapitre. La fonction réponse hydrodynamique est donnée par l'équation

intégré-différentielle :

$$\begin{aligned}
 G_\omega(D) &= -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D}\tilde{p}(\zeta=0) \\
 \tilde{p}(\zeta) &= -\frac{3i}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3i\left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\zeta'\tilde{p}(\zeta')X(\zeta'\tau')M(\zeta,\zeta') \\
 M(\zeta,\zeta') &= \int_0^\infty xdx\frac{J_1(\zeta x)J_1(\zeta'x)}{\zeta'\zeta(1+x^2)^3}
 \end{aligned} \tag{II.1}$$

où $\tau' = \tau/\sqrt{2RD}$, K_1 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 1, et $X(y)$ est une fonction donnée en appendice D de l'article mentionné, faisant intervenir les coefficients de Poisson des deux milieux élastiques ainsi que le rapport de leur module de cisaillement. Il est à noter que, dans cette équation, la viscosité du liquide et la fréquence d'excitation interviennent uniquement par l'intermédiaire du nombre sans dimension $\eta\omega(1-\nu^2)/E$ qui définit la distance caractéristique

$$D_c = 8R\left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} \quad E^* = \frac{E}{1-\nu^2} \tag{II.2}$$

Pour le calcul de cette réponse théorique, nous avons supposé une condition de non-glissement du liquide sur le solide, et nous n'avons pas pris en compte l'effet de la contrainte de cisaillement : en effet pour la sonde fluide cette contrainte est d'ordre $\sigma_T(r)/P(r) \sim \sqrt{D/R} \ll 1$.

Il peut être intéressant de confronter cette équation avec les résultats trouvés dans la littérature. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude élasto-hydrodynamique en régime oscillant, mais des résultats fondateurs ont été obtenus par Davis *et al.* dès 1986 sur la collision entre deux sphères élastiques dans un liquide visqueux. Les auteurs ont en effet étudié la chute d'une sphère élastique plongée dans un liquide visqueux et à proximité d'une autre surface élastique, cette sphère étant alors soumise à son propre poids et aux forces hydrodynamiques [147]. Deux autres papiers ont par la suite étendu cette approche au cas d'un liquide dont la densité et la viscosité dépendaient de la pression d'une part [148], et au cas où une condition de glissement partiel était observée sur la sphère élastique d'autre part [149]. Ces deux derniers travaux ne correspondent pas aux situations rencontrées dans nos expériences puisque nos oscillations en vitesse et en pression sont de très petite amplitude, et que pour notre approche, nous nous restreignons au cas d'une condition de non glissement du liquide sur le film de polymère.

Revenons cependant sur l'étude initiale de Davis *et al.* pour tenter de confronter notre approche. Remarquons tout d'abord que le forçage du mouvement de la sphère est intrinsèquement différent dans les deux cas. L'étude de Davis *et al.* s'intéresse à une chute, c'est à dire à une vitesse de la sphère quasi-stationnaire et couplée à la résultante des forces par la relation fondamentale de la dynamique. Dans notre cas, nous considérons une vitesse forcée de manière harmonique ce qui nous permet d'obtenir une réponse en fréquence. Il est toutefois possible de soulever deux éléments de convergence forte de nos résultats obtenus dans le cas d'un matériau massif (cas du film infiniment épais développé au paragraphe 3 de notre article, présenté à la fin de ce chapitre) avec la théorie de Davis *et al.*

Tout d'abord, Davis *et al.* expriment la déformation de la sphère sous l'effet de la pression due à l'écoulement sous la forme (éq. 2 et 3 de [147]) :

$$w(r,t) = 4 \left(\frac{1}{\pi E_1^*} + \frac{1}{\pi E_2^*} \right) \int_0^\infty f(y,t) \phi(r,y) dy \quad (\text{II.3})$$

où E_i^* est le module d'Young réduit de la sphère i et $f(y,t)$ est la distribution des contraintes sur les surfaces des solides à l'instant t . Le noyau $\phi(r,y)$ de l'expression intégrale est donné par

$$\phi(r,y) = \frac{y}{y+r} K \left(\frac{4yr}{(r+y)^2} \right) \quad (\text{II.4})$$

avec K l'intégrale elliptique complète du premier ordre (voir Abramowitz and Stegun [150], p. 589-592, pour les propriétés de cette intégrale elliptique).

Or notre relation (II.1) entre la déformation élastique et le champ de pression agissant sur la surface dans le cas du film épais où $X(y) = 1$ se ramène à l'éq. (2.5) de l'article, qui est mathématiquement rigoureusement la même que celles trouvée par Davis *et al.* (eq. II.3 et II.4). Dans le cas où $X(y) = 1$ en effet, nous pouvons réécrire l'équation (2.5) de notre article dans l'espace réel selon :

$$\begin{aligned} u(r) &= \int_0^\infty \tilde{u}(\xi) J_0(\xi r) \xi d\xi = \frac{2}{E^*} \int_0^\infty \delta \tilde{P}(\xi) J_0(\xi r) \xi d\xi \\ &= \frac{2}{E^*} \int_0^\infty \delta P(y) y dy \int_0^\infty J_0(\xi r) J_0(\xi y) d\xi \\ &= \frac{2}{E^*} \int_0^\infty \delta P(y) K \left(\frac{y}{r} \right) dy \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

avec K l'intégrale elliptique complète du premier ordre.

De l'équation 17.3.29 p 591 de l'Abramowitz and Stegun [150], nous avons que :

$$K \left(\frac{y}{r} \right) = \frac{y}{y+r} K \left(\frac{4yr}{(r+y)^2} \right)$$

et nous obtenons donc exactement le noyau obtenu par Davis *et al.* (eq. II.4)

D'autre part, la théorie asymptotique de Davis *et al.* suppose que le premier ordre pour la force correspond à la force visqueuse de Reynolds non perturbée $6\pi\eta Rv/D$ (eq. 6 de [147]). C'est également l'hypothèse de base du modèle "ressort/amortisseur" que nous développons au paragraphe suivant. Les auteurs montrent que cette hypothèse n'est valide que si leur paramètre élastique adimensionné :

$$\epsilon = \frac{4\eta v_0 R^{3/2}}{\pi E^* D^{5/2}} \quad (\text{II.6})$$

introduit dans l'éq. 10 de [147] est petit comparé à l'unité. Ce paramètre élastique donne l'ordre de grandeur que la déformation élastique du film à l'apex de la sphère par rapport à la distance nominale D :

$$\frac{w(0,t)}{D} \sim \epsilon \quad (\text{II.7})$$

En injectant notre vitesse $v_0 = h_0\omega$ dans leur expression (eq. II.6 et II.7), nous trouvons

$$\frac{w(0,t)}{D} \sim \epsilon \sim \frac{h_0}{D} \left(\frac{D_k}{D} \right)^{3/2} \quad (\text{II.8})$$

avec D_k la distance critique dans le cas du film épais comme définie par l'éq. (3.2) de notre article.

Dans notre approche, nous trouvons que quand $D \ll D_k$ (ce qui implique $\epsilon \ll 1$ selon l'éq. II.8), l'indentation élastique est $\delta \sim h_0(D_k/D)^{3/2}$ (2e paragraphe après l'éq (3.3) de notre article). Ceci est exactement le même résultat que l'équation II.8.

2 Modèle Physique

Les propriétés de l'interaction élasto-hydrodynamique $G_\omega(D)$ solution de (II.1) peuvent être interprétées en termes physiques simples dans le cas où la couche élastique est supportée par un plan rigide, et où son épaisseur est soit infiniment grande, soit infiniment petite par rapport à l'étendue spatiale de la sonde fluide $\sqrt{2RD}$.

En effet, le système constitué de notre sonde fluide et de la surface élastique peut être schématiquement modélisé par l'association en série d'un amortisseur visqueux et d'un ressort (voir figure II.1). L'amortisseur a un coefficient d'amortissement

$$\lambda(D) = \mathcal{R}/h_0\omega = 6\pi\eta R^2/D$$

où $\mathcal{R} = 6\pi\eta\omega h_0 R^2/D$ est l'amplitude de la force visqueuse de Reynolds s'exerçant sur la sphère dans le cas d'une surface rigide, et la raideur du ressort $K(D) = \mathcal{R}/\delta$ est déterminée par l'indentation δ de la couche soumise à la force \mathcal{R} s'appliquant sur une aire $2RD$. Dans ce modèle à une dimension, la vitesse relative du piston par rapport au liquide est $\dot{D} + \dot{\delta}$ ce qui permet d'écrire

$$\mathcal{R} = K(D)\delta = -\lambda(\dot{D} + \dot{\delta})$$

La réponse hydrodynamique et le rapport indentation/oscillation sont donc

$$\tilde{G}(\omega) = -\frac{\mathcal{R}}{h_o} = \frac{i\omega\lambda K}{K + i\omega\lambda} \quad \frac{\delta}{h_o} = \frac{i\omega\lambda}{K + i\omega\lambda} \quad (\text{II.9})$$

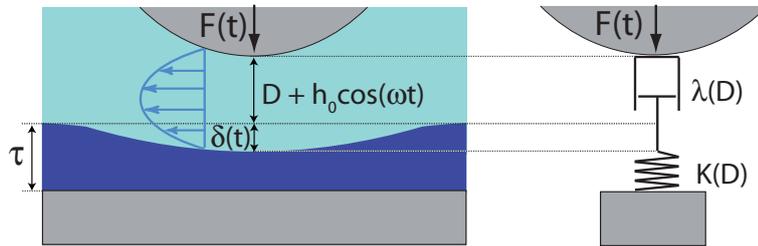


FIGURE II.1 : Modèle "piston-ressort" de l'interaction élasto-hydrodynamique.

2.1 Régime visqueux et régime élastique

Le coefficient d'amortissement $\lambda(D)$ de la sonde fluide décroît comme $1/D$ à grande distance. En revanche, l'aire sollicitée augmentant comme $2RD$, on peut penser que la raideur effective $K(D)$ de la surface élastique augmente avec D . Dans ces conditions,

à grande distance, la raideur l'emporte toujours sur l'amortissement, c'est à dire que $\lambda\omega \ll K$ et l'on peut simplifier (II.9) au premier ordre en

$$\frac{\delta}{h_o} \simeq \frac{\lambda\omega}{K} \ll 1 \quad \tilde{G}(\omega) \simeq i\omega\lambda\left(1 - i\frac{\delta}{h_o}\right) \quad (\text{II.10})$$

Dans cette limite, l'écoulement est très peu modifié par rapport au cas de la surface rigide et la réponse élasto-hydrodynamique se réduit essentiellement à l'amortissement visqueux de Reynolds, la partie élastique n'étant qu'une correction du premier ordre. Nous appelons ce régime d'écoulement le "régime visqueux".

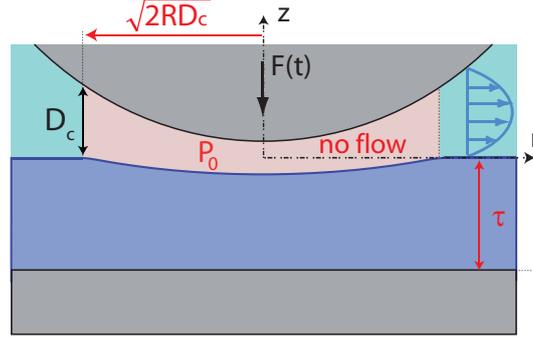


FIGURE II.2 : Aux petites distances, le fluide confiné se sépare en deux régions. Dans la région centrale où l'épaisseur du film liquide est inférieure à D_c , le liquide ne s'écoule plus et transmet la pression à la surface qui se déforme en compensant les oscillations de la sphère. A l'extérieur de cette région centrale, on retrouve les caractéristiques de l'écoulement de Reynolds.

Lorsque la distance D diminue, le coefficient de friction fluide λ augmente et la raideur apparente diminue (tout comme l'aire de la région sollicitée) jusqu'à une distance critique D_c telle que $\lambda(D_c)\omega = K(D_c)$. L'indentation δ devient alors de l'ordre de l'amplitude des oscillations de la sphère h_o , en vertu de l'équation (II.10). La pression du liquide sur l'axe sphère-plan atteint sa valeur maximale

$$P_{max} = \frac{\mathcal{R}}{2\pi RD_c} = h_o \frac{\omega\lambda(D_c)}{2\pi RD_c} = h_o \frac{K(D_c)}{2\pi RD_c}$$

En deçà de D_c , la pression appliquée par l'écoulement ne peut augmenter car la surface n'a plus la rigidité suffisante pour forcer cet écoulement. Par conséquent la portion du film liquide confinée sur une épaisseur inférieure à D_c ne s'écoule plus et transmet essentiellement la pression P_{max} à la surface élastique, qui se déforme en compensant les oscillations de la sphère (voir figure II.2). C'est le régime "élastique", dans lequel la composante élastique de la réponse en force sature à la valeur $G' \sim P_0 2\pi RD_c / h_o \sim K(D_c)$. A l'extérieur de cette région centrale de rayon $\sqrt{2RD_c}$, l'épaisseur du film liquide est supérieure à D_c , la pression et l'indentation diminuent et l'on retrouve les caractéristiques de l'écoulement de Reynolds. Ceci est l'origine de la composante visqueuse de G qui sature à $G'' \sim 6\pi\eta R^2\omega / D_c \sim G'$.

Nous avons donc une transition de l'écoulement gouvernée par le rapport D/D_c , entre un régime visqueux à grande distance, dominé par l'amortissement de Reynolds, et un régime élastique à petite distance, pour lequel partie visqueuse et partie élastique saturent au même ordre de grandeur.

2.2 Modélisation de la raideur du film

Pour obtenir les différents types de comportement de la fonction réponse $G_\omega(D)$ du système, il nous faut déterminer la raideur effective $K(D)$ du ressort permettant de modéliser la surface élastique. Cette raideur a une expression simple dans les cas limites suivants.

2.2.1 Le film épais

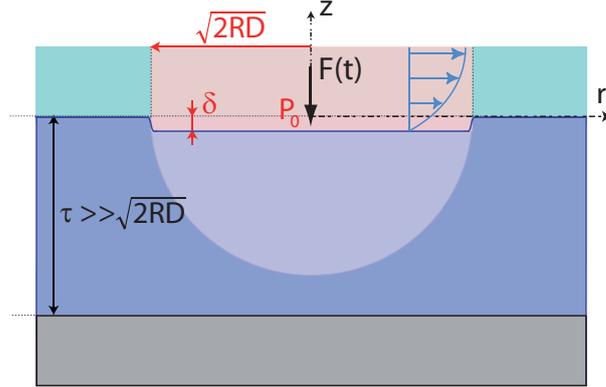


FIGURE II.3 : Le film épais est équivalent à un milieu semi-infini. La déformation est maximale dans un volume de taille équivalente au rayon de la sonde hydrodynamique, puis elle décroît en $1/r$.

Le film recouvrant le substrat rigide peut être considéré comme semi-infini si son épaisseur est très grande devant le rayon de la sonde hydrodynamique, soit $\tau \gg \sqrt{2RD}$. On peut alors considérer que la région de déformation du milieu élastique n'est pas limitée par le substrat. Considérant la réponse d'un milieu élastique semi-infini à un poinçon cylindrique de rayon $\sqrt{2RD}$ qui exerce uniformément une pression $P_0 = \mathcal{R}/2\pi RD$, on peut estimer l'indentation δ en considérant que la déformation du milieu est d'ordre :

$$\frac{\delta}{\sqrt{2RD}} \sim \frac{P_0}{E^*} \sim \frac{\mathcal{R}}{E^* 2\pi RD} \quad (\text{II.11})$$

On en déduit l'expression de la raideur

$$K(D) = \mathcal{R}/\delta \sim \pi E^* \sqrt{2RD}$$

et de la distance de coupure

$$D_c = D_k \sim R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$$

dans ce cas spécifique du film épais. En vertu de l'équation (II.10) la réponse élasto-hydrodynamique dans le régime visqueux se simplifie alors en :

$$G_\omega(D) \sim i\omega\lambda\left(1 - i\frac{\delta}{h_0}\right) = \frac{6\omega\eta R^2}{D}\left(i + (D_k/D)^{3/2}\right)$$

Celle-ci présente une décroissance en $1/D$ pour sa partie visqueuse, comme décrit dans le paragraphe précédant, et en $1/D^{5/2}$ pour sa partie élastique. Le préfacteur de cette

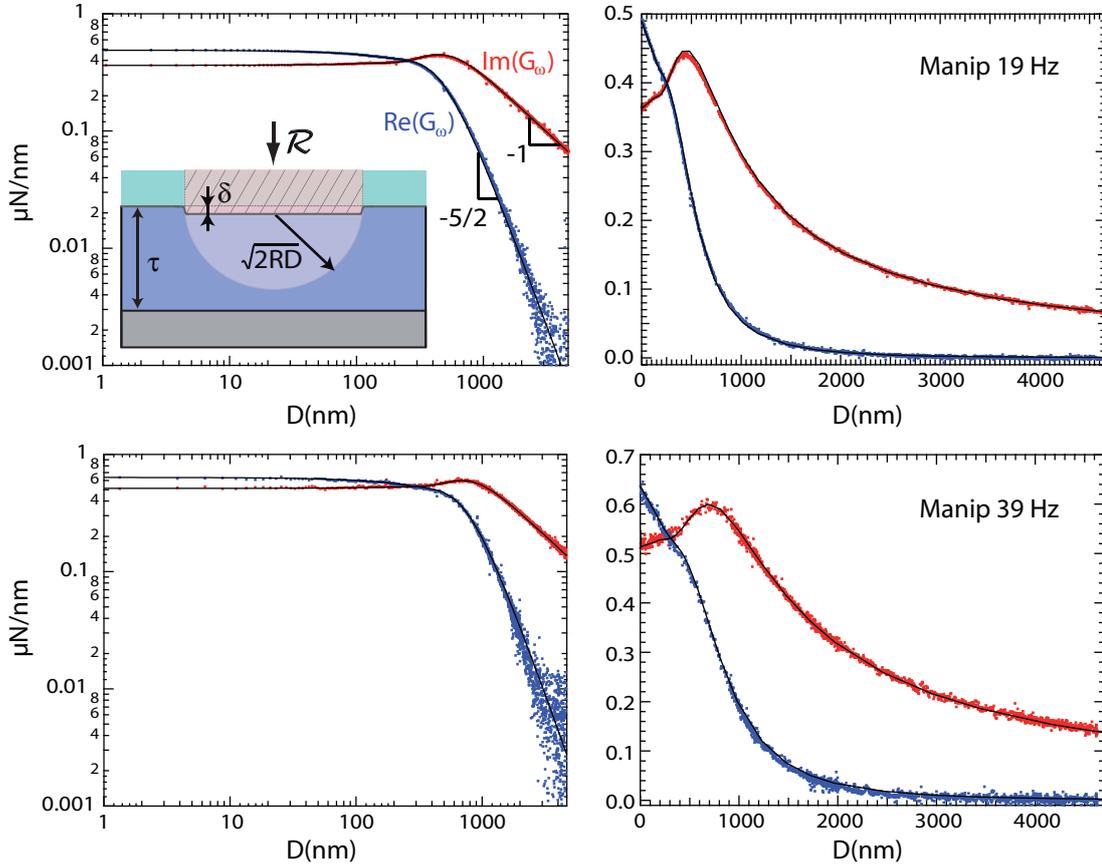


FIGURE II.4 : Représentation en échelle logarithmique et linéaire de la réponse élasto-hydrodynamique obtenue en fonction de la distance D entre les surfaces pour les expériences à 19 Hz (**en haut**) et 39 Hz (**en bas**) réalisées sur un film épais de PMDS d'épaisseur $\tau \sim 1$ mm. Le protocole de préparation de l'échantillon est détaillé dans l'étude expérimentale présentée dans le chapitre III. Les paramètres expérimentaux sont $R = 3.4 \pm 0.1$ mm et $\eta = 12 \pm 2$ mPa.s. La courbe noire correspond à résolution numérique de l'équation complète (eq II.1) dans le cas limite du film épais (fonction maîtresse $g_k(D/D_k)$ tabulée en table (II.1)). On observe un très bon accord entre le fit et les points expérimentaux, ce qui nous permet de mesurer la distance de coupure $D_k = 1455$ nm à 19 Hz et $D_k = 2455$ nm à 39 Hz. Nous en déduisons le module d'Young du film (en supposant $\nu = 1/2$) : $E = 2.7 \pm 0.1$ MPa à 19 Hz et $E = 2.6 \pm 0.1$ MPa à 39 Hz.

décroissance en $1/D^{5/2}$ est fonction de la distance critique D_k et permet donc de mesurer le module d'Young réduit $E^* = E/(1 - \nu^2)$.

Nous avons pu illustrer expérimentalement ce cas limite sur un film de PDMS épais de près d'un millimètre d'épaisseur (voir figure II.4). Le protocole de préparation de l'échantillon est détaillé dans l'étude expérimentale présentée dans le chapitre III. Pour cette expérience, nous avons utilisé une sonde fluide constituée d'un mélange eau/glycérol de viscosité $\eta = 12 \pm 2$ mPa.s et d'une sphère de rayon $R = 3.4 \pm 0.1$ mm. L'expérience a été réalisée à deux fréquences différentes $\omega/2\pi = 19Hz$ et $39Hz$.

Ces expériences permettent d'observer très finement les régimes d'écoulement élastique et visqueux décrits ci-dessus, avec la saturation des composantes réelle et imaginaire de $G_\omega(D)$ à petite distance et la décroissance de G'_ω en $1/D^{5/2}$ à grande distance.

On remarque également sur la figure (II.4) que la réponse expérimentale est en excellent accord avec la solution de l'équation complète (eq II.1) obtenue numériquement. Dans le cas limite du film épais, cette équation se simplifie car la réponse $X(y)$ du film est essentiellement égale à 1. La solution de l'équation complète s'écrit alors sous la forme simple

$$\begin{aligned} G_\omega(D) &= \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_k} g_k(D/D_k) & D_k &= 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} \\ \lim_{x \rightarrow 0} g_k(x) &= 2,015 + 1,163 i & &= 1.163(\sqrt{3} + i) \\ \lim_{x \rightarrow \infty} g_k(x) &= \frac{3a_2}{16x^{5/2}} + \frac{i}{x} & a_2 &= \int_0^\infty \zeta^2 K_1^2(\zeta) d\zeta = \frac{3\pi^2}{32} \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

La fonction $g_k(x)$ est une fonction complexe que nous avons calculé numériquement et dont les valeurs sont listées en table (II.1).

Comme la réponse est uniquement fonction de D/D_k , l'ajustement des réponses expérimentales à la théorie se fait par simple translation des courbes sur l'axe horizontal dans la représentation log-log. Nous obtenons les valeurs de la distance de coupure : $D_k = 1455$ nm à $19Hz$ et $D_k = 2455$ nm à $39 Hz$. Nous en déduisons le module d'Young réduit du film, puis son module d'Young en supposant $\nu = 1/2$: $E = 2.7 \pm 0.1$ MPa à $19Hz$ et $E = 2.6 \pm 0.1$ MPa à $39Hz$.

2.2.2 Le film mince compressible

Considérons à présent le cas d'un film mince dont l'épaisseur est très inférieure à l'extension de la zone sondée $\tau \ll \sqrt{2RD}$. Deux cas sont alors à distinguer selon que le film est plutôt compressible ($\nu \lesssim 0.45$) ou parfaitement incompressible ($\nu = 0.5$).

Film mince compressible

Dans le cas du film mince compressible, l'extension radiale est empêchée par la condition de non-glissement du film sur le substrat. La réponse du film est donc essentiellement uniaxiale. L'indentation δ s'exprime alors en fonction de la pression exercée par le fluide selon la relation :

$$\frac{\delta}{\tau} \sim \frac{P_0}{E'} \sim \frac{\mathcal{R}}{E'2\pi RD} \quad (\text{II.13})$$

où $E' = E(1 - \nu)/(1 - 2\nu)(1 + \nu)$ est le module de compression uniaxiale du film mince élastique. La raideur effective est alors donnée par

$$K(D) = \mathcal{R}/\delta = 2\pi RDE'/\tau$$

x	$\text{Im}(g_k)$	$\text{Re}(g_k)$	$\text{Im}(g_n)$	$\text{Re}(g_n)$	$\text{Im}(g_{1/2})$	$\text{Re}(g_{1/2})$
0.1	1.25827	1.84817	1.63078	1.43502	1.39404	0.741057
0.12	1.27134	1.81991	1.62975	1.39591	1.38241	0.722387
0.14	1.28941	1.79986	1.6285	1.35695	1.37079	0.703982
0.17	1.33565	1.77346	1.62621	1.2988	1.35335	0.676876
0.2	1.40245	1.73483	1.62337	1.24095	1.33591	0.650369
0.24	1.50326	1.64843	1.61849	1.16433	1.31266	0.615961
0.28	1.59211	1.52357	1.61271	1.08898	1.28942	0.582619
0.33	1.66211	1.3353	1.60668	0.994994	1.26038	0.542442
0.4	1.67664	1.06545	1.5961	0.853809	1.21976	0.488993
0.5	1.58509	0.747265	1.54267	0.638564	1.16186	0.4183
0.6	1.44388	0.526485	1.43677	0.451753	1.10424	0.354262
0.7	1.30095	0.37969	1.30923	0.315881	1.04711	0.296853
0.8	1.17253	0.281462	1.18491	0.223841	0.990736	0.246021
1	0.967106	0.166923	0.977477	0.120499	0.881746	0.163586
1.2	0.817209	0.107533	0.824095	0.0710554	0.780756	0.104971
1.4	0.705509	0.073751	0.709973	0.045114	0.691145	0.0662465
1.7	0.584173	0.0456757	0.586593	0.025329	0.581168	0.0337913
2	0.497873	0.0305187	0.499269	0.0155885	0.497591	0.018296
2.4	0.415639	0.0193869	0.416373	0.00903204	0.415976	0.00896626
2.8	0.356587	0.0132008	0.357007	0.00569077	0.356906	0.00486433
3.3	0.302742	0.00876016	0.30297	0.00347721	0.302955	0.00252648
4	0.249866	0.0054182	0.249977	0.00195284	0.24998	0.00117141
5	0.199945	0.00310249	0.199993	0.00099994	0.199996	0.00047995
6	0.16664	0.00196705	0.166664	0.000578687	0.166666	0.000231473
7	0.142843	0.00133807	0.142856	0.000364426	0.142857	0.000124946
8	0.124992	0.000958327	0.124999	0.000244138	0.125	7.32417e-05
10	0.0999966	0.000548599	0.0999998	0.000125	0.1	3e-05

TABLE II.1 : Valeurs numériques des fonctions maîtresses g_k , g_n , $g_{1/2}$ dans la région de transition $0.1 < x < 10$.

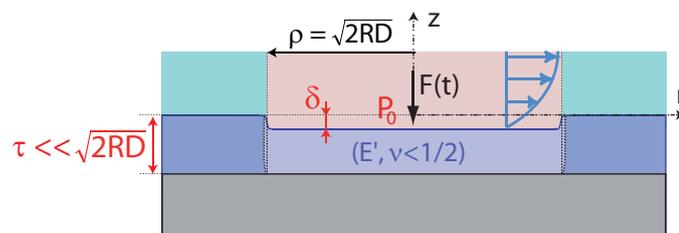


FIGURE II.5 : Schéma de principe de la déformation d'un film mince compressible. La déformation est essentiellement uniaxiale.

et la distance caractéristique de transition entre le régime visqueux et le régime élastique est définie par

$$D_n = \sqrt{3\eta\omega R\tau/E'}$$

Le comportement de la fonction réponse élasto-hydrodynamique dans le régime visqueux s'obtient par le modèle piston-ressort (II.10) :

$$\tilde{G}_\omega(D) \sim i\omega\lambda\left(1 - i\frac{\delta}{h_o}\right) = \frac{6\omega\eta R^2}{D}(i + (D_n/D)^2)$$

La composante élastique dans le régime visqueux présente cette fois une décroissance en $1/D^3$ plus rapide que dans le cas du film épais. Ceci reflète l'augmentation de la raideur apparente du film due au substrat rigide sous-jacent.

Comme nous l'avons souligné précédemment, la réponse du film mince compressible est locale et l'on peut donc également modéliser la surface élastique en considérant que l'amplitude du déplacement vertical de la surface est proportionnelle à la l'amplitude de la pression locale $u(r) = \tau\delta P(r)/E'$. La réponse complexe de l'élasto-hydrodynamique peut alors être calculée directement dans l'espace réel.

Cette approche avait été suivie au laboratoire par Audrey Steinberger pour modéliser ses expériences de machine à forces de surfaces dynamiques sur une surface superhydrophobe dans le régime de Cassie, c'est à dire avec un réseau de micro-bulles d'air piégées à l'interface solide-liquide [24]. Le tapis de bulles peut en effet être considéré comme un cas modèle de film élastique infiniment mince et parfaitement compressible, les bulles non connectées étant sollicitées indépendamment les unes des autres, et leur déformation ne dépendant que de la pression locale. A. Steinberger *et al.* avait alors introduit une raideur locale pour rendre compte de la réponse élastique linéaire du tapis de bulles.

Dans le cadre de notre analyse théorique, le cas limite du film mince compressible correspond dans l'équation maîtresse (II.1) à une réponse du film $X(y) = y$. La réponse élasto-hydrodynamique se met alors sous la forme :

$$\begin{aligned} G_\omega(D) &= \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_n} g_n(D/D_n) & g_n(D/D_n) &= -\frac{4D_n}{6D}\tilde{p}(0) \\ & & \lim_{x\rightarrow 0} g_n(x) &= 1,633(1+i) = \sqrt{\frac{8}{3}}(1+i) \\ \lim_{x\rightarrow\infty} g_n(x) &= \frac{3a_3}{16}\frac{1}{x^3} + \frac{i}{x} & a_3 &= \int_0^\infty \zeta^3 K_1^2(\zeta)d\zeta = \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

où g_n est une fonction complexe tabulée (table II.1).

La figure II.6 présente les résultats expérimentaux obtenus par A. Steinberger sur le tapis de bulles. Nous observons bien là encore les deux régimes, à petite et grande distance. Dans le régime élastique, nous remarquons cette fois que G' et G'' saturent à la même valeur. Le régime visqueux diffère lui aussi du cas limite du film épais par la décroissance en $1/D^3$ de G'_ω .

La réponse en force a ici été mesurée avec une sphère de rayon $R = 3,05 \pm 0.1$ mm et une sonde fluide constituée d'un mélange eau/glycérol de viscosité $\eta = 39 \pm 2$ mPa.s. Deux fréquences ont là encore été utilisées, 19 Hz et 69 Hz. Pour chacune de ces deux fréquences, notre analyse théorique complète s'ajuste parfaitement aux points expérimentaux et donne une distance de coupure $D_n = 320$ nm à 19 Hz et $D_n = 624$ nm à 69

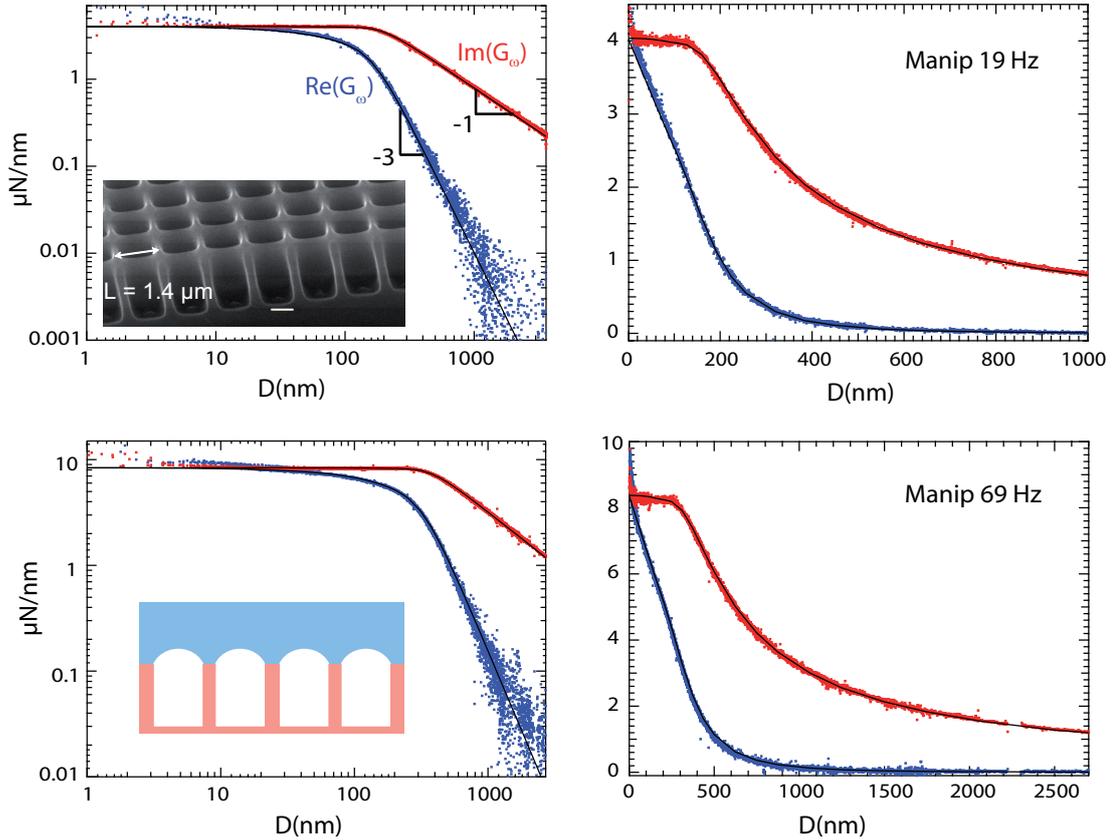


FIGURE II.6 : D'après A. Steinberger ref. ([24]). Réponse élasto-hydrodynamique obtenue sur un matelas de bulles encastées dans une surface hydrophobe texturée avec un réseau de trous à deux fréquences 19 Hz et 69 Hz. Les paramètres expérimentaux utilisés sont $R = 3,05 \pm 0.1$ mm et $\eta = 39 \pm 2$ mPa.s. La courbe noire correspond à résolution numérique de l'équation complète (eq II.1) dans le cas limite du film mince compressible (fonction maîtresse $g_n(D/D_n)$ tabulée en table (II.1)). On observe un très bon accord entre le fit et les points expérimentaux, ce qui nous permet de mesurer la distance de coupure $D_n = 320$ nm à 19 Hz et $D_n = 624$ nm à 69 Hz. Nous en déduisons une valeur de la raideur de surface $k = E'/\tau = 1.1 \pm 0.1 \cdot 10^{12}$ N.m identique pour les deux fréquences

Hz. Nous en déduisons une valeur de la raideur de surface $k = E'/\tau = 1.1 \pm 0.1 \cdot 10^{12}$ N.m identique pour les deux fréquences.

L'excellent accord des résultats expérimentaux obtenus sur ces surfaces hydrophobes avec la théorie élasto-hydrodynamique illustre l'intérêt de cette méthode pour étudier des surfaces molles et fragiles qui ne permettent pas de contact mécanique direct.

Le film mince incompressible

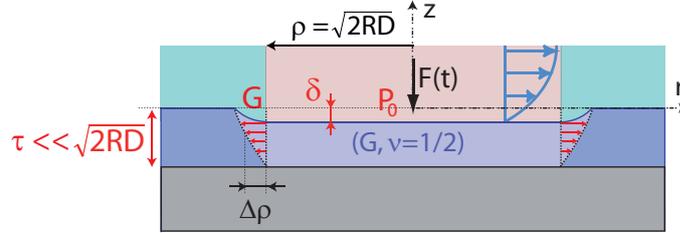


FIGURE II.7 : Schéma de principe de la réponse d'un film mince incompressible

Lorsque le film mince est incompressible (figure II.7) il doit obligatoirement se dilater dans le plan (x,y) quand il est comprimé sur l'axe z . La conservation du volume impose le déplacement latéral qui n'est plus négligeable malgré la condition de non glissement du film sur le substrat. La déformation du film est alors essentiellement un cisaillement, comme schématisé sur la figure (II.7). En supposant l'indentation uniforme sur la zone sondée, la conservation du volume donne le déplacement latéral $w(r)$ du film à la distance r de l'axe : $\pi r \tau w(r) = \pi r^2 \delta$ soit $w(r) = \delta r / \tau$. On en déduit l'énergie élastique stockée $E_{el} = \frac{1}{2} G \epsilon^2 2\pi R D \tau$ où $G = E/3$ est le module de cisaillement du film et la déformation de cisaillement $\epsilon = w/\tau \sim \delta \sqrt{2RD} / \tau^2$. Soit $E_{el} = G R^2 D^2 \delta^2 / \tau^3$. En identifiant cette énergie avec le travail de la force de Reynolds $\mathcal{R} \delta$ on obtient la raideur apparente du film

$$K(D) = \pi R^2 D^2 G / 2 \tau^3$$

qui augmente encore plus vite avec la distance D que la raideur des autres cas limites. La distance caractéristique de transition entre le régime visqueux et le régime élastique est défini alors comme :

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{3G} \right)^{1/3} \quad (\text{II.15})$$

et ne dépend plus du rayon de la sphère. Enfin la réponse élasto-hydrodynamique dans le régime visqueux s'écrit alors :

$$\tilde{G}_\omega(D) \sim i\omega\lambda \left(1 - i \frac{\delta}{h_o} \right) = \frac{6\omega\eta R^2}{D} \left(i + (D_{1/2}/D)^3 \right)$$

La décroissance de la composante élastique avec la distance dans le régime visqueux est cette fois en $1/D^4$, ce qui montre l'importante rigidification apparente due à l'incompressibilité du film élastique confiné.

Ce comportement est illustré sur la figure II.8 qui présente la réponse en force obtenue sur un film mince de PDMS réticulé. Les films d'élastomères présentent en effet un module de Poisson très proche de $\nu = 1/2$ et nous avons donc pu observer expérimentalement le comportement limite du film mince incompressible. Le protocole précis de préparation

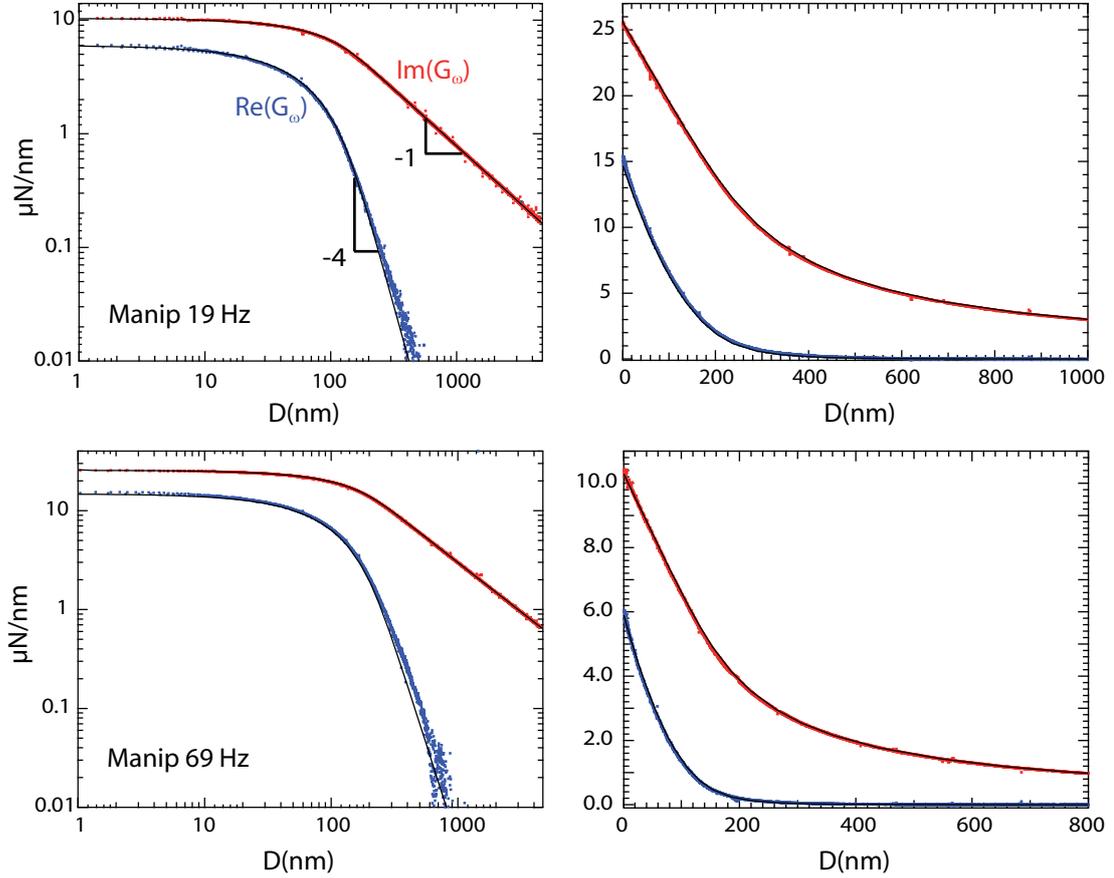


FIGURE II.8 : Représentation en échelle logarithmique et linéaire de la réponse élasto-hydrodynamique obtenue en fonction de la distance D entre les surfaces pour des expériences à 19 Hz (**en haut**) et 69 Hz (**en bas**) réalisées sur un film mince de PMDS d'épaisseur $\tau \sim 4.4$ nm. Le protocole de préparation de l'échantillon est détaillé dans l'étude expérimentale présentée dans le chapitre III. Les paramètres expérimentaux sont $R = 2.9 \pm 0.1$ mm et $\eta = 42 \pm 2$ mPa.s. La courbe noire correspond à résolution numérique de l'équation complète (eq II.1) dans le cas limite du film mince incompressible (fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ tabulée en table (II.1)). On observe là encore un très bon accord entre le fit et les points expérimentaux, ce qui nous permet de mesurer la distance de coupure $D_{1/2} = 109 \pm 1$ nm à 19 Hz et $D_{1/2} = 170 \pm 1$ nm à 69 Hz. Nous en déduisons le module d'Young du film qui est pour les deux fréquences égal à $E = 3G = 1.3 \pm 0.1$ MPa

de l'échantillon ainsi que l'analyse approfondie des résultats de cette expérience seront détaillés dans le chapitre III. Le liquide utilisé est là-encore un mélange eau/glycérol, de viscosité $\eta = 43 \pm 2$ mPa.s.

