



HAL
open science

Etude rhéologique des électrolytes confinés en Appareil à Forces de Surfaces dynamique

Léo Garcia

► **To cite this version:**

Léo Garcia. Etude rhéologique des électrolytes confinés en Appareil à Forces de Surfaces dynamique. Matière Molle [cond-mat.soft]. Univ. Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : . tel-01583258

HAL Id: tel-01583258

<https://hal.science/tel-01583258>

Submitted on 7 Sep 2017

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Léo GARCIA

Thèse dirigée par **Élisabeth Charlaix**
et codirigée par **Benjamin Cross**

préparée au sein **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**
et de **École doctorale de Physique**

Étude rhéologique des électrolytes confinés en Appareil à Forces de Surfaces dynamique

Thèse soutenue publiquement le **29 Septembre 2016**,
devant le jury composé de :

Monsieur Joël CHEVRIER

professeur, Président

Monsieur Lydéric BOCQUET

Professeur, Rapporteur

Monsieur Frédéric RESTAGNO

Chargé de recherche, Rapporteur

Madame Marie-Caroline JULLIEN

Chargé de recherche, Examineur

Madame Élisabeth Charlaix

Professeur, Directeur de thèse

Monsieur Benjamin Cross

Maître de conférence, Co-Directeur de thèse

Monsieur Cyril PICARD

Maître de conférence, Invité



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Léo GARCIA

Thèse dirigée par **Élisabeth Charlaix**
et codirigée par **Benjamin Cross**

préparée au sein **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**
et de **École doctorale de Physique**

Étude rhéologique des électrolytes confinés en Appareil à Forces de Surfaces dynamique

Thèse soutenue publiquement le **29 Septembre 2016**,
devant le jury composé de :

Monsieur Joël CHEVRIER

professeur, Président

Monsieur Lydéric BOCQUET

Professeur, Rapporteur

Monsieur Frédéric RESTAGNO

Chargé de recherche, Rapporteur

Madame Marie-Caroline JULLIEN

Chargé de recherche, Examineur

Madame Élisabeth Charlaix

Professeur, Directeur de thèse

Monsieur Benjamin Cross

Maître de conférence, Co-Directeur de thèse

Monsieur Cyril PICARD

Maître de conférence, Invité



Remerciements

L'écriture de ce paragraphe clôt trois années de thèse riches en enseignements et en rencontre humaine. Ces travaux de doctorat n'ont été possibles que grâce aux personnes que j'ai pu côtoyer tout au long de ces trois années.

Cette thèse de doctorat a été réalisée au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy). Je tiens à remercier les directeurs qui se sont succédés au cours de ma thèse : Jacques Derouard puis Jean-Louis Barrat et Éric Lacot.

C'est avec une sincère gratitude que je remercie mes trois encadrants de thèse.

Elisabeth Charlaix a su insuffler une énergie à l'ensemble du projet. J'ai pu apprécier ses qualités scientifiques hors du commun et sa foi en la physique à toute épreuve. Je la remercie également pour sa disponibilité.

Merci à Cyril Picard pour les longues discussions que nous avons pu avoir. Il a toujours su prêter une oreille attentive quand j'en avais besoin. Merci pour toute l'aide apportée à la construction du bureau (les courses à IKEA resteront un de mes meilleurs souvenirs). Merci également pour l'aide dans la préparation des enseignements et les échanges pédagogiques que nous avons pu avoir. Et merci pour tous les à-côtés dont les randonnées et idées de randonnées !

Enfin, un grand merci à Benjamin Cross et notamment pour son aide précieuse en fin de thèse dans les moments difficiles. Merci pour les longues heures passées à regarder l'ensemble des données sous toutes les coutures. Et merci pour les histoires de bébés et autres qui ont égaillé ma thèse.

Je remercie également Frédéric Restagno et Lydéric Bocquet pour avoir rapporté ce travail et pour leurs commentaires éclairés. Je remercie aussi Joël Chevrier pour avoir présidé ce jury de thèse, et Marie-Caroline Jullien pour avoir accepté d'y prendre part.

Le SFA s'est également construit grâce à Jérôme Giraud, qui a conçu et surtout représenté numériquement tous les plans de l'appareil. Merci pour les heures passées ensemble à réfléchir à l'agencement du SFA et de la machine à dépôts. Et aussi pour les différentes vidéos !

Merci également à Chloé pour les heures passées à regarder défiler des courbes et pour son rire si particulier.

Je remercie aussi Michaël Betton pour son aide lors de la mise en place de la machine à dépôts et son implication dans ce projet.

Enfin je voudrais remercier le tandem m'ayant permis de concevoir et de réaliser tous les boîtiers électroniques de l'expérience : Jean-Luc Mocellin et Bruno Travers. Merci pour votre disponibilité et votre efficacité.

J'ai également pu profiter de l'arrivée de Benoît Coasne au laboratoire. Je le remercie pour les conseils et discussions sur les liquides ioniques qui ont permis de faire avancer

nos idées respectives sur le sujet. Je remercie vivement Lionel Bureau pour son aide. En plus de m'avoir fourni les échantillons des liquides ioniques, il m'a été d'une aide précieuse en toute fin de rédaction sur l'interprétation de mes résultats. Merci également pour toute l'organisation des GDR "liquides aux interfaces" et de l'école des Houches où il a su rassembler une communauté très dynamique dans d'excellentes conditions et dans la bonne humeur.

Un grand merci également à Fred, pour m'avoir conseillé de réaliser cette thèse, m'avoir fait entrer dans la grande famille des utilisateurs du SFA et des doctorants d'Elisabeth et pour ses conseils avisés tout au long de la thèse. Un grand merci aussi pour l'organisation de l'école de Cargèse qui fut enrichissante à la fois scientifiquement et humainement.

Je remercie également tous les doctorants du laboratoire.

En particulier, je voudrais remercier les anciens : Richard pour ses potins, les séances de natation et les nombreuses discussions que nous avons eues. Merci à Flore pour sa bonne humeur (hors rédaction) et sa confiance (rudement acquise pour le PhD seminar). Merci à Yara que j'aurai le plaisir de revoir à Toulouse et à MC que j'ai suivie depuis Cachan et que j'espère revoir aux US.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont pendant trois années animé la vie doctorante. Tout d'abord Ianis pour ses histoires du bon coin et les sorties skis. Bon courage pour tes enseignements messins. Merci à Diane et Vassanti pour les après-midi jeux et les questions philosophiques! Thanks a lot to Siddi and Preeti for sharing the office (and the biscuits). Thanks to you, the Indian culture has no more secrets for me. Et enfin un grand merci à Rachel pour le squash et la complicité lors de la rédaction du manuscrit. La rédaction fut plus humaine grâce à toi. Bonne continuation pour les US et garde ta bonne humeur.

Enfin je souhaite remercier les doctorants, post-doc et stagiaires arrivés au cours de ma thèse. Merci à Mathieu, Tess, Mouton, Vincent, Léo, Thomas, Rachel, Alexis, Thibaut et Nicolas pour les nombreuses parties de tarots à midi. Merci à Léo, Thomas, Romain, Alexis, Jules et Loïc (même si tu parles trop!!) pour les conversations enflammées sur tous les sujets politiques ou sociétaux que nous avons pu aborder. Merci Nico, pour les barbeucs! Merci encore à Loïc pour les randos et la motivation pour la natation. Et je tiens tout particulièrement à remercier Elisa et Elisabeth pour leur amitié et les longues discussions personnelles que nous avons pu avoir. Merci finalement à tous les autres membres du laboratoire avec qui j'ai pu échanger et notamment Medhi, Jo, Katha, Matthieu, Tim, Tomas, Monica, Cécile, Heather.

Concernant le laboratoire, je tiens à souligner l'ambiance entre doctorants qui était fort appréciable. Cette atmosphère faisait du laboratoire un espace de travail plus qu'agréable qui me manquera. Les permanents ne sont pas en reste et je remercie l'ensemble du laboratoire pour l'accueil et la convivialité.

Enfin, cette thèse ne s'est pas uniquement déroulée au laboratoire. Merci à Pierre-Yves pour les deux années de colocation. Tes petits plats et les gâteaux bretons m'ont manqué la troisième année. Merci aussi Matisse, Elsa et Audrey pour toutes les fois où je suis venu à Paris, que ce soit pour une conférence ou un week-end et où j'ai pu squatter chez vous. Ces escapades n'ont été que plus sympathiques.

Merci à Thibaut pour sa venue à Grenoble et son accueil à Toulouse lorsque je suis venu visiter/chercher un nouveau logement. Merci à tous les Cachanais venus à Grenoble

et à qui j'ai eu le plaisir de faire découvrir nos belles montagnes. Merci à Marie pour toutes tes histoires, et j'espère te voir à Toulouse!!

Et bien entendu un grand merci à toute l'équipe de Lyon pour toutes les soirées, aprem jeux et autres aventures. En particulier à MJ et Charly qui sont partis aux US mais qui malheureusement pour eux ont malgré tout été obligés de m'accueillir chez eux quand je suis venu visiter la côte est.

Je ne pourrai pas ne pas remercier mes parents et mon frère pour ces 28 années et leur soutien en toute circonstance. Et enfin mille mercis à AnnCha pour tout. Tu m'éclaires et me motives tous les jours!!

Table des matières

Introduction	5
I État de l'art	9
1 Phénomènes d'équilibre et de transport aux interfaces solide/électrolyte	11
1.1 Bref panorama	12
1.1.1 Charges de surface	12
1.1.2 Échelles de longueur	14
1.1.3 Cas d'une surface isolée : potentiel de surface et profil	17
1.1.4 Cas d'un système confiné : potentiel de Donnan	18
1.1.5 Transport électro-osmotique	19
1.1.6 Diffusio-osmose	22
1.1.7 Transport couplé de surface	23
1.2 Mesures des propriétés électrostatiques des surfaces en solution	24
1.2.1 Mesures par titrage	24
1.2.2 Mesures électrocinétiques de potentiel ζ	25
1.2.3 Mesures par profil de concentration	26
1.2.4 Mesures de force	27
1.3 Questions ouvertes	30
1.3.1 Expérience de mesure de charge de surface par conductivité	30
1.3.2 Effet du glissement	31
1.3.3 Expérience de conductivité et de transport sur la même surface	33
1.3.4 Conclusion partielle	35
1.4 Conclusion	35
2 Mesures dynamiques	37
2.1 Impédance hydrodynamique	37
2.2 Le glissement interfacial	41
2.3 La déformation des parois : l'élastohydrodynamique	43
2.4 Impédance ou admittance ?	46
Conclusion	46

II Mise en place expérimentale 49

3	Développement instrumental	51
3.1	Description mécanique du SFA de Grenoble	52
3.2	Contrôle du système piezoélectrique	53
3.3	Capteur de force	55
3.3.1	Joint de flexion	56
3.3.2	Mesure de déplacement pour le capteur de force	60
3.3.3	Obtention de la force	63
3.4	Capteur optique de déplacement	64
3.4.1	Statique	66
3.4.2	Dynamique	67
3.5	Contrôle de l'environnement	72
3.5.1	Environnement salle blanche	72
3.5.2	Table antivibrations	72
3.5.3	Boîte thermique et antivibrationnelle	73
3.6	Mesures et résolutions	76
3.6.1	Statique	76
3.6.2	Dynamique	77
3.6.3	Conclusion	78
4	Réalisation d'une expérience en dSFA	81
4.1	Protocole de préparation des surfaces	82
4.1.1	Surfaces en verre	82
4.1.2	Surfaces métallisées	82
4.2	Exploitation des données	84
4.2.1	Dérive thermique	84
4.2.2	Position du zéro hydrodynamique	86
4.2.3	Résiduel	86
4.2.4	Raideur machine	90
4.3	Application à un fluide newtonien : l'hexadécane	93
4.3.1	Forces de surface	93
4.3.2	Comportement hydrodynamique	97
4.3.3	Elasto-hydrodynamique	98
4.4	Conclusion	100