La nature incompressible du polymère ($\nu = 1/2$) apparaît clairement dans le régime élastique où cette fois $G' < G''$, et dans le régime visqueux où la partie réelle décroît très rapidement ($1/D^4$). L'excellent accord avec la théorie, qui fait ici intervenir une fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ tabulée en table (II.1), nous permet de déterminer la distance $D_{1/2} = 109 \pm 1$ nm à 19Hz et $D_{1/2} = 170 \pm 1$ nm à 69 Hz. A partir de ces deux expériences, nous pouvons extraire le module d'Young qui est pour les deux fréquences égal à $E = 3G = 1.3 \pm 0.1$ MPa. Il est important de mentionner que, d'après l'équation l'équation de $D_{1/2}$ (équation II.15), la principale source d'erreur dans cette détermination est due à la mesure de l'épaisseur τ du film, qui apparaît à la puissance trois dans l'expression de E .

L'augmentation de la raideur effective dans le cas de couches incompressibles a notamment été décrite par Ganghoffer [127], puis par Barthel *et al.* dans le cadre des tests "JKR" et de l'analyse du contact élastique linéaire et sans friction entre deux films [151]. Pour un film mince incompressible, il se produit une accumulation élastique de matériel en périphérie de la zone de contact qui est à l'origine de la rigidification observée. Ce point est malheureusement préjudiciable pour obtenir des valeurs précises de modules d'Young dans le cas des tests "JKR" sur des films d'épaisseur inférieure à quelques micromètres et dont le coefficient de Poisson vaut 1/2. Le problème est directement lié au contact solide de la sonde avec le matériau car, l'indentation selon l'axe sphère-plan étant imposée par la sonde solide, l'extension latérale de la zone sollicitée dépend alors directement de son amplitude.

Dans nos expériences de nanorhéologie, la sonde fluide permet d'étendre la contrainte sur une large zone tout en gardant une indentation limitée par l'amplitude des oscillations de la sphère. De plus, le film est ici délimité par une surface libre (interface polymère/liquide) ce qui lui autorise un mouvement tangentiel au moins sur sa surface supérieure. Nous pensons que ces deux caractéristiques de la sonde fluide permettent de réduire quelque peu l'effet d'empilement élastique, et que la mesure s'en trouve facilitée.

2.3 Diagramme de phase

Nous avons vu que la mesure de $G_\omega(D)$ en fonction de la distance dans chaque cas limite permet d'accéder à une combinaison des modules élastiques E et ν , par l'intermédiaire notamment de la valeur de saturation dans le régime élastique, ou bien de la distance de coupure au niveau de la transition. Cette combinaison est toutefois caractéristique du cas limite considéré.

Expérimentalement, plusieurs cas peuvent se présenter. Si le coefficient de Poisson du film est connu, on peut vouloir réaliser une expérience dans l'un des cas limite de manière à ajuster la courbe expérimentale par la courbe maîtresse correspondant à ce cas. On obtiendra alors la valeur d'une combinaison de E et ν dont on pourra déduire le module d'Young.

Si, en revanche, on cherche à mesurer les deux modules au cours de la même expérience, il faudra alors être capable de choisir les paramètres expérimentaux pour avoir au

cours d'une même expérience la transition d'un cas limite à un autre et obtenir les valeurs de deux combinaisons différentes des modules élastiques, par exemple $E^* = E/(1 - \nu^2)$ et $E' = E(1 - \nu)/(1 - 2\nu)(1 + \nu)$.

Ces différentes approches expérimentales nécessitent de bénéficier d'un outil qui permet de prévoir, en fonction des paramètres expérimentaux, le comportement de G_ω et le cas limite correspondant. C'est pourquoi nous avons réalisé un diagramme de phase résumant les différents domaines et transitions correspondant aux différents comportements limites exhibés par l'analyse théorique et par le modèle physique. Ce diagramme est présenté dans le plan $(\tau/R, D/R)$ (figure II.9).

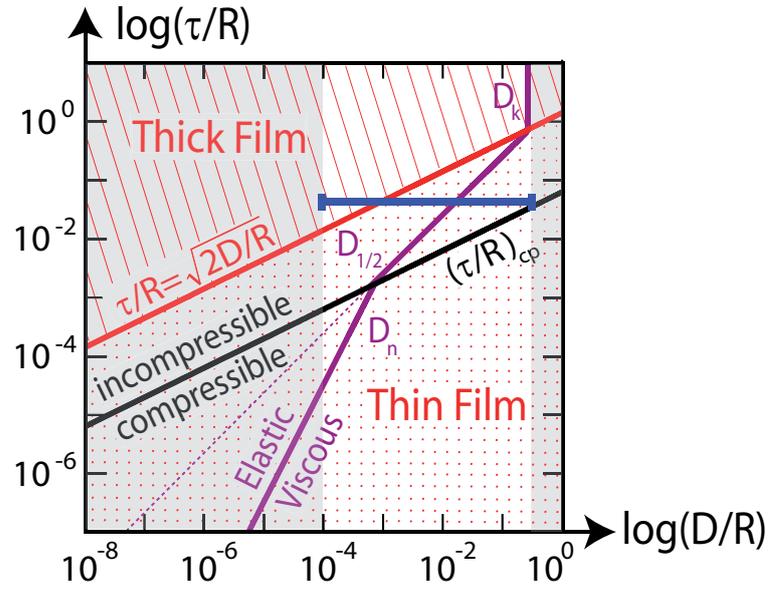


FIGURE II.9 : Diagramme de phase obtenu pour un film de module $E = 1$ MPa et de coefficient de Poisson $\nu = 0.499$. La ligne rouge (respectivement noire) correspond à la transition film épais/film mince (respectivement film mince incompressible/film mince compressible). Les lignes violettes correspondent à la transition entre le régime élastique et le régime visqueux dans chacun des cas limites. Les paramètres expérimentaux choisis ici sont ceux de l'AFM à sonde colloïdale $R = 10 \mu\text{m}$ et $\omega/2\pi = 1$ kHz, pour une sonde liquide de viscosité $\eta = 100$ mPa/s. Les zones grisées correspondent aux domaines de distance inaccessibles expérimentalement dans ce cas. La ligne bleue représente une expérience pour un film d'épaisseur donné.

Nous avons ainsi mis en évidence dans les paragraphes précédents trois cas limites correspondant à deux transitions gouvernées par l'épaisseur du film. La transition film épais/film mince apparaît directement en comparant l'épaisseur du film τ et l'extension de la zone sondée $\sqrt{2RD}$. Elle est matérialisée sur le diagramme par la droite rouge d'équation $\tau/R = \sqrt{2D/R}$. Les cas limites du film mince compressible et incompressible peuvent, quant à eux, être comparés par l'intermédiaire de leur raideur, l'indentation δ étant gouvernée par la raideur la plus faible (pour une force appliquée \mathcal{R} équivalente). Cette transition est matérialisée sur le diagramme par la droite noire, parallèle à la rouge et dont la position dépend du coefficient de Poisson du film. Toute modification de ν translate cette transition verticalement entre une position approximativement confondue

avec la droite rouge pour $\nu = 0$ et infiniment basse pour $\nu = 1/2$ (voir figure II.10.

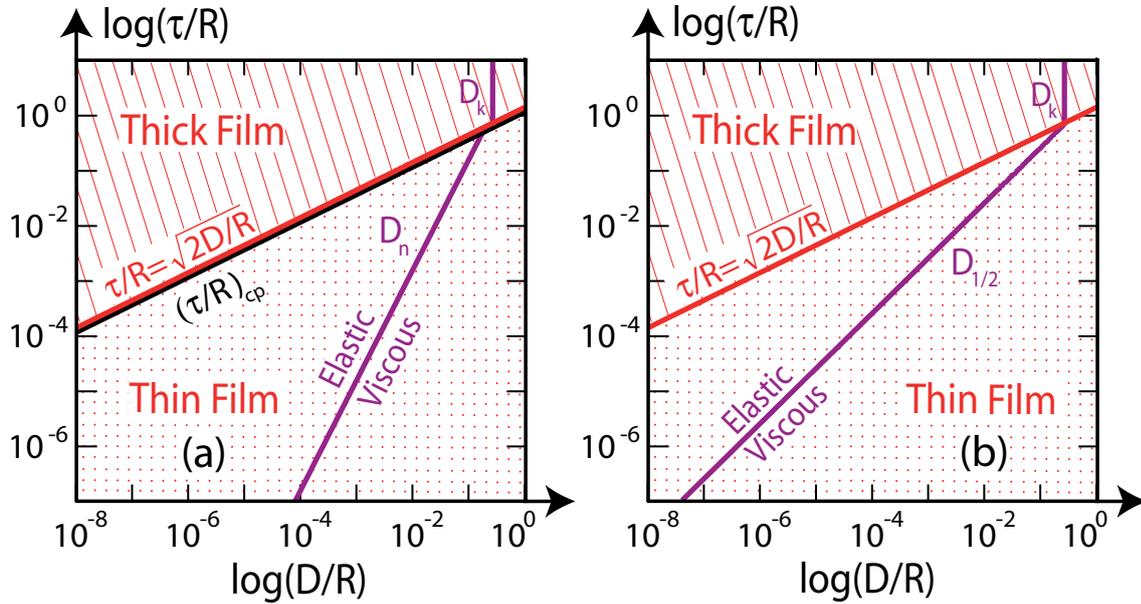


FIGURE II.10 : Diagrammes de phase limites pour un film de module d'Young $E = 1$ MPa et de coefficient de Poisson $\nu = 0$ (a) et $\nu = 1/2$ (b).

Pour un film donné, de module d'Young E et de coefficient de Poisson ν , les transitions film épais/film mince incompressible (en rouge) et film mince incompressible/film mince compressible (en noir) sont donc fixées.

On peut alors déterminer, selon le dispositif de mesure (AFM à sonde colloïdale ou machine à force de surface), la plage de distance normalisée par le rayon de la sphère D/R pouvant être couverte pendant une expérience. Cette région est délimitée sur le diagramme de la figure II.9 par les zones grisées qui sont inaccessibles. Pour une épaisseur τ donnée du film, on peut donc matérialiser une expérience par un segment horizontal (tracé en bleu sur le diagramme).

Le choix des paramètres expérimentaux tels que la pulsations ω des oscillations de la sphère ou la viscosité η de la sonde fluide permet alors de positionner en bloc la transition entre régime élastique et régime visqueux dans chacun des différents cas limites (lignes violettes). Dans chacun de ces cas, la transition est caractérisée par l'expression de la distance critique correspondante : D_k pour le film épais, D_n pour le film mince compressible et $D_{1/2}$ pour le film mince incompressible. En particulier, D_k étant indépendante de τ , la transition élastique/visqueux du film épais est une droite verticale, tandis que, $D_{1/2}$ étant indépendante de R , la transition élastique/visqueux du film mince incompressible est une droite de pente 1.

La réponse en force étant plus sensible aux propriétés élastiques du film dans le régime élastique, on peut *a priori* choisir de placer dans ce régime le maximum de l'expérience (segment bleu). Cependant, si l'on ne connaît pas précisément le rayon de la sonde utilisée pour l'expérience, on peut préférer placer cette transition au centre de la gamme des distances accessibles (ligne bleue) de manière à déterminer expérimentalement

talement le produit ηR^2 à partir de la décroissance en $1/D$ de l'amortissement dans le régime visqueux.

2.4 Limites du modèle

Le modèle physique présenté précédemment et la représentation en terme de diagramme de phase permettent également de mettre en évidence et d'estimer différents effets non pris en compte dans cette étude et qui pourraient modifier les comportements de G_ω .

Influence du substrat

Dans le cas du film mince il est important de pouvoir estimer l'influence de la rigidité du substrat, supposée infinie jusque là. Celle-ci est en effet connue pour intervenir dans les "tests JKR" dès que le rayon de l'aire de contact devient comparable à l'épaisseur du film.

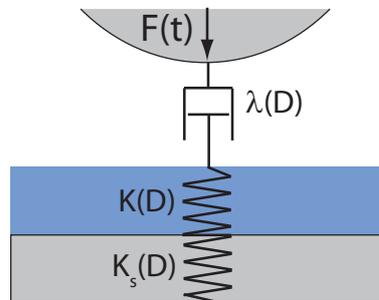


FIGURE II.11 : Modélisation de la raideur du substrat

On peut reprendre le modèle piston-ressort et modéliser la raideur finie du substrat par un nouveau ressort en série (figure II.11) dont la raideur est donnée par l'expression obtenue dans le cas du film épais $K_s(D) = \pi E_s^* \sqrt{2RD}$ où E_s^* est le module d'Young réduit du substrat. On peut alors comparer cette raideur avec la raideur du film mince compressible ou incompressible pour estimer l'importance relative de la complianse du substrat. Ceci peut être illustré dans le diagramme de phase par une nouvelle région (grisée sur la figure II.12) délimitée par une droite parallèle à la transition film épais film mince, et dont la position ne dépend que du rapport des modules réduits du film et du substrat E^*/E_s^* . Dans cette région, l'influence du substrat ne peut plus être négligée. Elle peut être prise en compte quantitativement dans les équations complètes en reprenant la forme générale de la réponse élastique du film donnée par Li et Chou [146].

Influence de la compressibilité du liquide

Un autre effet pouvant être estimé est la compressibilité de l'eau, non rigoureusement nulle. Dans notre modèle et dans nos équations, on considère en effet que la sonde fluide est parfaitement incompressible, ce qui nous permet d'appliquer la conservation du débit pour établir les équations hydrodynamiques. Or, dans le cas d'un film élastique quasi-incompressible, on peut s'attendre à ce que cette correction ne reste plus négligeable sur toute la gamme de distance. On peut estimer cet effet par un raisonnement similaire à l'étude précédente, en considérant la raideur $K_{liq}(D)$ d'un film d'eau d'épaisseur D en série avec la raideur du film mince (figure II.13).

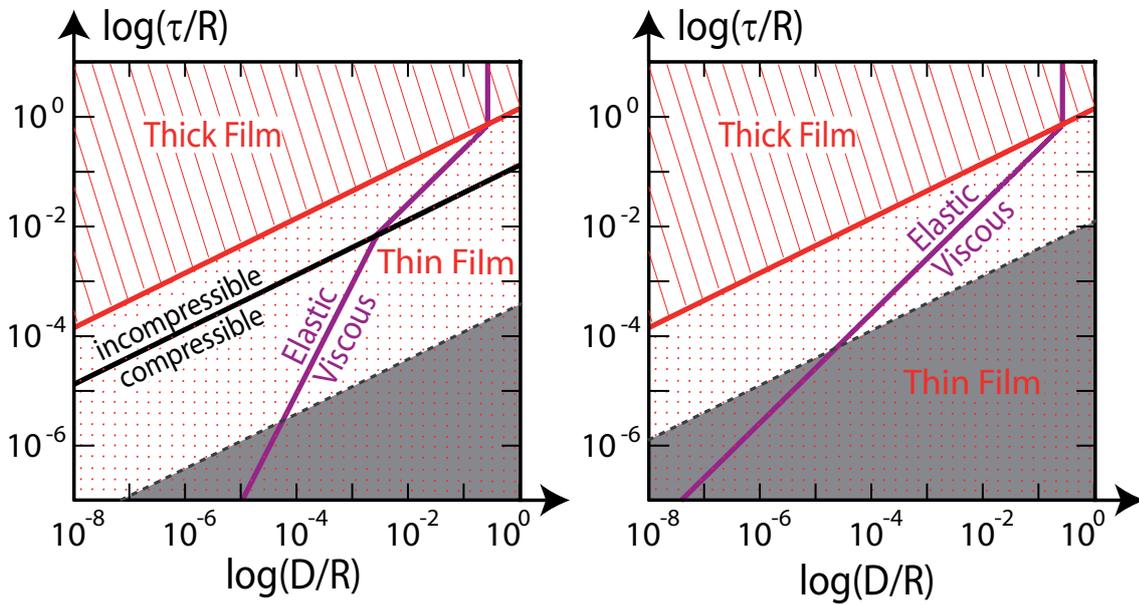


FIGURE II.12 : Effet de la raideur finie du substrat sur un film mince de module d'Young $E = 1$ MPa et de coefficient de Poisson $\nu = 0.495$ (à gauche) et $\nu = 1/2$ (à droite). La zone grisée correspond à la région où l'influence d'un substrat de Pyrex ($E_s = 60$ GPa et $\nu = 0.2$) doit être prise en compte dans les équations.

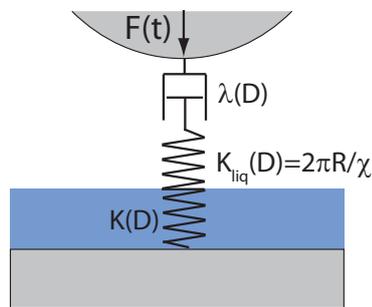


FIGURE II.13 : Modélisation de la compressibilité de la sonde fluide

Cette raideur peut être évaluée à l'aide d'une approche locale en exprimant l'indentation $\delta \sim \chi P_0 D$ qui résulte de la compressibilité d'un film d'eau d'épaisseur D soumis à la pression P_0 . La raideur du film liquide d'épaisseur D est alors donnée par $K_{liq}(D) = \mathcal{R}/\delta = 2\pi R/\chi$; elle est donc indépendante de D .

En comparant cette raideur à la raideur du film trouvée dans chacun des trois cas limites, on peut déterminer l'importance relative de la compressibilité par rapport à la réponse élastique du film. Ceci peut là encore être représenté sur le diagramme de phase par de nouvelles régions (en bleu sur la figure II.14) délimitées dans chacun des cas limites par une droite dont la position ne dépend que du produit du module réduit du film et de la compressibilité de l'eau $E^*\chi$. Dans cette région bleue, l'influence de la compressibilité de l'eau ne peut plus être négligée. Elle peut alors être prise en compte en réécrivant l'équation de conservation de la masse du liquide en tenant compte de la variation de la densité du liquide $\rho(P) = \rho_0(1 + \chi\delta P)$ (voir Appendice E de l'article).

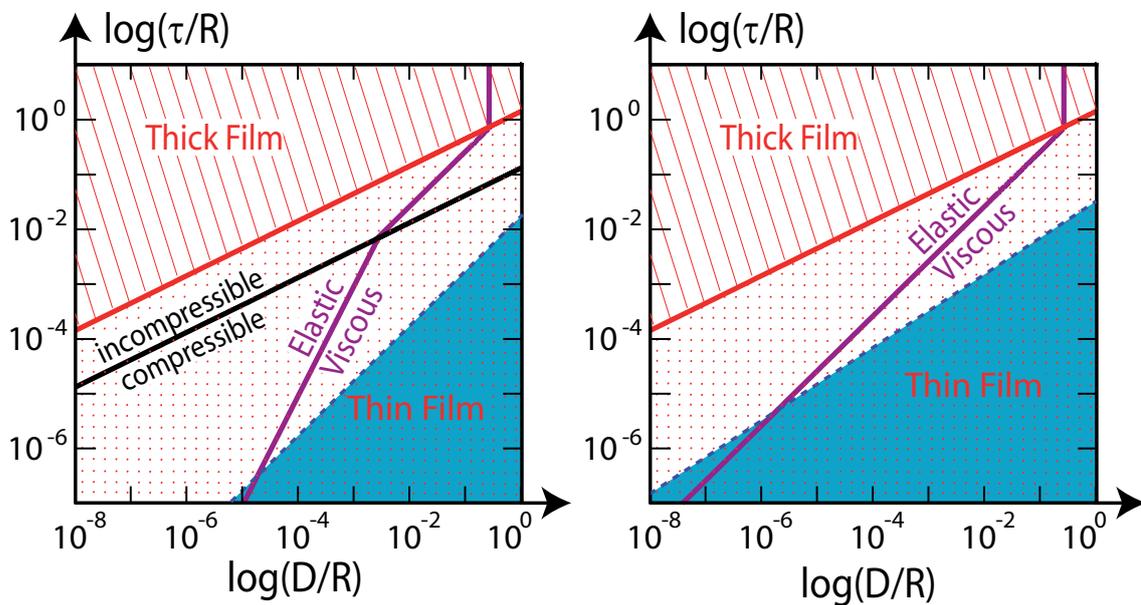


FIGURE II.14 : Effet de la compressibilité du liquide sur un film mince de module d'Young $E = 1$ MPa et de coefficient de Poisson $\nu = 0.495$ (à gauche) et $\nu = 1/2$ (à droite). La zone bleue correspond à la région où l'influence de la compressibilité de l'eau ($\chi = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$) doit être prise en compte dans les équations.

Influence de la capillarité

On peut également se demander si la déformation du film induit des pressions capillaires susceptibles de modifier la réponse élasto-hydrodynamique. Pour cela, on peut une fois de plus exprimer cet effet sous la forme d'une raideur capillaire $K_{cap}(D)$. Cette raideur intervient cette fois en parallèle de celle du film, puisque l'indentation est identique pour les deux ressorts et que les deux pressions hydrodynamique et capillaire s'ajoutent (voir figure II.15). La raideur dominante du système sera donc cette fois la plus grande et la capillarité pourra être négligée tant que $K_{cap}(D) \ll K(D)$.

Pour exprimer la raideur capillaire, il faut tout d'abord évaluer la pression de Laplace P_{cap} et donc la courbure du film déformé. Dans l'approximation des faibles indentations, on peut exprimer δ en fonction du rayon de courbure ρ de la surface du film par $\delta \simeq$

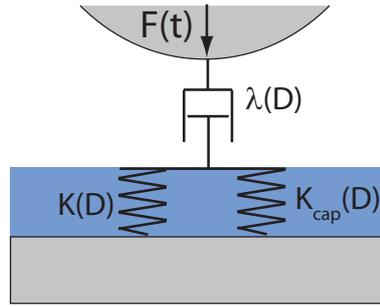


FIGURE II.15 : Modélisation de l'influence de la capillarité sur la déformation du film

RD/ρ et la pression capillaire vaut alors $P_{cap} = \gamma\delta/RD$ où γ est la tension superficielle du film élastique. On en déduit alors la raideur capillaire $K_{cap}(D) = 2RDP_{cap}/\delta = 2\pi\gamma$.

En comparant cette raideur à la raideur du film obtenue dans les différents cas limites, on peut déterminer les limites à partir desquelles l'effet de la tension superficielle ne peut plus être négligé. Ceci pourrait également être représenté sur le diagramme de phase par de nouvelles lignes dont la position dépend du rapport E^*R/γ (ou $E'R/\gamma$), qui fait intervenir le rayon de la sphère. Pour les modules d'Young considérés ici ($E > 1$ MPa), ces limites sont en dehors de nos diagrammes. Remarquons que l'on est d'autant moins gêné par cet effet que la sphère utilisée est grande. En particulier, dans le cas de la machine à forces de surfaces qui utilise une sphère de 3 mm de rayon, cet effet restera négligeable, même pour des films plus mous de quelques dizaines de kPa.

Influence de la viscoélasticité

Enfin, nous avons considéré dans notre modèle et dans nos équations que le film était parfaitement élastique et que la dissipation visqueuse provenait exclusivement de l'écoulement visqueux entre la sphère et la surface. Il peut être toutefois intéressant d'être en mesure de prendre en compte une composante viscoélastique du film, notamment dans le cas de films de polymère qui ne seraient que partiellement réticulés.

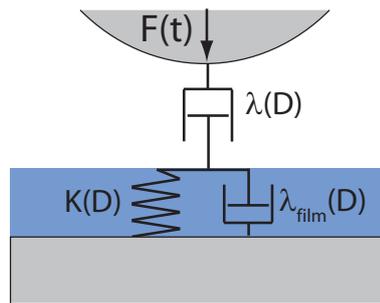


FIGURE II.16 : Modélisation de la viscoélasticité du film de polymère

Ceci revient à modéliser le film par un ressort en parallèle avec un amortisseur purement visqueux, l'indentation étant identique pour les deux composantes (figure II.16). La force qui s'exerce sur le film peut alors s'écrire :

$$\tilde{F}(\omega) = K(D)\delta + \lambda_{film}(D)\dot{\delta} = \delta(K + i\omega\lambda_{film})$$

Ceci revient donc à considérer une raideur complexe $\tilde{K}(\omega) = K' + iK'' = K + i\omega\lambda_{film}$ que l'on peut réexprimer avec les différentes expressions trouvées pour les trois cas li-

mites en faisant intervenir un module d'Young complexe $\tilde{E}^* = E^{*'} + i\omega E^{*''}$.

On prendra en compte cet effet en remplaçant dans les équations la réponse élastique du film $X(\xi\tau)$ par une réponse complexe qui fait intervenir le module d'Young complexe $\tilde{E}(\omega)$.

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties

S. LEROY, and E. CHARLAIX

Université de Lyon, CNRS UMR 5586, Laboratoire PMCN, F-69622 Villeurbanne France

(Received 21 December 2010)

We study the elasto-hydrodynamic interaction of a sphere with a flat elastic surface in the prospect of measuring the elastic moduli of soft supported thin films, with non-contact dynamic Surface Forces or Atomic Force Microscopy measurements. When the sphere is oscillated at a very small amplitude close to the surface, the linear force response undergoes a dynamic transition from a viscous-dominated behaviour at large distance to an elastic-dominated behaviour at short distance. In the limit of very thin or very thick supported layers, we show that the force response obeys simple scaling laws which allow to determine unambiguously the absolute elastic modulus of the layer. In the general case we establish the very rich phase diagram of the elasto-hydrodynamic interaction and discuss its application for optimizing experimental parameters.

Nano-hydrodynamics, elasto-hydrodynamics, confined liquids, thin films

1. Introduction

Soft elastic films, such as supported layers of polymers, elastomers, soft biologic tissues or even living cells, are ubiquitous in nature and increasingly used in technological applications as diffusion or anti-corrosion barriers, dielectric coatings, electronic packaging, biocompatible layers, etc... The mechanical properties of these submicrometer thin films

are of utmost importance for their stability and effective utilization, however they can differ significantly from the bulk material due to the proximity of a supporting substrate. Because of the large structural sizes involved in soft or biological matter, proximal effects induced by the interaction and organization of macro-molecules or self-assembled structures close to the wall can extend on scales comparable to the thickness of thin layers. In polymer melts for instance variations up to four orders of magnitude of the mechanical properties in the close vicinity of a solid wall have been reported (Long & Lequeux (2001)).

Conventional mechanical testing is not adapted for thin film investigation. As both the size and the stiffness are reduced, elastic forces become weaker than surface forces, adhesion and friction (Shull (2002)). Besides, contact with a solid probe creates a new probe/layer interface, with new adhesion forces and possible modification of the material mechanics at its vicinity. Contact mechanics methods based on the Johnson-Kendall-Roberts theory of elastic contact (Johnson *et al.* (1971)) measure simultaneously the force, indentation, and contact area of a spherical probe with the sample, from which the Young modulus and the work of adhesion can be independantly determined. This approach used in Surface Force Apparatus (SFA) and similar devices is however limited to film thicknesses larger than the radius of the contact area, in general several tens of micrometers (Tardivat *et al.* (2001); McGuiggan *et al.* (2007)). The JKR theory was extended to the case of thin layers by finite element (Johnson *et al.* (1971); Sridhar & Johnson (2004)) or semi-analytical methods (Perriot & Barthel (2004); Barthel & Perriot (2007)), however mechanically confined layers exhibit a stiff response and their indentation is blurred by the one of the substrate (Gacoin *et al.* (2006); Mary *et al.* (2006)). This elastic pile-up was shown especially severe for incompressible or quasi-incompressible materials such as polymers (Barthel *et al.* (2006)), precluding accurate

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 3
measurements on films thinner than some micrometers (Barthel (2007)). The small probes used in scanning microscopies reduce the confinement, but they do not allow to account unambiguously for the adhesion forces (Shull (2002)), and are challenged to give more than relative values (Aime *et al.* (2001); Johannsmann (2002)).

Non-conventional mechanical testing such as the inflation of nanobubbles (O'Connell & McKenna (2005)), Atomic Force Microscopy in friction mode or in oscillatory mode (McGuiggan (2004); Dubourg *et al.* (2003); Basire & Fretigny (1999)), dewetting or holes growth on a liquid substrate (Bodiguel & Fretigny (2006)), quartz micro-balance (Leopoldes & Jia (2009)), lateral loading of contacts (Gacoin *et al.* (2006)), provide valuable information on the mechanics of thin films, although absolute determination of elastic moduli rely on parameters which are difficult to measure accurately such as interfacial tension, wetting parameter, or contact areas. The wrinkling instabilities method of Stafford *et al.* (2004) provides absolute values of the Young modulus of thin films, but requires supporting substrates orders of magnitude softer, which limits its use for soft materials.

We propose here a new method to investigate the elastic properties of supported thin films, without contact, using the elasto-hydrodynamic force induced by a moving sphere separated from the sample by a thin liquid layer. The advantage of this method is that the thin film is stressed not through the direct contact with a solid probe but through the drainage of a viscous newtonian fluid, so that the resulting force does not include any adhesive contribution. Elasto-hydrodynamic (EHD) flows between a sphere and a plane have been studied theoretically and experimentally in the context of sphere collision and rebound in viscous liquids (Davis *et al.* (1986), Barnocky & Davis (1989) Barnocky & Davis (1988), Vinogradova & Feuillebois (2000)). The hydrodynamic force has been shown to depend strongly on the elastic modulus of the bodies when they are separated

by a thin liquid layer. Here we consider an harmonic elasto-hydrodynamic flow induced by a rigid sphere oscillating with a very small amplitude, and we study the resulting hydrodynamic force acting on a nearby elastic plane in the linear response limit. This type of mechanical testing can be implemented easily in Surface Force Apparatus (SFA) devices (Restagno *et al.* (2002)) or Atomic Force Microscopes (AFM). In this context the oscillatory flow between a sphere and a plane covered with an array of bubbles has been studied theoretically by Lauga & Brenner (2004). They have discussed the reduction of the hydrodynamic force due to the surface compliance in terms of an apparent liquid slippage onto the solid. In this work, we establish the in-phase and out-of-phase components of the elasto-hydrodynamic force response in the general case of an elastic, stratified surface. We show that these components undergo a transition from a viscous regime at large distance, toward an elastic regime at small distance. In the limit of very thin or very thick supported layers, the force response obeys simple scaling laws which allow to determine easily and unambiguously the absolute elastic modulus of the layer. In the general case we establish the rich phase diagram of the elasto-hydrodynamic interaction, and discuss its application for optimizing experimental parameters.

2. A linear response theory of EHD between a sphere and a plane

We consider the axisymmetric configuration sketched on Fig. 1 of an elastic film supported by a flat rigid substrate and immersed in a viscous liquid. A spherical probe at a nominal distance D of the plane oscillates in the normal direction with a nanometric amplitude $h_o \ll D$. The dynamic motion of the sphere creates an oscillating drainage flow and induces a pressure on the elastic surface. The quantity of interest is the hydrodynamic force response, i.e. the ratio of the complex amplitude F_ω of the dynamic force $F(t) = \text{Re}[F_\omega e^{i\omega t}]$ acting on the plane at the excitation frequency, to the amplitude h_o

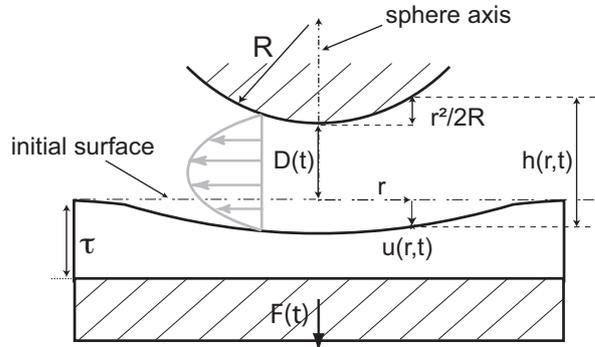


FIGURE 1. Principle of the method: a supported elastic layer is stressed through the drainage of a viscous liquid forced by the oscillatory motion of a spherical probe.

of the sphere oscillations $h_o \cos(\omega t)$:

$$G_\omega(D) = \frac{F_\omega}{h_0} \quad (2.1)$$

We focus here on applications such as the Surface Force Apparatus (SFA) or the colloidal probe AFM, in which the distance $D(t) = D + h_o \cos(\omega t)$ between the sphere apex and the plane is much lower than the probe radius R . The experimental frequency is at most in the range of kHz , the Reynolds number is very small (less than 10^{-2}), and the viscous penetration depth $\delta = \sqrt{\eta/\rho_f \omega} \ll D$ (with η the liquid viscosity and ρ_f its density). In these limits the drainage flow between the sphere and the plane is stable and laminar, and obeys the well-known lubrication equation (see Hocking (1973)):

$$\frac{\partial}{\partial t}(h(r,t)) = \frac{1}{12\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r h(r,t)^3 \frac{\partial P(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.2)$$

with P the liquid pressure. For this the liquid chosen as a probe should retain its continuum character for all thickness $h(r,t)$ investigated. This is the case with simple liquids, such as water, water solutions (sucrose, glycerol), alkanes, and some other low molecular mass organic liquids down to thicknesses of 10 molecular size and less (Chan & Horn (1985); Georges *et al.* (1993); Raviv *et al.* (2004); Honig & Ducker (2007); Cottin-Bizonne *et al.* (2008)). As we are interested only in the hydrodynamic interaction, the

eventual effect of equilibrium long range interaction forces such as van der Waals or electrostatic forces should be accounted for by subtracting their contribution to the measured force response, i.e. the derivative $dF_{eq}(D)/dD$, with $F_{eq}(D)$ the equilibrium force measured in a quasi-static experiment. Finally, we assume in eq. (2.2) a no-slip boundary condition at the liquid-elastic layer interface. For this, the choice of a strongly non-wetting liquid should be avoided (Cottin-Bizonne *et al.* (2008); Huang *et al.* (2008)). The absence of wall slippage can be checked self-consistently by looking at the viscous damping obtained at large distance, which does not depend on the elastic properties of the surface as shown in the following. But the nano-bubbles susceptible to precipitate spontaneously at a water/hydrophobic interfaces from dissolved gaz (Yang *et al.* (2007); Ducker (2009)) would provide an additionnal effective surface elasticity (see Lauga & Brenner (2004)) not easily distinguishable from the intrinsic elastic response.

Eq. (2.2) applied on a rigid plane gives a lubrication flow whose radial extension is of order $\sqrt{2RD} \ll R$, called hereafter the hydrodynamic probe radius. In the case of an *elastically* deformable plane one has to take into account the displacement $u(r, t)$ of the surface at distance r of the axis (see Fig. 1). We restrict here to the quasi-static limit and do not consider the elastic wave generated by the oscillating stress: this is adequate for layers of shear moduli G of the order of the kPa or more, for which the relevant frequency $\sqrt{G/2RD\rho_s}$ is much higher than the excitation frequency. We study the linear response obtained at small forcing amplitude $h_o \ll D$, so that the film deflection $u(r, t)$ is also small compared to D . The liquid film thickness in the zone of interest is given by the parabolic approximation:

$$h(r, t) = D + h_o \cos \omega t + \frac{r^2}{2R} + u(r, t) \quad (2.3)$$

In the linear response regime, the time-dependent quantities are harmonic functions of time at the driving frequency. We write $u(r, t) = \text{Re}[u(r)e^{i\omega t}]$ and $P(r, t) = P_o +$

$Re[\delta P(r)e^{i\omega t}]$ where P_o is the ambient pressure, $u(r)$ and $\delta P(r)$ complex amplitudes, and we linearize Eq. 2.2 to the first order in h_o , u and δP :

$$i\omega r(h_o + u(r)) = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{r}{12\eta} \left(D + \frac{r^2}{2R} \right)^3 \frac{\partial \delta P(r)}{\partial r} \right] \quad (2.4)$$

The small displacement approximation requires $h_o + u(r, t) \ll D$. This is justified if $h_o \ll D$ as the elastic deflection $u(r, t)$ can be at most equal to the sphere displacement. If one wishes to perform the experiment down to the lowest limit $D \simeq 5nm$ where a simple liquid can safely be considered as a continuum, the amplitude of the sphere displacement h_o has to be at most 1\AA , which is feasible in SFA devices.

The tangential stress σ_T at the surface is negligible compared to the normal stress: estimated in the case of a rigid surface the ratio scales as $\sigma_T/P(r) \sim \sqrt{D/R} \ll 1$. Thus one needs only to consider the coating response to the axisymmetric pressure acting on its surface. This response has been calculated independently by Li & Chou (1997) and by Nogi & Kato (1997), with a sticky boundary condition of the coating on the underlying substrate. The response relates the 0th-order Hankel transforms of the normal displacement $u(r)$ to the one of the pressure $\delta P(r)$ (see Gacoin *et al.* (2006)):

$$\tilde{u}(\xi) = \frac{2}{E^*} \frac{X(\xi\tau)}{\xi} \delta\tilde{P}(\xi) \quad (2.5)$$

where τ is the coating thickness, $E^* = E/(1 - \nu^2)$ its reduced Young's modulus, ν its Poisson ratio, and $X(\xi\tau)$ the response function:

$$X(\xi\tau) = \frac{\gamma(1 - e^{-4\xi\tau}) - 4\xi\tau e^{-2\xi\tau}}{\gamma(1 + e^{-4\xi\tau}) + (\gamma^2 + 1 + 4(\xi\tau)^2)e^{-2\xi\tau}} \quad \gamma = 3 - 4\nu \quad (2.6)$$

The 0th-order Hankel transform and its inverse are obtained from the 0th-order Bessel function of the first type J_o by:

$$\tilde{u}(\xi) = \int_0^\infty r dr J_0(\xi r) u(r) \quad u(r) = \int_0^\infty \xi d\xi J_0(\xi r) \tilde{u}(\xi)$$

8

S. LEROY, and E. CHARLAIX

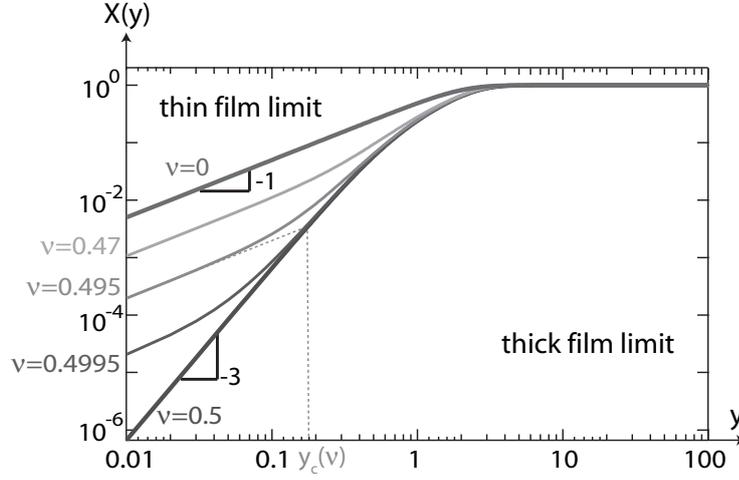


FIGURE 2. The variation of the film response (2.6) as a function of $y = \zeta\tau/\sqrt{2RD}$.

with a similar expression for $\delta\tilde{P}(\xi)$ (Abramowitz & Stegun (1964)). A plot of $X(\xi\tau)$ as a function of $y = \xi\tau$ for various values of ν is shown on Figure 2.

By integrating Eq. 2.4 between 0 and r , replacing $u(r)$ by its Hankel transform, and using the relation $\int_0^r r' dr' J_0(\xi r') = J_1(\xi r)r/\xi$, one get the integro-differential equation:

$$\frac{\partial \delta P(r)}{\partial r} = \frac{6i\omega\eta h_0 r}{(D + r^2/2R)^3} + \frac{24iDe}{(D + r^2/2R)^3} \int_0^\infty \frac{X(\xi\tau)}{\xi} \delta\tilde{P}(\xi) J_1(\xi r) d\xi \quad (2.7)$$

where we have defined the Deborah number as $De = \eta\omega/E^*$. We introduce:

$$x = \frac{r}{\sqrt{2RD}} \quad \zeta = \xi\sqrt{2RD} \quad \tau' = \frac{\tau}{\sqrt{2RD}} \quad \delta P(r) = \frac{\eta\omega h_0 R}{D^2} p(x) \quad D_c = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3}$$

so that $\delta\tilde{P}(\xi) = \tilde{p}(\zeta)(2\eta\omega h_0 R^2/D)$. Eq. (2.7) takes the non-dimensional form:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial x} = 12i \frac{x}{(1+x^2)^3} + \frac{3i}{(1+x^2)^3} \left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{X(\zeta\tau')}{\zeta} \tilde{p}(\zeta) J_1(\zeta x) d\zeta \quad (2.8)$$

Finally a linear integral equation is obtained in the Hankel's space by performing the first-order transform of (2.8) :

$$\begin{aligned} \tilde{p}(\zeta) &= -\frac{3i}{2} \zeta K_1(\zeta) - 3i \left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\zeta' \tilde{p}(\zeta') X(\zeta'\tau') M(\zeta, \zeta') \\ M(\zeta, \zeta') &= \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta x) J_1(\zeta' x)}{\zeta' \zeta (1+x^2)^3} \end{aligned} \quad (2.9)$$

with K_1 the 1st-order modified Bessel function. The complex force response is expressed

as a function of $\tilde{p}(0)$ as:

$$G_\omega(D) = -\frac{1}{h_0} \int_0^\infty 2\pi r dr \delta P(r) = -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{D} \tilde{p}(\zeta = 0) \quad (2.10)$$

Equations (2.9) and (2.10) together with the film response (2.6) determine completely the force response $G_\omega(D)$. In the case of a perfectly rigid film the second term of the right member of Eq. 2.9 vanishes ; as $K_1(\zeta) \sim 1/\zeta$ when $\zeta \rightarrow 0$ one recovers the expression of the hydrodynamic damping between a sphere and a rigid plane:

$$G_\omega(D) = G'' = i \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} \quad (2.11)$$

3. The elastic and viscous regimes

A generic property of equations (2.9) and (2.10) is to yield two different rheological regimes for the variation of $G_\omega(D)$ as a function of D . These regimes are conveniently illustrated in the case of a semi-infinite elastic sample for which $X(y) = 1$. In this case eq. (2.9) reduces to:

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3i}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3i \left(\frac{D_k}{D}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\zeta' \tilde{p}(\zeta') \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta x) J_1(\zeta' x)}{\zeta' \zeta (1+x^2)^3} \quad (3.1)$$

$$D_k = D_c = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} \quad (3.2)$$

From (2.10) the force response function is given by the scaling law:

$$G_\omega(D) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D_k} g_k \left(\frac{D}{D_k}\right) \quad \text{where} \quad g_k \left(\frac{D}{D_k}\right) = -\frac{4D_k}{6D} \tilde{p}(\zeta = 0) \quad (3.3)$$

The function $g_k(D/D_k)$ is a non-dimensional complex function which is calculated numerically (see numerical procedure in Appendix B). The log-log scale plot of its real and imaginary part in figure 2 exhibits the two regimes, with a transition at $D = D_k$.

In the large distance regime $D \gg D_k$, the response is dominated by its imaginary part, the viscous damping, which is asymptotically equal to the Reynolds damping for rigid surfaces (eq. 2.11). In this viscous regime the flow pressure is too low to deform

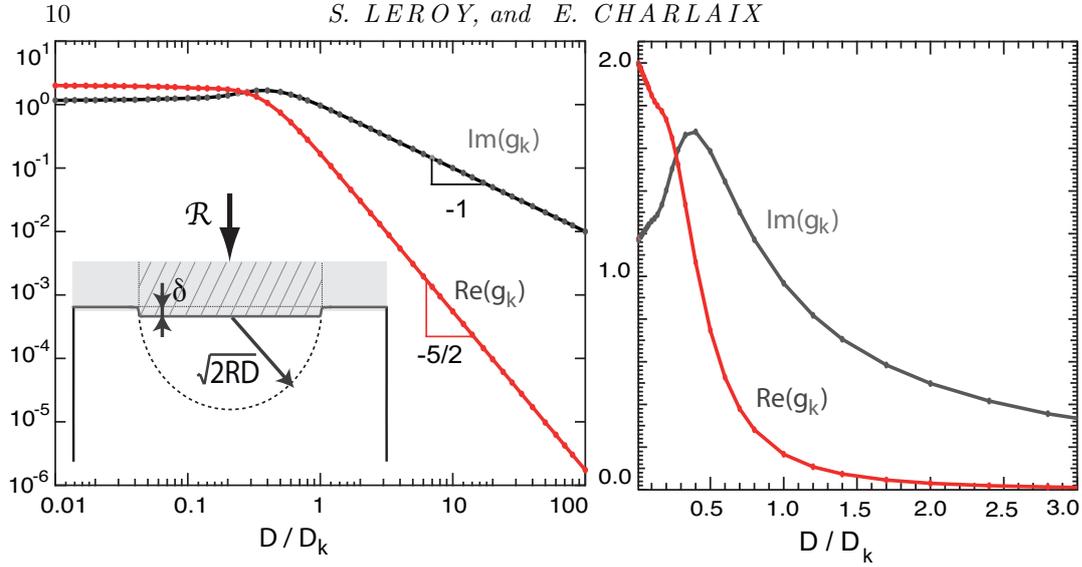


FIGURE 3. The components of the non-dimensional response function $g_k(D/D_k)$ defined in eq. (3.3) as a function of D/D_k . Left: logarithmic scale, right: linear scale. The inset represents a flat punch of radius $\sqrt{2RD}$ indenting a semi-infinite medium.

significantly the surface. A rough estimate of the surface elastic indentation δ is obtained by taking the response of a semi-infinite elastic medium to a flat punch of radius $\sqrt{2RD}$ applying uniformly the Reynolds force $\mathcal{R} = 6\pi\eta\omega h_o R^2/D$. One gets $\delta \sim \mathcal{R}/E^*\pi\sqrt{2RD} = h_o(D_k/D)^{3/2}$. This estimate is similar to the result of Davis *et al.* (1986) in their study of the collision of two elastic spheres in a viscous fluid. They introduce the dimensionless elasticity parameter $\epsilon = \eta v_o R^{3/2}/E^* D^{5/2}$ and show that $\delta \sim D\epsilon$ when $\epsilon \ll 1$, which comes back to our expression with $v_o = h_o\omega$. Thus, the indentation remains small with respect to the amplitude of the sphere oscillations h_o as long as $D > D_k$, which is precisely the limit of the viscous regime.

Pushing this estimation further one can model the force response $G_\omega(D)$ by a spring-and-dashpot in series, by introducing the effective stiffness of the elastic layer $k(D) = \mathcal{R}/\delta \sim \pi E^*\sqrt{2RD}$, as well as the fluid friction coefficient associated to the Reynolds

force $\lambda(D) = \mathcal{R}/h_o\omega$. This yields:

$$G_\omega(D) \sim \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{i\omega\lambda} \right)^{-1} = \frac{ik\omega\lambda}{k + i\omega\lambda} \quad (3.4)$$

In the viscous regime, $\omega\lambda/k = \delta/h_o = (D_k/D)^{3/2} \ll 1$, so that:

$$G_\omega(D) \sim i\omega\lambda \left(1 - i \frac{\delta}{h_o} \right) = \frac{6\omega\eta R^2}{D} (i + (D_k/D)^{3/2})$$

One retrieves, up to a numerical prefactor, the $D^{-5/2}$ power law of the elastic component displayed on figure 2 (see also the Appendix A for an analytical derivation).

When D becomes smaller than D_k , the components of the force response saturate to a constant value and have a similar magnitude. This is due to the fact that the indentation of the elastic surface cannot exceed the amplitude of the sphere oscillations. Therefore the pressure in the liquid film saturates to the value $P_o \sim E^*h_o/\sqrt{2RD_k}$ for which this level of indentation is reached. The drainage flow between the sphere and the surface is now separated into two regions. At a distance lower than $\sqrt{2R(D_k - D)}$ of the sphere-plane axis, the indentation of the elastic surface compensates almost completely the sphere motion, and the liquid film clamped by its viscosity merely transmits the motion of the sphere. This provides the elastic component of the response, $G' \sim P_o 2\pi R D_k / h_o \sim E^* \sqrt{2RD_k}$. Outside of this region, the pressure and the indentation decrease, and the features of the Reynolds flow are recovered. This provides the imaginary component of the response, $G'' \sim 6\pi\eta\omega R^2 / D_k \sim G'$.

Finally the full force response of the semi-infinite elastic plane writes:

$$G_\omega(D) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D_k} g_k(D/D_k) \quad D_k = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*} \right)^{2/3}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} g_k(x) = 2.015 + 1.163 i \quad = 1.163(\sqrt{3} + i) \quad (3.5)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} g_k(x) = \frac{3a_2}{16x^{5/2}} + \frac{i}{x} \quad a_2 = \int_0^\infty \zeta^2 K_1^2(\zeta) d\zeta = \frac{3\pi^2}{32}$$

(see Appendix A for the prefactors). Thus the oscillatory EHD force response allows in

principle to measure the elastic modulus E^* of a surface *at a distance and without any contact*. The value of the components of the force response in the elastic regime gives directly access to the value of $D_k = 8R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$, from which E^* is derived. This is of interest for fragile surfaces which could be damaged or altered by a direct contact with a solid probe. We investigate in the next paragraph the case of thin films which is of wider interest for applications.

4. The case of a thin elastic coating

We now come back to equation (2.9) to discuss the behaviour of thin films. As the kernel $M(\zeta, \zeta')$ decays quickly when $\zeta' \rightarrow \infty$, as well as the pressure $\tilde{p}(\zeta')$, the significant domain of variation of the elastic response $X(\zeta'\tau')$ for a thickness $\tau \ll \sqrt{2RD}$ corresponds to $\zeta'\tau' \ll 1$. In this domain $X(y)$ is essentially proportionnal to y (see Figure 2) except close to the singular value $\nu = 1/2$ of the Poisson ratio which corresponds to an incompressible material. Thus we first investigate the two limit cases:

- compressible thin film $\nu < 0.5$, $X(y) = \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)^2}y$
- incompressible thin film $\nu = 1/2$, $X(y) = \frac{2}{3}y^3$

4.1. The compressible thin film

By injecting the simplified film response $X(y) = y(1-2\nu)/2(1-\nu)^2$ in equation (2.9)

one gets the pressure equation for a compressible thin film:

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3i}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3i\left(\frac{D_n}{D}\right)^2 \int_0^\infty \zeta' d\zeta' \tilde{p}(\zeta') M(\zeta, \zeta') \quad (4.1)$$

$$D_n = \sqrt{\frac{8\eta\omega R\tau}{E'}} \quad E' = \frac{E(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} \quad (4.2)$$

with the force response:

$$G_\omega(D) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_n} g_n(D/D_n) \quad g_n(D/D_n) = -\frac{4D_n}{6D}\tilde{p}(0)$$

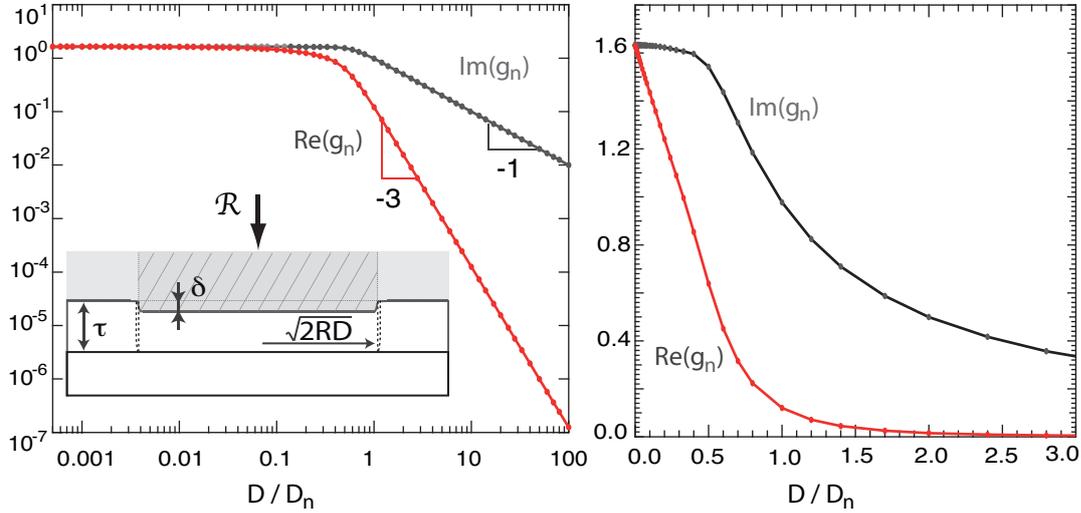


FIGURE 4. The components of the non-dimensional response function $g_n(D/D_n)$ defined in eq. (4.3) as a function of D/D_n . Left: logarithmic scale, right: linear scale. The inset represents a flat punch of radius $\sqrt{2RD}$ indenting a compressible layer of thickness τ .

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} g_n(x) &= 1.633 (1 + i) = \sqrt{\frac{8}{3}}(1 + i) \\ \lim_{x \rightarrow \infty} g_n(x) &= \frac{3a_3}{16} \frac{1}{x^3} + \frac{i}{x} \quad a_3 = \int_0^\infty \zeta^3 K_1^2(\zeta) d\zeta = \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (4.3)$$

The force response (see fig. 3) displays the viscous and the elastic regimes discussed in the previous section with a cross-over at $D = D_n$. But the cross-over distance involves now the square root of the film thickness and the elastic coefficient for uni-axial strain $E' = E(1 - \nu)/(1 - 2\nu)(1 + \nu)$. Another qualitative change is the D^{-3} decay of the real component in the viscous regime, instead of $D^{-5/2}$ in the thick film case. These features are explained by considering the indentation δ of the film in the viscous regime. As the width $\sqrt{2RD}$ of the hydrodynamic probe is much larger than the film thickness, the response of the film is essentially local. It can be modelled as a uniform uni-axial strain in the z direction, as the portions of the film far from the sphere-plane axis are clamped by the sticking boundary condition on the substrate and prevent a significant expansion in the xy directions. Therefore the indentation scales as $\delta/\tau \sim (\mathcal{R}/2\pi RD)/E'$ with

$\mathcal{R} = 6\pi\eta\omega h_o R^2/D$ the Reynolds force. This gives $\delta/h_o \sim 3\eta\omega R\tau/E'D^2 = (D_n/D)^2$. The indentation becomes equal to the sphere oscillations amplitude at $D = D_n$. Furthermore the effective stiffness of the elastic film is now $k(D) = \mathcal{R}/\delta = 2\pi RDE'/\tau$. Therefore the spring-and-dashpot model of the previous section (eq. 3.4) leads to the force response $G_\omega(D) \sim \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D}(i + (D_n/D)^2)$ in the viscous regime.

A few remarks are in order. First, the response of a very thin film is essentially local, i.e. the amplitude of the film surface displacement is proportionnal to the amplitude of the local pressure: $u(r) = \tau P(r)/E'$. Thus the EHD dynamic response can be calculated in the real space, using eq. (2.4) (see Appendix C). This approach has been followed by Steinberger *et al.* (2008) to model dynamic surface force experiments on a superhydrophobic surface in the so-called Cassie wetting, i.e. with a network of micro-bubbles embedded at the solid-liquid interface. Indeed a bubble mattress can be considered as a model case of an infinitely thin elastic film: the bubbles trapped at the interface are effected independently of each other by the flow, and their deformation depends only on the local pressure. Steinberger *et al* introduce a local stiffness to account for the elastic linear response of the bubble mattress. Our force response $G_\omega(D)$ is exactly equivalent to theirs, taking the value E'/τ as the local stiffness in their theory. The excellent agreement of their experimental results with the EHD theory illustrates the power of the method to investigate soft and fragile surfaces which do not allow direct mechanical contact.

Second, as noted in the previous section, the force response of the compressible thin film depends only on the parameter D_n once other experimental values are determined, so it gives access only to the uniaxial modulus E' of the film. However the notion of very thin film is relative to the size of the hydrodynamic probe, which depends on D . A way to determine the two moduli E and ν of a given film is then to investigate both thick

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 15
and thin film limits by an adequate choice of probe radius and range of distance D . This point is further discussed in section 5.

4.2. The incompressible thin film

Injecting the film response $X(y) = 2y^3/3$ into the master equation (2.9) yields the pressure equation for the incompressible thin film:

$$\tilde{p}(\zeta) = -\frac{3i}{2}\zeta K_1(\zeta) - 3i\left(\frac{D_{1/2}}{D}\right)^3 \int_0^\infty \zeta'^3 d\zeta' \tilde{p}(\zeta') M(\zeta, \zeta') \quad (4.4)$$

$$D_{1/2} = \tau \left(\frac{16\eta\omega}{3E^*}\right)^{1/3} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{3G}\right)^{1/3} \quad (4.5)$$

which gives the force response and its asymptotic limits:

$$G_\omega(D) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D_{1/2}} g_{1/2}(D/D_{1/2}) \quad g_{1/2}(D/D_{1/2}) = -\frac{4D_{1/2}}{6D} \tilde{p}(\zeta = 0) \quad (4.6)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} g_{1/2}(x) = 0.838(1 + i\sqrt{3}) \quad (4.7)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} g_{1/2}(x) = \frac{3a_5}{16x^4} + \frac{i}{x} \quad a_5 = \int_0^\infty \zeta^5 K_1^2(\zeta) d\zeta = 8/5 \quad (4.8)$$

The cross-over distance $D_{1/2}$ between the viscous and the elastic regimes now does no longer depend on the sphere radius R , but only on the length scale τ . This is a much smaller distance, as we are in a thin film limit $\tau \ll R$. Also in the viscous regime the real part of the force response decays as D^{-4} instead of D^{-3} in the compressible case (Figure 4). Finally the real component is *always* lower than the imaginary component, even in the elastic regime. These features underline a much stiffer behaviour of the incompressible thin film compared to the compressible one, at an equivalent Young modulus E^* .

This stiffer behaviour is due to the fact that as the volume of the thin layer is conserved, its indentation has to be compensated by a lateral displacement, which is no longer negligible although it is strongly hampered by the sticking boundary condition on the underlying substrate. Let Δx be the lateral displacement of the film surface at a distance x from the sphere-plane axis, induced by the indentation δ (see Figure 4). Due to the

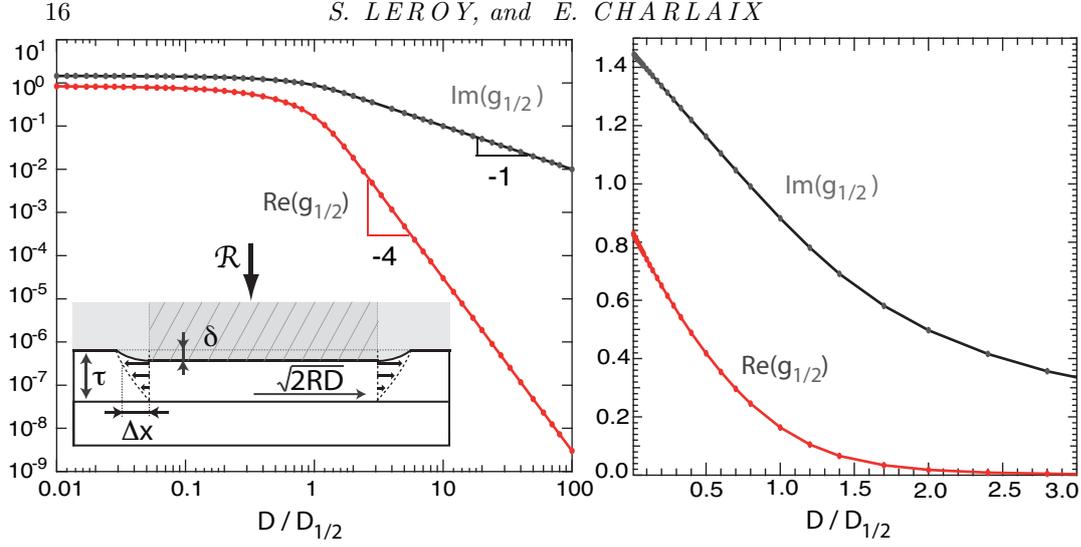


FIGURE 5. The components of the non-dimensional response function $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ defined in eq. (4.6) as a function of $D/D_{1/2}$. Left: logarithmic scale, right: linear scale. The inset represents a flat punch of radius $\sqrt{2RD}$ indenting an incompressible layer of thickness τ .

volume conservation, $2\pi x\tau\Delta x = \pi x^2\delta$, thus the shear strain of the film is $\Delta x/\tau = x\delta/2\tau^2$. In the viscous regime the maximum shear deformation at the border of the stressed area $x = \sqrt{2RD}$ reaches $\epsilon_{max} = \sqrt{2RD}\delta/2\tau^2$. One can then estimate the indentation δ by equating the elastic energy stored in the sheared film, $E_{el} \sim \frac{1}{2}G\epsilon_{max}^2 2\pi RD\tau$ to the work provided by the Reynolds force $\mathcal{R}\delta$. This gives $\delta/h_o = 12(\eta\omega/G)\tau^3/D^3$, which retrieves the value of the cross-over distance $D_{1/2}$ up to a numerical prefactor. The effective stiffness $k(D) = \pi R^2 D^2 G/2\tau^3$ of the incompressible thin film grows more quickly with the distance D than the other limit cases. The spring-and-dashpot model (eq. 3.4) $G_\omega(D) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D}(i + \frac{\delta}{h_o})$ retrieves also the D^{-4} decay of the elastic part of the force response in the viscous regime.

The severely stiff response of incompressible thin layers in the mechanics of solid contacts has been discussed in the literature in the context of the so-called "JKR tests" using the Johnson-Kendall-Roberts theory of elastic contact between solids for measuring

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 17
the elastic properties of thin films (Barthel *et al.* (2006); Gacoin *et al.* (2006)). In particular Barthel (2007) have discussed in detail the interpretation of JKR tests performed by Tardivat *et al.* (2001), and shown that due to elastic pile-up, it is not possible in a JKR test to extract with a good accuracy the Young modulus of a coating of thickness less than some micrometers if its Poisson ratio is 1/2. The difficulty in the JKR test stems from the fact that as hard contact is involved, the indentation on the sphere-plane axis is forced, and the stressed area depends on its amplitude. In the nanorheology method, the fluid probe spreads the stress over a wide area whereas the indentation is limited to the amplitude of the sphere oscillation.

The spring-and-dashpot model can also be used to estimate the impact of the substrate, by comparing its effective stiffness $k_s(D) = E_s^* \pi \sqrt{2RD}$ (with E_s^* the reduced modulus of the substrate) to the one $k(D) = \pi R^2 D^2 G / 2\tau^3$ of the incompressible layer. If necessary the substrate can be included quantitatively in the EHD model via the full response of the layered system, calculated by Li & Chou (1997) (see Appendix D). The effect of substrate stiffness is less than 1% if:

$$\tau > 2.1 \left(\frac{E^*}{E_s^*} \right)^{1/3} \sqrt{RD} \quad (4.9)$$

Thus with a SFA of sphere radius $R = 3mm$ used at a distance $D = 20nm$, it is possible to investigate films of 200nm with Young modulus in the range of 10 MPa, deposited on a glass substrate. With an AFM of colloidal probe radius $10\mu m$, the same range of modulus would be accessible down to a thickness of some nanometers, without the need of measuring a contact area.

5. The general case : a dynamic phase diagram

The limit cases studied in the previous sections involve only one elastic parameter, combination of E and ν , and the force response in these cases is given by a master function

depending only on a reduced variable D/D_c . This is convenient to fit experimental data and extract the corresponding elastic parameter of the layer. However in the general case such a scaling is not possible anymore and the general solution of eq. (2.9) has to be used. We establish here the phase diagram of this general solution in the $(D/R, \tau/R)$ plane, discuss the use of this phase diagram for optimizing experimental parameters, and present the variation of the components of the force response in optimized experimental runs.

The general equation 2.9 shows three different transitions. First, the transition between a thin and a thick layer is governed by the ratio of the thickness τ to the lateral extension $\sqrt{2RD}$ of the hydrodynamic probe. The transition is obtained for $\tau/R = \sqrt{2D/R}$ which is a line of slope 1/2 in the $(\log D/R, \log \tau/R)$ plane (see Fig. 5). The thick film region lies above this line, and the thin film under.

The second transition is between the compressible and the incompressible thin film. The value $\nu = 1/2$ of the Poisson ratio is indeed singular and associated to a critical behaviour. When ν is close to 1/2, the film response $X(y)$ in the range $y < 1$ (thin film) is dominated by the non-critical behaviour $y(1 - 2\nu)/2(1 - \nu)^2$ at small y and reaches the critical behaviour $2y^3/3$ at $y_c(\nu) = \sqrt{3(1 - 2\nu)/4(1 - \nu)^2}$ (see Figure 2). Therefore the compressible/incompressible transition at $\tau' = \tau/\sqrt{2RD} = y_c$ can be written:

$$\left(\frac{\tau}{R}\right)_{cp} = \sqrt{\frac{3(1 - 2\nu) D}{2(1 - \nu)^2 R}} < \sqrt{\frac{2D}{R}} \quad (5.1)$$

This transition is parallel to the thick/thin transition line. The incompressible region lies between the two lines. When $\nu \lesssim 0.45$ however both transitions are very close to each other and the incompressible thin film behaviour is too shallow to be observed. When $\nu \rightarrow 1/2$ the incompressible transition line (5.1) shifts downwards to infinity and the incompressible behaviour progressively fills the whole thin film region.

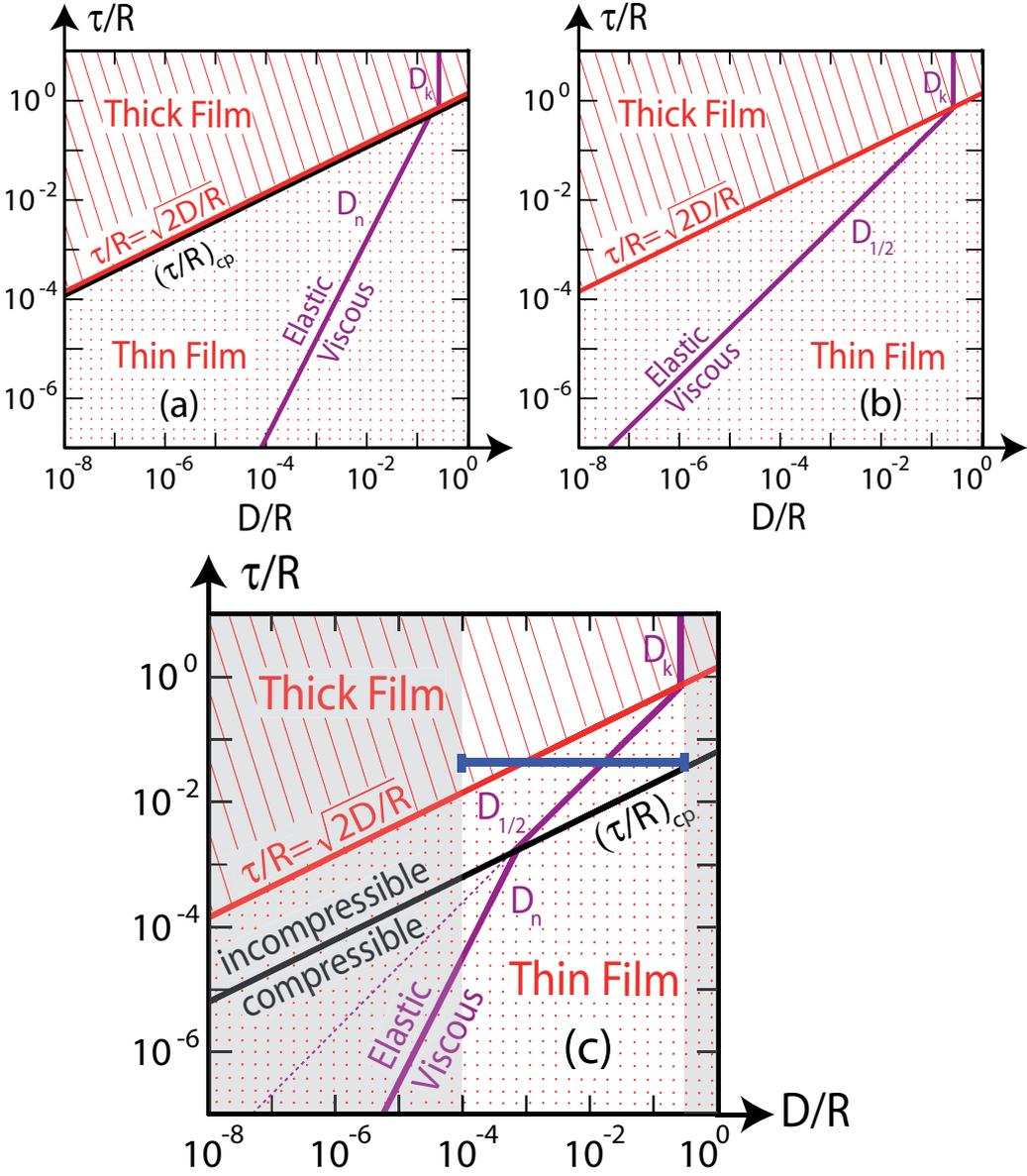


FIGURE 6. Dynamic phase diagram for the value (a) $\nu = 0$ (b) $\nu = 0.5$ and (c) $\nu = 0.499$. The continuous red line is the thick/thin transition, and the parallel black line in (a) and (c) is the compressible-incompressible transition. The incompressible thin film domain lies between those lines. The purple lines are the elastic/viscous cross-over distances D_k , D_n and $D_{1/2}$ in each domain (see their expression in table 1). In (c) the horizontal blue line is an example of experimental run which crosses several transitions.

$\frac{G_\omega(D)}{6\pi\eta\omega R^2}$	Elastic regime	Viscous regime	Cross-over distance
Thick film	$\frac{1.163}{D_k}(\sqrt{3} + i)$	$\frac{9\pi^2}{512} \frac{D_k^{3/2}}{D^{5/2}} + \frac{i}{D}$	$D_k = 8R \left(\frac{\eta\omega(1-\nu^2)}{E} \right)^{2/3}$
Compressible thin film	$\frac{1.633}{D_n}(1 + i)$	$\frac{1}{8} \frac{D_n^2}{D^3} + \frac{i}{D}$	$D_n = \sqrt{\frac{8\eta\omega R\tau(1-2\nu)(1+\nu)}{E(1-\nu)}}$
Incompressible thin film	$\frac{0.838}{D_{1/2}}(1 + i\sqrt{3})$	$\frac{3}{10} \frac{D_{1/2}^3}{D^4} + \frac{i}{D}$	$D_{1/2} = \tau \left(\frac{16\eta\omega(1-\nu^2)}{3E} \right)^{1/3}$

TABLE 1. Summary of the limit behaviour of the force response in each region of the phase diagram.

Finally the elastic and viscous regimes have to be located in each region. This is done by considering the cross-over distances D_k , D_n and $D_{1/2}$ which give the three equations

$$\frac{D_k}{R} = 8 \left(\frac{\eta\omega}{E^*} \right)^{2/3} \quad \left(\frac{\tau}{R} \right)_{1/2} = \left(\frac{3G}{4\eta\omega} \right)^{1/3} \frac{D_{1/2}}{R} \quad \left(\frac{\tau}{R} \right)_n = \frac{E'}{8\eta\omega} \left(\frac{D_n}{R} \right)^2 \quad (5.2)$$

valid each in their domain. The elastic/viscous cross-over for the thick film does not depend on its thickness and is a vertical line in the $(D/R, \tau/R)$ plane. The incompressible elastic/viscous cross-over $(\tau/R)_{1/2}$ is a straight line of slope 1. Note that when $\nu \rightarrow 1/2$ this cross-over line does not change much as it depends on the shear modulus of the layer. But the two other lines, the elastic/viscous cross-over $(\tau/R)_n$ in the compressible thin film domain and the incompressible transition $(\tau/R)_{cp}$ are shifted downwards to infinity when $\nu \rightarrow 1/2$. The intercept of these two lines is located on the cross-over line $(\tau/R)_{1/2}$.

The phase diagrams for three different values of ν (0, 0.499 and 1/2) are plotted in Figure 5, and the limit behaviour of the force response in each region is summarized in table 1. It must be emphasized that the transitions and the cross-overs are not sharp, so that the limit behaviours are fully obtained only in the heart of the corresponding regions, at half a decade or so from their limits.

The phase diagram can be used to optimize the experimental parameters. In SFA or

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 21

AFM experiments, an experimental run is characterized by an horizontal line (see fig. 5) whose lateral extension is the range of available distances allowed by the experimental setup. Changing the probe radius translates this "run-line" along the first diagonal of the diagram. If the Poisson ratio of the layer is known, or expected to change very weakly with the thickness, the best choice of probe radius is when the run-line investigates the heart of a region at least a decade far from its border, so that a master function can be used for adjusting the data by a simple translation in the log-log scale. However if one wishes to determine both the Young modulus and the Poisson ratio of the film in one run, the run-line should cross different regions to take benefit of the different combinations of the elastic moduli governing each limit case. Then the whole equation (2.9) has to be used to extract the moduli. The other experimental parameter, the liquid viscosity, defines the horizontal position of the cross-over lines D_k , $D_{1/2}$ and D_n in the phase diagram. The force response is most sensitive to the elastic behaviour of the layer in the elastic regime ; however if the probe radius is not known accurately, locating the elastic/viscous cross-over in the middle of the run-line allows the experimental determination of the product ηR^2 from the $1/D$ decay of the damping in the viscous regime.

We illustrate in fig. 6 the solution of the whole equation (2.9) in order to determine both the Young modulus and the Poisson ratio of a layer in one run. We take the example of a $1\mu m$ thick layer of Young modulus $1 MPa$ and Poisson ratio 0.45 investigated with a probe of radius $R = 10\mu m$ at a frequency $1kHz$ with a viscosity $\eta = 100$ mPa.s. As seen from the diagram in fig. 5 this corresponds to an appropriate choice of experimental parameters for which the run-line falls on the transition between several regions. First, by adjusting the force response at large distance with the master function g_n for a compressible thin film, one gets a first estimate of E' . It is then possible to plot the responses expected for a range of possible E and ν . Fig. 6 shows these responses for a

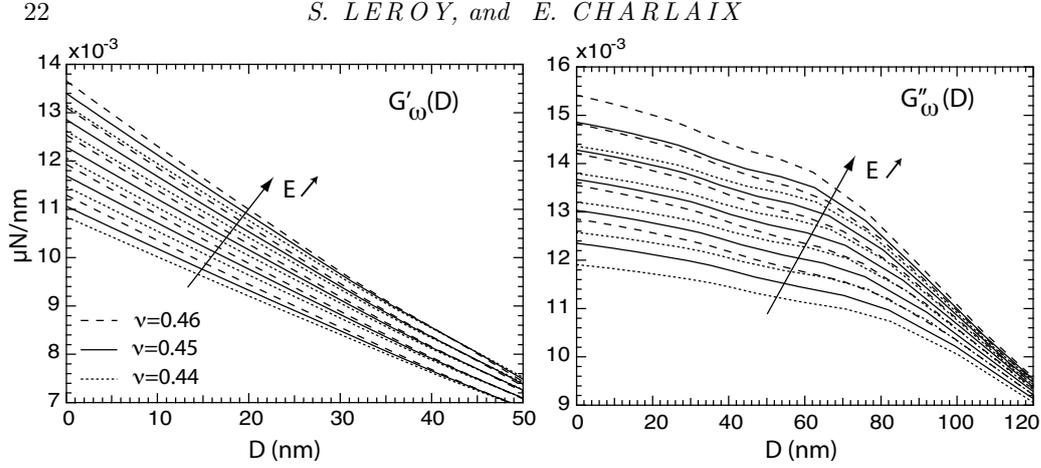


FIGURE 7. Illustration of the determination of the Young modulus and the Poisson ratio of a $1\mu\text{m}$ thick polymer film ($\nu > 0.4$) probed with a colloidal probe AFM of radius $R = 10\mu\text{m}$ at a frequency $f = 1\text{ kHz}$ and with a fluid of viscosity $\eta = 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$. A first estimation of the Young modulus using the function g_n (eq. 4.3) gives the magnitude $E = 1\text{ MPa}$ and $\nu = 0.45$. The solutions of the full equation (2.9, 2.10) are plotted for $E=0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2\text{ MPa}$ and $\nu=0.44, 0.45$ and 0.46 . With experimental data of precision 2% it is possible to determine E within 0.1 MPa and ν within 0.1 using both G'_ω and G''_ω .

Young modulus ranging from 0.8 to 1.2 MPa and a Poisson ratio from 0.44 to 0.46. As both the real and the imaginary part have to be adjusted, one sees that it is possible to determine the adequate couple (E, ν) with a good precision.

Finally another use of the phase diagram and of the spring-and-dashpot model developed above is to estimate the amplitude of effects not included in equation (2.9). For instance the effect of the substrate compliance as quantified in the previous section (eq. 4.9), defines a new line on the phase diagram parallel to the thick/thin film transition, whose position depends only on the ratio of the reduced Young moduli of the substrate and of the layer. Below this line, one has to take into account quantitatively the substrate compliance as described in Appendix D. In the same spirit, the effect of the liquid compressibility χ can be estimated from the stiffness of a film of thickness D ,

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 23

$k_{liq}(D) = 2\pi R/\chi$, in series with the layer stiffness. Taking also the case of an incompressible thin film, the effect of the liquid compressibility is less than 1% in the force response if:

$$\frac{\tau}{R} > 1.8(E^*\chi)^{1/3} \left(\frac{D}{R}\right)^{2/3} \quad (5.3)$$

If the probe radius cannot be chosen to stay above this limit, the liquid compressibility has to be taken into account as described in Appendix D.

6. Conclusion

In conclusion we have shown here that forcing oscillatory flows of confined liquids provides a unique method to determine directly, quantitatively and without contact the elastic properties of supported soft layers. This method can be implemented easily on dynamic Surface Force Apparatus or Atomic Force Microscopes in non contact mode. It gives access to the absolute values of the Young modulus and Poisson ratio of the surface layer without prior knowledge of the probe/layer adhesion work, and in thin film conditions for which direct contact measurements are not quantitative.

This nanorheology method opens new perspectives for investigating the mechanical properties of thin polymer coatings and their modification under the effect of confinement and of surface interactions. More generally it is of interest to investigate quantitatively the mechanics of fragile layers which could be altered by a contact with a solid probe, such as gaz-enriched hydrophobic interfaces (Dammer & Lohse (2006); Rosky (2010)), supported bubbles, or soft biological layers.

This work has been partially funded by the Agence Nationale pour la Recherche program Blanc Merig.