III Électrolytes confinés 103

5	Nanorhéologie des électrolytes dilués	105
5.1	Choix des systèmes	106
5.2	Mesures de forces à l'équilibre	106
5.2.1	Force DLVO	106
5.2.2	Origine mécanique des distances	109
5.3	Elasticités des doubles couches électrostatiques	111
5.3.1	Régime basse fréquence : 30 Hz	111
5.3.2	Régime haute fréquence : 220 Hz	112

5.3.3	Temps de relaxation des EDLs en compression	112
5.4	Dissipation	116
5.4.1	Comportement à grande distance	117
5.4.2	Origine hydrodynamique	117
5.4.3	Conséquences : surdissipation électrolytique	121
	Conclusion	126
6	Transport couplé dans une géométrie sphère-plan	129
6.1	Hypothèses de l'étude	130
6.2	Expression des coefficients de transport	131
6.2.1	Profil de vitesse électro-diffusio-osmotique	131
6.2.2	Diffusio-osmose	132
6.2.3	Electro-osmose	133
6.2.4	Expression des flux	133
6.3	Conservation du volume et des espèces chimiques	133
6.3.1	Conservation de la charge	134
6.3.2	Conservation de la concentration	134
6.4	Hypothèse d'électroneutralité	135
	Conclusion	138
7	Liquides ioniques confinés	139
7.1	Confinement par du pyrex	143
7.1.1	Approche statique	144
7.1.2	Étude dynamique	145
7.2	Confinement sous champ électrique	147
7.3	Confinement par des surfaces métalliques	148
7.3.1	Admittance hydrodynamique	151
7.3.2	Éléments d'interprétations	151
	Conclusion	154
	Conclusion générale et perspectives	157
A	Résultats complémentaires	161
A.1	Influence de la fréquence d'excitation sur le statique	161
A.2	Spectroscopie d'impédance	163
A.2.1	Principe de la mesure	163
A.2.2	CPE et conductivité	165
A.3	Forces oscillantes sur les liquides ioniques	167
B	Expérience sous champ électrique	169
B.1	Machine à dépôts	169
B.1.1	Principe du dépôt	169
B.1.2	Analyse des surfaces	171
B.1.3	Contact électrique	171
B.2	Capteur capacitif de distance	172
B.2.1	Principe de la mesure	173

B.2.2	Réalisation	175
B.2.3	Distance électrique et polarisation effective	175
B.2.4	Effets sur les autres grandeurs d'intérêt	177
B.2.5	Évolution vers des liquides conducteurs	177
B.2.6	Conclusion sur le capteur de distance capacitif	178
C	Apports expérimentaux	179
C.1	Montage des échantillons	179
C.2	Réglage des miroirs	179
C.3	Approche	180
C.4	Chasse à la poussière	180
C.5	Mesure du rayon de la sphère	182
C.5.1	Mesure optique	183
C.5.2	Comparaison avec la mesure au palmer	184
C.6	Boîte thermique	184
C.7	Schémas électriques	188
D	Apports sur les effets électrocinétiques	195
	Bibliographie	199

Introduction

Les propriétés des électrolytes en contact avec une surface solide chargée ont été étudiées depuis longtemps, notamment grâce à la science des colloïdes [1]. En effet, le couplage entre les effets électrostatiques induits par la surface chargée et les effets de transport hydrodynamique permet la manipulation des solutions de colloïdes, impactant directement de nombreuses branches de l'industrie chimique comme les peintures, les céramiques, l'agroalimentaire ou encore la purification de l'eau. Une des principales applications de ces phénomènes réside dans l'analyse d'espèces chimiques. Ainsi l'électrophorèse est un outil communément utilisé en biochimie pour la séparation de composés chimiques [2, 3]. Cependant ces phénomènes électrocinétiques ne concernent pas uniquement l'étude des colloïdes mais interviennent dès qu'une interface chargée solide-liquide est en jeu. Par exemple, les activités sismiques dans les sols saturés en eau produisent des signaux électrocinétiques visibles qui s'avèrent précéder les tremblements de terre majeurs et peuvent être exploités afin d'imager lesdits tremblements de terre [4, 5]. Les phénomènes surfaciques deviennent généralement prédominants lorsque la taille du système est faible, c'est-à-dire à fort confinement. En conséquence, c'est *via* la miniaturisation des systèmes microfluidiques que l'étude des propriétés de couplage électrostatique/hydrodynamique a connu un renouveau. Ainsi l'électro-osmose est également un des moyens les plus efficaces pour générer un écoulement dans les systèmes microfluidiques, toujours plus nombreux dans les milieux hospitaliers ou pour les analyses biochimiques [6, 7].

Une des applications émergentes de ces phénomènes concerne la conversion d'énergie électrocinétique et ses phénomènes inverses comme la dialyse ou la désalinisation [8, 9]. En effet, dès 1974, Norman a proposé une nouvelle méthode pour récupérer l'énergie en présence d'un gradient de concentration [10]. Cette technique, nommée PRO pour *Pressure Retarded Osmosis*, repose sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable : perméable à l'eau mais pas aux ions. Ce système, exploité aux estuaires des rivières (la mer servant de réservoir à fortes concentrations en sels et la rivière de réservoir à faibles concentrations en sels), fait directement intervenir les effets électrocinétiques à l'intérieur des pores de la membrane. Ce système de membranes a été repris la même année par Levenspiel pour l'élaboration d'une pompe osmotique permettant de produire de l'eau douce à partir d'eau de mer et également de récupérer de l'énergie de l'océan *via* une différence de salinité avec la profondeur [8]. En 1976, Weinstein [11] propose une autre méthode fondée sur des jeux de doubles membranes pour produire de l'électricité grâce à un gradient de concentration : dans chaque paire de membranes, l'une est perméable aux anions uniquement et l'autre aux cations uniquement. Cette méthode, nommée RED pour *Reverse Electrodialysis*, est aisément réversible pour désaliniser de l'eau. À cette époque, les membranes étaient cependant peu efficaces et très onéreuses. Ce n'est qu'en 2009, qu'un premier prototype à l'échelle industrielle est testé par Statkraft, une entreprise

norvégienne [12]. Cependant malgré de nombreux efforts, l'usine de conversion d'énergie osmotique ne produit que l'équivalent de quelques kW. Statkraft arrête le projet en 2013 faute de meilleurs résultats. Malgré cet échec, les rendements s'améliorent grâce notamment à une compréhension plus fine des phénomènes mis en jeu [13]. Des études en nanocanaux uniques ont permis la mesure de courants électriques induits par diffusio-osmose (*i.e.* par gradient de concentration) [14]. Ainsi Siria *et al.* ont mesuré des courants électriques dans un nanotube de nitrure de bore avec une puissance surfacique de l'ordre du kW.m^{-2} , bien supérieure aux puissances obtenues avec des membranes classiques.

Que ce soit l'étude en nano-canaux uniques ou à travers des membranes, les mesures des effets électrocinétiques sont dans la plupart des cas des mesures indirectes reposant sur des grandeurs mesurées de part et d'autre du système, comme le courant électrique ou le débit de fluide [15, 14]. Malheureusement, les théories existantes ne rendent pas toujours compte de façon quantitative des observations expérimentales [16]. Ainsi, nous pouvons définir une charge de surface à nu, σ_0 , qui correspondrait par exemple pour le verre à une densité de sites négatifs à pH donné. Or, *via* des expériences d'électro-osmose, il est possible de déterminer un potentiel dit potentiel ζ qui, en utilisant la relation de Grahame déduite de la théorie de Poisson-Boltzmann, permet de mesurer une charge de surface notée σ_{ek} . Des mesures de conductivité électrique permettent également de mesurer une charge de surface notée σ_c lorsque le confinement est tel que la conductivité principale du système est assurée par les contre-ions et ne dépend plus de la concentration de la solution d'électrolyte. Or ces valeurs, qui devraient concorder sont différentes suivant les méthodes utilisées [17, 15, 18]. Des expériences en nanocanaux uniques ont également essayé de mesurer ces différentes charges de surface sur le même système en utilisant les différentes méthodes de conductivité et d'électro-osmose, mais les valeurs des charges de surface ne concordent pas [14]. Ainsi la mesure expérimentale de σ_c est systématiquement plus importante que celle de σ_{ek} [15, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Pour expliquer ces phénomènes, une conductivité de surface anormale a été introduite et semble indépendante de la nature de la surface [22, 23, 20]. Cette conductivité de surface trouve sa source soit dans un transport électronique, soit dans un transport d'ions. Cependant cette vision, dans laquelle une couche d'ions conduirait électriquement mais ne s'écoulerait pas de manière hydrodynamique, reste contre-intuitive et largement débattue [16]. Concernant σ_0 , l'écart de charge de surface mesuré avec σ_{ek} est parfois expliqué avec la présence d'une couche de molécules d'eau immobiles et bloquées à l'interface [24]. Bonthuis et Netz [16] ont proposé une théorie considérant une couche d'ions proche de la paroi, de viscosité et de permittivité différentes de celles du volume. Cependant aucune preuve expérimentale ne vient infirmer ou confirmer l'existence d'une telle couche. Plus généralement, les connaissances actuelles sur le couplage électrocinétique reposent à cette échelle sur les théories de Poisson-Boltzmann et du transport diffusif et hydrodynamique, et souffrent d'un manque d'expériences permettant d'étudier le couplage entre les propriétés d'équilibre et les propriétés dynamiques.

Les électrolytes confinés trouvent également leur place dans le stockage de l'énergie notamment *via* l'utilisation des liquides ioniques dans les batteries. Les liquides ioniques, électrolytes constitués uniquement d'ions, ont en particulier une fenêtre électrochimique très large (jusqu'à 5-6 V [25]). Ils sont massivement utilisés dans les condensateurs électrochimiques et permettent de stocker de l'énergie dans les doubles couches de surface apparaissant à l'interface solide-liquide [26, 27, 28, 29]. De plus les liquides ioniques sont

également très utilisés comme solvants en synthèse organique, ou pour les électrodépositions de métal ainsi que dans les batteries aux lithium [25, 30, 31]. Ces applications dépendent majoritairement des propriétés de transports des liquides ioniques dans un faible confinement, notamment dans les milieux poreux.

La majorité des études menées jusqu'à présent sont à notre connaissance des expériences d'équilibre ou de transport en régime stationnaire. Peu d'études dynamiques, théoriques ou expérimentale, ont été réalisées concernant les électrolytes au voisinage de surface chargées [32]. Une telle étude permettrait d'élargir la compréhension du couplage entre l'électrostatique et les phénomènes de transport type électro-osmose.