Appendix

A. *Asymptotic behaviour of the force response at large distance.*

At large distance the solution of eq. (3.1) (resp. of eq. (4.1) and (4.4)) can be expanded in increasing powers of D_c/D as $\tilde{p}(\zeta) = \tilde{p}^{(0)}(\zeta) + \tilde{p}^{(1)}(\zeta) + \dots$ with D_c equal to D_k (resp. $D_n, D_{1/2}$). The zero and first orders are:

$$\begin{aligned}\tilde{p}^{(0)}(\zeta) &= -\frac{3i}{2}\zeta K_1(\zeta) \\ \tilde{p}^{(1)}(\zeta) &= -3i\left(\frac{D_c}{D}\right)^l \int_0^\infty \zeta'^m \tilde{p}^{(0)}(\zeta') d\zeta' \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta x) J_1(\zeta' x)}{\zeta \zeta' (1+x^2)^3}\end{aligned}$$

with l equal to $3/2$ (resp. 2, 3) and m to 0 (resp. 1, 3) in the thick film case (resp. compressible, incompressible thin film case). This yields:

$$\begin{aligned}\tilde{p}^{(1)}(0) &= -\frac{9}{2}\left(\frac{D_c}{D}\right)^l \int_0^\infty d\zeta' K_1(\zeta') \zeta'^m \int_0^\infty x^2 dx \frac{J_1(\zeta' x)}{2(1+x^2)^3} = -\frac{9a_{m+2}}{32} \left(\frac{D_c}{D}\right)^l \\ a_{m+2} &= \int_0^\infty \zeta'^{m+2} K_1^2(\zeta') d\zeta'\end{aligned}$$

With $\tilde{p}^{(0)}(0) = -3i/2$ and $g(D/D_c) = -(4D_c/6D) \tilde{p}(0)$ one get the general expansion:

$$\lim_{D \rightarrow \infty} g\left(\frac{D}{D_c}\right) = \frac{3a_{m+2}}{16} \left(\frac{D_c}{D}\right)^{l+1} + i \frac{D_c}{D}$$

B. *Numerical calculation of the functions $g_n, g_k, g_{1/2}$.*

We solve the integral equations (3.1, 4.1, 4.4) by using the Numerical Recipes routines `fredin` and `fredsolve` for the Fredholm equations of type 2 together with a Gauss-Legendre quadrature (routines `gauleg` and `gaulegsub`) for calculating the integrals (Press *et al.* (1986)). The parameters used are the following : the integral on the variable ζ' is calculated on the interval (0,20) with $N=150$ points ; the kernel $M(\zeta, \zeta')$ is calculated once for all on the $N \times N$ points previously defined and is used for solving all the equations (3.1, 4.1, 4.4). The integral on the variable x for calculating the kernel is performed over the interval (0,500) with a gaussian quadrature of 25 points. A table in the Supplementary Material reports the numerical values of $g_n, g_k, g_{1/2}$ in the cross-over region. The relative precision is estimated better than 10^{-3} , as increasing the integration

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 25
intervals and the number of points of the quadratures by 50% does not change the result by more than this value.

C. Another approach for the compressible thin film limit.

In the compressible thin film limit we have seen in section 4.1 that the elastic response of the film can be approximated as $X(y) = y(1 - 2\nu)/2(1 - \nu)^2$. Eq. 2.5 gives then the film indentation as a function of the applied pressure:

$$\tilde{u}(q) = \frac{\tau}{E'} \delta \tilde{P}(q) \quad E' = \frac{E(1 - \nu)}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)}$$

This corresponds to a local response $u(r) = P(r)\tau/E'$ which can be injected directly in the direct space equation 2.4 to recover the same equation as Steinberger *et al.* (2008):

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{r}{12\eta} \left(D + \frac{r^2}{2R} \right)^3 \frac{\partial \delta P(r)}{\partial r} \right] = i\omega r (h_o + P(r) \frac{\tau}{E'})$$

D. Effect of the substrate compliance and of the liquid compressibility

The total response of the stratified system including the elastic semi-infinite substrate has been calculated by Li & Chou (1997) (see also Gacoin *et al.* (2006)):

$$X(q\tau) = \frac{1 + 4bq\tau e^{-2q\tau} - abe^{-4q\tau}}{1 - (a + b + 4b(q\tau)^2)e^{-2q\tau} + abe^{-4q\tau}} \quad (1)$$

$$a = \frac{\alpha\gamma_s - \gamma_l}{1 + \alpha\gamma_s} \quad b = \frac{\alpha - 1}{\alpha + \gamma_l} \quad \alpha = \frac{G_l}{G_s} \quad \gamma_s = 3 - 4\nu_s \quad \gamma_l = 3 - 4\nu_l$$

Here $G_i = E_i/2(1 + \nu_i)$ is a shear modulus, $i = s$ refers to the substrate and $i = l$ to the layer.

When the liquid compressibility is no longer negligible equation 2.9 has to be modified.

One has to consider the mass conservation of the liquid in an axisymmetric geometry:

$$\frac{\partial}{\partial r} [2\pi r h(r, t) v(r, t) \rho(P(r, t))] = - \frac{\partial}{\partial t} [2\pi r h(r, t) \rho(P(r, t))]$$

taking into account the variation of the liquid density $\rho(P) = \rho_0(1 + \chi\delta P)$, with χ the

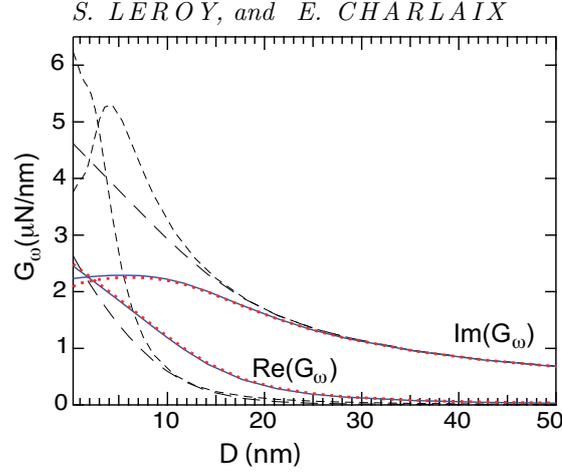


FIGURE 8. Illustration of the substrate compliance and of the liquid compressibility on the hydrodynamic response obtained on an incompressible 500nm thick film of 10MPa Young modulus. The experiment frequency is 19 Hz, the sphere radius $R=3\text{mm}$, the sphere and plane Young moduli 60 GPa and their Poisson ratio 0.2, the liquid viscosity $\eta = 0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ and its compressibility $\chi = 5.10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Long dashed line: the components of $G_\omega(D)$ calculated for the film with a rigid sphere and substrate. Short dashed line: components of $G_\omega(D)$ that would be obtained with the compliant sphere and substrate without film. Continuous line: the substrate and sphere compliance is taken into account using the film response given in Eq. (1) of appendix D. Dotted line: both the sphere and substrate compliance and the liquid compressibility are taken into account, using the kernel derived in Eq. (2) of appendix D.

liquid compressibility. The linear response for the flow is then:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{r}{12\eta} \left(D + \frac{r^2}{2R} \right)^3 \frac{\partial \delta P(r)}{\partial r} \right] = i\omega r \left[h_o + u(r) - \chi \delta P(r) \left(D + \frac{r^2}{2R} \right) \right]$$

Integrating this equation between 0 and r and coupling it with the elastic response of the film (Eq. 2.5) in the Hankel's space yields the integro-differential equation:

$$\frac{\partial \delta P(r)}{\partial r} = \frac{6i\omega\eta r}{z^3} + \frac{24iDe}{z^3} \int_0^\infty dq \delta \tilde{P}(q) \left[J_1(qr) \frac{X(q)}{q} + \frac{E^* \chi z}{2} J_1(qr) - \frac{E^* \chi}{2} \frac{r}{Rq} J_2(qr) \right]$$

with $z = D + r^2/2R$. We use for this the relations: $\int_0^r s ds J_0(qs) = r J_1(qr)/q$ and $\int_0^r s^3 ds J_0(qs) = r^3 J_1(qr)/q - 2(r^2/q^2) J_2(qr)$ derived from Abramowitz & Stegun (1964).

Taking the same non-dimensional variables as in section 2 and following the same steps

one gets the new kernel to be used in eq.(2.9):

$$M(\zeta, \zeta') = X(\zeta'\zeta) \int_0^\infty x dx \frac{J_1(\zeta x) J_1(\zeta' x)}{\zeta \zeta' (1+x^2)^3} + \sqrt{\frac{D}{2R}} \frac{E^* \chi}{2} \int_0^\infty dx \left(\frac{x J_1(\zeta x) J_1(\zeta' x)}{\zeta (1+x^2)^2} - \frac{2x^2 J_2(\zeta' x) J_1(\zeta x)}{\zeta \zeta' (1+x^2)^3} \right) \quad (2)$$

The figure 7 illustrates the effect of the substrates bulk compliance and of the liquid compressibility for a 500 nm thick incompressible film of 10 MPa modulus investigated with a sphere of radius $R = 3mm$. For this thin film and large sphere the substrate correction is major ; the effect of the liquid compressibility is visible only on the viscous damping at small distance.

REFERENCES

- ABRAMOWITZ, M. & STEGUN, I.A. 1964 *Handbook of Mathematical Functions*. US Govt. Printing Office, Washington.
- AIME, J.P., BOISGARD, R., NONY, L. & COUTURIER, G. 2001 Influence of noncontact dissipation in the tapping mode: Attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method. *J. Chem. Phys.* **114** (4945).
- BARNOCKY, G. & DAVIS, R.H. 1988 elastohydrodynamic collision and rebound of spheres : experimental verification. *Phys. of Fluids* **31** (6), 1324.
- BARNOCKY, G. & DAVIS, R.H. 1989 The influence of pressure-dependent density and viscosity of the elastohydrodynamic collision and rebound of two spheres. *J. Fluid Mech.* **209**, 501–519.
- BARTHEL, E. 2007 Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: The thin film limit. *Journal of Adhesion* **83**, 729.
- BARTHEL, E. & PERRIOT, A. 2007 Adhesive contact to a coated elastic substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1059–1067.
- BARTHEL, E., PERRIOT, A., CHATEAUMINOIS, A. & FRÉTIGNY, C. 2006 Elastic contact to nearly incompressible coatings – stiffness enhancement and elastic pile-up. *Philosophical Magazine* **86**, 535.
- BASIRE, C. & FRÉTIGNY, C. 1999 Determination of viscoelastic moduli at a submicrometric scale. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **6**, 323–329.

- BODIGUEL, H. & FRETIGNY, C. 2006 Reduced viscosity in thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266105.
- CHAN, D.C.Y. & HORN, R.G. 1985 The drainage of thin films between solid surfaces. *J. Chem. Phys.* **83**, 5311.
- COTTIN-BIZONNE, C., STEINBERGER, A., CROSS, B., RACCURT, O. & CHARLAIX, E. 2008 Nanohydrodynamics: the intrinsic boundary flow condition on smooth surfaces. *Langmuir* **24**, 1165–1172.
- DAMMER, S.M. & LOHSE, D. 2006 Gas enrichment at liquid-wall interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206101.
- DAVIS, R.H., SERAYSSOL, J.-M. & HINCH, E.J. 1986 The elastohydrodynamic collision of two spheres. *J. Fluid Mech.* **163**, 479–497.
- DUBOURG, F., AIME, J. P., MARSAUDON, S., COUTURIER, G. & BOISGARD, R. 2003 Probing the relationship between the scales of space and time in an entangled polymer network with an oscillating nanotip. *J. Phys. Cond. Mat.* **15** (36), 6167–6177.
- DUCKER, W.A. 2009 Contact angle and stability of interfacial nanobubbles. *Langmuir* **25** (16), 8907–8910.
- GACOIN, E, FRETIGNY, C, CHATEAUMINOIS, A, PERRIOT, A & BARTHEL, E 2006 Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts. *Tribol. Lett.* **21** (3), 245–252.
- GEORGES, J.-M., MILLIOT, S., LOUBET, J.L. & TONCK, A. 1993 Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces. *J. Chem. Phys.* **98**, 7345.
- HOCKING, L.M. 1973 The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres. *J. Engng Maths* **7**, 207.
- HONIG, C. D. F. & DUCKER, W. A. 2007 No-slip hydrodynamic boundary condition for hydrophilic particles. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2), 028305.
- HUANG, D.M., SENDNER, C.; HORINEK, D.; NETZ, R.R. & BOCQUET, L. 2008 Water slippage versus contact angle: a quasiuniversal relationship. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226101.
- JOHANNSMANN 2002 The glass transition and contact mechanical experiments on polymer surfaces. *Eur. Phys. J. E* **8**, 257–259.

Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties 29

- JOHNSON, K.L., KENDALL, K. & ROBERTS, A.D. 1971 Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of Royal Society of London A* **324**, 301–313.
- LAUGA, E. & BRENNER, M.P. 2004 Dynamics mechanisms for apparent slip on hydrophobic surfaces. *Phys. Rev. E* **70**, 026311.
- LEOPOLDES, J. & JIA, X. 2009 Probing viscoelastic properties of a thin polymer film sheared between a beads layer and an ultrasonic resonator. *Euro. Phys. Lett.* **88**, 34001.
- LI, J. & CHOU, T.-W. 1997 Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading. *Int. J. Solids structures* **34** (35-36), 4463–4478.
- LONG, D. & LEQUEUX, F. 2001 Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der waals liquids, in the bulk and in thin films. *Eur. Phys. J. E* **4**, 371–387.
- MARY, P., CHATEAUMINOIS, A. & FRETIGNY, C. 2006 Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3665–3673.
- MCGUIGGAN 2004 Measurement of the loss tangent of a thin polymeric film using the atomic force microscope. *J. Amter. Res.* **19** (1).
- MCGUIGGAN, P.M., WALLACE, J.T., SMITH, D.T., SRIDHAR, I., ZHENG, Z.W. & JOHNSON, K.L. 2007 Contact mechanics of layered elastic materials: experiment and theory. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5984–5994.
- NOGI, T. & KATO, T. 1997 Influence of a hard surface layer on the limit of elastic contact - part1: Analysis using a real surface model. *ASME J. Tribol.* **119** (3), 493–500.
- O'CONNELL, P.A. & MCKENNA, G.B. 2005 Rheological measurements of the thermoviscoelastic response of ultrathin polymer films. *Science* **307**, 5716.
- PERRIOT, A. & BARTHEL, E. 2004 Contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration. *J. Mater. Res.* **19**, 600.
- PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEUKOLSKY, S.A. & VETTERLING, W.T. 1986 *Numerical Recipes: the Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press.
- RAVIV, U., PERKIN, S., LAURAT, P. & KLEIN, J. 2004 Fluidity of water confined to subnanometer films. *Langmuir* **20**, 5322–5332.
- RESTAGNO, F., CRASSOUS, J., CHARLAIX, E., COTTIN-BIZONNE, C. & MONCHANIN, M. 2002

- A highly sensitive dynamic surface force apparatus for nanorheology. *Rev. of Sci. Instr.* **73**, 2292–2297.
- ROSSKY, P.J. 2010 Exploring nanoscale hydrophobic hydration. *Faraday Discussions* **146**, 13–18.
- SHULL, K.R. 2002 Contact mechanics and the adhesion of soft solids. *Mat. Sci. and Eng. R* **36** (1), 1–45.
- SRIDHAR, I. & JOHNSON, K.L. 2004 A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2886–2895.
- STAFFORD, C.M., HARRISON, C., BEERS, K.L., KARIM, A., AMIS, E.J., VANLANDINGHAM, M.R., KIM, H.-C., VOLKSEN, W., MILLER, R.D. & SIMONYI, E.E. 2004 A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. *Nature Material* **3**, 545.
- STEINBERGER, A., COTTIN-BIZONNE, C., KLEIMANN, P., & CHARLAIX, E. 2008 Nanoscale flow on a bubble mattress: Effect of surface elasticity. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 134501.
- TARDIVAT, C, HERVET, H & LEGER, L 2001 Adhesion evaluation for a stratified system in jkr geometry. *J. of Adhesion Sci. and Tech.* **15** (9), 1055–1078.
- VINOGRADOVA, O.I. & FEUILLEBOIS, F. 2000 Elastohydrodynamic collision of two spheres allowing slip on their surfaces. *J. Coll. Interf. Sci.* **221**, 1–21.
- YANG, S., DAMMER, S.M., BREMOND, N., ZANDVLIET, H.J.W. KOOLIJ, E.S. & LOHSE, D. 2007 Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water. *Langmuir* **23**, 7072–7077.

Chapitre III

Etude expérimentale des propriétés élastiques de films minces d'élastomères

Sommaire

1	Réalisation et caractérisation des films de PDMS réticulés .	130
1.1	Protocole de dépôt	130
1.2	Caractérisation de l'état de la surface	130
1.3	Mesure de l'épaisseur des films déposés	131
2	Résultats des mesures de nanorhéologie	133
3	Discussion sur la technique de sonde fluide	141

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la résolution théorique du couplage élasto-hydrodynamique en régime oscillant permettant l'exploitation de notre sonde fluide sur des surfaces élastiques. Ces résultats théoriques ont été de plus illustrés brièvement par des courbes expérimentales obtenues par des expériences de machine à forces de surfaces dans les trois cas limites. Le cas du film épais et du film mince incompressible ont été obtenus pendant ma thèse sur des films de PDMS tandis que le cas du film mince compressible avait déjà été observé au laboratoire par A. Steinberger pour un tapis de bulles piégées sur une surface hydrophobe.

Dans ce chapitre, nous revenons plus en détail sur l'étude expérimentale des films d'élastomères que nous avons réalisée pendant cette thèse. Nous commençons par préciser la méthode de préparation et de caractérisation des échantillons de PDMS que nous avons étudiés.

Nous avons notamment voulu explorer la validité de cette méthode de sonde fluide pour la détermination des propriétés élastiques de films minces de polymère à l'aide d'une étude systématique sur des films d'épaisseur décroissante. Cette approche nous a également permis de tester la robustesse de notre méthode et les limites du dispositif dSFA dans sa version actuelle.

1 Réalisation et caractérisation des films de PDMS réticulés

1.1 Protocole de dépôt

Les matériaux utilisés dans toutes les expériences sur les films élastiques sont des films de polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulés (Dow Corning). Les dépôts sont réalisés sur des plans de Pyrex lisses (Pignat), lavés selon un protocole standard comprenant plusieurs étapes de sonication dans de l'eau ultrapure (Millipore, MilliQ, 18,2M Ω) en présence de surfactant à 50°C, rincés abondamment puis séchés sous une hotte à flux laminaire.

Deux protocoles différents ont été utilisés pour réaliser le film épais présenté dans le chapitre II d'une part et les films minces d'autre part.

Pour le film épais, le PDMS mélangé à son agent réticulant en proportions 10 :1 en volume est coulé sans dilution sur un plan de Pyrex dans un "puits" de profondeur ~ 1 mm formé de cales en Pyrex et recouvert par un plan de Pyrex silanisé à l'OTS. Le tout est placé dans une étuve à 70°C pendant plusieurs jours. Après réticulation, le plan silanisé et les cales sont retirés pour obtenir un film de PDMS d'épaisseur ~ 1 mm dont la surface est lisse à l'échelle nanométrique.

Pour les films minces, les dépôts ont été réalisés suivant un protocole classique utilisant la technique du spin-coating. Pour cela le PDMS et son agent réticulant en proportion 10 :1 en volume sont dilués dans un solvant apolaire (heptane) à différentes concentrations. Trois solutions sont utilisées : 30% PDMS - 70% heptane, 10% PDMS - 90% heptane and 5% PDMS - 95% heptane (vol-vol). Chaque solution est réalisée en ajoutant dans un bécher de 5 ml les quantités de PDMS (avec son agent réticulant) et d'heptane correspondantes puis en mélangeant à la main pendant 15 min pour obtenir un mélange bien homogène avant de reposer pendant 30 min.

Une goutte de 50 μ L de solution PDMS-heptane est alors étalée par spin-coating sur toute la surface du plan de Pyrex pour obtenir le dépôt. Deux vitesses sont utilisées selon les échantillons afin d'obtenir, pour chaque solution, deux films d'épaisseur différente : 1000 et 6000 tours par minutes, pendant 60 s, la rampe d'accélération étant choisie pour durer 5 s.

Après dépôt, les échantillons sont chauffés pendant une heure à 150°C, puis conservés une nuit à l'étuve à 75°C avant d'être étudiés.

1.2 Caractérisation de l'état de la surface

La qualité des dépôts de PDMS ainsi obtenus est alors validée par une caractérisation de la surface en microscopie à force atomique (Asylum MFP-3D, Asylum Research). Des images de la topographie sont réalisées en mode non-contact, à l'aide de levier en silicium (de raideur $k = 42$ N/m) à pointe pyramidale (Nanoworld). Plusieurs images de 80 μ m de côté sont ainsi acquises à différents endroits de chaque échantillon. La figure III.1 présente une image typique obtenue pour ces dépôts de PDMS. On mesure systématiquement pour tous les échantillons une rugosité pic à pic inférieure à quelques nanomètres.

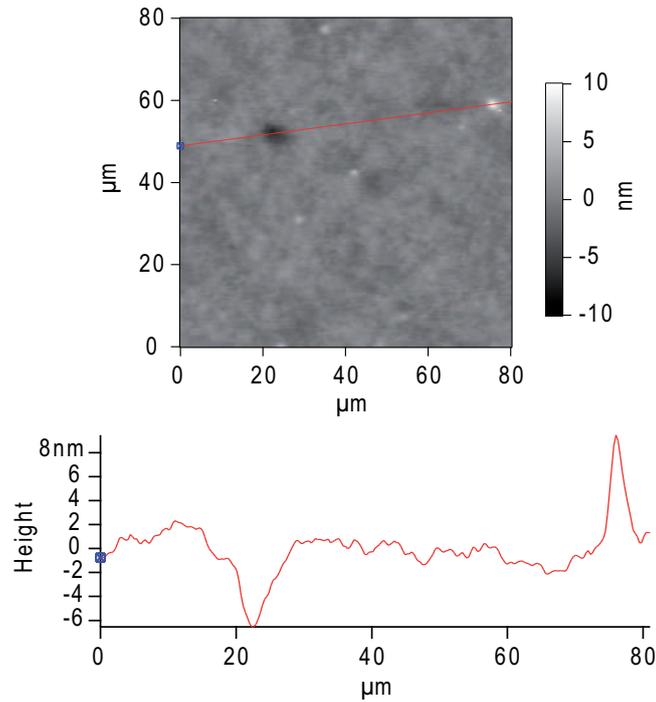


FIGURE III.1 : Image typique et profil de hauteur obtenu par AFM sur nos films minces de PDMS

1.3 Mesure de l'épaisseur des films déposés

Pour analyser les résultats des expériences de machine à forces de surfaces sur ces films minces de PDMS, nous avons également dû déterminer leur épaisseur grâce à une autre étude par AFM réalisée *a posteriori* (sur les films utilisés dans les expériences).

Pour cela, une entaille est réalisée au cutter dans le film de polymère pour créer un canal dont le fond est le plan de Pyrex propre. La profondeur de ce canal est alors déterminée en imageant celui-ci en mode contact à l'aide de leviers en nitrure de silicium ($k = 0.08 \text{ N/m}$) à pointe pyramidale (Nanoworld). Pour chaque échantillon, quatre images sont acquises à différents endroits le long du canal partant du centre vers le bord de l'échantillon. La force appliquée par le levier ($\sim 10 \text{ nN}$) et la vitesse de balayage ($0.5 - 2 \text{ Hz}$) sont choisis de manière à obtenir la meilleure qualité des images. L'épaisseur des dépôts de PDMS est alors estimée en réalisant pour chaque image quatre profils de hauteur (figure III.2), donnant ainsi 16 mesures pour chaque échantillon. Nous obtenons ainsi une mesure relativement précise de l'épaisseur moyenne de chaque dépôt.

Le tableau III.1 présente les épaisseurs des 5 échantillons étudiés en machine à forces de surfaces. Les films ont une épaisseur qui varie entre $4.4 \mu\text{m}$ et 620 nm . Nous remarquons que l'épaisseur obtenue pour les échantillons 2 et 4, préparés avec deux concentrations différentes en PDMS, est identique. Cependant nous verrons dans la section suivante que leur propriétés mécaniques sont assez différentes.

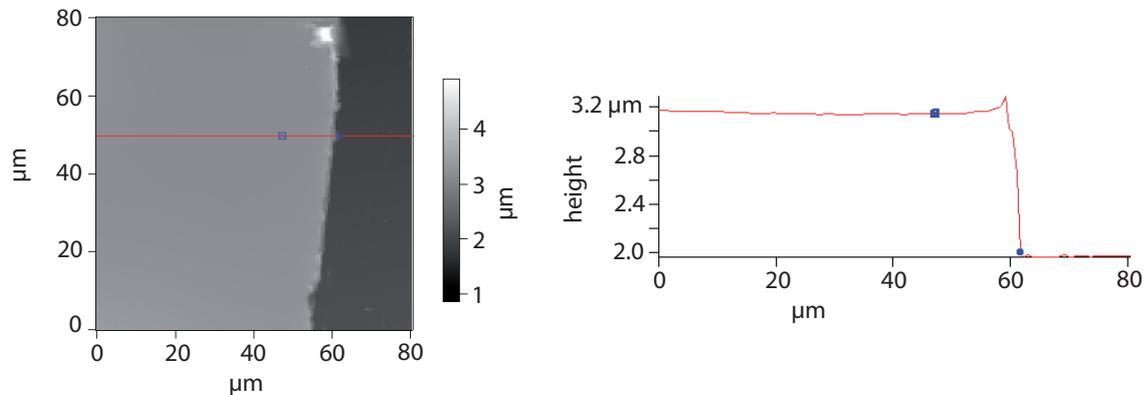


FIGURE III.2 : Profil de hauteur typique obtenu par AFM sur un dépôt de PDMS coupé dans le but de déterminer l'épaisseur du film. Pour chaque échantillon, quatre images avec quatre profils comme celui-ci sont réalisés.

Echantillon	Concentration en PDMS	vitesse de rotation	épaisseur
1	30%	6000 r.m.p.	$4.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$
2	10%	1000 r.m.p.	$1.56 \pm 0.05 \mu\text{m}$
3	10%	6000 r.m.p.	$1.12 \pm 0.04 \mu\text{m}$
4	5%	1000 r.m.p.	$1.56 \pm 0.05 \mu\text{m}$
5	5%	6000 r.m.p.	$620 \pm 60 \text{ nm}$

TABLE III.1 : Présentation des 5 films minces utilisés pour les expériences en machine à force de surface. L'échantillon 1 correspond à celui présenté dans le chapitre II pour illustrer le cas limite du film mince incompressible.

2 Résultats des mesures de nanorhéologie

Nous avons réalisé, pour chaque film de PDMS, deux expériences de nanorhéologie à deux fréquences différentes pour les oscillations de la sphère $\omega/2\pi = 19$ Hz et 69 Hz.

Les expériences sur l'échantillon 1, le plus épais, ont été réalisées en utilisant une sphère de rayon $R = 2.9 \pm 0.1$ mm et une sonde fluide constituée d'un mélange eau-glycérol de viscosité $\eta = 42 \pm 2$ mPa.s. Les résultats obtenus, qui ont déjà été présentés dans le chapitre II, sont rappelés sur la figure III.3 où les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont représentées en échelle logarithmique en fonction de la distance D entre les surfaces pour les deux fréquences.

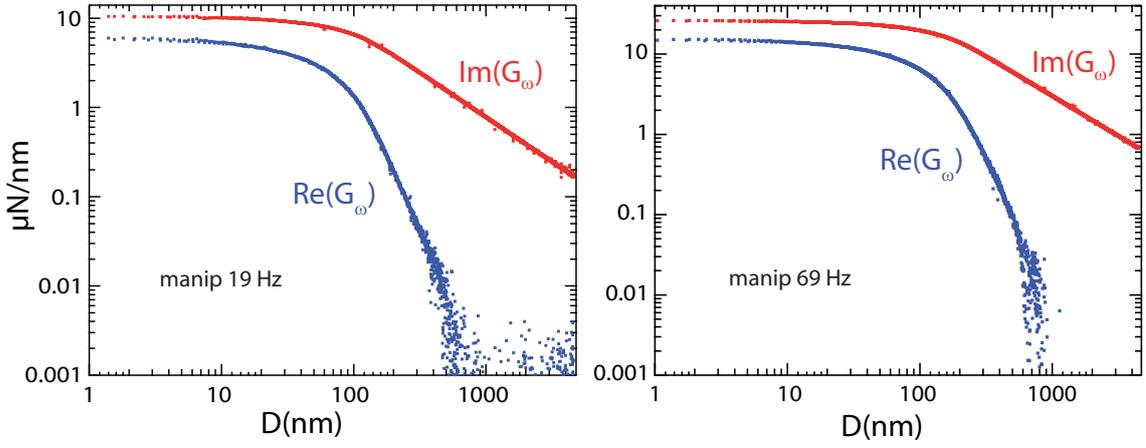


FIGURE III.3 : Représentation en échelle logarithmique de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour les expériences à 19 Hz (**à gauche**) et à 69 Hz (**à droite**) réalisées sur l'échantillon 1. Les paramètres expérimentaux sont $R = 2.9 \pm 0.1$ mm pour le rayon de la sphère et $\eta = 42 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide.

Les courbes obtenues sont très similaires et il semble possible de les superposer en utilisant une représentation ad hoc. En fait, l'analyse théorique du chapitre précédent nous indique la marche à suivre.

Nous avons en effet souligné le fait que l'expression de $\tilde{G}(\omega) = -\frac{D}{4\pi\eta\omega R^2}\tilde{p}(\zeta = 0)$ ne dépend de la pulsation ω que par l'intermédiaire du préfacteur $-\frac{D}{4\pi\eta\omega R^2}$ et du rapport D_c/D intervenant dans la fonction $\tilde{p}(\zeta)$ (équations II.1 et II.2 chapitre II). La distance caractéristique D_c qui correspond à la transition entre le régime élastique et le régime visqueux dépend en effet de la quantité $\eta\omega/E$.

Les courbes de $\frac{D}{\eta\omega R^2}G'(\omega)$ et $\frac{D}{\eta\omega R^2}G''(\omega)$, en fonction de la distance normalisée $D/D_c(\omega)$ pour chacune des deux fréquences doivent donc se superposer, E et η étant constants entre les deux expériences. En pratique, nous ne connaissons pas la distance caractéristique $D_c(\omega)$ et nous pouvons seulement déterminer le rapport $\frac{D_c(\omega/2\pi=19\text{Hz})}{D_c(\omega/2\pi=69\text{Hz})}$ par lequel nous devons multiplier l'une des échelles de distance pour pouvoir superposer les deux courbes (figure III.4). Nous pouvons superposer parfaitement les résultats expérimentaux obtenus pour les deux fréquences en considérant le rapport

$$\frac{D_c(\omega/2\pi = 19\text{Hz})}{D_c(\omega/2\pi = 69\text{Hz})} \simeq 0.64$$

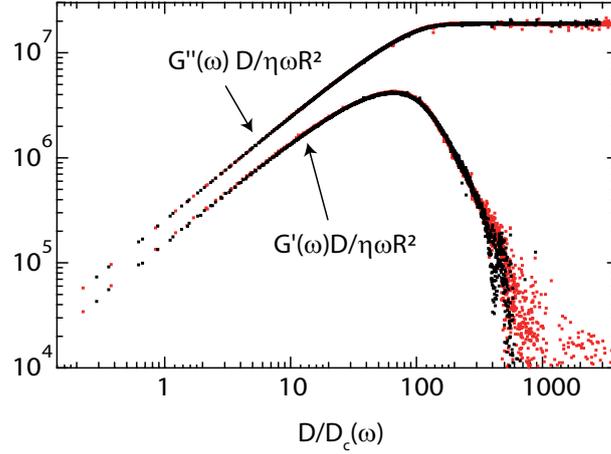


FIGURE III.4 : Représentation des courbes $\frac{D}{\eta\omega R^2}G'(\omega)$ et $\frac{D}{\eta\omega R^2}G''(\omega)$, obtenues aux deux fréquences $\omega/2\pi = 19$ Hz et 69 Hz pour l'échantillon 1, en fonction de la distance, proportionnelle à $D/D_c(\omega)$. La superposition de ces courbes a été obtenue pour un rapport $\frac{D_c(\omega/2\pi=19Hz)}{D_c(\omega/2\pi=69Hz)} \simeq 0.64 \simeq (19/69)^{1/3}$. Ceci suggère que la distance caractéristique intervenant dans ces expériences est $D_{1/2}$, correspondant au cas limite du film mince incompressible.

En considérant les expressions des distances de coupures correspondant aux différents cas limites $D_k = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3}$, $D_n = \sqrt{8R\tau\frac{\eta\omega}{E'}}$ et $D_{1/2} = \tau \left(\frac{4\eta\omega}{E}\right)^{1/3}$, nous pouvons calculer les différentes valeurs des rapports obtenus entre les deux fréquences :

$$\frac{D_k(\omega/2\pi = 19Hz)}{D_k(\omega/2\pi = 69Hz)} = (19/69)^{2/3} \sim 0.42$$

$$\frac{D_n(\omega/2\pi = 19Hz)}{D_n(\omega/2\pi = 69Hz)} = (19/69)^{1/2} \sim 0.52$$

$$\frac{D_{1/2}(\omega/2\pi = 19Hz)}{D_{1/2}(\omega/2\pi = 69Hz)} = (19/69)^{1/3} \sim 0.65$$

Il est alors intéressant de remarquer que le rapport obtenu dans nos expériences correspond au cas limite du film mince incompressible $\nu = 1/2$.

Cette étude préliminaire permet donc de valider la robustesse de notre méthode lorsque nous changeons la fréquence d'excitation et indique que les films de PDMS étudiés se comportent comme des films minces incompressibles. Nous pourrions donc considérer que $\nu = 1/2$ dans nos expériences, ce qui nous permettra de déterminer directement le module d'Young de nos films. Ceci justifie *a posteriori* l'utilisation de cette expérience pour illustrer au cours du chapitre II le comportement de la fonction réponse dans le cas limite du film mince incompressible.

Sur la figure III.5, nous avons tracé pour l'expérience à 19 Hz sur l'échantillon 1, la partie imaginaire $G''(\omega)$ de la fonction de réponse du système (en rouge) et la partie réelle $G'(\omega)$ (en bleu) en fonction de la distance D entre les surfaces. Le graphe de gauche illustre la représentation en échelle logarithmique qui permet de bien visualiser la transition entre le régime élastique aux petites distances et le régime visqueux aux grandes distances. Le graphe de droite correspond à la représentation en échelle linéaire

de ces courbes permettant une visualisation plus précise de l'évolution des signaux dans le régime élastique.

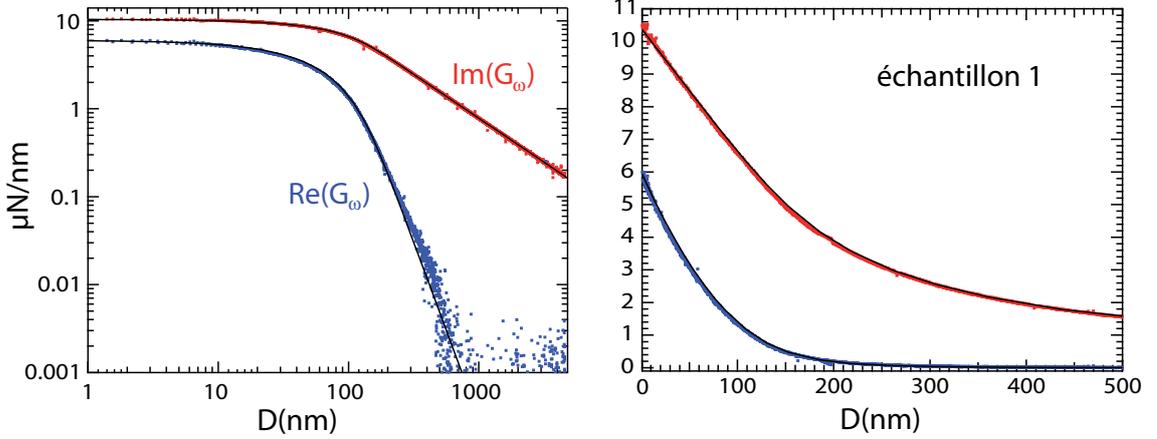


FIGURE III.5 : Représentation en échelle logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 19 Hz réalisée sur l'échantillon 1 d'épaisseur $\tau = 4.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Les paramètres expérimentaux sont $R = 2.9 \pm 0.1 \text{ mm}$ et $\eta = 42 \pm 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. La courbe noire, qui correspond à la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible (voir table II.1), permet d'ajuster les données expérimentales et de mesurer ainsi la distance de coupure $D_{1/2} = 109 \pm 1 \text{ nm}$. On déduit alors le module d'Young du film $E = 1.3 \pm 0.2 \text{ MPa}$.

La courbe noire correspond à l'ajustement des points expérimentaux par la courbe maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas limite du film mince incompressible (table II.1). Le meilleur ajustement est obtenu pour une distance de coupure $D_{1/2} = 109 \pm 1 \text{ nm}$, dont on déduit le module d'Young du film $E = 4\eta\omega \left(\frac{\tau}{D_{1/2}}\right)^3 = 1.3 \pm 0.2 \text{ MPa}$. La principale incertitude de cette mesure provient de la mesure de l'épaisseur τ du film qui apparaît à la puissance 3. Le fit des courbes obtenues pour l'expérience à 69 Hz par la réponse théorique calculée dans le cas limite incompressible donne quant à lui $D_{1/2} = 170 \pm 1 \text{ nm}$, c'est à dire un module encore égal à $E = 1.3 \pm 0.2 \text{ MPa}$.

La figure III.6 présente les résultats obtenus à $\omega/2\pi = 19 \text{ Hz}$ pour l'échantillon 2, préparé avec la solution de concentration 10% en PDMS à 1000 tours par min. Le rayon de la sphère utilisé pour les expériences sur cet échantillon est $R = 3.1 \pm 0.1 \text{ mm}$ et la viscosité du fluide est $\eta = 166 \pm 9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Nous voyons là aussi que l'ajustement par la courbe théorique calculée numériquement dans le cas limite du film mince incompressible est en très bon accord avec les données expérimentales. Elle nous permet de déterminer la valeur de la distance de coupure $D_{1/2} = 61.7 \pm 0.6 \text{ nm}$ pour cet échantillon 2. Nous en déduisons la valeur du module d'Young $E = 1.3 \pm 0.2 \text{ MPa}$.

En revanche, nous présentons sur la figure III.7 les résultats obtenus sur cet échantillon à $\omega/2\pi = 69 \text{ Hz}$. Les graphes du haut montrent que cette fois-ci, la courbe théorique du cas limite incompressible ne permet pas d'ajuster correctement à la fois la partie imaginaire G'' et la partie réelle G' .

En réalité, nous avons vu dans le chapitre II.4 que le substrat, qui n'est en réalité pas infiniment rigide, pouvait apporter une contribution d'autant moins négligeable que le

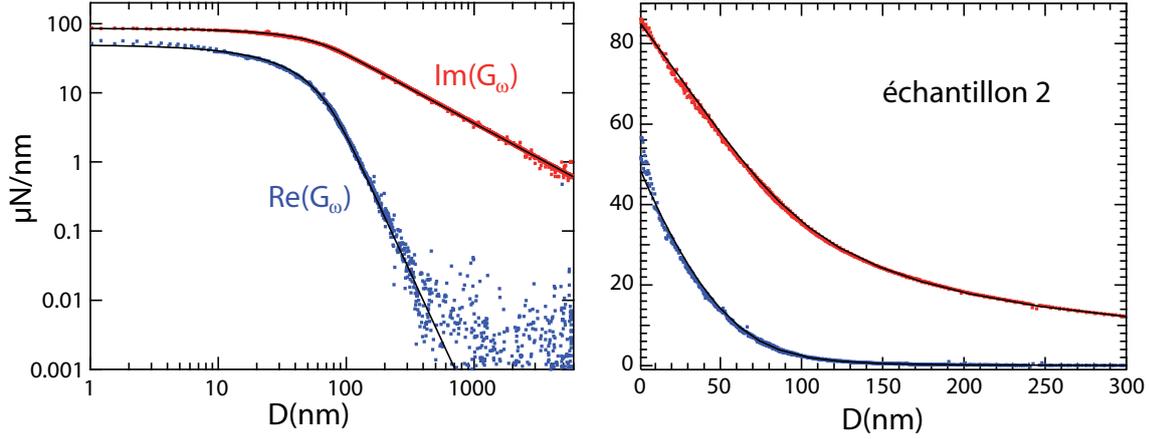


FIGURE III.6 : Représentation en échelle logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 19 Hz réalisée sur l'échantillon 2 d'épaisseur $\tau = 1.56 \pm 0.05 \mu\text{m}$. Les paramètres expérimentaux sont $R = 3.1 \pm 0.1 \text{ mm}$ et $\eta = 166 \pm 9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. La courbe noire correspond à l'ajustement des données expérimentales par la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible. Cet ajustement permet de mesurer la distance de coupure $D_{1/2} = 61.7 \pm 0.6 \text{ nm}$ pour cet échantillon, dont on déduit le module d'Young du film $E = 1.3 \pm 0.2 \text{ MPa}$.

film s'amincit. Dans notre cas, nous vérifions numériquement que l'influence du substrat est également plus importante à épaisseur de film constante lorsque l'on augmente la fréquence de l'excitation (figure III.8).