Cette thèse porte sur l'investigation des électrolytes aux surfaces par des mesures d'équilibre et dynamique en appareil à forces de surface. En effet, une méthode non ambiguë de mesure de charges de surface à l'équilibre, repose sur la mesure de la force répulsive qu'exercent l'une sur l'autre deux surfaces chargées lorsqu'on les rapproche. Ceci est utilisé dans les appareils à forces de surfaces (SFA) [33] et dans les Microscopes à Forces Atomiques (AFM) [34]. Ainsi, sans faire appel à des mesures de transport, Pachley et Ducker ont réalisé des mesures de propriétés électrostatiques de surfaces en solution en AFM [35]. Ces deux techniques expérimentales ne permettent pas, dans leur version initiale, une étude à la fois statique et dynamique. Cependant des développements [36, 37] ont permis de coupler des mesures d'équilibre avec des mesures dynamiques. Ces mesures dynamiques ont notamment été utilisées pour l'étude rhéologique de liquides visco-élastiques, de tapis de bulles et de phénomènes hydrodynamiques [38, 39]. Pour l'étude de l'écoulement dans les doubles couches électrostatiques, les appareil à forces de surfaces dynamiques sont particulièrement bien adaptés de part leur capacité à réaliser des mesures d'équilibre et des mesures dynamiques simultanément sur le même échantillon à des distances nanométriques entre les surfaces.

La technique d'Appareil à Forces de Surfaces dynamique (dSFA pour dynamic Surfaces Forces Apparatus) peut potentiellement apporter des réponses sur le couplage électrostatique-hydrodynamique. En effet, la mesure de la force d'équilibre renseignera directement sur la charge de surface, alors que les mesures dynamiques, réalisées de manière indépendante et simultanée aux mesures d'équilibre, renseigneront sur les phénomènes hydrodynamiques et de transport de charges.

Le premier objectif de ma thèse a donc été la réalisation intégrale d'un Appareil de Forces de Surfaces dynamique permettant d'étudier la réponse dynamique de surfaces chargées en solution et d'accéder aux propriétés de transport associées. Ce dSFA doit permettre de mesurer les forces électrostatiques tout en effectuant des mesures dynamiques à des fréquences allant jusqu'à quelques centaines de hertz. De plus, afin de sonder les réorganisations des liquides étudiés au niveau moléculaire, il est nécessaire de pouvoir solliciter le système avec de faibles taux de cisaillement tout en conservant une excellente précision sur les paramètres mesurés.

Le second objectif a été l'étude de l'effet du confinement sur les électrolytes entre deux surfaces chargées.

Pour répondre à ce questionnement, nous allons suivre le plan suivant :

-
- Nous présenterons dans une première partie un bref panorama des phénomènes d'équilibre ainsi que des phénomènes de transport mis en jeu dans des systèmes d'électrolytes au voisinage de surfaces chargées. Nous verrons les différentes méthodes permettant de les mesurer ainsi que quelques limites de ces méthodes.
 - Nous présenterons en détail au chapitre 3 le principe et le fonctionnement du SFA dynamique que nous avons réalisé.
 - Le chapitre 4 présentera l'étude d'un cas de référence : un fluide newtonien simple, l'hexadécane, confiné entre des surfaces de pyrex. Ce chapitre permettra de prendre la mesure des possibilités du dSFA et de décrire la réalisation des expériences et le traitement des données.
 - Nous présenterons ensuite l'étude dynamique d'électrolytes dilués, confinés entre des surfaces de pyrex.
 - Enfin nous présenterons un cas plus particulier d'électrolyte : les liquides ioniques sous confinement et sous champ électrique [40, 41, 42, 43, 44, 45].

Afin de faciliter la lecture, certains aspects techniques ou très particuliers non nécessaires à la compréhension générale du manuscrit sont reportés dans les annexes

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Phénomènes d'équilibre et de transport aux interfaces solide/électrolyte

Sommaire

1.1	Bref panorama	12
1.1.1	Charges de surface	12
1.1.2	Échelles de longueur	14
1.1.3	Cas d'une surface isolée : potentiel de surface et profil	17
1.1.4	Cas d'un système confiné : potentiel de Donnan	18
1.1.5	Transport électro-osmotique	19
1.1.6	Diffusio-osmose	22
1.1.7	Transport couplé de surface	23
1.2	Mesures des propriétés électrostatiques des surfaces en solution	24
1.2.1	Mesures par titrage	24
1.2.2	Mesures électrocinétiques de potentiel ζ	25
1.2.3	Mesures par profil de concentration	26
1.2.4	Mesures de force	27
1.3	Questions ouvertes	30
1.3.1	Expérience de mesure de charge de surface par conductivité	30
1.3.2	Effet du glissement	31
1.3.3	Expérience de conductivité et de transport sur la même surface	33
1.3.4	Conclusion partielle	35
1.4	Conclusion	35

Introduction

L'étude des colloïdes s'intéresse essentiellement à deux grands types de propriétés :
– les propriétés d'équilibre qui conditionnent notamment la stabilité des colloïdes,

- les propriétés de transport qui caractérisent le déplacement des particules colloïdales au sein d'un fluide porteur.

Dans ce chapitre, nous montrerons les méthodes classiques de mesure de ces propriétés. Nous verrons quelles sont les possibilités offertes par ces mesures et leurs limites. Nous aborderons également de certaines applications des phénomènes de transport, notamment la conversion d'énergie électrocinétique. Enfin, nous présenterons quelques questions ouvertes sur le lien entre phénomènes d'équilibre et phénomènes de transport.

1.1 Bref panorama

1.1.1 Charges de surface

Placées en contact avec une solution, les surfaces solides peuvent se charger naturellement. Ainsi, en présence d'eau, les surfaces de silice (qui seront celles traitées par la suite dans nos expériences) réagissent *via* des réactions acido-basiques pour former des charges de surfaces grâce au couple : Si-OH/Si-O⁻. La réaction chimique s'écrit :



On associe à cette réaction une constante d'équilibre K_a qui, selon la loi d'action de masse, s'écrit en fonction de la concentration de l'ion oxonium [H⁺], du nombre de sites chargés [SiO⁻] et du nombre de sites protonés [SiOH] à l'équilibre, selon :

$$K_a = \frac{[\text{SiOH}]_{eq}}{[\text{SiO}^-]_{eq}[\text{H}^+]_{eq}} \quad (1.2)$$

À cette constante est associé un $\text{p}K_a = -\log(K_a)$ qui pour la silice vaut 7.5. L'équilibre dépend alors du pH de la solution. Pour des pH supérieurs à 7.5, la charge de surface est sensiblement plus importante que pour des pH inférieurs à 6. De plus, ces charges ne restent pas inertes et peuvent interagir avec les ions de la solution, notamment les ions calcium et chlorure, comme l'a montré l'équipe de Frieder Mugele [46] (*cf.* figure 1.1). Certaines molécules chargées peuvent s'adsorber de manière irréversible sur la surface, conduisant par des phénomènes non plus chimiques mais physiques, type adsorption, à l'élaboration d'une surface chargée [47].

Dans toute la suite nos surfaces seront chargées négativement et les contre-ions seront positifs. Dans nos expériences, les ions présents dans la solution proviendront non seulement des contre-ions de la surface mais également des ions issus de la présence de dioxyde de carbone de l'atmosphère dissous dans l'eau.

Les charges de surfaces peuvent évoluer sur plusieurs ordres de grandeur. Ainsi sur des mesures réalisées en appareil à forces de surfaces (SFA), la charge de surface sur du mica baignant dans du carbonate de propylène est de l'ordre de 5 mC.m⁻²[49]. De même les surfaces de verre ou de silice fournissent dans l'eau à pH 6 des charges de surfaces comprises entre quelques mC.m⁻² et quelques dizaines de mC.m⁻² [50, 51]. Cependant certains matériaux, comme des nanotubes de nitrure de bore, semblent pouvoir générer des charges de surfaces plus importantes de l'ordre de quelques C.m⁻² [14].

Les études expérimentales montrent que la charge de surface dépend de l'environnement. Cet effet appelé régulation de charges a été mesuré à de nombreuses reprises [52, 53].

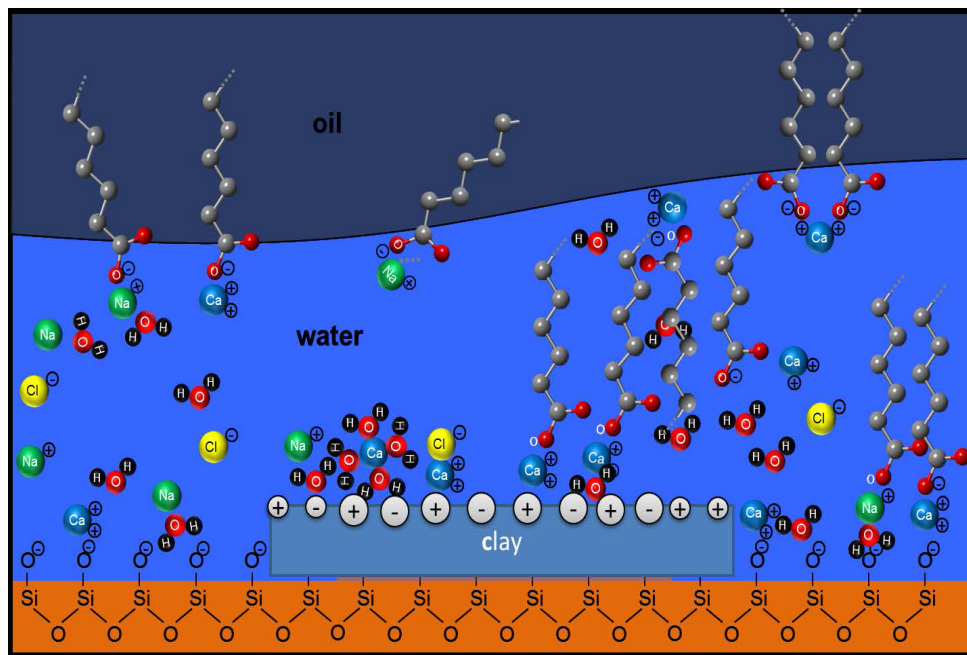


FIGURE 1.1 – Schéma présentant la répartition et les possibles interactions des molécules présentes dans la solution avec des surfaces chargées (verre et argile). La solution est composée d'éléments amphiphiles et d'ions calcium et chlorure. Crédits : [48]

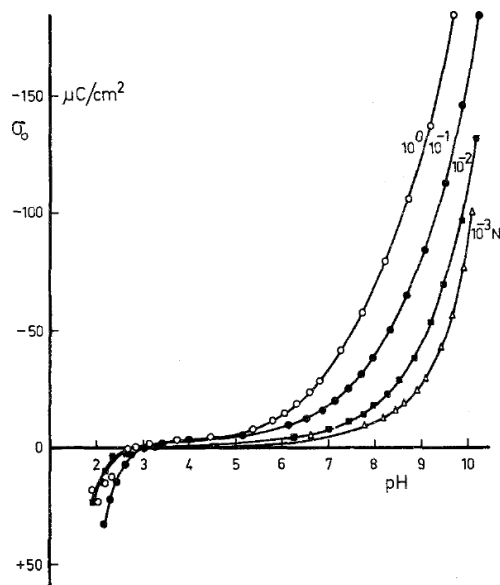


FIGURE 1.2 – Courbe charge de surfaces en fonction du pH obtenue par titration pour différentes concentrations en chlorure de potassium. pH = 3 correspond à l'intersection des courbes à différentes concentrations décrivant le point de charge nulle. Crédits : [50]

Comme mentionné plus haut, le pH est un facteur qui influence fortement la charge de surface. Ainsi pour la silice, la charge de surface est positive pour des pH inférieurs à 3 et devient ensuite négative, avec une très nette augmentation vers un pH 7 (quelques $\text{mC}\cdot\text{m}^{-2}$ à pH 4 à quelques centaines pour un pH au delà de 9) [50, 51, 54]. On peut noter

l'existence d'un état de charge nulle appelé point de charge nulle ou iso-électrique, dans les courbes σ fonction de pH (*cf.* figure 1.2). Ce point se situe aux alentours de pH = 3 pour la silice, mais varie légèrement avec le type d'électrolyte en solution et sa concentration.