Nous pouvons alors reprendre l'équation générale II.1 et la résoudre en incorporant l'effet du substrat dans la réponse élastique du film (appendice D de l'article). En considérant le module d'Young du substrat de Pyrex $E_s = 60 \text{ GPa}$ ¹ et son coefficient de Poisson $\nu_s = 0.2$ nous pouvons alors calculer numériquement la courbe théorique correspondant aux paramètres expérimentaux de l'expérience et l'ajuster sur les points expérimentaux. Cet ajustement bien meilleur est présenté sur les graphes du bas de la figure III.7. Nous déduisons de ce fit la valeur du module d'Young $E = 1.2 \pm 0.2 \text{ MPa}$ qui est en accord avec celle mesurée à 19 Hz. L'ajustement permet également d'obtenir une estimation du coefficient de Poisson du film $\nu = 0.4995$, très proche de $\nu = 1/2$.

Nous présentons sur la figure III.9 les courbes obtenues à 19 Hz pour l'échantillon 3. Les paramètres expérimentaux utilisés pour cette expérience sont $R = 3.1 \pm 0.1 \text{ mm}$ et $\eta = 144 \pm 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. L'ajustement de ces points par la courbe théorique du cas limite incompressible est ici très bon, et il n'est donc pas nécessaire à cette épaisseur $\tau = 1.12 \mu\text{m}$ et cette fréquence $\omega/2\pi$ de prendre en compte l'effet du substrat. Nous obtenons une distance de coupure $D_{1/2} = 39.8 \pm 0.4 \text{ nm}$ dont nous déduisons $E = 1.5 \pm 0.3 \text{ MPa}$.

L'expérience à 69 Hz sur cet échantillon plus mince que le précédent nécessite logiquement de prendre en compte l'influence du substrat. Nous obtenons alors une distance caractéristique $D_c = 22100 \pm 200 \text{ nm}$ correspondant à un module d'Young $E = 1.8 \pm 0.3 \text{ MPa}$. Nous avons dû choisir ici le coefficient de Poisson $\nu = 0.4985$.

1. En réalité, il faut diviser cette valeur par 2 car la contribution liée à la compliance du Pyrex intervient de manière équivalente au niveau du substrat, mais également au niveau de la sphère

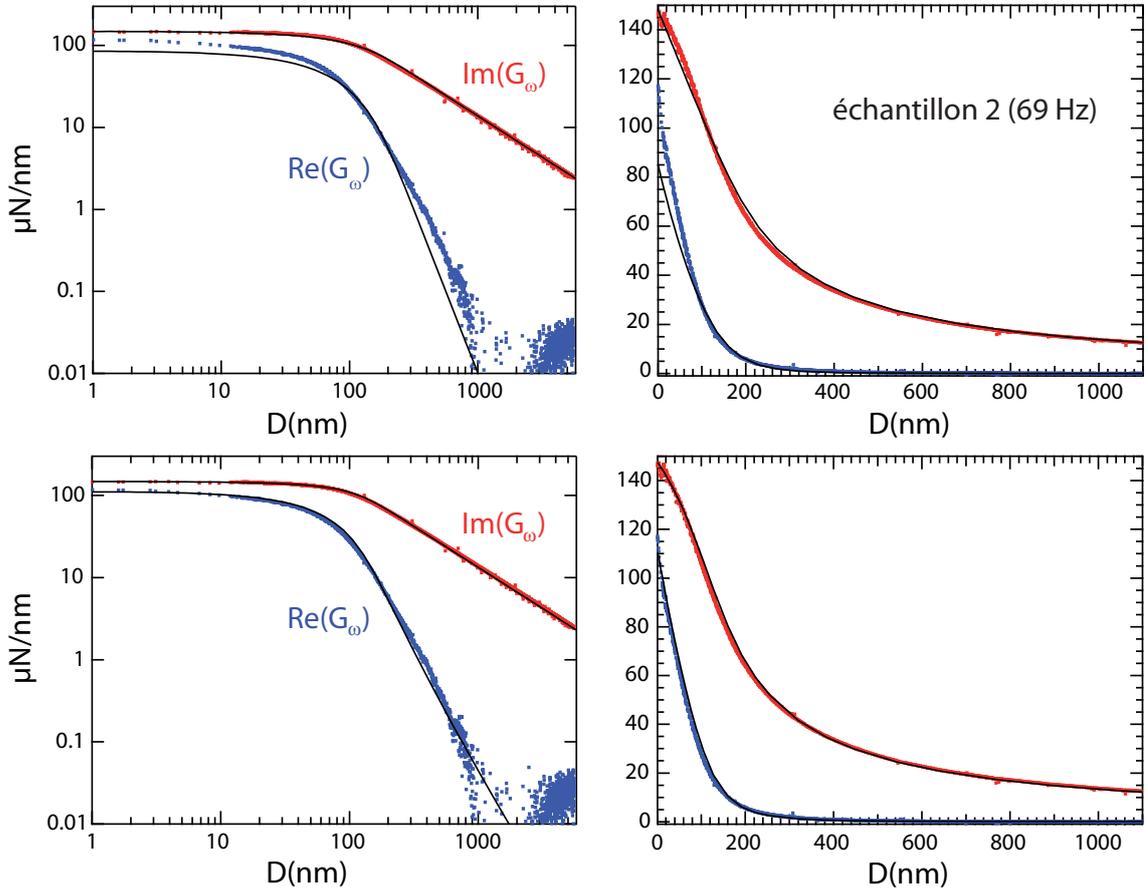


FIGURE III.7 : Représentations en échelle logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 69 Hz réalisée sur l'échantillon 2 d'épaisseur $\tau = 1.56 \pm 0.05 \mu\text{m}$. **En haut :** Ajustement obtenu par la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible. Cette courbe théorique ne permet pas d'ajuster les points expérimentaux correctement pour la partie réelle $G'(\omega)$. **En bas :** Nouvel ajustement des données expérimentales avec la courbe obtenue par la résolution numérique de l'équation maîtresse (II.1) en incorporant l'effet du substrat dans la réponse du film. On considère pour cela les caractéristiques du Pyrex $E_s = 60 \text{ GPa}$ et $\nu_s = 0.2$. L'accord est cette fois-ci très bon et l'on obtient alors le module d'Young du film $E = 1.2 \pm 0.2 \text{ MPa}$. L'ajustement permet également d'obtenir une estimation du coefficient de Poisson du film $\nu = 0.4995$, très proche de $\nu = 1/2$.

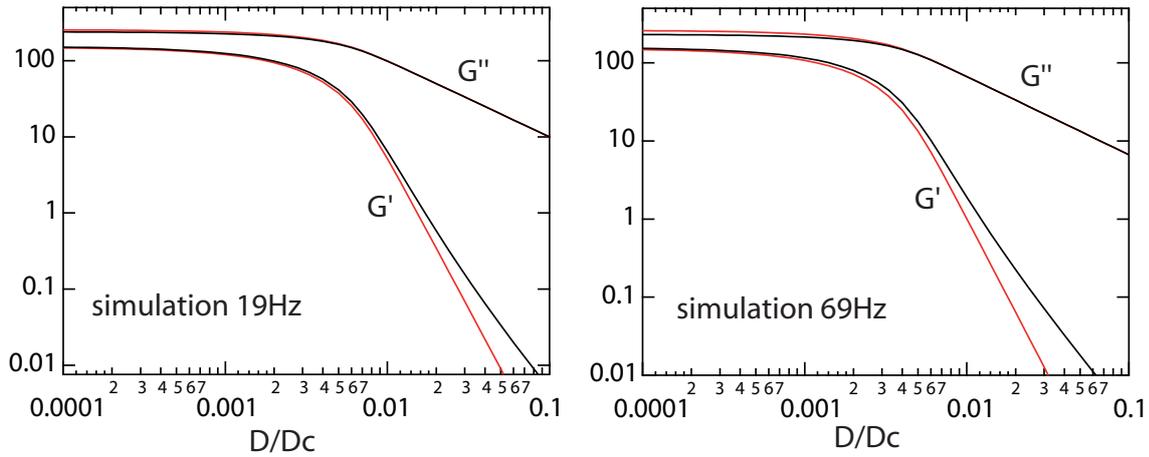


FIGURE III.8 : Comparaison numérique de l'effet du substrat sur deux films incompressibles identiques avec les paramètres utilisés dans l'expérience pour deux fréquences différentes : $\omega/2\pi = 19$ Hz (**gauche**) et $\omega/2\pi = 69$ Hz (**droite**). Les courbes ont été obtenues par résolution numérique de l'équation maîtresse II.1 en tenant compte (courbes noires) ou non (courbes rouges) de l'influence du substrat. L'écart entre les courbes rouges et noires est plus visible sur les courbes à 69 Hz que sur celles à 19 Hz, en particulier dans le régime élastique et autour de la distance de coupure.

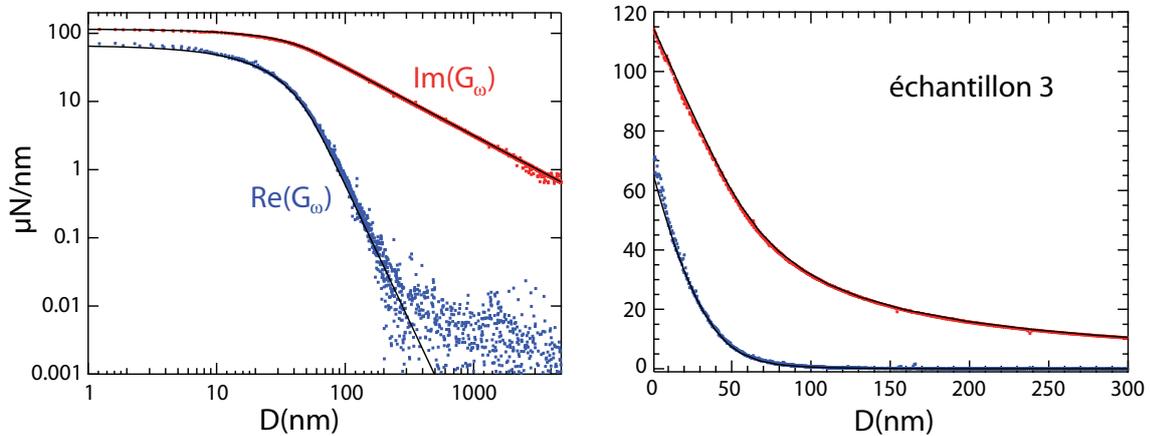


FIGURE III.9 : Représentation en échelle logarithmique (à **gauche**) et linéaire (à **droite**) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 19 Hz réalisée sur l'échantillon 3 d'épaisseur $\tau = 1.12 \pm 0.05 \mu\text{m}$. Les paramètres expérimentaux sont $R = 3.1 \pm 0.1$ mm et $\eta = 144 \pm 5$ mPa.s. La courbe noire correspond à l'ajustement des données expérimentales par la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible. Nous obtenons la distance de coupure $D_{1/2} = 39.8 \pm 0.4$ nm pour cet échantillon, dont on déduit le module d'Young du film $E = 1.5 \pm 0.3$ MPa.

Les expériences réalisées sur les deux derniers échantillons, préparés avec la solution de concentration 95% en heptane, présentent des résultats légèrement différents. Les paramètres expérimentaux pour ces deux expériences sont $R = 2.8 \pm 0.1$ mm pour le rayon de la sphère et $\eta = 160 \pm 9$ mPa.s pour la viscosité du fluide.

Les résultats obtenus à 19 Hz sur l'échantillon 4, déposé avec une vitesse de rotation de

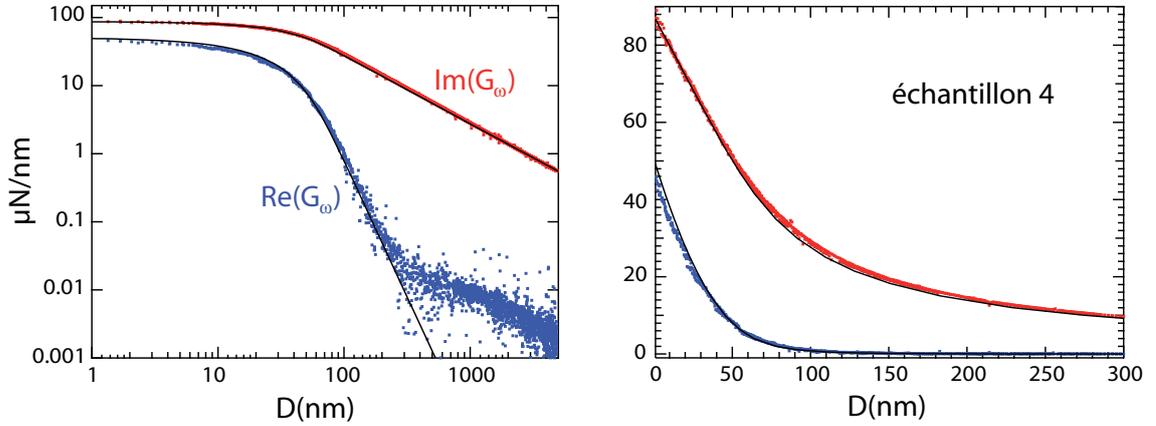


FIGURE III.10 : Représentation en échelle logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 19 Hz réalisée sur l'échantillon 4 d'épaisseur $\tau = 1.56 \pm 0.05$ μm . Les paramètres expérimentaux sont $R = 2.8 \pm 0.1$ mm et $\eta = 160 \pm 9$ mPa.s. La courbe noire correspond à l'ajustement des données expérimentales par la fonction maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible. Nous obtenons la distance de coupure $D_{1/2} = 45.7 \pm 0.5$ nm pour cet échantillon, et le module d'Young correspondant $E = 3.0 \pm 0.3$ MPa.

1000 tours par minute pour le spin-coating et ayant étrangement la même épaisseur que l'échantillon 2, sont présentés sur la figure III.10. Les courbes sont là-encore bien ajustées par la fonction maîtresse obtenue dans le cas limite du film mince incompressible, ce qui nous permet d'obtenir la distance de coupure $D_{1/2} = 45.7 \pm 0.5$ nm. Nous en déduisons la valeur du module d'Young qui est alors de $E = 3.0 \pm 0.3$ MPa. Nous obtenons donc pour ce film une valeur du module d'Young deux fois plus importante que pour l'ensemble des échantillons précédents.

L'expérience réalisée à 69 Hz sur cet échantillon confirme ce résultat. L'ajustement des courbes obtenues par la résolution numérique de l'équation complète (II.1) tenant compte de l'influence du substrat donne en effet la valeur du module d'Young $E = 2.7 \pm 0.3$ MPa. Le coefficient de Poisson obtenu par ce fit est $\nu = 0.499$.

Les résultats obtenus à 19 Hz sur le film le plus mince (échantillon 5) sont présentés en haut de la figure III.11. Nous voyons cette fois que l'ajustement des courbes expérimentales par la courbe théorique qui correspond au cas limite du film mince incompressible n'est plus optimal. La partie réelle du signal n'est en effet pas très bien ajustée sur toute la gamme de distance. Nous obtenons quand même une valeur quand $D_{1/2} = 21.3 \pm 0.2$ nm dont nous déduisons le module d'Young $E = 1.9 \pm 0.5$ MPa.

L'ajustement par la courbe numérique générale qui prend en compte l'influence du substrat est présenté en bas de la figure III.11. L'accord est alors bien meilleur et l'on obtient la valeur du module d'Young $E = 2.9 \pm 0.5$ MPa. Nous retrouvons ici une valeur

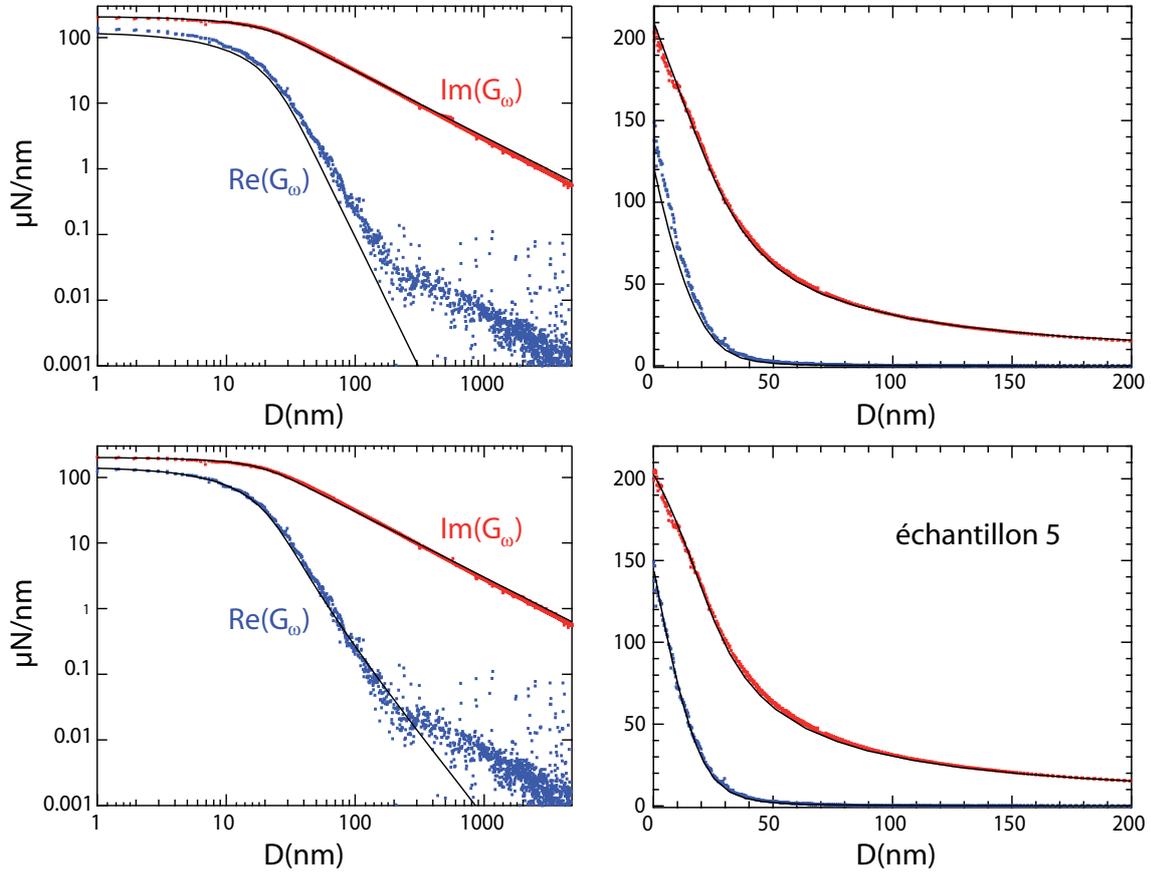


FIGURE III.11 : Représentations en échelle logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la distance D entre les surfaces obtenues pour l'expérience à 19 Hz réalisée sur l'échantillon 5 d'épaisseur $\tau = 620 \pm 60$ nm. **En haut :** Ajustement obtenu par la courbe maîtresse $g_{1/2}(D/D_{1/2})$ dans le cas du film mince incompressible. Cette courbe théorique ne permet pas d'ajuster correctement l'ensemble des points expérimentaux. **En bas :** Nouvel ajustement des données expérimentales avec la courbe obtenue par la résolution numérique de l'équation maîtresse II.1 en incorporant l'effet du substrat ($E_s = 60$ GPa et $\nu_s = 0.2$) dans la réponse du film. L'accord est cette fois-ci très bon et l'on obtient une valeur du module d'Young du film $E = 2.9 \pm 0.5$ MPa. Cet ajustement est obtenu en gardant le coefficient de Poisson $\nu = 1/2$.

deux fois supérieure aux valeurs obtenues pour les trois premiers échantillons.

Nous pouvons remarquer sur les figures III.9, III.10 et III.11 qu'aux grandes distances, la partie réelle expérimentale ne décroît plus comme le montre la théorie, et que dans cette zone, les ajustements sont moins bons. Nous attribuons cet effet au très faible rapport G''/G' de l'ordre de 10^{-4} , qui correspond à la limite de résolution en phase de la détection synchrone.

Les modules d'Young obtenus pour les différents échantillons sont résumés sur la figure III.12

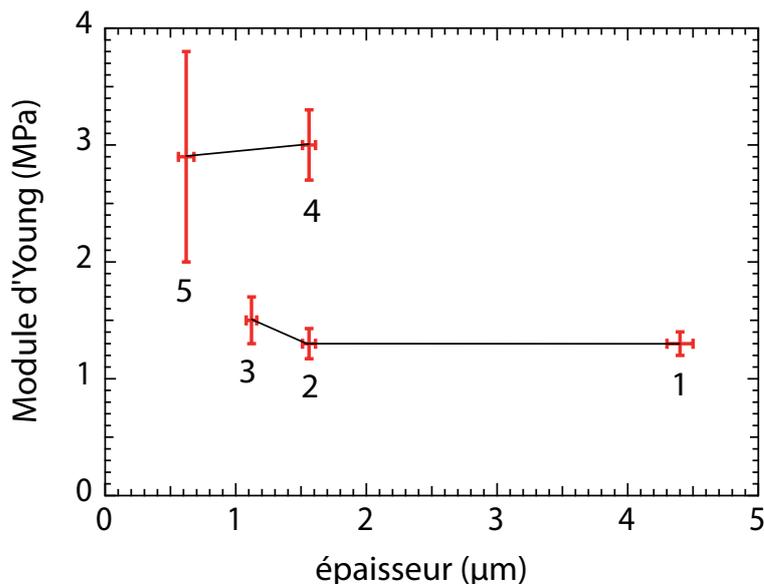


FIGURE III.12 : Diagramme représentant les valeurs de module d'Young mesurées pour les différents échantillons.

Nous voyons ici que les valeurs obtenues pour le module d'Young des différents échantillons se répartissent en deux groupes. Les trois premiers échantillons, préparés avec des solutions de PDMS diluées aux concentrations 30% et 10%, présentent des propriétés élastiques sensiblement identiques autour de 1.5 MPa. Dans cette gamme de dilution, nous voyons que la concentration et la vitesse de rotation lors du dépôt sont des paramètres pertinents qui permettent de modifier l'épaisseur du film sans vraiment influencer les propriétés élastiques.

Cependant, lorsque la dilution devient trop importante, ici 95% en heptane (échantillon 4 et 5), il semble que ces propriétés soient modifiées dans le sens d'une augmentation du module d'Young.

3 Discussion sur la technique de sonde fluide

Cette étude expérimentale met en évidence la pertinence de l'utilisation de notre méthode de sonde fluide pour sonder les propriétés mécaniques de films minces de polymère. En effet, nous avons pu mesurer le module d'Young de dépôts de PDMS jusqu'à des épaisseurs submicrométrique, pour un matériau mou de l'ordre du MPa.

De telles mesures restent, à l'heure actuelle, un défi par des méthodes de contact direct, et c'est bien la sollicitation fluide imposée par l'écoulement d'un liquide confiné

qui a permis ces résultats.

De plus, nous avons montré la robustesse de l'analyse dans le cas limite du film mince incompressible, qui permet de décrire le comportement de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour des films minces d'une épaisseur allant jusqu'au micromètre dans le cas des expériences à 19 Hz. La mesure des propriétés élastiques pour des films minces d'épaisseur inférieure nécessite de prendre en compte l'effet du substrat, comme nous l'avons fait pour le film de 620 nm et les expériences à 69 Hz.

Enfin, l'analyse de nos données nécessite la correction d'une raideur parasite intrinsèque à notre dispositif expérimental dans sa version actuelle (cet aspect est décrit de manière plus approfondie dans la partie IV au chapitre 2). Celle-ci est de l'ordre de 35 kN/m à 19 Hz et donc près d'un ordre de grandeur plus faible que les raideurs maximales mesurées dans les expériences qui peuvent atteindre plusieurs centaines de kN/m (voir figure III.11). En particulier, la diminution de l'épaisseur τ des films sondés entraîne une diminution de la distance de coupure $D_{1/2} = \tau(4\eta\omega/E)^{1/3}$ qui doit être compensée par l'augmentation de la viscosité du fluide pour garder une précision correcte de la mesure. Ceci implique une augmentation de la réponse en force $G(\omega)$ mesurée dans le cas des films plus minces et cette raideur parasite devient alors d'autant plus limitante pour la précision des mesures.

Nous verrons dans le chapitre II de la dernière partie les développements instrumentaux initiés au cours de cette thèse dans le but de concevoir un nouveau dispositif plus raide, qui permet l'exploration des mesures des propriétés mécaniques de films plus mince.

Quatrième partie
Instrumentation

Chapitre I

Aspects instrumentaux du dispositif

Sommaire

1	Les capteurs de mesure	145
1.1	Le capteur optique de force.	145
1.2	Le capteur capacitif de déplacement.	148
1.3	Acquisition des signaux	149
2	Prise en compte des effets parasites	150
2.1	Dissipation résiduelle	150
2.2	Raideur machine	150
2.3	Dérive des signaux statiques	152
3	Conclusion	155

Dans le chapitre II de la première partie, nous avons décrit le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse en nous limitant aux aspects indispensables pour la compréhension des expériences et des résultats présentés dans les parties II et III. Dans le premier chapitre de cette partie, nous revenons sur les aspects instrumentaux de la machine à forces de surfaces (description des capteurs, correction des effets parasites, analyse des données). Nous serons ainsi en mesure de décrire les développements pouvant être fait sur le dispositif afin d'améliorer la précision des mesures et optimiser la machine. Ces développements seront ensuite présentés dans le chapitre II.

1 Les capteurs de mesure

1.1 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 d'une quantité proportionnelle à la force qu'il subit. On a accès à la force subie par le plan en multipliant ce déplacement par la raideur mesurée du bilame dans le cas statique, ou par sa réponse fréquentielle (complexe) dans le cas dynamique.

La déflexion du bilame est obtenue grâce à un interféromètre de type Nomarski [152]. Le principe de cet interféromètre est de 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 fixe, comme indiqué sur la figure I.1.

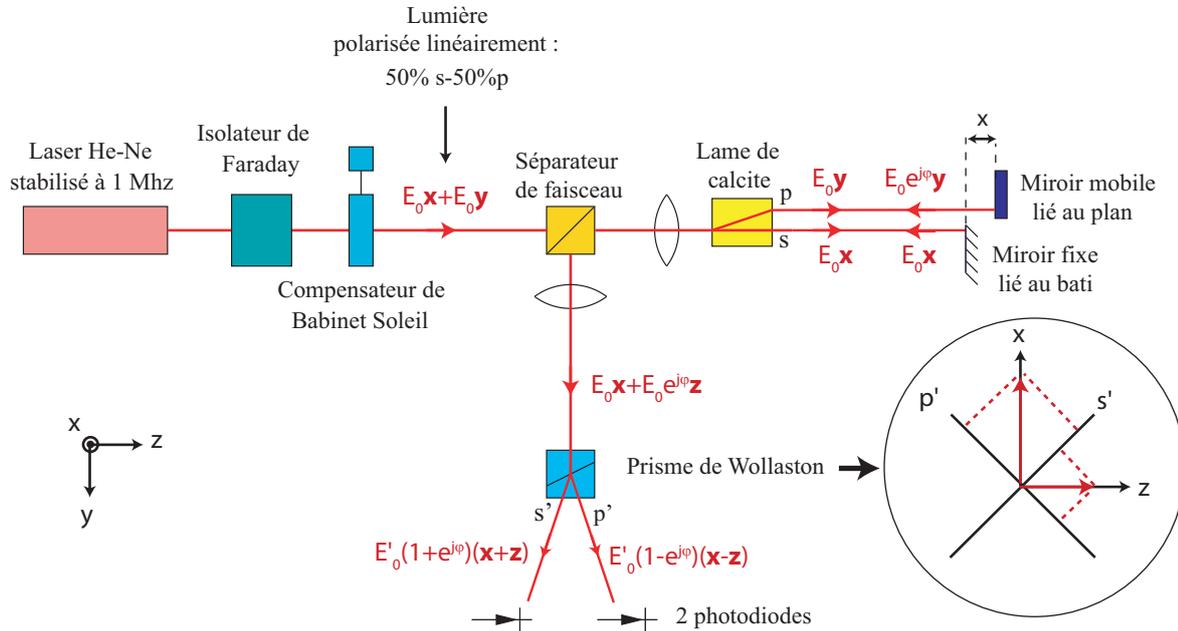


FIGURE I.1 : Interféromètre de Nomarski utilisé dans le capteur optique de force. Le champ électrique correspondant à l'onde lumineuse est exprimé en différentes positions de l'interféromètre. Son amplitude $E_0 = \sqrt{I_0}$ où I_0 est l'intensité lumineuse des deux faisceaux en sortie de l'isolateur de Faraday.

Le faisceau lumineux d'un laser He-Ne stabilisé à 1 MHz passe à travers un isolateur de Faraday qui évite que des réflexions parasites soient réinjectées dans le laser et qui polarise la lumière à 45 degrés des lignes neutres d'un cristal de calcite. A la sortie de ce cristal de calcite, deux faisceaux d'égale intensité I_0 correspondant à deux polarisations s et p arrivent sur les deux miroirs. Après réflexion sur les miroirs, les faisceaux sont déphasés d'une quantité ϕ due à la distance x entre les deux miroirs :

$$\phi = \frac{4\pi x}{\lambda}, \quad (I.1)$$

où λ est la longueur d'onde du laser. La détermination du déphasage ϕ permet alors de remonter au déplacement x .

Les deux faisceaux sont alors recombinaés dans la calcite pour donner une lumière polarisée elliptiquement. À la sortie de la calcite, la vibration elliptique passe dans un cube séparateur de faisceau (lame semi-réfléchissante) et est envoyée à travers une ligne d'analyse qui permet de déterminer ϕ . L'analyse de l'état de polarisation de la lumière se fait par interférence entre les vibrations s et p , ce qui transforme de déphasage en contraste. La ligne d'analyse est ainsi constituée d'un prisme de Wollaston dont les lignes neutres sont orientées à 45 ° de celles de la calcite pour assurer une combinaison entre les deux vibrations. Les deux états de polarisation à la sortie du Wollaston sont notés s' et p' , et correspondent à la projection du faisceau sur les lignes neutres du Wollaston.

Les intensités lumineuses de ces deux faisceaux sont des fonctions du déphasage entre les polarisations s' et p' et peuvent être enregistrées par deux photodiodes qui délivrent alors deux courants électriques proportionnels à ces intensités lumineuses. Ces courants sont ensuite convertis en deux tensions A et B par un amplificateur courant-tension à faible bruit :

$$\begin{aligned} A &= KI_0[1 + \cos(\phi + \alpha)], \\ B &= KI_0[1 - \cos(\phi + \alpha)], \end{aligned}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse du faisceau incident, K le gain de l'amplificateur courant-tension et α le déphasage constant dû au compensateur de Babinet. Le convertisseur courant-tension effectue également un premier traitement du signal et donne accès à une tension C proportionnelle à la fonction de contraste :

$$C = \frac{A - B}{A + B} = \cos(\phi + \alpha)$$

La normalisation par la somme des intensités reçues par chacune des photodiodes assure que la mesure ne soit pas affectée par des fluctuations de puissance du laser, et l'on obtient une mesure directe du cosinus du déphasage ϕ . Il est intéressant de noter d'autre part que la sensibilité de la mesure de ϕ , et donc du déplacement x , n'est pas constante en fonction de ϕ et devient nulle aux *extrema* du cosinus.

En pratique, la position initiale des deux miroirs à force nulle, qui peut changer d'une expérience à l'autre en fonction des dérives thermiques et de la dilatation des matériaux, est caractérisée par un déphasage constant ψ tel que $C = \cos(\phi + \alpha + \psi)$. Ce déphasage peut être compensé avant chaque expérience à l'aide du compensateur de Babinet. On règle le compensateur de sorte que $\alpha + \psi = \pi/2$ (voir figure I.1) et donc $C = \sin(\phi)$, de manière à travailler dans la zone de sensibilité maximale pour les petits déplacements x ¹.

D'autre part, plusieurs sources d'erreur et de non linéarité peuvent venir entacher la mesure. Des coefficients de réflexion et de transmission non rigoureusement identiques (e.g. les cubes séparateurs et les miroirs) peuvent introduire des variations de l'intensité lumineuse I_0 entre les différentes polarisations. De plus, il faut aussi tenir compte de l'*offset* de certains composants électroniques et des différences éventuelles de gain des photodiodes permettant d'obtenir C . On peut alors écrire la tension effectivement mesurée C^m sous la forme $C^m = O + I \sin \phi$ où O et I sont des coefficients qui traduisent les effets précédents. Ces coefficients peuvent être déterminés à partir de la valeur minimale C_{\min}^m et la valeur maximale C_{\max}^m du signal mesuré. En remplaçant ϕ par son expression (équation I.1) et les coefficients O et I , on obtient l'expression de C_m :

$$C^m = \frac{C_{\max}^m + C_{\min}^m}{2} + \frac{C_{\max}^m - C_{\min}^m}{2} \sin\left(\frac{4\pi x}{\lambda}\right)$$

d'où l'on déduit la relation permettant de déterminer le déplacement x du miroir à partir de la mesure de la tension C^m :

$$x = \frac{\lambda}{4\pi} \arcsin\left(\frac{2C^m - (C_{\max}^m + C_{\min}^m)}{C_{\max}^m - C_{\min}^m}\right) \quad (\text{I.2})$$

1. La distance x de l'équation I.1 est définie ici comme le déplacement effectué depuis la position à force nulle. Le cantilever servant à mesurer la force étant assez raide et les déflexions élastiques mesurées dans nos expériences faibles devant λ , le déplacement x et donc la phase $\phi = 4\pi x/\lambda$ restent petits au cours de nos expériences

Avant chaque expérience, on détermine C_{\min}^m et C_{\max}^m en imposant au bilame un déplacement quasistatique d'amplitude supérieure à $\lambda/4$ par l'intermédiaire du système bobine-aimant. La mesure du déplacement x du bilame porte-plan ne nécessite aucune calibration supplémentaire : connaissant C_{\min}^m et C_{\max}^m , il suffit d'appliquer la relation I.2 pour déterminer x à partir de la mesure de la tension C^m .

1.2 Le capteur capacitif de déplacement.

Le capteur capacitif permet de déterminer le déplacement relatif de la sphère et du plan [153]. Cette mesure du déplacement relatif, qui n'existe pas dans les AFM, est très importante car elle permet une mesure réelle du déplacement en s'affranchissant de la réponse de la chaîne de transmission et des éléments piézoélectriques, ainsi que du déplacement du plan.

Son principe consiste à mesurer la capacité entre deux armatures d'un condensateur liées rigidement, l'une à la sphère, l'autre au plan. Ainsi lorsque les surfaces sont rapprochées, les armatures de la capacité reliées rigidement à la sphère et au plan - et en l'absence de bras de levier - se rapprochent de la même quantité. En pratique, 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 ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, S la surface de l'armature et h la distance entre les armatures. Pour faciliter le réglage du parallélisme des armatures de la capacité tout en gardant une sensibilité satisfaisante, h est pris entre 50 et 100 μm , 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 la 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. Cette fréquence est mesurée soit par un fréquencemètre pour une lecture directe (on utilise alors un compteur Hewlett Packard HP53132A donnant accès à 12 digits pour une mesure toute les secondes) soit par 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. La sensibilité de ce convertisseur fréquence-tension a été choisie à 5 mV/nm pour pouvoir obtenir une sensibilité en déplacement dynamique meilleure que le dixième de nanomètre. La dynamique de ce convertisseur est limitée et ne couvre pas la gamme de déplacement nécessaire. En fait, ce convertisseur repose sur la comparaison de la fréquence mesurée à celle d'un oscillateur de référence et il faut donc régulièrement réajuster la fréquence de celui-ci au fur et à mesure que la distance D change. L'oscillateur de référence est en fait un générateur Hewlett-Packard commandé en IEEE GPIB.

Il est important de noter que ce capteur capacitif est un capteur de déplacement : il ne donne accès à la distance entre les deux surfaces qu'à un offset près. L'origine des distances est arbitrairement choisie selon le système étudié, par exemple à la position du mur répulsif dans le cas de surfaces rigides, ou au zéro hydrodynamique dans le cas de surfaces plus complexes (comme nous l'avons vu lors de l'étude des bicouches lipidique au chapitre III).

Calibration statique et dynamique

Le capteur capacitif fournit un signal s , qui peut être soit la fréquence d'oscillation en hertz lue par le fréquencemètre, soit la tension de sortie du convertisseur fréquence-tension en volts. Pour calibrer ce capteur, on choisit une distance entre les lames du condensateur proche de celle utilisée lors de l'expérience. On impose ensuite un déplacement au plan par l'intermédiaire du système bobine-aimant en imposant en fait une force sinusoïdale à une fréquence typique de 0.02 Hz. En comparant le déplacement mesuré sur le capteur optique (calibré précédemment) au déplacement mesuré par le capteur capacitif, on déduit que la fréquence varie linéairement avec le déplacement à condition de rester dans une gamme de déplacements d'intérêt ($\sim 5\mu\text{m}$). Ceci donne accès à la sensibilité du capteur capacitif de déplacement. Typiquement, les sensibilités de 20 Hz/nm sur le fréquencemètre et de 5 mV/vm sur le convertisseur fréquence-tension. La calibration dynamique est réalisée de la même manière à partir du capteur optique en imposant un déplacement sinusoïdal à la fréquence de travail. Les signaux issus des deux capteurs sont alors analysés par l'intermédiaire de deux détecteurs synchrones, synchronisés sur le signal d'excitation de la bobine, et on calibre la boucle à verrouillage de phase en module et en phase à partir de la réponse du capteur optique.

Il est nécessaire de calibrer le capteur capacitif de déplacement lors de chaque expérience car cet étalonnage dépend très fortement de la distance entre les lames du condensateur.

1.3 Acquisition des signaux

Mesures statiques

Lors du déplacement de la sphère, les variations quasi-statiques de la distance D (mesurée par l'intermédiaire du convertisseur fréquence-tension) et de la force F_{dc} entre les surfaces sont déterminées de la manière suivante : les signaux sont acquis tous les centièmes de seconde grâce à une carte d'acquisition 16 bits Hewlett-Packard HPe1415a, montée sur un châssis VXI HPe1421a. Après avoir été filtrés par la carte d'acquisition (filtre passe-bas analogique de fréquence de coupure de 2 Hz), les signaux sont envoyés par IEEE GPIB à un ordinateur qui réalise une moyenne (100 points par seconde) du signal de force et de déplacement de manière à ne conserver qu'un point par seconde.

La fréquence issue du fréquencemètre, et moyennée par lui en accumulant du signal durant une seconde, est aussi lue chaque seconde et récupérée sur le bus IEEE GPIB.

Mesures dynamiques

Les signaux dynamiques issus des deux capteurs sont démodulés par l'intermédiaire de détecteurs synchrones double phases Stanford Research SR830DSP, synchronisés sur la source de l'une de ces détecteurs, qui sert à exciter l'élément piézoélectrique contrôlant l'oscillation de la sphère. Les détecteurs synchrones utilisés intègrent le signal sur un temps d'intégration choisi en fonction de la vitesse d'approche. Pour une vitesse de quelques angströms par seconde, ce temps est typiquement de 300 ms. Les signaux issus des détecteurs synchrones, qui correspondent au module et au déphasage (par rapport au signal de référence) de l'amplitude complexe de la composante oscillante du déplacement \tilde{d}_{ac} et de la force \tilde{F}_{ac} , sont alors envoyés par GPIB à l'ordinateur pour être enregistrés.

2 Prise en compte des effets parasites

Pour une bonne interprétation de nos mesures en terme de mécanique interfaciale, il faut soigneusement prendre en compte tous les effets parasites pouvant entacher les mesures de nanorhéologie. Sur notre dispositif, il y a essentiellement deux sources d'effets parasites :

- la dissipation visqueuse induite par l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité qui n'a pas été incorporée dans la fonction de réponse du bilame. Afin de diminuer cet effet parasite, l'une des armatures du condensateur est percée de 30 trous d'environ 1 mm de diamètre. Ces trous permettent de faciliter l'écoulement de l'air entre les lames,
- la raideur finie de la machine car en réalité, la liaison entre les lames du condensateur et les surfaces n'est pas infiniment rigide.

Dans ce paragraphe, nous allons expliquer comment nous mesurons et corrigeons ces effets.

2.1 Dissipation résiduelle

La dissipation supplémentaire, dite « résiduelle », associée à l'écoulement de l'air entre les armatures de la capacité, est déterminée *a posteriori*. Pour cela, nous devons parcourir, en l'absence de la sphère, la même plage de distance entre les lames du condensateur que celle parcourue lors de l'expérience.

Après les mesures de nanorhéologie, la sphère est donc désolidarisée de son support et éloignée du plan de quelques millimètres en la faisant glisser le long de son porte-échantillon, sans modifier la distance entre les lames du condensateur. Un déplacement est alors imposé au bilame porte-sphère pour parcourir la même plage de fréquence que durant l'expérience et l'on enregistre les signaux dynamiques en fonction de la distance entre les lames de la capacité. En l'absence de la sphère, la dissipation ainsi mesurée est la dissipation résiduelle. On retranche alors la dissipation résiduelle à la dissipation mesurée au cours de l'expérience de nanorhéologie, pour une distance entre les armatures de la capacité équivalente (c'est à dire à fréquence identique). Nous ne conserverons ainsi que la dissipation issue de l'interaction sphère-plan.

La procédure de correction de cette force résiduelle sera réabordée plus précisément dans le chapitre 2 dans le cadre des développements instrumentaux que j'ai réalisés au cours de ma thèse.

2.2 Raideur machine

En pratique, les lames du capteur capacitif ne sont pas dans l'axe des efforts (pour permettre une configuration immergée de la sphère et du plan), qui n'est lui-même pas le même que l'axe des bilames. Ceux-ci sont donc soumis à des couples qui peuvent entraîner des effets de torsion et de rotation parasites. La distance h mesurée par le capteur capacitif n'est donc pas, en présence d'efforts, rigoureusement identique à la distance sphère-plan d . Afin de prendre en compte cette raideur finie et de s'affranchir

de ses effets, les bilames sont modélisés par un ressort sans masse de raideur K_{ma} (appelée “raideur machine”) en série avec la force exercée par la sphère sur le plan. La figure I.2 précise les notations :

- d correspond à la distance entre les surfaces. Il correspond donc sur la figure au déplacement entre les points P et Q et peut se mettre sous la forme $d(t) = D(t) + \Re[\tilde{d}_{ac}e^{j\omega t}]$, avec D la composante quasistatique du déplacement et \tilde{d}_{ac} l’amplitude complexe de la composante oscillante de ce déplacement
- h correspond au déplacement mesuré par le capteur capacitif,

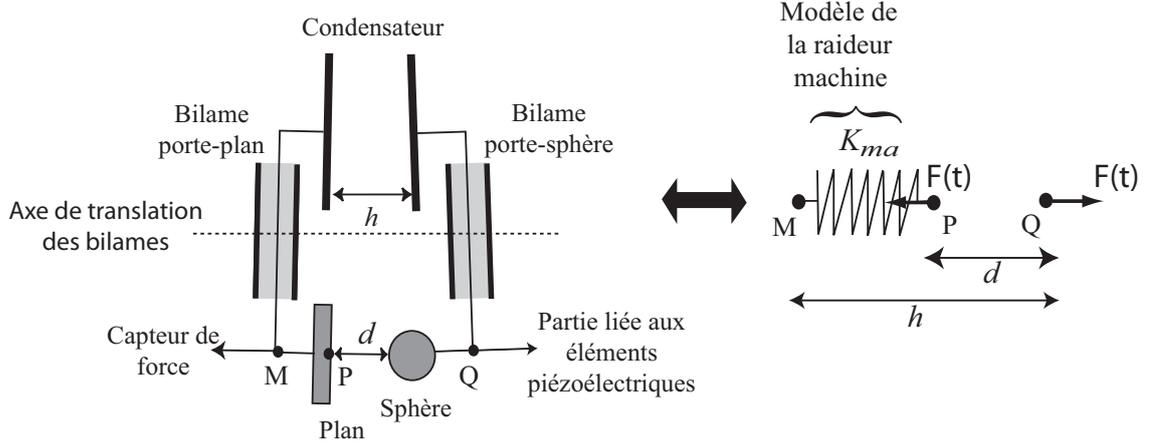


FIGURE I.2 : Schéma de la modélisation des bilames. **À gauche** Représentation vue de devant du désaxement du contact sphère-plan, du capteur capacitif et de l’axe de translation des bilames, provoquant un couple de torsion. **À droite** Modélisation de cette raideur par un ressort de raideur K_{ma} . En présence d’efforts, la distance mesurée h n’est pas égale à la distance sphère-plan d

La force F exercée en P et Q correspond, en régime dynamique, à la force $F(t) = \Re[\tilde{F}_{ac}e^{j\omega t}]$ mesurée par le capteur optique. Le ressort étant sans masse, la déflexion dynamique du ressort parasite est identique à sa déflexion statique :

$$\tilde{F}_{ac} = K_{ma}(\tilde{h}_{ac} - \tilde{d}_{ac}). \quad (I.3)$$

Par conséquent, l’expression de la fonction de réponse dynamique du système $\tilde{G}(\omega)$, telle qu’elle est définie au paragraphe 2, s’écrit

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{d}_{ac}} = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac} - \frac{\tilde{F}_{ac}}{K_{ma}}}, \quad (I.4)$$

soit encore, si l’on définit une fonction de réponse mesurée $\tilde{G}^m(\omega) = \frac{\tilde{F}_{ac}}{\tilde{h}_{ac}}$,

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{G}^m(\omega)}{1 - \frac{\tilde{G}^m(\omega)}{K_{ma}}} \quad (I.5)$$

Pour avoir accès à la « vraie » fonction de réponse dynamique $\tilde{G}(\omega)$, il faut déterminer la raideur machine K_{ma} . Lorsque la sphère et le plan sont en contact mécanique, et que la raideur k_c de ce contact est supérieure à la raideur machine K_{ma} , la fonction de réponse

est telle que $\Re(\tilde{G}(\omega)) = k_c \gg K_{ma}$. En inversant la relation I.5, on montre alors que la partie réelle de la fonction de réponse mesurée $\tilde{G}^m(\omega)$ sature à la valeur de la raideur machine K_{ma} :

$$\Re(\tilde{G}^m(\omega)) = \frac{1}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{K_{ma}}} \simeq K_{ma} \text{ pour } k_c \gg K_{ma}. \quad (\text{I.6})$$

Nous pouvons donc déterminer la valeur de la raideur machine à partir l'enregistrement des signaux dynamiques dans le contact. Cette valeur dépend de la fixation des pièces sur la machine, et de la fréquence de travail. À titre d'exemple, la valeur typique obtenue au cours de nos expériences à 19 Hz est de 35000 N/m.

Nous avons vu lors de l'étude des films d'élastomères (partie III) que cette raideur, jusqu'alors acceptable pour des mesures de force visqueuse, devenait un facteur limitant la précision des mesures lors de la détermination de propriétés élastiques de films ultraminces.

2.3 Dérive des signaux statiques

La mise en place des échantillons sur la machine engendre des perturbations mécaniques et thermiques à l'origine de dérives sur les capteurs optique et capacitif qui peuvent être importantes. Il est donc nécessaire d'attendre un certain temps avant le début de l'expérience afin que ces dérives se soient stabilisées. En particulier, la machine de force n'étant pas encore réglée thermiquement, les dérives thermiques peuvent mettre très longtemps à se stabiliser. En pratique, après une dérive importante qui diminue exponentiellement pendant les premières heures suivant l'intervention, il subsiste toujours une faible dérive lors des expériences de nanorhéologie. La dérive thermique lente des capteurs n'affecte pas les mesures dynamiques car les gains sont très peu affectés, mais elle vient fausser la mesure des signaux statiques en force et en distance (la durée des expériences est en général supérieure à une heure).

Dans cette section, nous présentons la méthode utilisée pour corriger les dérives en force statique et en distance, pourvu que ces dérives restent linéaires pendant la durée de l'acquisition. Pour illustrer la discussion, nous utiliserons des résultats expérimentaux obtenus pour une solution aqueuse de glycérol de viscosité $\eta = 38 \pm 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ confinée entre une sphère en Pyrex de rayon $R = 3,25 \pm 0,05 \text{ mm}$ et un plan en silicium.

Correction de la dérive en force statique

La dérive en force statique n'affecte pas les mesures de nanorhéologie. Elle est assez facile à corriger. La figure I.3 représente l'évolution de la force statique F_{dc} brute en fonction du temps lors d'une expérience de nanorhéologie au cours de laquelle nous avons effectué deux cycles d'aller-retour jusqu'au contact mécanique. On observe clairement une dérive linéaire lente du signal brut non corrigé : la base du signal diminue linéairement avec le temps. Pour corriger cette dérive, il suffit d'ajuster la base du signal à l'aide d'une droite, puis de soustraire cette droite au signal brut. On obtient alors la force corrigée représentée sur la figure I.4.

Correction de la dérive en distance

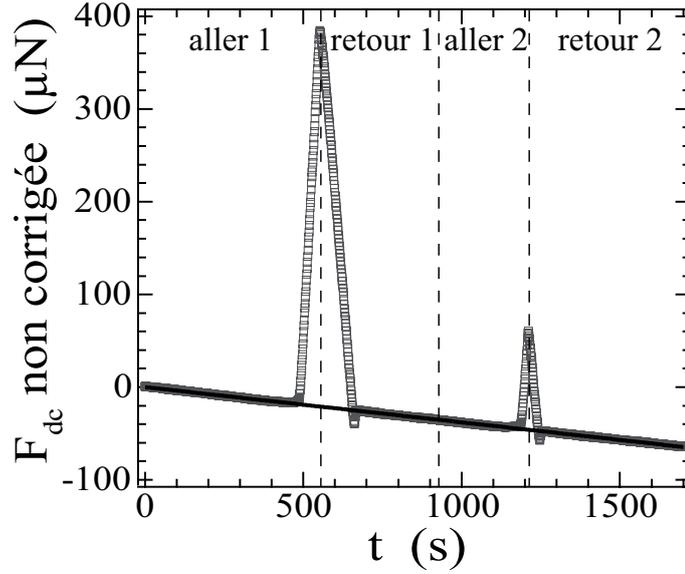


FIGURE I.3 : Évolution de la force statique F_{dc} non corrigée en fonction du temps. On observe une dérive linéaire lente du signal brut, selon la droite représentée en trait plein. Cette dérive peut être corrigée en soustrayant la droite en trait plein au signal brut.

La dérive en distance de séparation D est plus gênante pour les expériences de nanorhéologie parce qu'elle fausse la distance sphère-plan et elle a pour conséquence d'affecter la position du contact mécanique et du zéro hydrodynamique ainsi que la pente de la mobilité de la sphère $\mu''(D)$ (figure I.4).

Pour corriger la dérive en distance (à condition que celle-ci soit restée linéaire au cours de l'expérience), il faut soustraire une droite à la distance représentée en fonction du temps : $D = D_{\text{mesurée}} - \alpha t$. Malheureusement, nous ne pouvons pas nous appuyer, comme lors de la correction de la dérive en force, sur la représentation de la distance en fonction du temps pour déterminer cette droite. En effet, nous ne pouvons pas identifier clairement la part du signal due à la dérive et celle due à un déplacement réel des surfaces.

Nous utilisons donc le signal hydrodynamique dans la représentation de $\mu''(D)$ en fonction de la distance, et nous cherchons la correction linéaire en temps qui permet de superposer les points expérimentaux correspondants aux différents allers et retours. La figure I.4 montre l'évolution de $\mu''(D)$ et de la force statique F_{dc} en fonction de la distance corrigée. Nous avons obtenu une parfaite superposition des points expérimentaux pour le signal hydrodynamique comme pour le signal de force statique : la correction obtenue à partir du signal dynamique a également superposé les deux contacts mécaniques successifs². Le très bon accord dans ces deux représentations permet de valider la correction effectuée.

2. Nous ne pouvons pas nous reposer entièrement sur la position du contact mécanique dans la représentation de la force statique en fonction de la distance pour la correction de la dérive en distance, en cas de déformation plastique des surfaces.

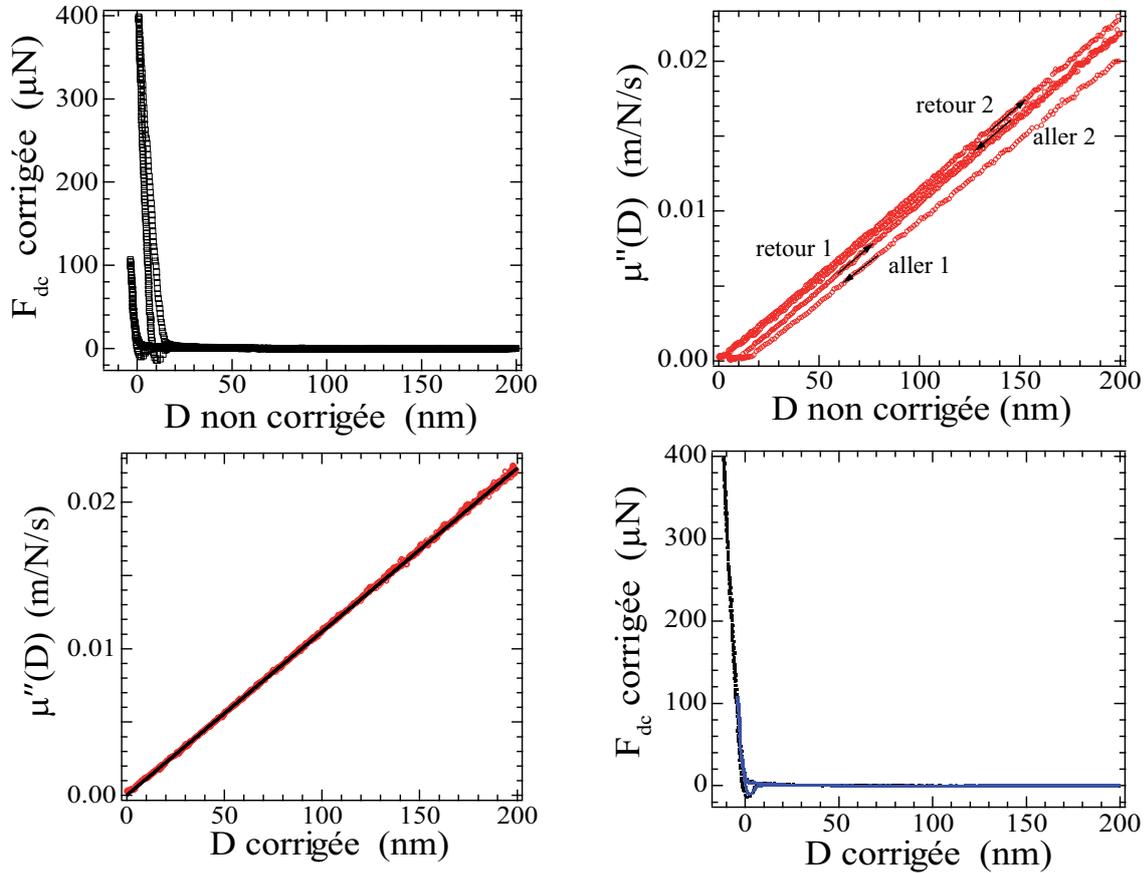


FIGURE I.4 : **En haut à gauche :** Évolution de la force statique corrigée en fonction de la distance (non corrigée). On remarque que les positions des deux contacts mécaniques successifs ne se superposent pas. De plus, il y a un écart entre l'entrée et la sortie du premier contact, dû au temps passé dans le contact. **En haut à droite :** Évolution de la mobilité de la sphère $\mu''(D)$ en fonction de la distance non corrigée. La fréquence d'excitation est de 19 Hz. On observe sur la position du zéro hydrodynamique (point d'intersection de l'extrapolation de la courbe avec l'axe des abscisses) un décalage identique à celui du contact mécanique pour chacun des allers et retours successifs. **En bas à gauche :** Évolution de la mobilité de la sphère $\mu''(D)$ en fonction de la distance corrigée. Les signaux correspondants aux deux allers retours ont été superposés. **En bas à droite :** Évolution de la force statique corrigée en fonction de la distance corrigée. Les positions des deux contacts mécaniques successifs sont identiques.

Cette méthode de correction par superposition des signaux hydrodynamiques associés aux allers retours successifs suppose que les signaux hydrodynamiques *devraient* se superposer parfaitement si la dérive était nulle, ce qui implique deux hypothèses sous-jacentes dont il faut avoir conscience.

La première hypothèse est que la variation de la viscosité du fluide au cours de l'expérience est négligeable, et donc que les pentes des différents allers et retours devraient être égales dans la représentation de $\mu''(D)$ car le rayon de la sphère et la fréquence d'excitation ne changent pas au cours de l'expérience.

La deuxième hypothèse est que la condition limite hydrodynamique n'évolue pas au cours de l'expérience. En toute rigueur, il faut de plus que les deux allers retours soient équivalents, avec les mêmes paramètres expérimentaux. Si l'on veut changer un paramètre, par exemple l'amplitude de l'excitation pour tester la linéarité de la condition limite, alors il faut faire trois allers retours : deux allers retours de référence avec des paramètres identiques, pour la correction de la dérive en distance, et un aller-retour avec le paramètre modifié.

C'est l'existence de ces deux hypothèses sous-jacentes qui rend absolument indispensable la vérification de la correction dans la représentation de la force statique en fonction de la distance. Au final, pour que la correction de la dérive puisse être validée, il faut avoir obtenu à la fois une parfaite superposition des courbes expérimentales dans la représentation de $\mu''(D)$ en fonction de la distance corrigée, **et** un excellent accord dans la représentation de la force statique en fonction de la distance corrigée.

Cette méthode de correction de la dérive en distance est appliquée lors de chaque expérience présentée dans cette thèse.

3 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes caractéristiques importantes de la machine à forces de surfaces dynamiques développée dans notre équipe dans sa configuration actuelle. Cependant, les expériences présentées dans les parties précédentes ont mis en évidence un certain nombre de limitations des possibilités de la machine actuelle et nous souhaiterions donc développer un nouveau dispositif optimisé pour poursuivre nos études. C'est pourquoi j'ai eu l'occasion de réaliser durant ma thèse un certain nombre de développements, principalement de l'instrumentation et du traitement des données, dans le but de concevoir une nouvelle machine à force. Ces développements sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Développements expérimentaux

Sommaire

1	Nouveau système d'acquisition pour un traitement en temps réel	158
2	Correction fine de la dissipation résiduelle	160
3	Perspective : vers un SFA "tout-optique"...	168

Nous avons vu dans la partie III que l'étude des propriétés mécaniques de matériaux élastiques nécessite d'exploiter les signaux sur une large gamme de distance (typiquement plusieurs micromètres). Ceci peut poser différents problèmes pour obtenir la meilleure précision possible lorsque l'amplitude des signaux dynamiques diminue à grande distance. En effet, il est alors nécessaire d'atteindre une grande sensibilité dans les mesures, et d'être capable de corriger très finement les effets parasites que nous avons décrits dans le paragraphe I.2. D'autre part, l'étude de matériaux élastiques assez rigide ou très minces est limitée par la raideur finie de la machine (voir chapitre I.2.2) lorsque celle-ci devient très inférieure aux raideur que l'on veut mesurer.

Pour optimiser la machine à forces de surfaces dynamiques et élargir ses possibilités dans l'étude des propriétés mécaniques de films minces élastiques par la méthode de sonde fluide, j'ai mené au cours de ma thèse un certain nombre de développements au niveau de l'instrumentation et du traitement des données.

J'ai tout d'abord reprogrammé entièrement le système d'acquisition du dispositif expérimental pour permettre un premier traitement en temps réel des signaux bruts. Ceci est présenté dans la première partie de ce chapitre.

J'ai d'autre part amélioré le traitement des données en mettant au point une procédure de correction fine de la dissipation résiduelle due à l'écoulement de l'air entre les lames de capteur capacitif, décrite dans la deuxième partie de ce chapitre.

J'ai enfin participé à la conception d'un nouveau SFA, plus raide et placé en environnement contrôlé, dont la présentation fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

1 Nouveau système d'acquisition pour un traitement en temps réel

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le passage des signaux bruts aux signaux physiques nécessite un certain nombre d'opérations, ce qui empêche toute anticipation des résultats en cours d'expérience. En particulier, il est *a priori* impossible, partant de la mesure des signaux bruts de déplacements du plan et de la sphère, de connaître pendant la réalisation de l'expérience, la distance entre les surfaces.

Ceci est assez limitant dans de nombreux cas. Pour les expériences sur les surfaces élastiques, il est nécessaire d'explorer une grande gamme de distance et il est alors indispensable d'adapter l'amplitude des oscillations de la sphère pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant tout en restant dans le cadre de la réponse linéaire. Dans le cas de surfaces molles et fragiles comme les bicouches lipidiques, il est important lors de la recherche de contact initiale de ne pas faire entrer les surfaces en contact pour ne pas modifier la surface d'intérêt. Il est donc important de pouvoir anticiper la distance entre les surfaces en cours d'expérience. Celle-ci peut *a priori* être estimée à partir de la mobilité $\mu''(D)$, à condition de pouvoir accéder à cette quantité en temps réel.

Le nouveau système d'acquisition comporte deux ordinateurs, notés O_1 et O_2 , connectés entre eux par TCPIP. Le premier ordinateur O_1 , comporte un programme LabVIEW qui réalise l'acquisition et le traitement des signaux quasi-statiques. Le second ordinateur comporte un programme Igor Pro qui permet l'acquisition des signaux dynamiques tout en laissant la possibilité à l'expérimentateur de programmer en temps réel pour modifier le traitement ou les signaux observés. Cet ordinateur reçoit aussi de la part de l'autre les données statiques indispensables au traitement des données. Plus précisément, les signaux bruts issus du capteur optique et du convertisseur fréquence-tension et acquis par la carte d'acquisition à raison de 100 points par seconde, sont reçus par O_1 où ils sont moyennés (pour obtenir une mesure par seconde). O_1 récupère également par GPIB le signal de fréquence de l'oscillateur du capteur capacitif mesuré par le fréquence-mètre. Ce dernier n'ayant pas de mémoire interne, il est nécessaire d'avoir un ordinateur spécifiquement dédié à la récupération de ses données chaque seconde. O_2 reçoit quant à lui chaque seconde en tâche de fond, les données brutes dynamiques stockées par les détections synchrones. Le synoptique de l'expérience est représenté sur la figure II.1.

Pour permettre de visualiser en temps réel les signaux physiques calibrés et corrigés¹, les étapes de calibration quasistatique et dynamique du capteur capacitif sont à présent effectuées avant chaque expérience et sauvées dans un tableau calibration.

Tous ces signaux sont alors traités en temps réel à partir du tableau de calibration déterminé avant l'expérience et des valeurs usuelles de raideur machine et de dissipation résiduelle pour obtenir les signaux physiques qui nous intéressent.

On peut ainsi tracer en temps réel l'évolution de $G'(\omega, D)$ et $G''(\omega, D)$ en fonction de la distance entre les surfaces². En particulier, la représentation de la mobilité de la

1. Les corrections des effets parasites restent grossières car elles nécessitent notamment une expérience sans la sphère pour mesurer la dissipation résiduelle qui ne peut être faite qu' *a posteriori* (voir paragraphe sfa :protocole).

2. Le zéro absolu ainsi que les paramètres de correction des dérives des signaux statiques sont quant à eux affinés au cours de la manipulation et des différentes approches de la sphère

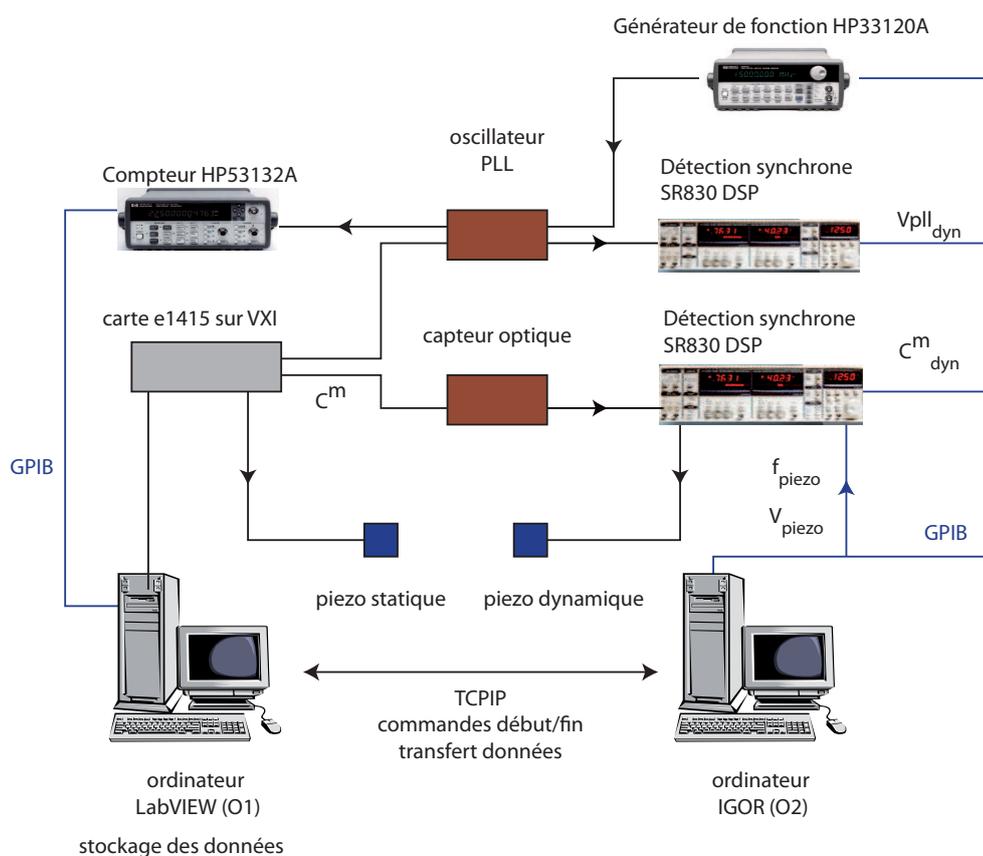


FIGURE II.1 : Synoptique de l'interface entre l'expérimentateur et le dispositif du SFA. Deux ordinateurs O_1 et O_2 se partagent les tâches d'acquisition.

sphère en fonction de la distance D donne alors directement la distance hydrodynamique (du moins à grande distance).

2 Correction fine de la dissipation résiduelle

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la correction fine de la force résiduelle due à l'écoulement de l'air entre les lames du capteur capacitif est un point crucial pour une détermination précise de la force visqueuse subie par le plan. De cette détermination dépend en effet la précision de la mesure de la condition limite interfaciale ou des paramètres élastiques de la surface.

Plusieurs pistes sont possibles pour diminuer l'influence de cette correction. La première, qui avait été optimisée au cours de la thèse de F. Restagno consistait à diminuer au maximum la force résiduelle en creusant dans les lames du capteur capacitif des trous et des canaux permettant de faciliter l'écoulement de l'air. Ceci avait permis de diminuer de plus d'un ordre de grandeur l'amplitude de la dissipation résiduelle.

Dans le même esprit, on peut tenter de garder le rapport force résiduelle/force visqueuse sphère/plan suffisamment petit au cours de l'expérience pour n'avoir qu'une faible influence de la correction. La force résiduelle due à l'écoulement de l'air entre les 2 disques du capteur capacitif est donnée par :

$$F_v = -\frac{3\pi\eta_{air}R_{cap}^4\dot{d}_{cap}}{2d_{cap}^3}$$

où R_{cap} est le rayon effectif des lames de la capacité et d_{cap} la distance entre les lames. on peut donc jouer sur différents paramètres. La force résiduelle variant comme l'inverse de la distance au cube (contre l'inverse de la distance pour la force visqueuse sphère/plan), on peut se limiter à des distances pas trop grandes entre la sphère et le plan. D'autre part, les deux forces qui entrent en jeu étant proportionnelles à la viscosité du fluide visqueux impliqué, on peut aussi choisir d'utiliser un liquide plus visqueux (par exemple un mélange eau/glycérol).

Cependant, certaines expériences, comme celles sur les matériaux élastiques, nécessitent de se déplacer sur une grande gamme de distance afin d'avoir le comportement sur plusieurs décades. De même, dans le cas de surfaces rigides présentant un glissement important (typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres), il est là-aussi important de pouvoir mesurer l'amortissement visqueux sur plusieurs micromètres. D'autre part, le choix du liquide peut être imposé par les besoins de l'expérience. Il est alors important de pouvoir procéder à une correction fine de cette dissipation résiduelle. C'est pourquoi je me suis intéressé plus particulièrement à cette correction, qui a fait l'objet de l'article suivant dans Review of Scientific Instruments. Dans cet article, nous étudions de manière approfondie la force visqueuse due à l'écoulement de l'air entre les lames du capteur capacitif et l'influence de la précision de cette correction sur des mesures de longueurs de glissement de grande amplitude.

Il apparaît notamment que la dépendance de l'amortissement résiduel $G''_{cap}(\omega, d_{cap})$ en $1/d_{cap}^3$ marche bien sur une large gamme de distance, de l'ordre de 150 μm , contenant la plage de distance couverte lors des expériences (figure II.2). Ceci permet une correction

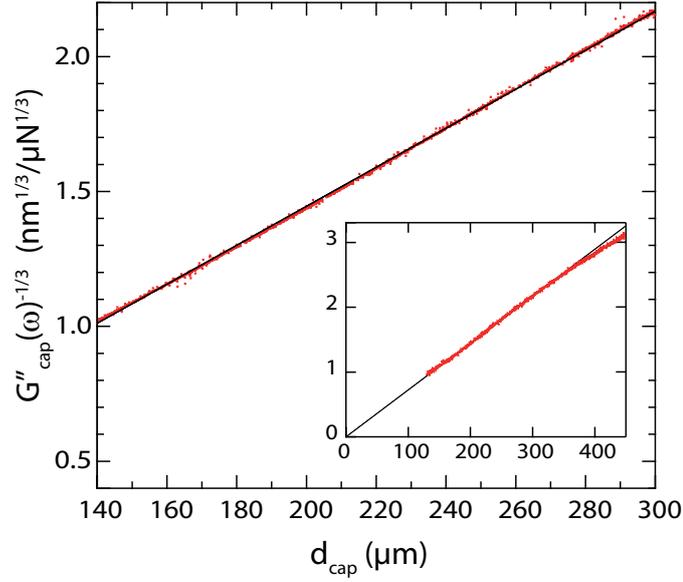


FIGURE II.2 : Évolution de $G''_{\text{cap}}(\omega, d_{\text{cap}})^{-1/3}$ en fonction de la distance d_{cap} entre les lames de la capacité (rouge). On observe un très bon accord avec le fit linéaire (courbe noire) sur une grande gamme de distance (de plus de 150 μm d'amplitude). L'insert présente l'extension de ces courbes à plus grande distance.

précise du résiduel sur toute la plage de distance couverte par l'élément piézoélectrique ($\sim 5 \mu\text{m}$). D'autre part, nous illustrons sur l'exemple théorique d'une longueur de glissement de 500 nm l'influence des différents types de correction de ce résiduel sur la mesure. Ainsi, pour une correction linéaire de la force résiduelle comme elle était faite jusqu'à présent, il apparaît que sur une plage de distance de 3 μm , une erreur de plus de 10% pouvait être attendue sur la mesure de la longueur de glissement. Cette erreur pourrait être à présent considérablement diminuée avec la correction non-linéaire, qui prend en compte la dépendance en $1/d_{\text{cap}}^3$.

Fine calibration of the residual dissipation in a surface forces apparatus using a capacitive sensor

Samuel Leroy,^{1,a)} Frédéric Restagno,^{2,b)} and Élisabeth Charlaix^{1,c)}

¹Université de Lyon, CNRS UMR 5586, Laboratoire PMCN, F-69622 Villeurbanne, France

²LPS, Université Paris-Sud 11, CNRS UMR 8502, Bât. 510, F-91405 Orsay, France

(Received 15 April 2009; accepted 7 July 2009; published online 12 August 2009)

The design of a dynamic surface force apparatus using a capacitive sensor has been useful in the past to study the nanorheological behavior of thin liquid films confined between a sphere and a plane. This allows a precise measurement of the hydrodynamical boundary condition of liquids down to some molecular sizes. However for thick liquid films, the viscous force is decreased and the dissipation due to the flow of air in the capacitive sensor becomes of the same order of magnitude than the force due to the liquid flow. In the present paper we present an original technique to characterize this residual force due to the capacitive sensor and we show that a precise subtraction of this force extends the precision of the device to the case of thick liquid films of low viscosity. This correction should be of major importance to extend the capability of surface forces apparatus to measure very large boundary slippage of simple liquids. © 2009 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.3187223](https://doi.org/10.1063/1.3187223)]

I. INTRODUCTION

A knowledge of the rheological properties of both simple liquids and polymer fluids near a solid surface or between two surfaces is important for many practical problems, such as the flow of the liquid in thin capillaries, the development of an oil film in lubrication conditions, or the rheology of concentrated solutions. Recently this dynamics of fluid flow in confined geometry has gained renewed interest due to the recent developments in micro- and nanofluidics.^{1,2} The flow behavior at the submicron scale strongly depends on the boundary conditions at the liquid/solid interface. The most popular Navier model defines the slip velocity as the relative velocity of the fluid with respect to the adjacent solid wall, and relates it to the local shear rate with a proportionality coefficient, the slip length, or Navier length. The magnitude of the slip length depends on several key parameters, such as wettability,³⁻⁶ surface roughness,⁷⁻¹¹ complex fluid structure,^{12,13} and, in some cases, shear rate.¹⁴⁻¹⁶ However, the experimental determination of the slip length as a function of these parameters is hampered by the presence of several factors with competing effects on the wall slip.

Over the past years, many techniques have been used to measure the slip length. Given the small scale of slip lengths measured so far (a few nanometers to a few micrometers for Newtonian liquids), no consequences of slip on the flow of liquids on a macroscopic scale are expected. Therefore, extremely accurate techniques with high spatial resolution are required for investigating interfacial flows and detecting the effects of slip.¹⁷ There are typically two families of measurement. They allow one to have access directly to the flow field

close to a surface (fluorescent recovery after photobleaching technique, μ -PIV or optical techniques) or to measure the flow friction at interface (capillary experiments, atomic force microscopy, and surface force apparatus experiments).

The surface force apparatus (SFA) measures the force between two macroscopic surfaces as a function of surfaces separation. For this, a plane is mounted on a spring called a cantilever, whose bending is directly related to the applied force. A sphere is driven in a liquid toward the plane and the force due to the flow of the liquid confined between the sphere and the plane is recorded as a function of the plane-sphere distance.

In the lubrication regime, the approximate solution of the Navier–Stokes equations for the sphere–plane geometry leads to the following expression for the hydrodynamic force acting on the sphere in case of no-slip boundary condition:

$$F_h = \frac{6\pi\eta R^2 v}{h}, \quad (1)$$

where v is the velocity of the sphere in the direction normal to the plane and $h \ll R$ is the distance between the apex of the sphere and the plane. For $h=50$ nm, $R=3$ mm, $\eta=1 \times 10^{-3}$ Pa s, and $v=100$ nm s⁻¹ we obtain $F_h=3 \times 10^{-10}$ N. Since the order of magnitude of the attempted force is low, a careful measurement of all the dissipation sources which can arise in a SFA experiment have to be studied in order to avoid erroneous measurement of the boundary condition.

An example of such possible artifacts has been, in particular, studied in the case of atomic force microscopy (AFM) measurements of the Navier length. Vinogradova and Yabukov¹⁸ showed that in an AFM experiment where the force between a colloidal sphere and a plane is monitored, instantaneous deflection of the cantilever spring is due to both the concentrated forces acting on the colloidal probe,

^{a)}Electronic mail: samuel.leroy@lpmcn.univ-lyon1.fr.

^{b)}Electronic mail: restagno@lps.u-psud.fr.

^{c)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: elisabeth.charlaix@lpmcn.univ-lyon1.fr.

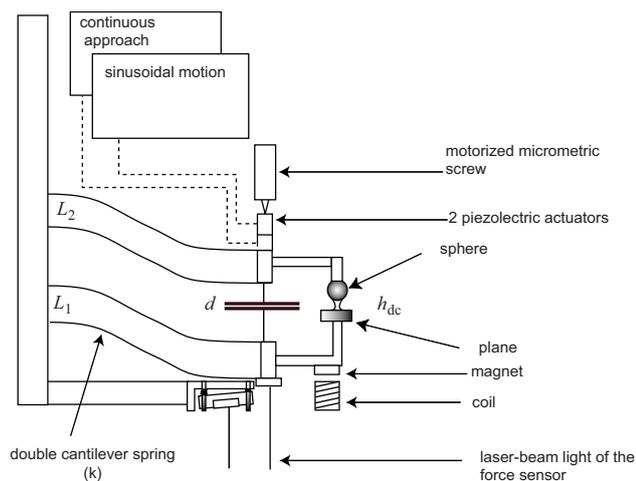


FIG. 1. (Color online) Schematic of the SFA.

and the viscous drag force acting on the cantilever itself. Such a force is negligible in the case of SFA experiments but we will show that an other possible artifact can occur and can be nicely corrected.

In a past paper we had presented a new surface force apparatus for nanorheology¹⁹ based on a new capacitive sensor.²⁰ In this apparatus the relative displacement between the sphere and the plane is measured with a capacitive sensor. In the present article we emphasize an important disadvantage of the capacitive sensor for rheological measurement: the viscous force due to the air flow in the gap of the capacitor is not negligible and not constant. We present a new technique to measure this residual dissipation and demonstrate the effect of this correction on rheological measurements in the case of a thick liquid film (>300 nm) of low viscosity. In Sec. I we make a brief presentation of the surface force apparatus and the capacitive sensor geometry. In Sec. II we present the novel technique for measuring residual dissipation with high accuracy and we show the dramatic improvement of the apparatus capabilities for measuring low nanorheological forces.

II. THE DYNAMIC SURFACE FORCE APPARATUS

Figure 1 shows the schematic diagram of the SFA. The force measurement is obtained by an optical interferometer which measures the deflection of the cantilever L_1 supporting the plane. The other double cantilever L_2 supports the sphere which can be moved in the direction normal to the plane without rolling, using a stepping micromotor Newfocus MRA actuator 8321 (for rough positioning) and two piezoelectric actuators Physik Instrumente P24910, one for quasi-static displacements and the other for dynamic oscillations.

The relative displacement between the sphere and the plane

$$\tilde{h} = h_{dc} + \text{Re}[h_0 \exp(i\omega t)]$$

is determined by a capacitive sensor already described in a previous paper.²⁰ It consists of two duraluminum disks of radius $R=3 \times 10^{-2}$ m separated by a typical distance of some hundreds of micrometers. Each plate of the capacitor is

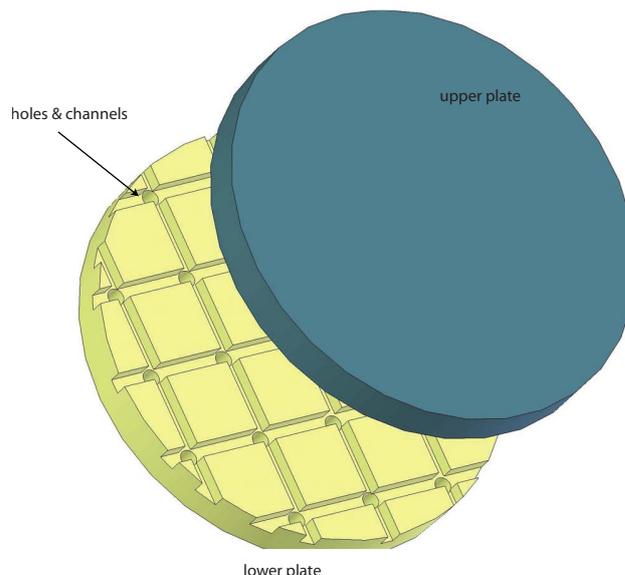


FIG. 2. (Color online) Schematic of the holes and grooves in the capacitor.

fixed on one of the cantilever L_1 and L_2 . The parallel alignment of the plates is performed by three stepping motors supporting one of the plates. To decrease the viscous damping induced by the air flow between the plates of the capacitor, some holes and grooves are drilled in the moving plate (Fig. 2). Nevertheless we will see further that this viscous force cannot always be neglected compared to the one between the sphere and the plane that we want to measure. The capacitance C of this sensor is typically a hundred of picofarad. This capacitance is included in a Clapp oscillator (containing two fixed capacity C_1 and C_2 and an inductance L) in order to access its variations by measuring the frequency of the oscillator. This frequency is given by the relation

$$f = \left[2\pi \left(L \frac{1}{1/C_1 + 1/C_2 + 1/C} \right)^{1/2} \right]^{-1}.$$

This formula can be used to obtain estimations of the nominal frequency and the sensitivity of the sensor, but it depends slightly on the angular parallelism of the capacitor plates, which can change from one experiment to another. That is why a coil-magnet system is fixed between the support of the machine and the cantilever L_1 in order to calibrate the capacitive sensor by comparison with the optical interferometer (which gives absolute values of the displacement of the cantilever L_1).