D'une façon générale, comme le montre la figure 1.2, la charge de surface dépend de la concentration de l'électrolyte en solution et de sa nature. La surface de silice en solution aqueuse a été particulièrement documentée ; une compilation de ses propriétés en solution est proposée par Kirby et Hasselbrink [55] sous forme du potentiel ζ en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte ($pC = -\log c$, voir figure 1.8 page 26). Il est considéré que les mesures de potentiel ζ donnent accès à la charge de surface σ par la relation dite de Grahame (voir paragraphe 1.1.3)

$$\zeta = \frac{2kT}{e} \operatorname{asinh}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{8\epsilon ck_B T}}\right) \sim -\frac{2kT}{e} \ln\left(\frac{2\sigma}{\sqrt{8\epsilon ck_B T}}\right) - \frac{kT}{e \ln(10)} pC \quad (1.3)$$

Si la relation linéaire en fonction de pC fonctionne bien de façon empirique, la figure 1.8 montre que le préfacteur dépend de l'électrolyte et n'est pas celui attendu, ce qui s'interprète par le fait que la charge de surface dépend elle-même de la nature et la quantité d'électrolyte en solution. Pour la silice, la charge de surface tend à augmenter en valeur absolue avec la concentration en ions aux faibles pH. Mais les effets de régulation de charge dépendent des surfaces ; Siria *et al.* montrent que la charge d'un nanotube de BN diminue avec la concentration en ions K^+ et Cl^- [14].

1.1.2 Échelles de longueur

Différentes longueurs caractéristiques permettent de mieux appréhender les phénomènes électrostatiques qui régissent la physique des surfaces dans un solvant polaire.

Longueur de Debye La distribution moyenne de charge, autour d'une charge donnée dans un électrolyte dite charge test, présente des fluctuations. Les cations et anions présents autour de cette charge adaptent ainsi leur distribution et écrantent la charge test. La longueur de Debye λ_D permet de caractériser l'écrantage d'un système chargé par un électrolyte, *i.e.* les fluctuations de charges dans un électrolyte. Elle correspond à la distance pour laquelle l'interaction entre une entité chargée (ion, surface chargée, colloïde...) et un ion en solution serait suffisamment écrantée par les autres ions de la solution située entre les deux protagonistes pour devenir plus faible que l'énergie d'activation thermique. Elle se définit mathématiquement par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{\sum_{i=1}^n n_i q_i^2}} \quad (1.4)$$

avec n_i la concentration en ions de l'espèce i loin de l'entité chargée et q_i sa charge. Elle ne se définit que par des propriétés de la solution.

Pour un électrolyte symétrique de valence 1, elle se réécrit :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2n_0 e^2}} \quad (1.5)$$

avec e la charge élémentaire et n_0 la concentration de l'espèce loin de l'entité chargée.

La longueur de Debye permet de définir la taille caractéristique des doubles couches électrostatiques (EDLs pour *electric double layers*). Ces EDLs correspondent, lorsqu'une interface chargée est mise en contact avec une solution, à une épaisseur de fluide dans laquelle les contre-ions viennent équilibrer la charge de surface.

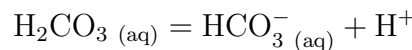
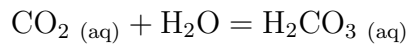
Les EDLs sont les centres de nombreux phénomènes physiques. Comme nous le verrons par la suite, cette région n'étant pas électriquement neutre localement, lorsqu'un champ électrique ou un gradient de concentration est appliqué parallèlement à l'interface, un mouvement de charges est observé, conduisant aux phénomènes de diffusio-osmose et électro-osmose, discutés section 1.1.5.

La longueur de Debye peut varier sur plusieurs ordres de grandeur. On peut déjà noter qu'elle varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration : $\lambda_D \propto \frac{1}{\sqrt{c_i}}$. La table 1.1 donne des valeurs typiques pour la longueur de Debye pour l'eau avec un électrolyte symétrique.

n_i (mol/L)	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
λ_D (nm)	0.3	1	3	10	30	100	300

TABLE 1.1 – Longueur de Debye en fonction de la concentration en ions

On peut remarquer qu'on ne peut avoir une solution aqueuse parfaitement exempte d'ions à cause de l'autoprotolyse de l'eau. On aura ainsi au moins une des espèces avec une concentration supérieure à 1×10^{-7} mol/L. Si l'expérience est réalisée sans précaution particulière et que la solution est en contact avec l'air ambiant, le dioxyde de carbone présent dans l'air est dissous dans la solution et réagit avec l'eau pour donner l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- selon les équations :



Le couple $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}/\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$ a alors un pH de 5.7, soit une concentration en ions oxonium H^+ de 2.10^{-6} mol/L. La longueur de Debye correspondant à cette concentration est une limite supérieure des longueurs de Debye que l'on peut obtenir sans prendre de précaution particulière vis-à-vis de l'environnement et vaut une centaine de nanomètres.

Lors d'applications en nanofluidique notamment, le paramètre important est ce qu'on appelle le recouvrement des doubles couches électrostatiques lorsque, pour un canal donné constitué par exemple de deux surfaces planes chargées séparées d'une distance D , les doubles couches de chaque surface se recouvrent. Dans ce cas, $D \sim 2\lambda_D$.

Longueur de Bjerrum La longueur de Bjerrum l_B intervient au sein même du fluide. Soit deux espèces chargées de valence Z distantes d'une longueur l , leur interaction électrostatique W_{el} se définit par :

$$W_{el} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon l} \quad (1.6)$$

avec e la charge élémentaire et $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ la permittivité du fluide. On définit la longueur de Bjerrum comme la distance pour laquelle cette interaction électrostatique est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation thermique $k_B T$. La longueur de Bjerrum s'exprime suivant l'équation :

$$l_B = \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon k_B T} \quad (1.7)$$

Pour des distances plus faibles que la longueur de Bjerrum, les interactions électrostatiques entre les ions dominent les effets thermiques. Inversement, pour des longueurs très grandes devant la longueur de Bjerrum, on pourra considérer les ions comme indépendants les uns des autres. On peut alors appliquer une théorie de champ moyen pour décrire la distribution des ions et le potentiel électrostatique. Cette théorie repose sur plusieurs approximations :

- Les ions sont considérés ponctuels et aucun effet stérique n'entre en jeu. Cette hypothèse peut être remise en question, notamment lorsqu'on s'intéresse aux premières couches moléculaires proches d'une surface chargée.
- Les seules interactions sont des interactions coulombiques entre les corps chargés.
- La solution aqueuse est considérée comme un milieu continu caractérisée par une permittivité diélectrique ϵ_r . On a dans le cas de l'eau, $\epsilon_r = 80$.
- Chaque ion évolue dans un potentiel électrostatique qui dépend des autres ions et qui est assimilé à un potentiel extérieur (hypothèse de champ moyen).
- Les interactions entre dipôles induits ou permanents sont négligées.

Nous traiterons ici uniquement des cas d'ions symétriques de valence 1. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\Delta V = \frac{-\rho}{\epsilon} \text{ avec } \rho = e(n_+ - n_-) \quad (1.8)$$

avec n_{\pm} la densité volumique de cations (+) et d'anions (-) et V le potentiel électrostatique.

Si on suppose les ions à l'équilibre, le potentiel électrochimique μ_{\pm} est constant en tout point de l'électrolyte. Le potentiel électrochimique des ions isolés en solution s'exprime comme celui d'un gaz parfait suivant l'expression :

$$\mu_{\pm} = -eV + k_B T \ln(n_{\pm}) \quad (1.9)$$

On peut alors écrire la distribution de charges en fonction du potentiel électrique V , dite distribution d'équilibre de Boltzmann :

$$n_{\pm} = n_{0,\pm} e^{\pm \frac{eV}{k_B T}} \quad (1.10)$$

avec $n_{0,\pm}$ la densité d'ions lorsque le potentiel électrique est nul, à savoir loin de la surface, dans le bulk. Remarquons tout de suite que dans le cas où on ajoute du sel dans la solution, on a $n_{0,+} = n_{0,-} = n_0$.

En posant $\Psi = \frac{eV}{k_B T}$ le potentiel réduit et λ_D la longueur de Debye, on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann adimensionnée :

$$\Delta \Psi = \frac{1}{\lambda_D^2} \sinh(\Psi) \quad (1.11)$$

Cette équation fait directement intervenir la longueur de Debye et montre que le potentiel électrostatique décroît sur une distance caractéristique correspondant à la longueur de Debye.

À température ambiante, la longueur de Bjerrum pour un fluide comme l'eau est de l'ordre de 7 Å. La longueur caractéristique entre deux ions l est de l'ordre de grandeur de $l = \frac{1}{n^{1/3}} = 12$ nm pour une concentration $c = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L. Cette taille caractéristique, grande devant la longueur de Bjerrum, indique que les ions ne ressentent pas d'interaction mutuelle et sont donc indépendants. On pourra donc pour l'eau et les fluides, tels que le carbonate de propylène, qui présente les mêmes échelles caractéristiques, appliquer la théorie de Poisson-Boltzmann.

Il faut noter que si le fluide d'intérêt n'est pas l'eau mais un liquide plus complexe comme les liquides ioniques, la longueur de Bjerrum n'est plus négligeable devant la distance intermoléculaire. Ces liquides ioniques sont dans ce cas exclusivement dirigés par les interactions électrostatiques et la théorie de Poisson-Boltzmann n'est plus sensée s'appliquer. Nous les étudierons dans la partie 5.

Longueur de Dukhin En nanofluidique, l'effet des interfaces est démultiplié par rapport à la physique macroscopique. Ceci reste vrai pour les effets électrostatiques. La longueur de Dukhin L_{Du} permet de quantifier l'effet de la surface par rapport au volume. Elle se définit comme le rapport entre les effets de charge de surface et les effets de charge de volume :

$$L_{Du} = \frac{\sigma}{\rho} \quad (1.12)$$

avec σ la densité surfacique de charge et ρ la densité volumique de charges.

Pour un canal de taille h , la longueur de Dukhin se compare avec la taille du canal pour former le nombre de Dukhin $D_u = \frac{l_{Du}}{h}$. Ce nombre, utilisé notamment en science des colloïdes, permet de comparer le nombre d'ions libres et le nombre de contre-ions, présents pour équilibrer la charge de surface :

$$D_u = \frac{l_{Du}}{h} = \frac{\sigma/h}{\rho} = \frac{\text{Densité de contre-ions}}{\text{Densité des ions libres}} \quad (1.13)$$

Nous verrons qu'en fonction de ce nombre de Dukhin, les phénomènes en jeu peuvent être différents. La longueur de Dukhin peut varier sur plusieurs ordres de grandeur étant inversement proportionnelle à la densité des ions. La table 1.2 donne des valeurs typiques de la longueur de Dukhin pour l'eau avec une charge de surface typique de 10 mC/m².

c_i (mol/L)	1	10^{-2}	10^{-4}
l_{Du} (nm)	0.1	10	1000

TABLE 1.2 – Longueur de Dukhin en fonction de la concentration en ions pour une charge de surface σ de 10 mC/m²

1.1.3 Cas d'une surface isolée : potentiel de surface et profil

Considérons une surface parfaite séparant un demi-espace $z \leq 0$ composé d'un matériau solide et d'un demi-espace $z \geq 0$ correspondant à la solution. Dans le cas d'une surface

isolée, la distribution de charges et le profil de potentiel se dérivent de l'équation de Poisson-Boltzmann à laquelle on joint une condition aux limites. Cette condition aux limites est imposée à la paroi et, en supposant le champ électrique nul dans le solide, s'exprime suivant :

$$|\vec{E}| = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.14)$$

avec σ la charge de surface et ϵ la permittivité diélectrique de l'électrolyte. En introduisant la longueur de Gouy $l_g = \frac{2\epsilon k_B T}{e\sigma}$, cette condition à la limite se réécrit :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial y} = \frac{2}{l_g} \quad (1.15)$$

Cette condition amène ce qu'on appelle la résolution à charge constante. On pourrait également prendre comme condition aux limites une valeur constante du potentiel à l'interface. De plus, loin de la surface, le potentiel électrostatique s'annule : $\Psi(\infty) = 0$

Équation de Grahame L'équation de Poisson-Boltzmann et la condition aux limites précédente permettent de faire un lien direct entre la charge de surface et le potentiel électrostatique à la surface. L'intégration de l'équation 1.11 amène :

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{\lambda_D^2} (\cosh(\Psi) - \cosh(\Psi_0)) \quad (1.16)$$

où Ψ_0 est le potentiel électrique loin de la surface. En utilisant la condition à la limite 1.15 et la condition $\Psi_0 = 0$, on obtient alors l'équation dite équation de Grahame :

$$\frac{\sigma}{\sqrt{8\epsilon n_0 k_B T}} = \sinh(\Psi_s/2) \quad \text{ou} \quad \sinh(\Psi_s/2) = \frac{l_{Du}}{4\lambda_D} \quad (1.17)$$

avec Ψ_s le potentiel à la surface. Pour une paroi chargée isolée, cette équation relie directement le potentiel à la surface et la charge de surface.

Le profil du potentiel est alors donné par :

$$\tanh\left(\frac{\Psi(y)}{4}\right) = \gamma e^{-y/2\lambda_D} \quad (1.18)$$

avec

$$\gamma = \tanh\left(\frac{\Psi_s}{4}\right) = -\frac{l_g}{\lambda_D} + \sqrt{\left(\frac{l_g}{\lambda_D}\right)^2 + 1}$$

Les potentiels de surface valent en ordre de grandeur environ quelques $kT/e = 25$ mV.

1.1.4 Cas d'un système confiné : potentiel de Donnan

Lorsqu'un électrolyte est très confiné, les doubles couches électrostatiques se recouvrent et il est alors possible de faire l'approximation selon laquelle les densités de charges et le potentiel sont uniformes en épaisseur. Cette approximation, appelée équilibre de Donnan, est complétée par l'hypothèse d'électronéutralité : $\rho_+ - \rho_- = \frac{2\sigma}{z}$ avec $\rho_+ = en_+$ la densité de charges positives et $\rho_- = en_-$ la densité de charges négatives. Pour un canal d'épaisseur

z , ces hypothèses conduisent aux expressions suivantes pour la densité de charges positives, la densité de charges négatives et le potentiel, dit potentiel de Donnan V_D :

$$\rho_{\pm} = \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\rho_0 z}\right)^2} \pm \frac{\sigma}{\rho_0 z} \quad (1.19)$$

avec ρ_0 la densité de charge positive uniforme dans le réservoir en contact avec le canal.

$$V_D = \frac{kT}{2e} \log\left(\frac{\rho_-}{\rho_+}\right) \quad (1.20)$$

Ainsi la longueur de Debye n'est plus présente dans ces expressions et seule la longueur de Dukhin $l_{Du} = \frac{\sigma}{\rho_0}$ intervient. Le confinement est donc piloté par la longueur de Dukhin.

1.1.5 Transport électro-osmotique

Les double-couches électriques (appelées également couches diffuses) sont non neutres électriquement et apparaissent lorsqu'un liquide est en présence d'une surface chargée. Un champ électrique appliqué parallèlement à la surface induit un mouvement de la couche diffuse qui entraîne le reste du fluide par viscosité, créant ainsi ce qu'on appelle le flux électro-osmotique, comme le montre la figure 1.3 :

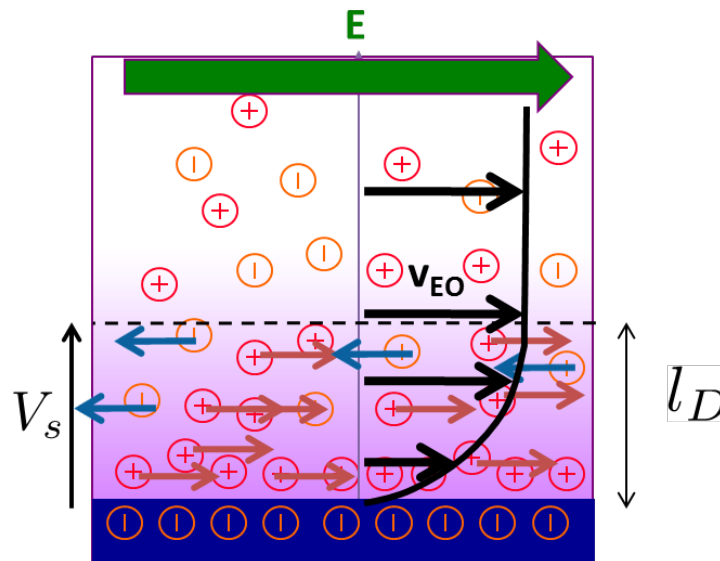


FIGURE 1.3 – Principe du transport électro-osmotique. La densité électrique nette ρ_e dans la couche diffuse est non nulle et une force totale $F = \rho_e E$ s'applique sur cette couche. Par viscosité, les ions entraînent tout le fluide.

Loin de la surface, le liquide atteint une vitesse limite dite vitesse électro-osmotique v_{eo} . Cette vitesse limite peut être dérivée analytiquement à partir de l'équation de Stokes (le nombre de Reynolds R_e est supposé faible, nous reviendrons dans la partie instrumentale sur cette hypothèse) suivant le modèle développé par Helmholtz et Smoluchowski. Dans cette géométrie de surface plane infinie, la vitesse v s'établit selon l'axe x parallèle à

la surface et dépend de z , la coordonnée perpendiculaire à la surface. En l'absence de gradient de pression, l'équation de Stokes s'écrit :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \rho_e E_e = 0 \quad (1.21)$$

avec ρ_e la densité volumique de charge et E_e le champ appliqué parallèlement à la surface. L'équation 1.21 et l'équation de Poisson 1.8 conduisent à :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\epsilon E_e}{\eta} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (1.22)$$

L'intégration de cette équation amène :

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{\epsilon E_e}{\eta} \frac{\partial V}{\partial z} + A$$

Or loin de la surface, les gradients de vitesse et de potentiel électrique sont nuls, ce qui induit la nullité de la constante d'intégration A . Une seconde intégration de l'équation 1.22 conduit à :

$$v_x(z) = \frac{\epsilon E_e}{\eta} V(z) + B$$

En utilisant une condition de non glissement, cette équation devient :

$$v_x(z) = \frac{\epsilon E_e}{\eta} (V(z) - \zeta) \quad (1.23)$$

avec ζ le potentiel électrostatique au plan de non glissement, où la vitesse s'annule. Pour une paroi chargée isolée, loin de la surface le potentiel électrostatique s'annule et la vitesse électro-osmotique s'écrit :

$$v_x(z = \text{inf}) = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} E_e = v_{eo} \quad (1.24)$$

Ce profil de vitesse recopie le profil de potentiel électrostatique et est donc relié au profil de densité d'ions. En effet, le champ électrique applique une force $+eE_e$ sur les cations et $-eE_e$ sur les anions. Au sein de la couche diffuse, les cations sont plus nombreux que les anions et la différence est plus importante proche de la paroi. Ainsi dans la couche diffuse, davantage d'ions sont entraînés dans le sens du champ électrique et par effet d'entraînement le fluide alentour est entraîné avec les ions. Cet effet s'arrête lorsque le nombre de cations devient semblable au nombre d'anions, c'est-à-dire hors de la couche diffuse, amenant une vitesse constante : la vitesse électro-osmotique.

Un gradient de potentiel électrique induit une vitesse globale et donc un débit Q de fluide. Dans les applications macroscopiques classiques, les débits sont induits par une différence de pression induisant un profil parabolique dit profil de Poiseuille. Cependant les débits induits par Poiseuille sont très sensibles aux pertes de charges qui deviennent très importantes avec la diminution de la taille du canal. Dans le cas de la nanofluidique, par exemple un écoulement dans les poreux, il est bien plus efficace d'utiliser un écoulement électro-osmotique avec un profil bouchon qu'un écoulement de Poiseuille. L'électro-osmose est également utilisé en chimie et biologie pour procéder à la différenciation et à la séparation de molécules chargées *via* le phénomène d'électrophorèse.

De même qu'une différence de potentiel électrique induit un débit, un gradient de pression ∇P peut induire un courant électrique lorsque des doubles couches sont en jeu : ce phénomène est appelé courant d'écoulement. Comme le montre la figure 1.4, un écoulement hydrodynamique emporte les ions présents dans la double couche diffuse. Le surnombre de contre-ions vis-à-vis des co-ions, entraîne un écoulement global de charges.

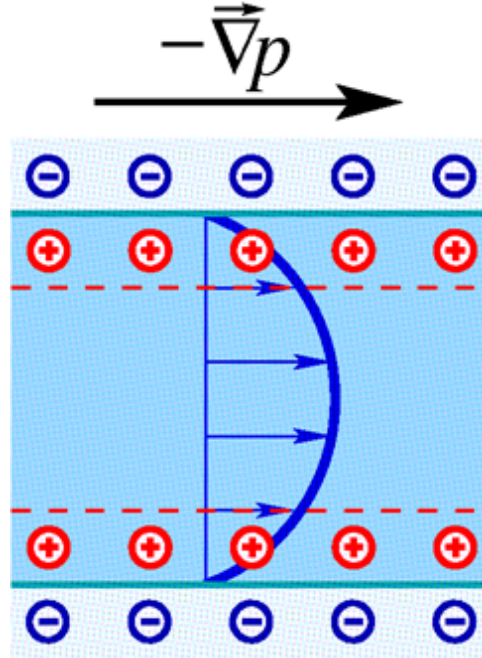


FIGURE 1.4 – Principe du courant électrique engendré par un gradient de pression dit courant d'écoulement. Lorsque le fluide est mis en mouvement dans un canal dont les parois sont chargées, les contre-ions sont également déplacés, induisant un mouvement de charge non nulle.