For usual experiments, the total quasistatic displacement of the sphere is about several hundreds of nanometers, and the capacitive sensor is very linear at this scale. So for practical purposes, we just need to calibrate the sensitivity for small displacements (imposed by the coil-magnet system) around a fix position. However in the case of large-scale SFA experiment, we could calibrate the sensitivity around different distances d of the capacitor plates to access an experimental sensitivity curve of the sensor (see Fig. 3). As the frequency of the oscillator decreases with the gap between

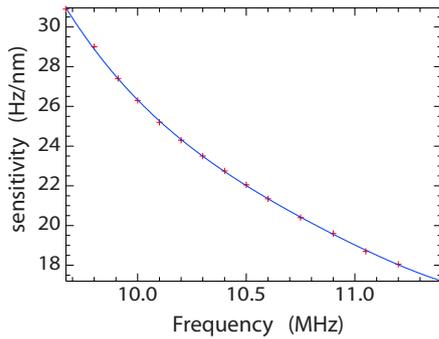


FIG. 3. (Color online) Calibration curve of the capacitive sensor.

the plates of the capacitors, the sensitivity decreases as the frequency of the oscillator increases, as expected by a simple analysis.

The static components of the surface force F_{dc} and of the relative displacement of surfaces h_{dc} , are obtained respectively from the averaged values of the interferometric and of the capacitive sensor. They are acquired by an acquisition card HP E1415A and averaged on a 1 s acquisition time. For dynamical components, the output voltages are connected to two digital two-phase lock-in amplifiers (Stanford Research System SR830 DSP lock-in amplifier) whose reference signal is the signal used to drive the dynamic piezoelectric element.

III. NANORHEOLOGY MEASUREMENTS

A. Principle

At the beginning of an experiment, the surfaces are separated by a distance of several hundreds of nanometers in the case of experiments on simple fluids, and of several micrometers for more complex liquids for which we expect a large slip length.

We apply to the sphere a slow movement toward the plane at constant speed by increasing the voltage on the quasi-static piezoelectric element. At the same time, we impose a small oscillation on the sphere at frequency $f_0 = \omega/2\pi$ (between 15 and 100 Hz) and with an amplitude h_0 very small compared to h_{dc} . We can vary the amplitude h_0 with the sphere-plane distance h_{dc} in order to keep the force response at a measurable level.

In the lubrication approximation and for a no-slip boundary condition on both sides, the viscous force between the two surfaces, measured by the cantilever L_1 , is given by relation 1. We usually study the complex response of the system: $\tilde{G}(\omega) = \tilde{F}_{ac}/h_0 \exp(i\omega t) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ which is independent of the amplitude of the oscillations. More precisely, for Newtonian liquid and rigid surfaces, the real part $G'(\omega)$ of the complex response is null and the imaginary part $G''(\omega)$ takes the form:

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

The inverse of the damping due to the liquid flow between the sphere and the plane varies thus linearly with the distance h_{dc} .

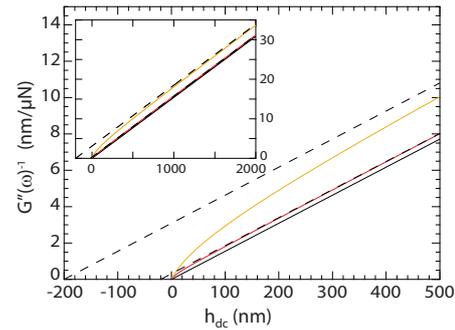


FIG. 4. (Color online) Theoretical curves of the inverse of the viscous damping between the sphere and the plane $G''(\omega)^{-1}$ as a function of the sphere-plane gap h_{dc} for three different HBC on the plane: in black a no-slip HBC, in red a slippage of slip length $b=20$ nm, and in orange a slip length $b=200$ nm. The dashed lines correspond to the respective linear extrapolations at large distances.

For a slip boundary condition of slip length b on the plane, the theoretical expression of the damping has been calculated by Vinogradova:²¹

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{h_{dc}} f^*(\frac{h_{dc}}{b}),$$

$$f^*(\frac{h_{dc}}{b}) = \frac{1}{4} \left\{ 1 + 6 \frac{h_{dc}}{4b} \left[\left(1 + \frac{h_{dc}}{4b} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{h_{dc}} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (3)$$

For distances h_{dc} very large compared to b , G''^{-1} presents the following asymptotic behavior:

$$G''^{-1}(\omega) = \frac{h_{dc} + b}{6\pi\eta\omega R^2}, \quad \text{for } h_{dc} \gg b. \quad (4)$$

The linear extrapolation of the inverse of the viscous damping at large distances has thus the same slope than the no-slip curve but translated horizontally so that it cuts the x -axis at the distance $h_{dc} = -b$.

In Fig. 4 are plotted the theoretical curves of the inverse of the viscous damping $G''(\omega)^{-1}$ as a function of the sphere-plane distance h_{dc} for a no-slip boundary condition on the sphere and three different hydrodynamic boundary conditions (HBCs) on the plane: a no-slip HBC, a slip length $b=20$ nm which is a typical value for water on hydrophobic surfaces, and a large slip length $b=200$ nm which is the type of order of magnitude announced for complex fluids^{22,23} or long chain alkanes by Schmatko *et al.*⁵

Fitting the experimental curve with Eq. (4) allows us to access the HBC at the solid wall. We can also look at the intersection between the extrapolation of the curve at large distances ($D > 10b$,²⁵) and the x -axis.

B. Effect of residual dissipation

In this section, we will show that a precise measurement of the slip length using the SFA is not possible without corrections.

As an example we measure here the force between a Pyrex sphere and a silicon wafer (Siltronix, Grenoble, France) immersed in hexadecane (Sigma Aldrich, 99%). Figure 5 plots the static force F_{stat} as a function of the dis-

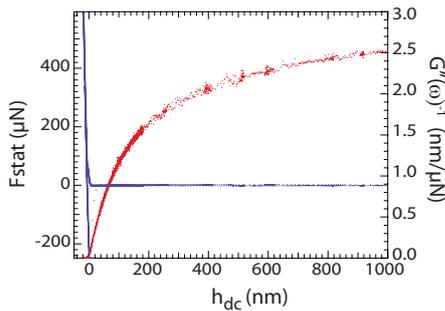


FIG. 5. (Color online) Inverse of the viscous damping $G''(\omega)^{-1}$ (red curve) as a function of the sphere-plane gap h_{dc} obtained for a silicium plane and a Pyrex sphere in hexadecane. In blue is plotted the static force curve which allows us to fix the position of the contact $h_{dc}=0$.

tance between the sphere and the plane, as well as the inverse of the damping coefficient $G''(\omega)^{-1}$. The contact (distance equal to zero) between the sphere and the plane is obtained when the static force diverges due to the elastic repulsion between the surfaces. When the plane and the sphere are separated, the static force is almost zero. $G''(\omega)^{-1}$ decreases when the distance h_{dc} decreases to zero as expected from Eq. (4), but contrary to the theoretical prediction (see Fig. 4), it does not merge onto a linear asymptote when the distance between the surfaces is increased. More precisely, at large distance the viscous force F_h due to the liquid flow decreases, so that residual dissipation in the capacitive sensor cannot be neglected anymore. The largest residual dissipation is by far the one due to the air flow between the plates of the capacitor.¹⁹ The viscous force induced by this air flow is proportional to the amplitude h_0 of the oscillatory motion, so that we just have to subtract this extra damping from the measured damping in order to get the sphere-plane damping. However, this cannot be made once for all because this residual dissipation depends on the parallel alignment of the capacitor plates, which may change from one experiment to another. Another thing to notice is that this residual damping depends on the distance d between the capacitor plates.

A solution is to measure the extra damping at the end of each experiment but it has to be done for the nominal distance d used in that experiment, so in other words by removing the sphere without moving the plates of the capacitor. Even if we assume this last point, which is certainly not rigorously exact, another problem is that this is a “destructive” method which prevents us taking back the manipulation. It is convenient enough when the range of sphere-plane gap to investigate is narrow (i.e., less than 200 nm) as the residual damping does not vary significantly over this range. However it is not sufficient to investigate a wide range of sphere-plane gaps when the viscosity of the liquid is low (i.e., low viscous force). We demonstrate in Sec. III C that the residual dissipation is well predicted by a simple hydrodynamic model and that it can be nicely corrected over a wide range of distance separating the capacitor plates.

C. A model for the residual dissipation

The first stage during a SFA experiment is to set the sphere at a convenient “set point,” located at a distance of the

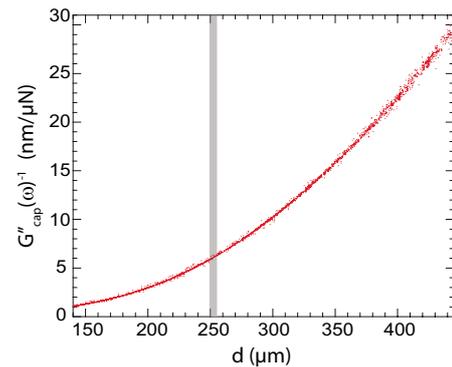


FIG. 6. (Color online) Inverse of the viscous damping $G''_{cap}(\omega)^{-1}$ as a function of the relative displacement d of the capacitor plates. The range of distance covered during an experiment is represented in gray.

plane corresponding to the largest sphere-plane gap to be covered in the subsequent experiment. In order to reach this set point, the sphere and the plate of the capacitor rigidly fixed on it is approached slowly using the stepping motor. During this approach the sphere is usually too far to give a significant contribution to the damping. Thus, the viscous damping measured is essentially due to the air flow between the capacitor plates. Figure 6 shows the inverse of this damping $G''_{cap}(\omega)^{-1}$ as a function of the displacement measured during this approach (the curve is obtained using the full calibration of the capacitive sensor sensitivity presented in Fig. 3). The plot is not a straight line, as would be expected between a sphere and a plane. One also sees that the residual damping is neither constant nor a linear function of the displacement.

We can, however, model this residual damping by using the expression of the viscous force induced by a flow between two parallel disks separated by a distance d :²⁴

$$F_v = \frac{3\pi\eta_{air}\omega R^4}{2d^3} \dot{h} \quad (5)$$

so that

$$G''_{cap}(\omega)^{-1} = \frac{2d^3}{3\pi\eta_{air}\omega R^4}. \quad (6)$$

According to Eq. (6), $G''_{cap}(\omega)^{-1/3}$ is a linear function of the distance d between the capacitor plates. The latter is equal, up to a constant value, to the displacement measured. Figure 7 shows the excellent agreement of this expected dependency with the measured damping. The origin of d (which we do not know *a priori*) has been determined from the extrapolation of the line up to $G''_{cap}(\omega)^{-1/3}=0$.

Therefore, the residual damping is well understood as the dissipation due to the air flow within the capacitor plates. We can extract from Fig. 7 the value of the slope: $A = (2/3\pi\eta_{air}\omega R^4)^{1/3} = 7.24 \times 10^{-6} \mu\text{N}^{-1/3} \text{nm}^{-2/3}$ for distances d ranging from 140 to 300 μm which widely contains the range of d used during our nanorheology experiment, as shown in Fig. 6. The expected value of A can be calculated for $\omega = 2\pi f_0$ with $f_0 = 19$ Hz in the experiment, and a plate radius of $R = 3$ cm: $A = 4.79 \times 10^{-6} \mu\text{N}^{-1/3} \text{nm}^{-2/3}$. We have a good agreement considering the order of magnitude, but we find a value sensitively lower. This difference is essen-

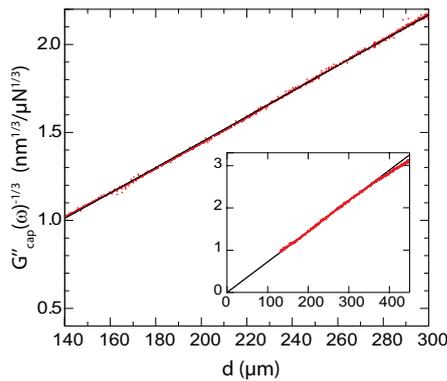


FIG. 7. (Color online) $G''_{\text{cap}}(\omega)^{-1/3}$ as a function of the distance d between the capacitor plates. The black line is the linear fit. The inset presents the extension of the curve to higher distances. The origin d_0 is determined so that the linear extrapolation of $G''_{\text{cap}}(\omega)^{-1/3}$ vanishes at $h_{\text{dc}} + d_0 = 0$. The range of d over which $G''_{\text{cap}}(\omega)^{-1/3}$ varies as a straight line extends from 140 to 300 μm and covers widely the range needed for an experiment.

tially explained by the holes and grooves drilled into one of the capacitor plates in order to decrease the viscous drag. Therefore the effective radius R for the air flow is smaller than 3 cm. We verify here the useful role of this holes/grooves pattern.

We also notice in the inset that at large distances, the residual damping seems higher than the one expected by relation 5. This is not so surprising because the effect of the grooves and holes pattern is expected to be more important at short distances (lower than the grooves depth of 1mm) than at large distances. The coefficient A should thus decrease at large distances between the plates of the capacitor.

Finally we can go back to the nanorheology experiment. Figure 8 shows the sphere-plane damping obtained from the measured damping plotted in Fig. 5, after subtracting the residual damping. More precisely, the correction is made by fitting the damping measured at very large h_{dc} to Eq. (6), determining A and d_0 , and extrapolating Eq. (6) for $h_{\text{dc}} \leq 1 \mu\text{m}$ while checking that d remains in the range (140 μm , 300 μm). We see that the actual dependency of the inverse of the sphere-plane damping between the Pyrex sphere and the silicon plane is, in fact, a linear function of the sphere-plane distance. Therefore the HBC of hexadecane on silicon is well described by a no-slip boundary condition.

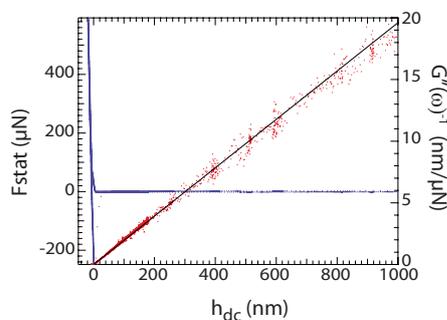


FIG. 8. (Color online) Inverse of the viscous damping $G''(\omega)^{-1}$ (red curve) as a function of the sphere-plane gap h_{dc} obtained for a silicon plane and a Pyrex sphere in hexadecane after correction of the residual dissipation. In blue is plotted the static force curve which allows us to fix the position of the contact $h_{\text{dc}}=0$.

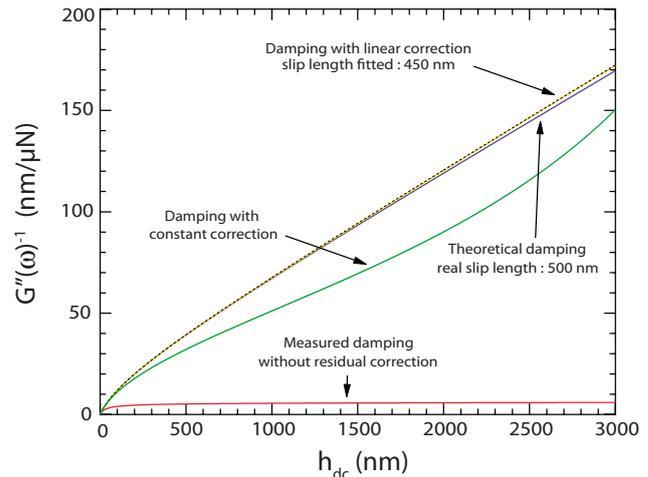


FIG. 9. (Color online) Simulation curves of $G''(\omega)^{-1}$ for different correction of the residual damping. The slip length considered is $b=500 \text{ nm}$ in water and for a sphere radius of 3 mm and a distance between the capacitor plates $d=250 \mu\text{m}$ when $h_{\text{dc}}=0$. The blue curve and the red curve are, respectively, the theoretical inverse of the viscous damping that we would expect without extra damping and the one that we could measure during an experiment with the residual damping. The green curve and the yellow curve are the curves expected respectively for a constant and for a linear correction of the residual damping.

We also observe the very good agreement of the measured damping with the Reynolds force [Eq. (2)] up to a sphere-plane gap of 1 μm , obtained in a liquid of low viscosity (the viscosity of hexadecane is $\eta=3.03 \text{ mPa s}$ at the temperature of the experiment). With a less precise correction of the residual damping using a constant value, it is possible to obtain such an agreement only over a restricted range of sphere-plane gaps, of less than 200 nm in similar conditions.²⁵

D. Effect of extra damping on large slip lengths measurements

In this last section, we want to illustrate into more detail the influence of the extra damping correction on large slip lengths measurements.

We have plotted in Fig. 9 different simulation curves corresponding to approximate corrections of the extra damping. The blue curve is the theoretical inverse of the viscous damping $G''(\omega)^{-1}$ obtained *without extra damping* for a slip length $b=500 \text{ nm}$ in water and a sphere radius $R=3 \text{ mm}$. The red curve is the inverse of the damping that would be measured in an experiment considering a residual damping described by Eq. (6) with $A=4.79 \times 10^{-6} \mu\text{N}^{-1/3} \text{ nm}^{-2/3}$ and $d_0=250 \mu\text{m}$. We have also traced in green and in yellow the inverse of the viscous damping obtained respectively for a constant and for a linear correction of the residual damping. The first one is clearly unacceptable. The second one is very well adjusted with an erroneous slip length of 450 nm. This error of 10% on the slip length is not detectable within a distance range of 3 μm . Thus only a precise correction of the residual damping taking into account its nonlinear dependency with the sphere-plane gap can allow a precise measurement of very large slip lengths of low viscosity liquids.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we present an easy, non destructive and precise procedure to correct the residual force in a capacitive sensor based SFA, using a robust modeling.

The dynamic residual force is essentially due to the air flow between the capacitor plates, and the associated damping follows a power law of exponent -3 as a function of the distance between these plates. Therefore the residual damping is easily calibrated when the sphere is far from the plane, and can be conveniently and safely extrapolated over the working range of sphere-plane distances used in the experiment. This fine correction of the residual force improves the range and the precision of the SFA used as a nanorheometer. It allows to investigate very low viscous forces and opens new perspective in the field of interfacial fluid dynamics.

A first perspective is the measurement of large slippage of liquids of low viscosity onto solid surfaces, a situation leading to very low viscous forces. Such large slip effects have been observed by Schmatko *et al.*⁵ with long chain alkanes using velocimetry techniques, but have not yet been confirmed by friction experiments. At the opposite of the spectrum, another perspective is to increase the precision in the determination of very small slip lengths, i.e., slip lengths of 2–3 nm. The viscous force in this case is higher but differs very little from the Reynolds force, so that an increased precision is required. Finally, an interesting perspective is to open the route toward a full characterization of interfacial hydrodynamics onto soft complex surfaces. As shown by Barrat and Bocquet,²⁶ a full description of the HBC requires not only the determination of the slip length but also of the locus of the HBC plane (i.e., the height z_0 above the physical interface where the HBC should be applied). The HBC plane is not an arbitrary choice and is a real issue on soft complex surfaces where the interface may have a finite thickness.²⁷ The gain in precision due to the full correction of the residual force should allow one to extract these two parameters from nanorheology experiments with the SFA.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French ANR (ANR Contrat MERIG) for financial support.

- ¹T. M. Squires and S. R. Quake, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 977 (2005).
- ²H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **36**, 381 (2004).
- ³N. V. Churaev, V. D. Sobolev, and A. N. Somov, *J. Colloid Interface Sci.* **97**, 574 (1984).
- ⁴L. Joly, C. Ybert, and L. Bocquet, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046101 (2006).
- ⁵T. Schmatko, H. Herve, and L. Léger, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 244501 (2005).
- ⁶C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102 (2005).
- ⁷R. Pit, H. Herve, and L. Leger, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 980 (2000).
- ⁸Y. X. Zhu and S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 106102 (2002).
- ⁹E. Bonaccorso, H. J. Butt, and V. S. J. Craig, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 144501 (2003).
- ¹⁰T. Schmatko, H. Herve, and L. Léger, *Langmuir* **22**, 6843 (2006).
- ¹¹O. I. Vinogradova and G. E. Yakubov, *Phys. Rev. E* **73**, 045302 (2006).
- ¹²K. B. Migler, H. Herve, and L. Léger, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 287 (1993).
- ¹³R. G. Horn, R. G. Vinogradova, M. E. Mackay, and N. Phan-Thien, *J. Chem. Phys.* **112**, 6424 (2000).
- ¹⁴Y. X. Zhu and S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 096104 (2001).
- ¹⁵V. S. J. Craig, C. Neto, and D. R. M. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 054504 (2001).
- ¹⁶C. H. Choi, K. J. A. Westin, and K. S. Breuer, *Phys. Fluids* **15**, 2897 (2003).
- ¹⁷C. Neto, D. R. Evans, E. Bonaccorso, H. J. Butt, and V. S. J. Craig, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2859 (2005).
- ¹⁸O. I. Vinogradova and G. E. Yabukov, *Langmuir* **19**, 1227 (2003).
- ¹⁹F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, and M. Monchanin, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2292 (2002).
- ²⁰F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 16 (2001).
- ²¹O. I. Vinogradova, *Langmuir* **11**, 2213 (1995).
- ²²E. Durliat, H. Herve, and L. Léger, *Europhys. Lett.* **38**, 383 (1997).
- ²³L. Léger, H. Herve, G. Massey, and E. Durliat, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7719 (1997).
- ²⁴E. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamique Physique* (InterEditions/Edition du CNRS, Paris, 1994).
- ²⁵C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt and E. Charlaix, *Langmuir* **24**, 1165 (2008).
- ²⁶J.-L. Barrat and L. Bocquet, *Phys. Rev. E* **49**, 3079 (1994).
- ²⁷S. Leroy, A. Steinberger, A.-M. Sfarghi, C. Cottin-Bizonne, and E. Charlaix, *Soft Matter* (unpublished).

3 Perspective : vers un SFA "tout-optique"...

Notre dispositif expérimental actuel, tel qu'il a été décrit dans le chapitre précédent, est tout à fait adapté à l'étude de liquides relativement peu visqueux. Cependant, l'étude des propriétés mécaniques de films minces élastiques peut nécessiter comme nous l'avons vu dans la partie III l'utilisation d'une sonde fluide de viscosité pouvant aller jusqu'à mille fois celle de l'eau. Dans ce cas, il est important que les raideurs mesurées sur le film élastique restent inférieures en ordre de grandeur à la raideur finie de la machine pour garder une bonne précision dans les mesures.

D'autre part, dans le but d'étudier notamment le rôle du confinement des chaînes sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse dans les films ultra-minces de polymères, il semble important de pouvoir disposer d'un contrôle en température efficace de l'enceinte de la machine. Or le réglage du capteur capacitif est très sensible aux variations de température, ce qui rend impossible une évolution de la machine actuelle vers une enceinte à environnement contrôlé.

Enfin, l'expérience acquise sur cette version de la machine nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de limitations ou contraintes expérimentales qu'il serait souhaitable d'améliorer afin d'élargir la gamme des expériences réalisables avec cet appareil.

Pour répondre à toutes ces exigences supplémentaires, il est nécessaire de concevoir et de construire une nouvelle machine à forces de surfaces dynamiques, directement intégrée dans une enceinte thermique étanche, en tirant parti des leçons que nous avons apprises en travaillant sur le dispositif actuel.

Le point essentiel de ce nouveau SFA est la conception d'un nouveau capteur de déplacement, optique et non plus capacitif, qui présenterait ainsi de nombreux avantages. La suppression des armatures de la capacité (disques de 3 cm de rayon) et des pièces de fixation associées permettrait en effet de réduire le poids supporté par les bilames, avec un effet très bénéfique sur les vibrations mécaniques. Cela permettrait également de soulager une contrainte géométrique forte car le déport de la mesure de distance pourrait alors être diminué. De plus, la taille des bilames pourrait être réduite, ce qui permettrait de les remplacer par des joints de flexion, avec pour conséquence l'amélioration de la qualité du guidage en translation des surfaces et surtout une augmentation considérable de la raideur machine. Enfin, la réduction de l'encombrement du dispositif expérimental permettrait son insertion dans une enceinte plus petite, ce qui est susceptible d'améliorer la qualité du contrôle environnemental (température et atmosphère) que nous comptons mettre en place.

Le passage à l'interférométrie, sur le principe du capteur de force, pose toutefois le problème des variations de la sensibilité avec le déplacement. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que le déplacement est mesuré par l'intermédiaire d'un signal sinusoïdal. Le capteur comporte donc des plages de distance sur lesquelles la sensibilité s'annule (au niveau des *extrema* du signal sinusoïdal). Ce point n'est pas gênant pour la mesure de force puisque les déplacements mesurés du bilame sont très inférieurs à la longueur d'onde du laser. Il devient cependant rédhibitoire dans le cas du capteur de distance destiné à mesurer des déplacements sur plusieurs micromètres.

C'est pourquoi un capteur optique a été mis en place et testé pour la mesure de déplacement de plusieurs micromètres. Il est fondé sur l'interféromètre de Nomarski présenté

dans le chapitre 1.1 et s'inspire notamment du capteur développé par L. Bellon *et al.* à l'ENS de Lyon [154].

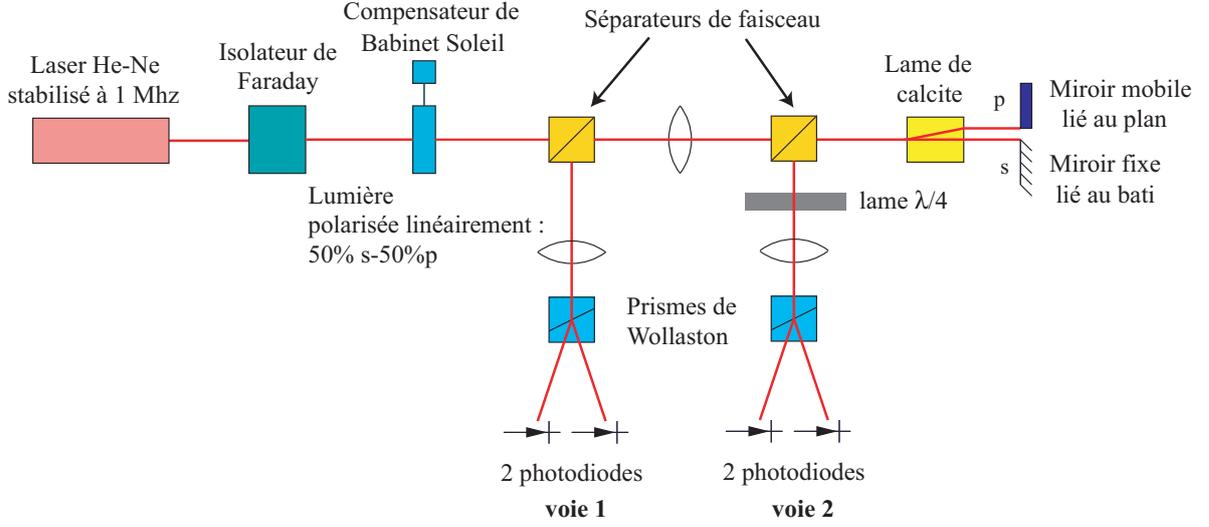


FIGURE II.3 : Montage de l'interféromètre différentiel. Le prisme de calcite sépare le faisceau incident en deux faisceaux parallèles de polarisation croisée. Après réflexion sur leur miroir respectif, ces deux faisceaux sont ensuite recombinés par cette même calcite. Le déphasage ϕ entre les polarisations croisées rend compte de la différence de chemin optique due au déplacement à mesurer. L'analyse de ce faisceau recomposé est faite au moyen d'un prisme de Wollaston, orienté à 45° par rapport à la calcite. Le contraste entre les intensités collectées par les photodiodes de la première voie d'analyse (**voie 1**) est une fonction sinusoïdale de ϕ . Une seconde voie d'analyse (**voie 2**), dans laquelle une lame quart d'onde ($\lambda/4$) a été ajoutée, permet la détermination complète de ϕ , puisque l'on peut simultanément mesurer le sinus et le cosinus de cet angle.

Le schéma optique de cet interféromètre est présenté sur la figure II.3. L'évolution par rapport à l'interféromètre classique, décrit dans le chapitre 1.1, est la présence d'une seconde voie d'analyse obtenue grâce à un second cube séparateur placé sur le parcours du faisceau laser. Cette seconde voie d'analyse, identique à la première, est précédée d'une lame quart-d'onde ($\lambda/4$) de manière à soustraire $\pi/2$ au déphasage entre les deux polarisations croisées. Les tensions A_i et B_i , provenant des courants délivrés par les photodiodes de chacune des voies d'analyse i (avec $i=1,2$) convertis par un amplificateur courant-tension faible bruit à 4 entrées, sont données comme pour le capteur de force par :

$$\begin{aligned} A_1 &= K(1 + \cos \phi) & A_2 &= K[1 + \cos(\phi - \pi/2)] \\ B_1 &= K(1 - \cos \phi) & B_2 &= K[1 - \cos(\phi - \pi/2)] \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

où K est un coefficient proportionnel à l'intensité lumineuse du faisceau incident. Après traitement par le convertisseur courant-tension, on a accès aux deux tensions C_i proportionnelles aux fonctions de contraste de chacune des voies :

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{A_1 - B_1}{A_1 + B_1} = \cos \phi \\ C_2 &= \frac{A_2 - B_2}{A_2 + B_2} = \cos(\phi - \pi/2) = \sin \phi \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Ces relations permettent d'apprécier l'avantage de la deuxième voie d'analyse : avec une seule voie, les photodiodes fournissent un signal d'intensité qui dépend sinusoidalement de la phase optique à mesurer, ce qui veut dire que l'on a un maximum de sensibilité lorsque le contraste est proche de zéro et une perte de sensibilité lorsqu'il vaut ± 1 . La seconde voie prend alors le relai pour garder une sensibilité optimale. En effet, on a alors une détermination complète de ϕ (modulo 2π) et l'on peut définir le *signal complexe* par :

$$C = C_1 + jC_2 = \cos(\phi) + j \sin(\phi) = e^{j\phi} \quad (\text{II.3})$$

Si l'on trace la courbe paramétrée $[C_1(\phi), C_2(\phi)]$ pour $\phi = 4\pi x/\lambda$ variant de 0 à 2π , on obtient donc le cercle unité, l'angle polaire étant donné par le déphasage ϕ .

En pratique, comme dans le cas du capteur interférométrique de force (voir chapitre I.1.1), plusieurs sources d'erreur et de non linéarité peuvent venir entacher la mesure (coefficients de réflexions et de transmission non rigoureusement identiques pour les différentes polarisations, *offset* des composants électroniques...). De plus, on peut également tenir compte d'une éventuelle erreur sur le déphasage introduit par la lame quart d'onde, qui ne serait alors pas rigoureusement égal à $-\pi/2$ (voir equation II.2).

Toutes ces erreurs peuvent être prises en compte en considérant que les contrastes C_i^m réellement mesurés s'écrivent dans le cas général :

$$\begin{aligned} C_1^m &= O_1 + I_1 \cos \phi \\ C_2^m &= O_2 + I_2 \cos(\phi - \pi/2 + \delta\psi) \quad \text{avec} \quad \phi = 4\pi x/\lambda \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Le graphe de la courbe paramétrée $[C_1^m(\phi), C_2^m(\phi)]$ est alors une ellipse (voir fig. II.4) et O_i, I_i et $\delta\psi$ sont les paramètres comme illustrés sur la figure.

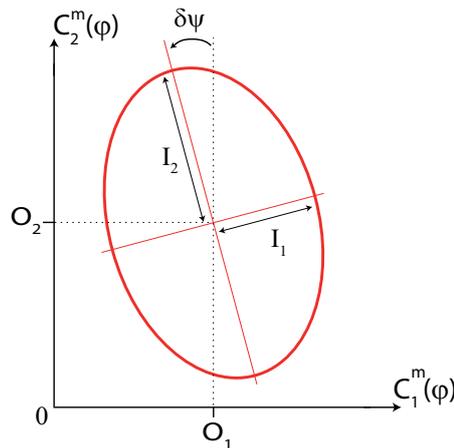


FIGURE II.4 : Illustration de la courbe paramétrée des contrastes $C_i^m(\phi)$ et des différents paramètres O_i, I_i et $\delta\psi$ de l'équation II.4

Pour obtenir le vrai contraste C_i donné par l'Eq. II.2 à partir du contraste mesuré C_i^m (Eq. II.4), il faut donc tout d'abord déterminer les paramètres O_i, I_i et l'erreur sur le déphasage $\delta\psi$. Ceci constitue la calibration du capteur interférométrique. Les deux

premiers paramètres sont donnés directement par :

$$\begin{aligned} O_i &= (C_{i \max}^m - C_{i \min}^m)/2 \\ I_i &= (C_{i \max}^m + C_{i \min}^m)/2 \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Pour déterminer l'erreur sur le déphasage $\delta\psi$, on peut calculer le produit $\frac{C_1^m - O_1}{I_1} * \frac{C_2^m - O_2}{I_2} = [\sin(\delta\psi) + \cos(2\phi - \pi/2 + \delta\psi)]/2$. Ce signal est une fonction sinusoidale de ϕ dont la composante continue vaut $\sin(\delta\psi)/2$. On peut alors écrire :

$$\sin(\delta\psi) = \left(\frac{C_1^m - O_1}{I_1} * \frac{C_2^m - O_2}{I_2} \right)_{\min} + \left(\frac{C_1^m - O_1}{I_1} * \frac{C_2^m - O_2}{I_2} \right)_{\max} \quad (\text{II.6})$$

Finalement, les signaux corrigés C_i sont donnés en fonction des signaux mesurés C_i^m par :

$$\begin{aligned} C_1 &= (C_1^m - O_1)/I_1 \\ C_2 &= \frac{(C_2^m - O_2)/I_2 - \sin(\delta\psi)(C_1^m - O_1)/I_1}{\sqrt{1 - \sin^2(\delta\psi)}} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Ce traitement est fait numériquement à partir des signaux analogiques acquis par la carte d'acquisition C_i^m , et l'on vérifie alors (voir figure II.5) que cette méthode permet de calibrer le capteur avec une déviation inférieure à 2% par rapport au cercle unité pour la courbe paramétrée $[C_2(\phi), C_1(\phi)]$.

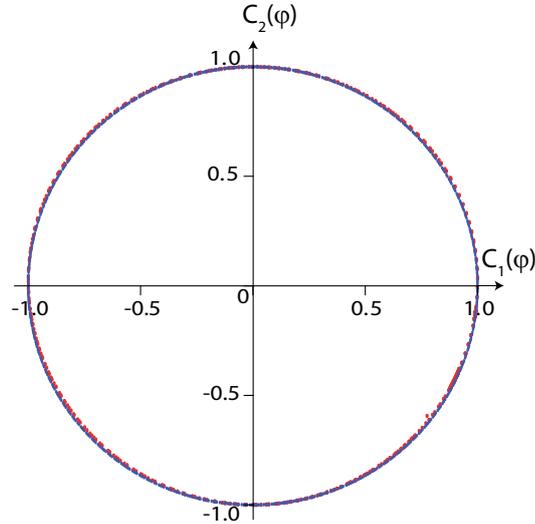


FIGURE II.5 : Courbe paramétrée expérimentale des contrastes corrigés $C_i(\phi)$. Les points rouges correspondent aux points expérimentaux après calibration et les points bleus au cercle unité

Pour les mesures dynamiques, il est nécessaire de produire un signal analogique que l'on pourra filtrer avec une détection synchrone pour obtenir le déphasage dynamique à la fréquence de travail. On note la distance entre les deux miroirs $x = \bar{x} + \delta x(t)$ où \bar{x} est la valeur moyenne et $\delta x(t)$ la composante oscillante. Il correspond donc une phase

$\phi = \bar{\phi} + \delta\phi(t)$ et des valeurs de contraste $C_i = \bar{C}_i + \delta C_i(t)$ pour chacune des voies (figure II.6). Les oscillations étant de faible amplitude, on peut linéariser les signaux autour de leur valeur moyenne. A partir de l'équation II.3, on obtient :

$$\delta C_1 + j\delta C_2 = j \delta\phi e^{j\bar{\phi}} = j \delta\phi (\bar{C}_1 + j\bar{C}_2) \quad (\text{II.8})$$

Donc comme dans le cas idéal, $|\bar{C}_1 + j\bar{C}_2| = |e^{j\bar{\phi}}| = 1$,

$$\begin{aligned} \delta\phi &= \bar{C}_1\delta C_2 - \bar{C}_2\delta C_1 \\ &= \bar{C}_1 C_2 - \bar{C}_2 C_1 \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

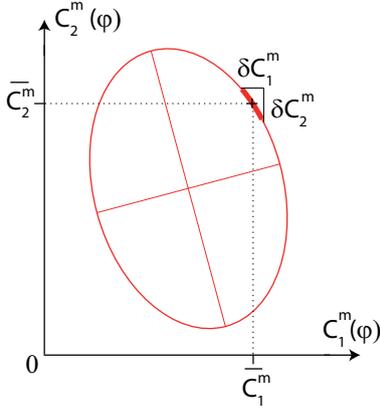


FIGURE II.6 : Illustration des signaux dynamiques δC_i^m sur la courbe paramétrée $[C_1^m(\phi), C_2^m(\phi)]$.

Les opérations figurant dans cette dernière équation sont facilement implémentables en électronique analogique. Cependant dans la réalisation expérimentale, il est nécessaire de prendre en compte les signaux effectivement mesurés C_1^m et C_2^m . Deux voies sont alors envisageables.

Une idée qui a été proposée par L. Bellon est de compenser les paramètres O_i avec des offset électroniques réglables. Substituant l'équation II.4 dans l'équation II.9, on obtient alors :

$$\begin{aligned} U &= \bar{C}_1^m C_2^m - \bar{C}_2^m C_1^m \\ &= I_1 I_2 \cos(\delta\psi) \delta\phi \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

La sensibilité est alors indépendante du point statique de fonctionnement, que l'on fait varier au cours de l'expérience.

La seconde méthode, que j'ai pu expérimenter consiste à appliquer de manière analogique les opérations donnant le signal U directement sur les signaux bruts mesurés C_i^m (sans compensation préalable d'offset). Le signal U s'exprime alors, après linéarisation en $\delta\phi$:

$$U = [O_1 I_2 \cos(\bar{\phi} + \delta\psi) - O_2 I_1 \sin(\bar{\phi}) + I_1 I_2 \cos(\delta\psi)] \delta\phi \quad (\text{II.11})$$

La sensibilité n'est alors plus indépendante du point de travail $\bar{\phi}$, mais oscille autour d'une valeur moyenne. En pratique, l'amplitude de ces oscillations reste faible car O_1 et O_2 sont petits devant I_1 et I_2 . Nous devons alors, pendant l'étape de calibration, fitter ce signal $U(\bar{\phi})$ en fonction de $\bar{\phi}$ pour obtenir les paramètres pertinents nécessaires à la détermination complète de la sensibilité pour tout $\bar{\phi}$.

La figure II.7 présente l'évolution de U en fonction du déplacement $\bar{x} = \lambda\bar{\phi}/2\pi$ obtenu pour des rampes de déplacement. Deux fits sont également tracés, le premier à une harmonique (bleu) et le second à deux harmoniques sinusoïdales (noir) Ce dernier permet alors d'ajuster la courbe expérimentale à mieux que 0,6%.

Nous avons ainsi réalisé les premiers tests mettant en évidence la faisabilité et l'intérêt de remplacer le capteur capacitif de déplacement actuel par un capteur interférométrique à quadrature de phase. Nous avons posé les bases pour la conception d'un nouveau dispositif optimisé de machine à forces, permettant la mesure de force et de distance indépendante par interférométrie optique.