Si on considère un canal de largeur w et de hauteur h , le courant d'écoulement I_{ec} s'écrit :

$$I_{ec}/w = \int_{-h/2}^{h/2} \rho_e(z)v_x(z)dz = -\epsilon \int_{-h/2}^{h/2} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} v(z)dz \quad (1.25)$$

Pour un canal de hauteur h grande devant la longueur de Debye ($h \gg \lambda_D$, comme sur la figure 1.4), la vitesse dans la double couche diffuse s'écrit :

$$v(z) \simeq z \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{\text{surface}} \sim -\frac{zh}{\eta} \nabla P$$

Une intégration par partie conduit finalement à :

$$I_{ec} = wh \nabla P \left(\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \right) \quad (1.26)$$

Le courant d'écoulement est ainsi directement proportionnel au potentiel ζ qui gouverne les phénomènes de transport électrocinétique.

1.1.6 Diffusio-osmose

Lorsque, dans un liquide proche d'une paroi chargée, il existe un gradient de concentration d'ions le long de la paroi, la couche diffuse est mise en mouvement et entraîne le reste du fluide par viscosité induisant un flux hydrodynamique dit diffusio-osmotique. Ce gradient de concentration est créé soit en mettant un canal entre deux réservoirs de concentration différente soit par un gradient de charge de surface dans un canal. Les ions migrent par diffusion fickienne des zones de fortes concentrations aux zones de faibles concentrations. En se déplaçant, ils entraînent l'ensemble du fluide, et comme pour l'électro-osmose, l'écoulement est un écoulement bouchon au delà de la couche diffuse comme le montre la figure 1.5. La vitesse loin de la paroi est appelée vitesse diffusio-osmotique.

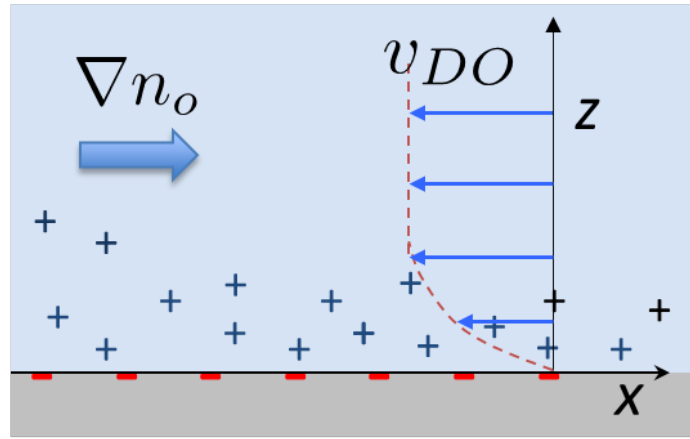


FIGURE 1.5 – Principe du transport diffusio-osmotique. Un gradient de concentration induira un gradient de pression dans les doubles couches et donc un écoulement dans la double couche qui par effet d'entraînement amène à un écoulement bouchon loin de la surface.

La densité d'ions (cations ou anions) obéit à une distribution d'équilibre de Boltzmann suivant l'équation 1.10. L'équation de Stokes avec le terme de pression conduit à :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} - \nabla P - e(n_+ - n_-) \nabla V = 0$$

En intégrant suivant la direction perpendiculaire à la surface (sans écoulement), on obtient :

$$P(x, z) = P_\infty + 2k_B T \left(\cosh \left(\frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right) \times \frac{\partial n_0}{\partial x} \quad (1.27)$$

La vitesse diffusio-osmotique V_{DO} est alors donnée par [56] :

$$v_{DO} = \frac{k_B T}{2\pi\eta l_B} \ln(1 - \gamma^2) \times \nabla \ln(n_0) \quad (1.28)$$

avec $\gamma = \tanh\left(\frac{eV_s}{4k_B T}\right)$ et V_s le potentiel électrostatique de surface.

Ce processus de diffusio-osmose permet parmi de nombreuses applications la mise en mouvement de colloïdes dans un gradient de concentration. Ce système a été utilisé notamment pour mettre en mouvement des particules dites Janus et étudier leur déplacement et comportement collectifs [57].

La diffusio-osmose crée ainsi un écoulement le long d'une paroi chargée. Or dans la couche de Debye, la densité de charge n'est pas nulle et un courant hydrodynamique induit par diffusio-osmose transporte dans une épaisseur de liquide λ_D davantage de cations que d'anions conduisant à la création d'un courant de charge. Contrairement à l'électro-osmose, l'écoulement hydrodynamique n'a pas pour origine une source électrique mais est de nature chimique.

1.1.7 Transport couplé de surface

La diffusio-osmose conduit donc à la fois à un courant hydrodynamique et à un courant de charges. De même qu'à l'électro-osmose, un courant d'écoulement est associé, un gradient de pression peut induire un gradient de concentration. Ainsi les trois causes (gradient de pression ∇P , gradient de potentiel électrique ∇V et gradient de concentration ∇c_0) peuvent chacune induire les trois effets : débit hydrodynamique Q , courant d'écoulement I_{ec} , et flux d'ions J . Ces trois effets sont donc couplés et on peut résumer ce couplage par l'équation matricielle :

$$\begin{bmatrix} Q \\ I_{ec} \\ J \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{hydro} & L_{EO} & A \\ L_{EO} & L_{elec} & L_{DO} \\ A & L_{DO} & L_{diff} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\nabla P \\ -\nabla V \\ -\nabla c_0 \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

avec $J/w = \int_{-h/2}^{h/2} (n_+(z)v_{+,x}(z) + n_-(z)v_{-,x}(z)) dz$

Les coefficients L_{hydro} , L_{elec} et L_{diff} correspondent respectivement au coefficient de Poiseuille, à la conductivité de la solution et au transport par diffusion. D'après la théorie de la linéarité de Onsager, les coefficients croisés de cette matrice doivent être identiques. Cette formulation a été généralisée quelque soit la géométrie par Brunet et Ajdari [58].

Les conversions d'énergie électro-osmotique initiées par Statcraft notamment (*cf.* introduction) s'expliquent par cette simple matrice et l'effet associé au coefficient L_{DO} est représenté schématiquement figure 1.6.

Un des enjeux majeurs de la récupération d'énergie par procédé osmotique est d'améliorer le rendement de conversion d'énergie. Cela passe par une meilleure compréhension des coefficients croisés, notamment L_{EO} et L_{DO} . Ces deux termes sont en lien direct avec les charges de surfaces et le potentiel ζ . On comprend ici tout l'intérêt d'étudier et de comprendre les phénomènes aux interfaces qui pourront ensuite permettre une amélioration des procédés de fabrication de membranes ou de nanotubes. Ces améliorations, comme par exemple de la chimie de surface induisant un glissement à la surface, auront directement un effet quantitatif sur les coefficients de couplage et donc le rendement de la conversion d'énergie. Les rendements pourront ainsi s'améliorer avec une nouvelle compréhension des phénomènes en jeu. Siria *et al.* [14] ont pu par exemple sur un unique nanotube de nitrure de bore mesurer une densité surfacique de puissance d'environ 1 kW.m^{-2} , bien au-delà des puissances habituellement rencontrées dans les membranes [59].

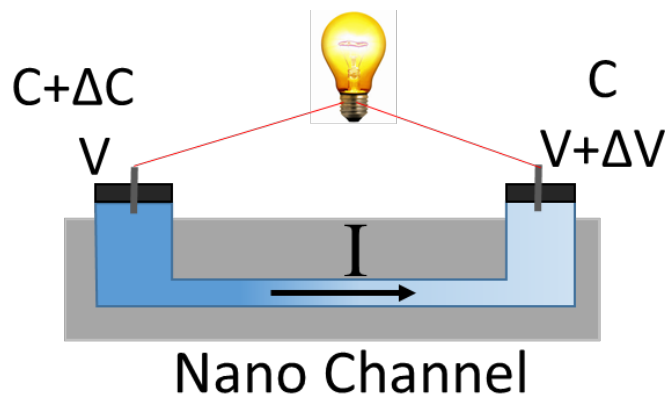


FIGURE 1.6 – Conversion d'énergie diffusio-osmotique. Un gradient de concentration induira dans un nano-canal un gradient de potentiel électrique.

1.2 Mesures des propriétés électrostatiques des surfaces en solution

Ce paragraphe a pour but de préciser comment sont effectuées les mesures des propriétés électrostatiques introduites précédemment, telles que la charge de surface ou le potentiel ζ .

1.2.1 Mesures par titrage

Pour l'étude des colloïdes, une méthode chimique de titrage permet de remonter à la charge de surface d'un solide. Pour cela, une masse connue du solide m , de surface S connue, est titrée avec un acide de concentration c_0 , type acide nitrique, en présence d'un électrolyte. Après chaque ajout d'acide, et un temps d'attente permettant à la surface de s'équilibrer, une mesure pH-métrique de la solution renseignera sur la quantité d'ions oxonium présents en solution : $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$. Connaissant le pH initial pH_0 , il est alors possible de calculer le nombre d'ions oxonium qui ont été ajoutés à la solution :

$$[\text{H}^+] - [\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+]_0 (10^{\text{pH} - \text{pH}_0} - 1)$$

Or une quantité $c_0 V_0$ (V_0 étant le volume versé) d'ions oxonium a été versé. Si on suppose que cette quantité a été entièrement utilisée pour titrer la charge de surface, cette dernière peut être directement calculée [60, 50, 61]. En réalité, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et par exemple la dissolution d'une partie du solide (si ce dernier est composé d'oxyde par exemple) peut également consommer des ions oxonium. Afin d'éviter ces artefacts, un titrage à blanc sans solide et en présence d'électrolyte doit être réalisé afin de tout d'abord pouvoir relier pH et concentration en ions. De plus, des mesures de taux de dissolution en fonction du pH permettent de s'affranchir des effets de dissolution du solide qui tendent à surévaluer la charge de surface [62, 50]. Néanmoins, ces mesures supposent que seuls des groupes hydroxyles à la surface contribuent à la charge de surface. Or dans le cas de surface de borosilicate flotté, ou de verre, de nombreux ions peuvent être relargués, lesquels peuvent contribuer à un changement de charge de surface. D'autres

ions peuvent venir s'adsorber et modifier la charge de surface [60].

1.2.2 Mesures électrocinétiques de potentiel ζ

Les mesures électrocinétiques de potentiel ζ , défini dans la théorie d'Helmholtz-Smoluchowski comme le potentiel au plan de non-glissement (*cf.* paragraphe 1.1.5), constituent l'une des principales méthodes de mesures des charges de surfaces en science des colloïdes. Ces mesures constituent une façon de déterminer la charge de surface en utilisant la relation de Grahame 1.17. En général, le potentiel ζ est déterminé soit par mesure de vitesse électro-osmotique, soit par mesure du courant d'écoulement ou du potentiel d'écoulement, soit encore en mesurant la réponse d'une petite particule sphérique à un champ électrique. Nous présenterons ci-dessous une méthode de mesure de vitesse électro-osmotique par suivi de courant.

Suivi de courant : Il s'agit d'une méthode particulière de mesure du potentiel ζ d'une surface, utilisable lorsqu'on dispose d'un capillaire ou d'un micro-canal, et qui ne nécessite pas l'utilisation de particules colloïdales. Je présente ici l'expérience conduite par le groupe de Sze [17] en 2003. En induisant un courant électro-osmotique dans un capillaire, ils ont pu obtenir la mesure du potentiel ζ *via* la vitesse électro-osmotique suivant la relation 1.24. La vitesse est déduite des mesures de conductivité comme le montre la figure 1.7 :

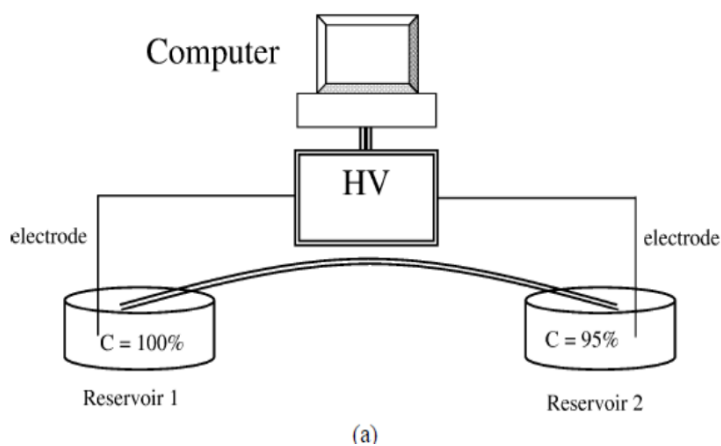


FIGURE 1.7 – Représentation de l'expérience de Sze *et al.*. Crédits : [17]

Un capillaire liant deux réservoirs de concentration légèrement différente est initialement rempli avec la solution du réservoir de plus faible concentration (réservoir 2). La conductivité mesurée au moyen de deux électrodes est alors stable. Lorsqu'un courant est appliqué, *via* le phénomène d'électro-osmose, la solution du réservoir 1 envahit le capillaire. La conductivité étant proportionnelle à la concentration en ions, augmente alors jusqu'à ce que la totalité du capillaire soit remplie de la solution la plus concentrée puis se stabilise. Connaissant la longueur du capillaire, la vitesse est déduite de cette mesure de conductivité. Dans les conditions de l'expérience (0,1 mol/L de solution de KCl), Sze *et al.* ont mesuré un potentiel ζ de 90 mV, ce qui en utilisant la relation de Grahame conduit à une charge de surface de 2 mC/m² pour des surfaces de verre.

Dépendance du potentiel ζ avec le pH Les expériences de transport électrocinétique permettent de mesurer les propriétés électrostatiques des surfaces en solution. Ainsi la figure 1.8, extraite de [55], expose la dépendance du potentiel ζ d'une surface de silice en fonction de la concentration de différents électrolytes dans la solution.

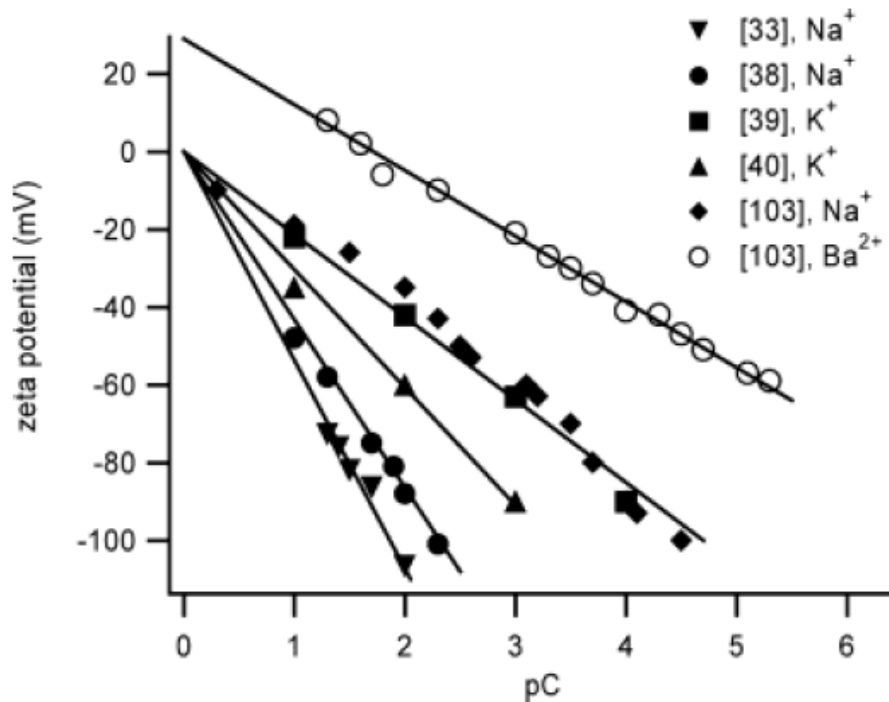


FIGURE 1.8 – Mesure du potentiel ζ par transport électrocinétique sur des surfaces de silice en fonction de l'opposé du logarithme de la concentration en ions pC. Différents ions présentent tous le même comportement linéaire. Crédits : [55]

Ces résultats compilés par Kirby [55] offrent une vision nette de la dépendance des propriétés de surfaces en fonction de la concentration en ions. On remarque un comportement linéaire du potentiel ζ en fonction du $pC = -\log([\text{cations}])$ avec $[\text{cations}]$ la concentration en ions. Comme discuté au paragraphe 1.1.1, cette dépendance quantifie le phénomène de régulation de charge de la surface de silice en fonction de la nature et la concentration de l'électrolyte en solution. La figure 1.9 expose la dépendance du potentiel ζ en fonction du pH.

Comme le potentiel ζ dépend de la concentration de la solution en électrolyte, celui-ci a été ici redimensionné par le pC des ions présents en solution. Ces mesures électrocinétiques corroborent les résultats obtenus par titration. En effet, on observe sur cette figure l'existence d'un pH pour lequel le potentiel ζ est nul. Ce point isoélectrique correspond au point de charge nulle déjà mentionné dans le chapitre 1.1.1 (*cf.* figure 1.2).

1.2.3 Mesures par profil de concentration

Pour mesurer les propriétés d'équilibre, Bouzigues *et al.*[63] ont proposé de mesurer la densité de nanoparticules chargées à proximité d'une surface chargée. Des nanoparticules fluorescentes chargées dont la charge a été préalablement caractérisée circulent au

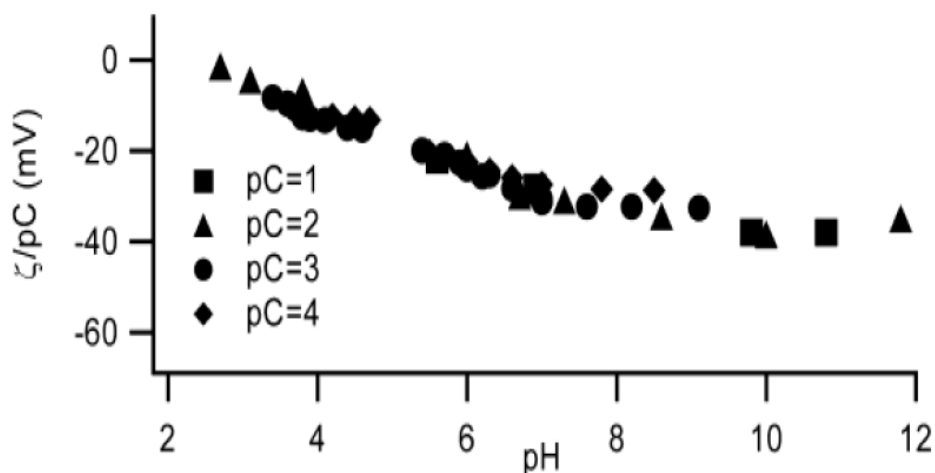


FIGURE 1.9 – Mesure du potentiel ζ adimensionné par le pC des ions présents en solution en fonction du pH. On remarque que l'ensemble des données s'alignent sur une courbe maîtresse. il existe également un point où le potentiel ζ s'annule, correspondant au pH donnant pour la silice le point de charge nulle. Crédits : [55]

sein d'un fluide porteur (eau ultrapure) dans un nanocanal. Une mesure de TIRF (Total Internal Réflexion Fluorescence) utilisant la propriété des ondes évanescentes d'illuminer uniquement le voisinage d'une surface sur une longueur de pénétration faible (typiquement de 100 à 400 nm) permet ainsi de mesurer directement un profil de concentration de particules chargées à l'équilibre. Ces mesures donnent un accès direct *via* la théorie de Poisson-Boltzmann au profil du champ électrostatique, ce qui conduit au potentiel de surface et donc à la charge de surface.

Ainsi par simple mesure optique Bouzigues *et al.* ont pu reconstruire les propriétés d'équilibre des particules chargées au voisinage d'une surface chargée et donc caractériser le potentiel de surface.

Cependant le principal inconvénient de cette méthode est qu'il faut connaître précisément la charge de surface des colloïdes. Cette difficulté explique sans doute que cette méthode, bien qu'attrayante car présentant les propriétés à l'équilibre, soit peu utilisée.

1.2.4 Mesures de force

Les Appareils à Forces de Surfaces (ou SFA pour *Surface Forces Apparatus*) ainsi que les AFM (*Atomic Force Microscope*) à sondes colloïdales mesurent les forces entre deux surfaces en fonction de leur distance de séparation. Pour mesurer cette force, une des surfaces est montée sur un élément élastique dont la déflexion est mesurée simultanément avec la distance entre les surfaces.

Dans le cadre des mesures de forces à l'équilibre pour la mesure de charges de surfaces, Pashley et Israelachvili [64, 65, 33] sur l'eau et Christenson et Horn [49] sur le carbonate de propylène ont mesuré les forces d'interaction de surfaces de mica chargées avec un appareil à forces de surfaces (SFA). Peu de temps après, Ducker & Senden [35] puis Senden & Kékicheff [66, 34] ont mesuré à l'AFM à sondes colloïdales les interactions

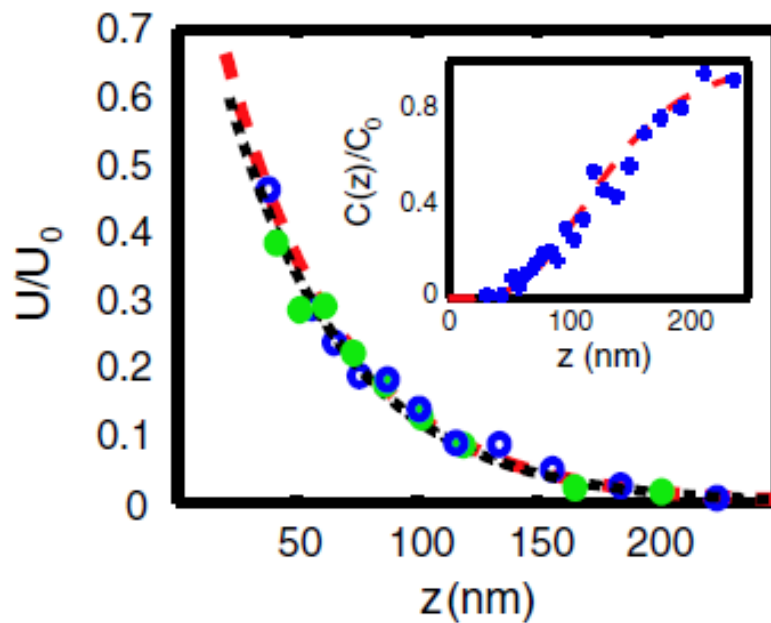


FIGURE 1.10 – Profil de l'énergie d'interaction électrostatique normalisée au voisinage d'une surface de PDMS pour une concentration en sel de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le profil a été établi à partir du profil (Insert) de concentration de nanoparticules fluorescentes (de 20 nm en polystyrène de charge $3e$ par particule). Les points pleins correspondent à une surface hydrophobe (PDMS silanisé) et donne $U_0 = 7.5 \pm 0.7 k_B T$ alors que les cercles correspondent à une surface hydrophile et fournissent $U_0 = 8.1 \pm 0.7 k_B T$. Crédits : [63]

de la double couche électrique et ont notamment caractérisé les effets d'électrolytes non symétriques.