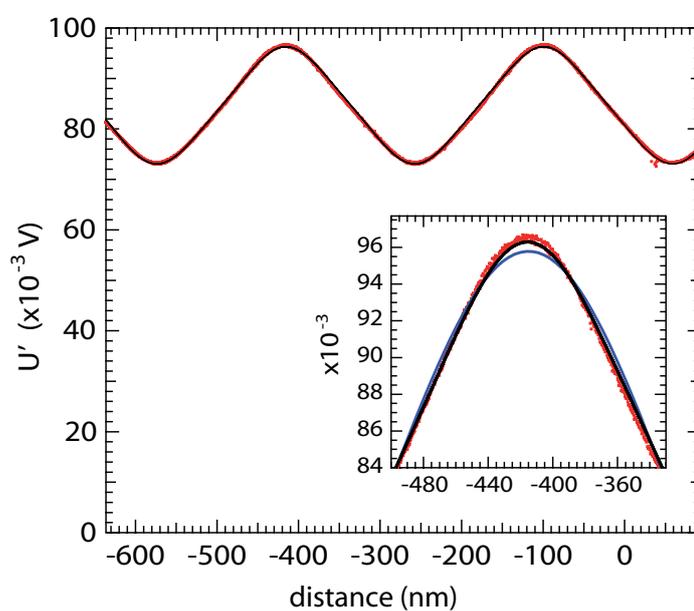


FIGURE II.7 : Evolution de U en fonction du déplacement $\bar{x} = \lambda\bar{\phi}/2\pi$. En inset, un zoom présentant deux fits, l'un à une harmonique (bleu) et l'autre à deux harmoniques sinusoïdales (noir). Ce dernier permet d'ajuster la courbe expérimentale à mieux que 0,6%

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse nous avons montré que la compréhension approfondie que l'on a des forces hydrodynamiques dans un liquide confiné donne lieu à de nouvelles applications des écoulements à nano-échelle. Les mesures de nanorhéologie ont en effet atteint un niveau de précision et d'interprétation tel que l'on est à présent en mesure de les utiliser pour sonder les propriétés mécaniques des interfaces.

L'originalité de cette approche repose dans le fait qu'un écoulement oscillant confiné entre une sphère et un plan, que nous avons appelé sonde fluide, permet de solliciter l'interface à distance. Ceci permet de s'affranchir de tous les problèmes liés au contact solide de la sonde avec la surface. Cet avantage est capital pour les surfaces fragiles qui risqueraient d'être ainsi détruites, mais également pour les surfaces molles susceptibles d'être fortement déformées par des effets d'adhésion.

L'application de cette sonde fluide sur différents systèmes nous a permis de mettre en évidence deux applications intéressantes de ces mesures de nanorhéologie en machine à forces de surfaces.

La première application a consisté à sonder les propriétés de friction de surfaces d'intérêt biologique. Nous avons utilisé notre sonde fluide sur des bicouches phospholipidiques supportées sur un substrat rigide pour étudier leur réponse nanomécanique à un écoulement et nous avons ainsi mesuré le coefficient de friction fluide de ces bicouches supportées.

Nous avons notamment montré que les bicouches fluides de DOPC pouvaient présenter une friction extrêmement faible, de l'ordre de 10^5 à 10^6 Pa.s/m. Ces valeurs très faibles sont inférieures de deux à trois ordres de grandeur à celles trouvées dans la littérature et obtenues par mesure du coefficient de diffusion des lipides. Nous avons montré que ces interprétations en terme de coefficient de friction des mesures de coefficient de diffusion étaient indirectes et nécessitaient la donnée de différents paramètres intrinsèques à la membrane libre (comme la viscosité de la membrane) qui ne sont pas toujours bien connus. Une erreur sur l'évaluation de ces paramètres peut conduire à une estimation du coefficient de friction erronée.

Notre technique, au contraire, permet une mesure mécanique directe et globale du coefficient de friction fluide. La faible valeur que nous avons mesurée sur ce type de système corrobore l'hypothèse du rôle essentiel joué par les membranes lipidiques pour la biolubrification.

D'autre part, nous avons voulu également appliquer notre sonde fluide à l'étude des propriétés élastiques de matériau mou. Cette étude a nécessité un approfondissement théorique important des équations de l'élasto-hydrodynamique dans le régime oscillant afin de pouvoir interpréter la réponse mécanique des interfaces déformables à l'écou-

lement dynamique d'un liquide confiné entre une sphère et un plan. Cette approche théorique nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de comportements limites que nous avons pu confronter aux expériences.

Nous avons ainsi pu étudier les propriétés élastiques de films minces d'élastomères jusqu'à des épaisseurs submicrométriques, ce qui est un défi pour ces ordres de grandeur de module d'Young (\sim MPa). Nous avons notamment mis en évidence que les films de PDMS présentent un comportement incompressible que nous avons pu sonder jusqu'à une épaisseur de \sim 600 nm. Pour les films les plus minces, nous avons vu que la rigidité du substrat commençait à apporter une contribution que nous sommes a priori en mesure de prendre en compte.

Cette étude systématique nous a permis de valider notre méthode et de tester sa robustesse. A ce stade, il semble que les limitations ne soient pas intrinsèquement liées au principe de la méthode mais purement expérimentales.

Le dispositif actuel présente en effet une raideur parasite qui s'avère être faible devant les raideurs maximales mesurées lors de l'étude des films très minces élastiques. Or cette raideur parasite, qui n'est que grossièrement estimée dans nos expériences, devient drastiquement déterminante pour la mesure précise des propriétés élastiques dès lors qu'elle devient comparable à la raideur effective de la surface sondée. La poursuite de l'étude à des épaisseurs plus faibles nécessitera donc la conception d'un nouveau dispositif, plus raide. Cette nouvelle machine devra également pouvoir être thermalisée pour être en mesure d'étudier notamment les effets de l'épaisseur sur la température de transition vitreuse.

D'autre part, la qualité de préparation des films déposés d'élastomère, suffisante pour cette première étude, nécessitera dans un second temps l'utilisation d'un protocole de dépôt mieux adapté, afin de contrôler l'épaisseur et la composition des films ultra-minces d'élastomères (ainsi que le taux de réticulation). Une collaboration a d'ores et déjà été lancée avec le groupe de L. Léger (LPS, Orsay) et le groupe de E. Drockenmüller (LMPB, Lyon 1) dans le cadre de l'ANR Merig pour réaliser ces échantillons.

Enfin, un défi expérimental encore plus grand sera d'étendre cette technique à des films plus complexes comme des films présentant des gradients de propriétés élastiques ou des films viscoélastiques.

Bibliographie

- [1] VSJ CRAIG, C NETO et DRM WILLIAMS : Shear-dependent boundary slip in an aqueous Newtonian liquid. *Physical Review Letters*, 87(5):, JUL 30 2001.
- [2] GX SUN, E BONACCURSO, V FRANZ et HJ BUTT : Confined liquid : Simultaneous observation of a molecularly layered structure and hydrodynamic slip. *Journal of Chemical Physics*, 117(22):10311–10314, DEC 8 2002.
- [3] E BONACCURSO, M KAPPL et HJ BUTT : Hydrodynamic force measurements : Boundary slip of water on hydrophilic surfaces and electrokinetic effects. *Physical Review Letters*, 88(7):, FEB 18 2002.
- [4] E BONACCURSO, HJ BUTT et VSJ CRAIG : Surface roughness and hydrodynamic boundary slip of a newtonian fluid in a completely wetting system. *Physical Review Letters*, 90(14):, APR 11 2003.
- [5] C NETO, VSJ CRAIG et DRM WILLIAMS : Evidence of shear-dependent boundary slip in newtonian liquids. *European Physical Journal E*, 12(Suppl. 1):S71–S74, NOV 2003.
- [6] OI VINOGRADOVA et GE YAKUBOV : Dynamic effects on force measurements. 2. Lubrication and the atomic force microscope. *Langmuir*, 19(4):1227–1234, FEB 18 2003.
- [7] CL HENRY, C NETO, DR EVANS, S BIGGS et VSJ CRAIG : The effect of surfactant adsorption on liquid boundary slippage. *Physica A - Statistical Mechanics and its Applications*, 339(1-2):60–65, AUG 1 2004. Conference on New Materials and Complexity, Canberra, AUSTRALIA, NOV 03-07, 2003.
- [8] JHJ CHO, BM LAW et F RIEUTORD : Dipole-dependent slip of Newtonian liquids at smooth solid hydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 92(16):, APR 23 2004.
- [9] OI VINOGRADOVA et GE YAKUBOV : Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Physical Review E*, 73(4, Part 2):, APR 2006.
- [10] A. MAALI, T. COHEN-BOUHACINA, G. COUTURIER et J.-P. AIMÉ : Oscillatory dissipation of a simple confined liquid. *Physical Review Letters*, 96(8):086105, 2006.
- [11] Abdelhamid MAALI, Touria COHEN-BOUHACINA et Hamid KELLAY : Measurement of the slip length of water flow on graphite surface. *Applied Physics Letters*, 92(5):, FEB 4 2008.
- [12] DYC CHAN et RG HORN : The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 83:5311, 1985.
- [13] JN ISRAELACHVILI : Measurement of the Viscosity of Liquids in very Thin-Films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 110(1):263–271, MAR 1986.

- [14] JM GEORGES, S MILLOT, JL LOUBET et A TONCK : Drainage of thin liquid-films between relatively smooth surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 98(9):7345–7360, MAY 1 1993.
- [15] J BAUDRY, E CHARLAIX, A TONCK et D MAZUYER : Experimental evidence for a large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Langmuir*, 17(17):5232–5236, AUG 21 2001.
- [16] YX ZHU et S GRANICK : Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces. *Physical Review Letters*, 87(9):art. no.–096105, AUG 27 2001.
- [17] YX ZHU et S GRANICK : Limits of the hydrodynamic no-slip boundary condition. *Physical Review Letters*, 88(10):, MAR 11 2002.
- [18] S GRANICK, YX ZHU et H LEE : Slippery questions about complex fluids flowing past solids. *Nature Materials*, 2(4):221–227, APR 2003.
- [19] YX ZHU et S GRANICK : Superlubricity : A paradox about confined fluids resolved. *Physical Review Letters*, 93(9):, AUG 27 2004.
- [20] C. COTTIN-BIZONNE, S. JURINE, J. BAUDRY, J. CRASSOUS, F. RESTAGNO et E. CHARLAIX : Nanorheology : an investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *European Physical Journal E*, 9:47, 2002.
- [21] C COTTIN-BIZONNE, B CROSS, A STEINBERGER et E CHARLAIX : Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces : Intrinsic Effects and Possible Artifacts. *Physical Review Letters*, 94(February):, 2005.
- [22] Cecile COTTIN-BIZONNE, Audrey STEINBERGER, Benjamin CROSS, Olivier RACCURT et Elisabeth CHARLAIX : Nanohydrodynamics : The intrinsic flow boundary condition on smooth surfaces. *Langmuir*, 24(4):1165–1172, FEB 19 2008.
- [23] Audrey STEINBERGER, Cécile COTTIN-BIZONNE, Pascal KLEIMANN et Elisabeth CHARLAIX : High friction on a bubble mattress. *Nature materials*, 6(9):665–8, septembre 2007.
- [24] a. STEINBERGER, C. COTTIN-BIZONNE, P. KLEIMANN et E. CHARLAIX : Nanoscale Flow on a Bubble Mattress : Effect of Surface Elasticity. *Physical Review Letters*, 100(13):5–8, mars 2008.
- [25] Howard BRENNER : The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16(3-4):242–251, 1961.
- [26] L.M. HOCKING : The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres. *Journal Engineering Mathematics*, 7:207, 1973.
- [27] C. COTTIN-BIZONNE : *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.
- [28] A. STEINBERGER : *Nanorhéologie : écoulement limite et friction à l'interface liquide-solide*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2006.
- [29] OI VINOGRADOVA : Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 11(4):2213–2220, 1995.
- [30] B.V. DERJAGUIN : Untersuchungen über die reibung und adhäsion. *Kolloid Zeits*, 69:155–164, 1934.
- [31] J.N. ISRAELACHVILI : *Intermolecular Surface Forces*. Academic Press, London, second édition, 1992.

-
- [32] M. BENZ, T. GUTSMANN, N.H. CHEN, R. TADMOR et J. ISRAELACHVILI : Correlation of afm and sfa measurements concerning the stability of supported lipid bilayers. *Biophysical Journal*, 86(2):870 – 879, 2004.
- [33] BA HILLS : Boundary lubrication in vivo. *Proceedings of the institution of mechanical engineers part H - Journal of Engineering in Medicine*, 214(H1):83–94, 2000.
- [34] BA HILLS, BD BUTLER et RE BARROW : Boundary Lubrication Imparted by Pleural Surfactants and their Identification. *Journal of Applied Physiology*, 53(2): 463–469, 1982.
- [35] BA HILLS et BD BUTLER : Phospholipids Identified on the Pericardium and their Ability to Impart Boundary Lubrication. *Annals of Biomedical Engineering*, 13(6):573–586, 1985.
- [36] DR KORB, DF BARON, JP HERMAN, VM FINNEMORE, JM EXFORD, JL HERMOSA, CD LEAHY, T GLONEK et JV GREINER : Tear Film Lipid Layer Thickness as a Function of Blinking. *Cornea*, 13(4):354–359, JUL 1994.
- [37] Jacob KLEIN : Repair or Replacement : A Joint Perspective. *Tissue Engineering*, 323(January):47–48, 2009.
- [38] JS ELLIS et M THOMPSON : Slip and coupling phenomena at the liquid-solid interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(21):4928–4938, 2004.
- [39] J KLEIN, E KUMACHEVA, D MAHALU, D PERAHIA et LJ FETTERS : Reduction of Frictional Forces Between Solid-Surfaces Bearing Polymer Brushes. *Nature*, 370(6491):634–636, AUG 25 1994.
- [40] U RAVIV, S GIASSON, N KAMPF, JF GOHY, R JEROME et J KLEIN : Lubrication by charged polymers. *Nature*, 425(6954):163–165, SEP 11 2003.
- [41] a BLOM, C DRUMMOND, E J WANLESS, P RICHETTI et G G WARR : Surfactant boundary lubricant film modified by an amphiphilic diblock copolymer. *Langmuir*, 21(7):2779–88, mars 2005.
- [42] C DRUMMOND, G MARINOV et P RICHETTI : Reinforcement of a surfactant boundary lubricant film by a hydrophilic-hydrophilic diblock copolymer. *Langmuir*, 24(4):1560–5, février 2008.
- [43] M BENZ, NH CHEN, G JAY et JI ISRAELACHVILI : Static forces, structure and flow properties of complex fluids in highly confined geometries. *Annals of Biomedical Engineering*, 33(1):39–51, JAN 2005. 5th International Bone Fluid Flow Workshop, Cleveland, OH, SEP 17-18, 2003.
- [44] Bruno ZAPPONE, Marina RUTHS, George W. GREENE, Gregory D. JAY et Jacob N. ISRAELACHVILI : Adsorption, lubrication, and wear of lubricin on model surfaces : Polymer brush-like behavior of a glycoprotein. *Biophysical Journal*, 92(5):1693–1708, MAR 1 2007.
- [45] Bruno ZAPPONE, George W. GREENE, Emin OROUDJEV, Gregory D. JAY et Jacob N. ISRAELACHVILI : Molecular aspects of boundary lubrication by human lubricin : Effect of disulfide bonds and enzymatic digestion. *Langmuir*, 24(4):1495–1508, FEB 19 2008.
- [46] Wuge H BRISCOE, Simon TITMUSS, Fredrik TIBERG, Robert K THOMAS, Duncan J MCGILLIVRAY et Jacob KLEIN : Boundary lubrication under water. *Nature*, 444(7116):191–4, novembre 2006.

- [47] Wuge H. BRISCOE et Jacob KLEIN : Friction and Adhesion Hysteresis between Surfactant Monolayers in Water. *Journal of Adhesion*, 83(7):705–722, juillet 2007.
- [48] Delphine GOURDON, Qi LIN, Emin OROUDJEV, Helen HANSMA, Yuval GOLAN, Shoshana ARAD et Jacob ISRAELACHVILI : Adhesion and stable low friction provided by a subnanometer-thick monolayer of a natural polysaccharide. *Langmuir*, 24(4):1534–1540, FEB 19 2008.
- [49] Seunghwan LEE et Nicholas D. SPENCER : Materials science - Sweet, hairy, soft, and slippery. *Science*, 319(5863):575–576, FEB 1 2008.
- [50] Y. L. E. CHEN, M. L. GEE, C. a. HELM, J. N. ISRAELACHVILI et P. M. MCGUIGGAN : Effects of humidity on the structure and adhesion of amphiphilic monolayers on mica. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(20):7057–7059, octobre 1989.
- [51] C a HELM, J N ISRAELACHVILI et P M MCGUIGGAN : Role of hydrophobic forces in bilayer adhesion and fusion. *Biochemistry*, 31(6):1794–805, février 1992.
- [52] J.Y. WONG, C.K. PARK, Markus SEITZ et Jacob ISRAELACHVILI : Polymer-cushioned bilayers. II. An investigation of interaction forces and fusion using the surface forces apparatus. *Biophysical journal*, 77(3):1458–1468, 1999.
- [53] J WOLFE, E PEREZ, M BONANNO et J P CHAPEL : The interaction and fusion of bilayers formed from unsaturated lipids. *European biophysics journal : EBJ*, 19(5):275–81, janvier 1991.
- [54] J.P. CHAPEL, E. PEREZ et Y. CHEVALIER : Can zwitterionic amphiphilic bilayers structure water in layers? An experimental study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 76:59–64, 1993.
- [55] YF DUFRENE, WR BARGER, JBD GREEN et GU LEE : Nanometer-scale surface properties of mixed phospholipid monolayers and bilayers. *Langmuir*, 13(18):4779–4784, SEP 3 1997.
- [56] YF DUFRENE, T BOLAND, JW SCHNEIDER, WR BARGER et GU LEE : Characterization of the physical properties of model biomembranes at the nanometer scale with the atomic force microscope. *Faraday Discussions*, 111:79–94, 1998.
- [57] Y. F. DUFRENE et G. U. LEE : Advances in the characterization of supported lipid films with the atomic force microscope. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1509:14–41, 2000.
- [58] D AXELROD : Lateral motion of membrane -proteins and biological function. *Journal of Membrane Biology*, 75(1):1–10, 1983.
- [59] RR NEUBIG : Membrane Organization in G-Protein Mechanisms. *Faseb Journal*, 8(12):939–946, SEP 1994.
- [60] PA JANMEY et TP STOSSEL : Gelsolin-Polyphosphoinositide Interaction - Full Expression of Gelsolin - Inhibiting Function by Polyphosphoinositides in Vesicular Form and Inactivation by Dilution, Aggregation, or Masking of the Inositol Head Group. *Journal of Biological Chemistry*, 264(9):4825–4831, MAR 25 1989.
- [61] MA MC CLOSKEY et M POO : Contact-Induced Redistribution of Specific Membrane-Components - Local Accumulation and Development of Adhesion. *Journal of Cell Biology*, 102(6):2185–2196, JUN 1986.

-
- [62] PY CHAN, MB LAWRENCE, ML DUSTIN, LM FERGUSON, DE GOLAN et TA SPRINGER : Influence of receptors lateral mobility on adhesion strengthening between membranes containing LFA-3 and CD2. *Journal of Cell Biology*, 115(1):245–255, OCT 1991.
- [63] ML DUSTIN, LM FERGUSON, PY CHAN, TA SPRINGER et DE GOLAN : Visualization of CD2 interaction with LFA-3 and determination of the two-dimensional dissociation constant for adhesion receptors in a contact area. *Journal of Cell Biology*, 132(3):465–474, FEB 1996.
- [64] PG SAFFMAN et M DELBRUCK : Brownian-Motion in Biological-Membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 72(8):3111–3113, 1975.
- [65] PG SAFFMAN : Brownian-Motion in Thin Sheets of Viscous-Fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 73(FEB24):593–602, 1976.
- [66] E EVANS et E SACKMANN : Translational and rotational drag coefficients for a disk moving in a liquid membrane-associated with a rigid substrate. *Journal of Fluid Mechanics*, 194:553–561, SEP 1988.
- [67] D AXELROD, DE KOPPEL, J SCHLESSINGER, EL ELSON et WW WEBB : Mobility measurements by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophysical Journal*, 16(2):A217, 1976.
- [68] LK TAMM et HM MCCONNELL : Supported Phospholipid Bilayers. *Biophysical Journal*, 47(1):105–113, 1985.
- [69] M SEUL et HM MCCONNELL : Translational Molecular-Diffusion in Phospholipid Monolayers - Substrate Coupling and Phase-Transitions. *Journal de Physique*, 47(9):1587–1604, SEP 1986.
- [70] M KUHNER, R TAMPE et E SACKMANN : Lipid Monolayer and Lipid Supported on polymer-Films - Composite Polymer-Lipid Films on Solid Substrates. *Biophysical Journal*, 67(1):217–226, JUL 1994.
- [71] M HETZER, S HEINZ, S GRAGE et TM BAYERL : Asymmetric molecular friction in supported phospholipid bilayers revealed by NMR measurements of lipid diffusion. *Langmuir*, 14(5):982–984, MAR 3 1998.
- [72] G LINDBLOM, G ORADD et A FILIPPOV : Lipid lateral diffusion in bilayers with phosphatidylcholine, sphingomyelin and cholesterol - An NMR study of dynamics and lateral phase separation. *Chemistry and Physics of Lipids*, 141(1-2):179–184, JUN 2006. COST Meeting on Protein - Lipid Interactions, Dubrovnik, CROATIA, OCT 06-08, 2005.
- [73] Salvatore CHIANTIA, Jonas RIES et Petra SCHWILLE : Fluorescence correlation spectroscopy in membrane structure elucidation. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes*, 1788(1, Sp. Iss. SI):225–233, JAN 2009.
- [74] Radek MACHAN et Martin HOF : Recent Developments in Fluorescence Correlation Spectroscopy for Diffusion Measurements in Planar Lipid Membranes. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(2):427–457, FEB 2010.
- [75] Kalani J. SEU, Anjan P. PANDEY, Farzin HAQUE, Elizabeth A. PROCTOR, Alexander E. RIBBE et Jennifer S. HOVIS : Effect of surface treatment on diffusion and domain formation in supported lipid bilayers. *Biophysical Journal*, 92(7):2445–2450, APR 1 2007.

- [76] L.M. GRANT et F. TIBERG : Normal and lateral forces between lipid covered solids in solution : Correlation with layer packing and structure. *Biophysical Journal*, 82:1373, 2002.
- [77] Ana-Maria TRUNFIO-SFARGHIU, Yves BERTHIER, Marie-Helene MEURISSE et Jean-Paul RIEU : Role of nanomechanical properties in the tribological performance of phospholipid biomimetic surfaces. *Langmuir*, 24(16):8765–8771, AUG 19 2008.
- [78] Gerard ONCINS, Sergi GARCIA-MANYES et Fausto SANZ : Study of frictional properties of a phospholipid bilayer in a liquid environment with lateral force microscopy as a function of NaCl concentration. *Langmuir*, 21(16):7373–9, août 2005.
- [79] RP. RAND et VA. PARSEGIAN : Hydration forces between phospholipid bilayers. *Biochimica et Biophysica acta*, 988(3):351–376, 1989.
- [80] SJ JOHNSON, TM BAYERL, DC MCDERMOTT, GW ADAM, AR RENNIE, RK THOMAS et E SACKMANN : Structure of an adsorbed Dimyristoylphosphatidylcholine bilayer measured with specular reflection of neutrons. *Biophysical Journal*, 59(2):289–294, FEB 1991.
- [81] BW KOENIG, S KRUGER, WJ ORTS, CF MAJKRZAK, NF BERK, JV SILVERTON et K GAWRISCH : Neutron reflectivity and atomic force microscopy studies of a lipid bilayer in water adsorbed to the surface of a silicon single crystal. *Langmuir*, 12(5):1343–1350, MAR 6 1996.
- [82] N KUCERKA, S TRISTRAM-NAGLE et JF NAGLE : Structure of fully hydrated fluid phase lipid bilayers with monounsaturated chains. *Journal of Membrane Biology*, 208(3):193–202, JAN 2005.
- [83] Peter JONSSON, Jason P. BEECH, Jonas O. TEGENFELDT et Fredrik HOOK : Mechanical Behavior of a Supported Lipid Bilayer under External Shear Forces. *Langmuir*, 25(11):6279–6286, JUN 2 2009.
- [84] Peter JONSSON, Jason P. BEECH, Jonas O. TEGENFELDT et Fredrik HOOK : Shear-Driven Motion of Supported Lipid Bilayers in Microfluidic Channels. *Journal of the American Chemical Society*, 131(14):5294–5297, APR 15 2009.
- [85] TM BAYERL et M BLOOM : Physical Properties of Single Phospholipid-Bilayers Adsorbed to Micro Glass-Beads - A new Vesicular model system studied by H-2-Nuclear Magnetic-Resonance. *Biophysical journal*, 58(2):357–362, AUG 1990.
- [86] Motomu TANAKA, Joachim HERMANN, Ilka HAASE, Markus FISCHER et Steven G. BOXER : Frictional drag and electrical manipulation of recombinant proteins in polymer-supported membranes. *Langmuir*, 23(10):5638–5644, MAY 8 2007.
- [87] MB LAWRENCE et TA SPRINGER : Leukocytes Roll on a Selectin at Physiological Flow-rates - Distinction from and Prerequisite for Adhesion Through Integrins. *Cell*, 65(5):859–873, MAY 31 1991.
- [88] F TIBERG, I HARWIGSSON et M MALMSTEN : Formation of model lipid bilayers at the silica-water interface by co-adsorption with non-ionic dodecyl maltoside surfactant. *European Biophysical Journal with Biophysics Letters*, 29(3):196–203, 2000.

-
- [89] B. CROSS : *Etude expérimentale des propriétés mécaniques de membranes supportées et en phase lamellaire*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2004.
- [90] C.M. KNOBLER et R.C. DESAI : Phase transitions in monolayers. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43:207–236, 1992.
- [91] S RICHARDSON : No-Slip Boundary Condition. *Journal of Fluid Mechanics*, 59(AUG7):707–719, 1973.
- [92] R MERKEL, E SACKMANN et E EVANS : Molecular Friction and Epitactic Coupling Between Monolayers in Supported Bilayers. *Journal de Physique*, 50(12):1535–1555, JUN 15 1989.
- [93] E EVANS et A YEUNG : Hidden Dynamics in Rapid Changes of Bilayer Shape. *Chemistry and Physics of Lipids*, 73(1-2):39–56, SEP 6 1994.
- [94] RM RAPHAEL et RE WAUGH : Accelerated interleaflet transport of phosphatidylcholine molecules in membranes under deformation. *Biophysical Journal*, 71(3):1374–1388, SEP 1996.
- [95] J. B. FOURNIER, N. KHALIFAT, N. PUFF et M. I. ANGELOVA : Chemically Triggered Ejection of Membrane Tubules Controlled by Intermonolayer Friction. *Physical Review Letters*, 102(1):, JAN 9 2009.
- [96] Kalani J. SEU, Lee R. CAMBREA, R. Michael EVERLY et Jennifer S. HOVIS : Influence of lipid chemistry on membrane fluidity : Tail and headgroup interactions. *Biophysical Journal*, 91(10):3727–3735, NOV 2006.
- [97] C. SCOMPARIN, S. LECUYER, M. FERREIRA, T. CHARITAT et B. TINLAND : Diffusion in supported lipid bilayers : Influence of substrate and preparation technique on the internal dynamics. *European Physical Journal E*, 28(2):211–220, FEB 2009.
- [98] BD HUGHES, BA PAILTHORPE et LR WHITE : The Translational and Rotational Drag on a Cylinder Moving in a Membrane. *Journal of Fluid Mechanics*, 110(SEP): 349–372, 1981.
- [99] J DAVOUST, PF DEVAUX et L LEGER : Fringe Pattern Photobleaching, a New Method for the Measurement of Transport-coefficients of Biological Macromolecules. *EMBO Journal*, 1(10):1233–1238, 1982.
- [100] G REITER et J FORREST : Special issue on properties of thin polymer films. *European Physical Journal E*, 8(2):101, MAY 2002.
- [101] M ALCOUTLABI et GB MCKENNA : Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 17(15):461–524, APR 20 2005.
- [102] KMB JANSEN, V GONDA et LJ ERNST : State-of-the-art of thermo-mechanical characterization of thin polymer films. *Journal of Electronic Packaging*, 127(4): 530–536, DEC 2005.
- [103] U OKOROANYANWU : Thin film instabilities and implications for ultrathin resist processes. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(6):3381–3387, NOV-DEC 2000. 44th International Conference on Electron Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN), RANCHO MIRAGE, CALIFORNIA, MAY 30-JUN 02, 2000.

- [104] Q JIANG : Finite size effect on glass transition temperatures. *Thin Solid Films*, 354(1-2):283–286, octobre 1999.
- [105] B JEROME et J COMMANDEUR : Dynamics of glasses below the glass transition. *Nature*, 386(6625):589–592, APR 10 1997.
- [106] B JEROME : Dynamics of glass-forming materials confined in thin films. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 11(10A):A189–A197, MAR 15 1999. 2nd Workshop on Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Gasses and Amorphous Materials, PISA, ITALY, SEP 27-OCT 02, 1998.
- [107] O PRUCKER, S CHRISTIAN, H BOCK, J RUHE, CW FRANK et W KNOLL : On the glass transition in ultrathin polymer films of different molecular architecture. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(7):1435–1444, JUL 1998.
- [108] JA TORRES, PF NEALEY et JJ de PABLO : Molecular simulation of ultrathin polymeric films near the glass transition. *Physical Review Letters*, 85(15):3221–3224, OCT 9 2000.
- [109] Jie-Hua ZHAO, Michael KIENE, Chuan HU et Paul S. HO : Thermal stress and glass transition of ultrathin polystyrene films. *Applied Physics Letters*, 77(18):2843, 2000.
- [110] CW FRANK, V RAO, MM DESPOTOPOULOU, RFW PEASE, WD HINSBERG, RD MILLER et JF RABOLT : Structure in thin and ultrathin spin-cast polymer films. *Science*, 273(5277):912–915, AUG 16 1996.
- [111] TT WU et YH LIU : Inverse determinations of thickness and elastic properties of a bonding layer using laser-generated surface waves. *Ultrasonics*, 37(1):23–30, JAN 1999.
- [112] Anil R. DUGGAL, John a. ROGERS, Keith a. NELSON et Mordechai ROTHSCHILD : Real-time characterization of acoustic modes of polyimide thin-film coatings using impulsive stimulated thermal scattering. *Applied Physics Letters*, 60(6):692, 1992.
- [113] JK COCSON, CS HAU, PM LEE, CC POON, AH ZHONG et JA : Transverse isotropic elastic moduli and in-plane thermal diffusivity in silicon-supported thin films of a photosensitive polyimide measured using impulsive stimulated. *Polymer*, 36(21):4069–4075, 1995.
- [114] JA ROGERS, Y YANG et KA NELSON : Elastic-Modulus and Inplane Thermal-Diffusivity Measurements in Thin Polyimide Films Using Symmetry-Selective Real-Time Impulsive Simulated Thermal Scattering. *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 58(5):523–534, MAY 1994.
- [115] RE CHALLIS, T ALPER, AK HOLMES et RP COCKER : Near-plan-wave acoustic propagation measurements in thin-layers of adhesive polymer. *Measurement Science & Technology*, 2(1):59–68, JAN 1991.
- [116] RJ FREEMANTLE et RE CHALLIS : Combined compression and shear wave ultrasonic measurements on curing adhesive. *Measurement Science & Technology*, 9(8):1291–1302, AUG 1998.
- [117] K SHULL : Contact mechanics and the adhesion of soft solids. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 36(1):1–45, janvier 2002.
- [118] KL JOHNSON, K KENDALL et AD ROBERTS : Surface Energy and Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558):301–, 1971.

-
- [119] M. DERUELLE, L. LEGER et M. TIRRELL : Adhesion at the solid-elastomer interface : influence of the interfacial chains. *Macromolecules*, 28(22):7419–7428, octobre 1995.
- [120] DS RIMAI, DJ QUESNEL et RC BOWEN : Particle adhesion to highly compliant substrates : anomalous power-law dependence of the contact radius on particle radius. *Langmuir*, 17(22):6946–6952, octobre 2001.
- [121] C BASIRE et C FRETIGNY : Kinetics of adhesion on a viscoelastic sample by force microscopy. *Tribology Letters*, 10(3):189–193, 2001.
- [122] K J WAHL, S a S ASIF, J a GREENWOOD et K L JOHNSON : Oscillating adhesive contacts between micron-scale tips and compliant polymers. *Journal of colloid and interface science*, 296(1):178–88, avril 2006.
- [123] Donna M EBENSTEIN et Kathryn J WAHL : A comparison of JKR-based methods to analyze quasi-static and dynamic indentation force curves. *Journal of colloid and interface science*, 298(2):652–62, juin 2006.
- [124] C TARDIVAT, H HERVET et L LEGER : Adhesion evaluation for a stratified system in JKR geometry. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 15(9):1055–1078, 2001.
- [125] T VILMIN, C TARDIVAT, L LEGER, H BROWN et E RAPHAEL : Interdigitation between surface-anchored polymer chains and an elastomer : Consequences for adhesion promotion. *Europhysics Letters*, 68(4):543–549, NOV 2004.
- [126] M DERUELLE, H HERVET, G JANDEAU et L LEGER : Some remarks on JKR experiments. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12(2):225–247, 1998.
- [127] JF GANGHOFFER et AN GENT : Adhesion of a rigid punch to a thin elastic layer. *Journal of Adhesion*, 48(1-4):75–84, 1995.
- [128] Kenneth R. SHULL, Dongchan AHN, Wan-Lin CHEN, Cynthia M. FLANIGAN et Alfred J. CROSBY : Axisymmetric adhesion tests of soft materials. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(4):489–511, avril 1998.
- [129] KL JOHNSON et I SRIDHAR : Adhesion between a spherical indenter and an elastic solid with a compliant elastic coating. *Journal of Physics D - Applied Physics*, 34(5):683–689, MAR 7 2001.
- [130] I SRIDHAR, ZW ZHENG et KL JOHNSON : A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *Journal of Physics D - Applied Physics*, 37(20):2886–2895, OCT 21 2004.
- [131] I SRIDHAR : On the adhesion mechanics of multi-layer elastic systems. *Surface and Coatings Technology*, 167(2-3):181–187, avril 2003.
- [132] I SRIDHAR, KL JOHNSON et NA FLECK : Adhesion mechanics of the surface force apparatus. *Journal of Physics D - Applied Physics*, 30(12):1710–1719, JUN 21 1997.
- [133] A PERRIOT et E BARTHEL : Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration. *Journal of Materials Research*, 19(2):600–608, FEB 2004.
- [134] E BARTHEL et a PERRIOT : Adhesive contact to a coated elastic substrate. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(4):1059–1067, février 2007.

- [135] P MARY, a CHATEAUMINOIS et C FRETIGNY : Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(16):3665–3673, août 2006.
- [136] C. FRETIGNY et A. CHATEAUMINOIS : Solution for the elastic field in a layered medium under axisymmetric contact loading. *Journal of Physics D- Applied Physics*, 40(18):5418–5426, SEP 21 2007. 25th Meeting of the Institute-of-Physics-Tribology-Group, London, ENGLAND, 2006.
- [137] E. BARTHEL : Adhesive Contact of a Compliant Sphere to an Elastic Coated Substrate : The Thin Film Limit. *Journal of Adhesion*, 83(8):729–739, août 2007.
- [138] P. M. MCGUIGGAN, J. S. WALLACE, D. T. SMITH, I. SRIDHAR, Z. W. ZHENG et K. L. JOHNSON : Contact mechanics of layered elastic materials : experiment and theory. *Journal of Physics D - Applied Physics*, 40(19):5984–5994, OCT 7 2007.
- [139] Qi CHEN, Holger SCHÖNHERR et G. Julius VANCISO : Mechanical properties of block copolymer vesicle membranes by atomic force microscopy. *Soft Matter*, 5(24):4944, 2009.
- [140] C. REYNAUD, F. SOMMER, C. QUET, N. EL BOUNIA et Tran Minh DUC : Quantitative determination of Young’s modulus on a biphasic polymer system using atomic force microscopy. *Surface and Interface Analysis*, 30(1):185–189, août 2000.
- [141] P a O’CONNELL et G B MCKENNA : Rheological measurements of the thermo-viscoelastic response of ultrathin polymer films. *Science*, 307(5716):1760–3, mars 2005.
- [142] Hugues BODIGUEL et Christian FRETIGNY : Reduced Viscosity in Thin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 97(26):1–4, décembre 2006.
- [143] Hugues BODIGUEL et Christian FRETIGNY : Viscoelastic Properties of Ultrathin Polystyrene Films. *Macromolecules*, 40(20):7291–7298, octobre 2007.
- [144] Eugenio HAMM, Pedro REIS, Michael LEBLANC, Benoit ROMAN et Enrique CERDA : Tearing as a test for mechanical characterization of thin adhesive films. *Nature materials*, 7(5):386–90, mai 2008.
- [145] Christopher M STAFFORD, Christopher HARRISON, Kathryn L BEERS, Alamgir KARIM, Eric J AMIS, Mark R VANLANDINGHAM, Ho-Cheol KIM, Willi VOLKSEN, Robert D MILLER et Eva E SIMONYI : A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. *Nature materials*, 3(8):545–50, août 2004.
- [146] J. LI et T.-W. CHOU : Elastic field of a thin-film/substrate system under an axisymmetric loading. *International Journal of Solids structures*, 34(35-36):4463–4478, 1997.
- [147] RH DAVIS, JM SERAYSSOL et EJ HINCH : The elastohydrodynamic collision of 2 spheres. *Journal of Fluid Mechanics of Materials*, 163:479–497, 1986.
- [148] G BARNOCKY et RH DAVIS : The influence of pressure-dependant density and viscosity on the elastohydrodynamic collision and rebound of two spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 209:501–519, 1989.
- [149] OI VINOGRADOVA et F FEUILLEBOIS : Elastohydrodynamic collision of two spheres allowing slip on their surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221:1–12, 2000.

-
- [150] M ABRAMOWITZ et IA STEGUN : *Handbook of Mathematical Functions.* , 1964.
- [151] E. BARTHEL, a. PERRIOT, a. CHATEAUMINOIS et C. FRÉTIGNY : Elastic contact to nearly incompressible coatings : Stiffness enhancement and elastic pile-up. *Philosophical Magazine*, 86(33-35):5359–5369, novembre 2006.
- [152] G. NOMARSKI : Microinterférométrie différentielle à ondes polarisées. *Journal de Physique et le Radium*, :9S–13S, 1955.
- [153] F. RESTAGNO : *Interactions Entre Contacts Solides et Cinétique de la Condensation Capillaire. Aspects Macroscopiques et Aspects Microscopiques.* Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2000.
- [154] L BELLON, S CILIBERTO, H BOUBAKER et L GUYON : Differential interferometry with a complex contrast. *Optics Communications*, 207(1-6):49–56, JUN 15 2002.

Résumé :

Ce travail étudie comment la mesure des forces hydrodynamiques exercées par un liquide confiné entre une sphère et une surface d'intérêt permet de sonder à distance et sans contact les propriétés mécaniques de cette surface.

Nous présentons tout d'abord le principe de cette technique originale de sonde fluide et la machine à forces de surface dynamique que nous utilisons pour mettre en oeuvre ces expériences de nano-rhéologie.

Puis nous nous intéressons à deux applications que nous avons plus particulièrement étudiées. D'une part, l'étude des propriétés de friction des bicouches lipidiques. Nous mettons en évidence une très faible friction mesurée sur certaines bicouches fluides et son potentiel rôle pour la bio-lubrification. D'autre part l'étude des propriétés élastiques de couche mince d'élastomère. Nous développons pour cela une théorie de l'élasto-hydrodynamique à géométrie sphère-plan en mode dynamique et présentons des résultats expérimentaux en très bon accord. Nous sommes capables de mesurer le module d'Young de films mince de PDMS d'épaisseur allant jusqu'à 600 nm.

Enfin, nous présentons les développements instrumentaux réalisés pour optimiser les performances de la machine à forces de surfaces comme sonde fluide.

Mots-clés : sonde fluide, liquides confinés, machine à forces de surface (SFA), propriétés mécaniques, friction fluide, modules élastiques, membranes, films minces d'élastomère.

Dynamic surface forces for mechanical investigation of soft surfaces

Abstract :

This work addresses how the measurement of hydrodynamic forces of a liquid confined between a sphere and a surface of interest can lead to probe at a distance and without contact her mechanical properties.

Firstly, we introduce this original technique of fluid probe and the dynamic Surface Force Apparatus used to perform these nanorheology experiments.

Then, we present two applications for which the fluid probe can be of great importance. The first application is the study of friction properties of lipid bilayers. More particularly we measure very weak fluid friction coefficients on some fluid bilayers, which can be an important issue for bio-lubrification. The second application is the study of elastic properties of thin elastomer layers. For that we first develop an elasto-hydrodynamic theory for sphere-plan configuration in dynamic mode. Then, we present experimental results in very good agreement with this theory. We are able to measure the Young modulus of thin PDMS films of thickness as small as 600 nm.

Finally, we present instrumental developments performed on the Surface Force Apparatus to optimize its potential as fluid probe.

Key-words : fluid probe, confined liquids, Surface Force Apparatus (SFA), mechanical properties, fluid friction, elastic modulus, membranes, thin elastomer films.