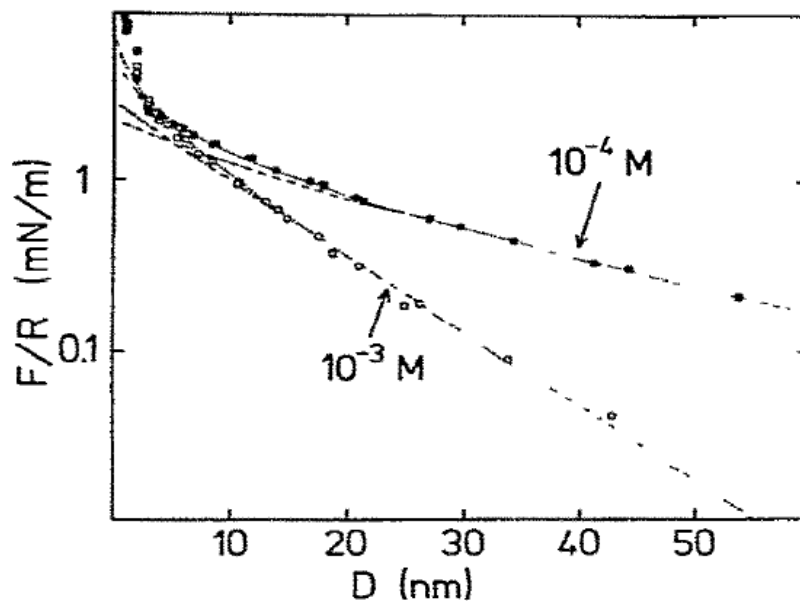


FIGURE 1.11 – . Crédits : [49]

Comme le montre la figure 1.11, la force de répulsion augmente quand les surfaces se rapprochent. Cette force s'interprète bien dans le cadre de la théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, dite théorie DLVO.

1.2.4.1 Interaction entre deux surfaces identiquement chargées : théorie DLVO

Considérons deux surfaces chargées distantes d'une distance D séparées par un électrolyte. L'équation de Poisson-Boltzmann reste valable mais dans cette géométrie les conditions aux limites sont données par l'équation 1.15 sur la paroi de droite et sur la paroi de gauche. Dans le cas général, l'équation de Poisson-Boltzmann n'est pas résoluble analytiquement. On peut cependant développer les calculs de l'énergie d'interaction entre ces surfaces.

L'énergie d'interaction par unité de surface $W(D)$ entre les deux surfaces se dérive *via* la pression de disjonction $\Pi(D)$:

$$\frac{dW(D)}{dD} = -\Pi(D) \quad (1.30)$$

La pression de disjonction s'écrit :

$$\Pi(D) = k_B T [n_+(y) + n_-(y) - n_{0,+} - n_{0,-}] - \frac{1}{2} \epsilon E^2(y)$$

Or la pression de disjonction ne dépend pas de la position mais uniquement de la distance D . Donc on peut l'évaluer au milieu des deux plaques. Comme tout est symétrique, on a $\frac{dV}{dx}|_{x=0} = 0$ soit le champ électrique nul au centre. On obtient donc :

$$\Pi(D) = k_B T [n_+(0) + n_-(0) - n_{0,+} - n_{0,-}] \quad (1.31)$$

La pression de disjonction est donc égale à l'excès de pression osmotique entre le centre du canal et le réservoir de liquide. Pour une géométrie sphère-plan, l'intégration de la pression de disjonction, entre la distance D minimale entre les surfaces et l'infini, donne directement accès à l'énergie d'interaction $W(D)$. Cependant, Derjaguin a montré [67] que dans le cadre d'un contact sphère plan, lorsque la distance D entre les surfaces est très faible devant le rayon R de la sphère (approximation valable uniquement dans le cadre du SFA) et que les interactions décroissent suffisamment rapidement, la force entre les surfaces s'écrit :

$$F(D) = 2\pi W(D) \quad (1.32)$$

Ainsi, hormis le rayon de la sphère qui peut être mesuré par ailleurs, la mesure de la force donne directement accès à l'énergie d'interaction des surfaces $W(D)$, en s'affranchissant des effets de forme de la sonde. Les SFA mesurent des phénomènes physiques moyennés sur une large extension latérale, ce qui peut présenter, en fonction de la physique étudiée, un avantage sur les microscopes à force atomique. En combinant les relations 1.30, 1.31 et 1.32 on relie directement la force aux densités ioniques entre les plaques.

Les expressions complexes des densités ioniques entre les deux plaques empêchent la résolution analytique de la pression de disjonction. Une résolution numérique est nécessaire et sera traitée plus en détail à l'annexe D. Ce résultat concorde parfaitement avec les données des expériences de Horn *et al.* (modèle en ligne continue dans la figure 1.11). On remarque que loin de la surface, la décroissance est linéaire en échelle semi-logarithmique,

ce qui est la signature d'un comportement exponentiel. Ce comportement est rendu dans l'approximation de faible potentiel (effective à grandes distances de séparation des surfaces) par la formule :

$$\Pi(D) = \frac{8k_B T}{\pi l_B \lambda_D^2} e^{-D/\lambda_D} \quad (1.33)$$

Cette expression explicite bien la décroissance exponentielle visible sur la figure 1.11. On peut noter que la résolution numérique ou analytique de l'équation générale dépend des conditions aux limites que l'on impose. Cependant, si pour une surface isolée ou pour des surfaces éloignées la condition de limites à la paroi est bien l'équation 1.15, lorsque les parois sont proches l'une de l'autre, des effets de régulation de charges pourront intervenir. Dans ce cas la charge de surface ne sera plus constante. On peut alors définir une condition d'équilibre selon laquelle le potentiel de surface est constant. Ces différentes conditions sont les conditions limites extrêmes et la vraie condition limite se trouve entre ces deux comportements. Les phénomènes de régulation de charge pouvant influencer les résultats obtenus par mesures de forces, il peut être nécessaire de corriger d'éventuels écarts dûs à la régulation de charges [52]. Mugele *et al.* [68] d'une part et Borkovec *et al.* [52] d'autre part ont ainsi modélisé la régulation de charge afin de la prendre en compte dans les mesures de forces.

Lorsque la concentration en ions de l'électrolyte change, la longueur de Debye est modifiée et le profil d'interaction évolue. On observe une décroissance plus rapide de la force mais également une force de répulsion proche du contact plus importante. Les auteurs obtiennent avec des surfaces de mica et des ions de bromure de tétraéthylammonium à 1.0×10^{-4} mol/L dans du carbonate de propylène une charge de surface de $4.46 \times 10^{-3} \text{C.m}^{-2}$ et une longueur de Debye de 27 nm. Une concentration de 0.9×10^{-3} amène une charge de surface de $7.02 \times 10^{-3} \text{C.m}^{-2}$ et une longueur de Debye de 9.4 nm. *Via* une mesure de force les SFA permettent donc d'obtenir des mesures de charges de surfaces et de longueur de Debye.

La théorie DLVO comprend également les interactions de Van der Waals. Dans ce manuscrit, pour ajuster les forces électrostatiques, nous ne tiendrons pas compte de ces interactions supplémentaires et nous nommerons force DLVO, les forces dues aux interactions électrostatiques.

1.3 Questions ouvertes

1.3.1 Expérience de mesure de charge de surface par conductivité

Afin de pouvoir comparer le potentiel ζ et la charge de surface, je présente ici une nouvelle méthode de détermination de la charge de surface fondée la mesure de conductivité en nanocanaux et le transport des ions . Ces expériences, réalisées notamment par Stein *et al.* [15], consistent à mesurer la conductivité d'un canal rempli d'un électrolyte (*cf.* figure 1.12 a) et b)). La conductivité σ_c diminue lorsque la concentration diminue selon la loi de Kohlrausch : $\sigma_c = \sum_i \lambda_i c_i$ avec λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion i . Or lorsque l'expérience est réalisée, la conductivité sature à faible concentration comme le montre la figure 1.12.

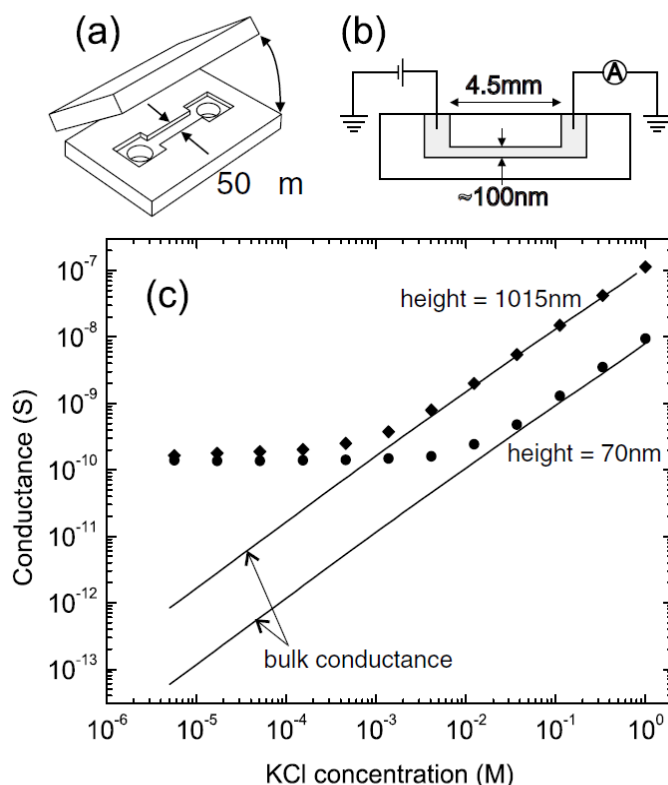


FIGURE 1.12 – . Représentation de l'expérience de Stein *et al.*. a) et b) représente le schéma expérimental. c) présente les résultats expérimentaux avec les deux paliers de conductivité, image de la présence des contre-ions. Crédits : [15].

Cette conductivité résiduelle provient des contre-ions présents dans les deux couches diffuses (une par paroi du canal). En effet, lorsque la concentration de la solution est suffisamment faible, les ions du volume ne jouent plus aucun rôle. Seul les ions présents pour contrebalancer la charge de surface contribuent à la conductivité. La valeur du palier renseigne directement sur le nombre de contre-ions et donc sur la charge de surface en supposant que tous les ions intervenant dans la conductivité équilibrent la charge de surface. Dans cette expérience, avec du verre et une solution de KCl, les auteurs ont obtenu une charge de surface de 60 mC/m^2

Si on compare ce résultat avec celui obtenu par Sze *et al.* [17], alors que les systèmes sont supposés être les mêmes (solution de KCl à 10^{-2} mol/L sur du verre), les valeurs obtenues sont incohérentes. Cette observation amène un premier questionnement sur le lien entre propriétés d'équilibre et propriétés de transport ainsi que propriétés de conductivité.

1.3.2 Effet du glissement

Le potentiel ζ et la charge de surface jouent un rôle majeur dans les phénomènes interfaciaux et leur mesure ainsi que leur lien s'avèrent cruciaux. Pour mieux appréhender ces deux quantités, le schéma 1.13 propose un zoom sur la double couche diffuse.

Cette figure présente un schéma des ions proches d'une surface chargée ainsi que le potentiel électrique associé. Il est important de noter que le schéma fait intervenir

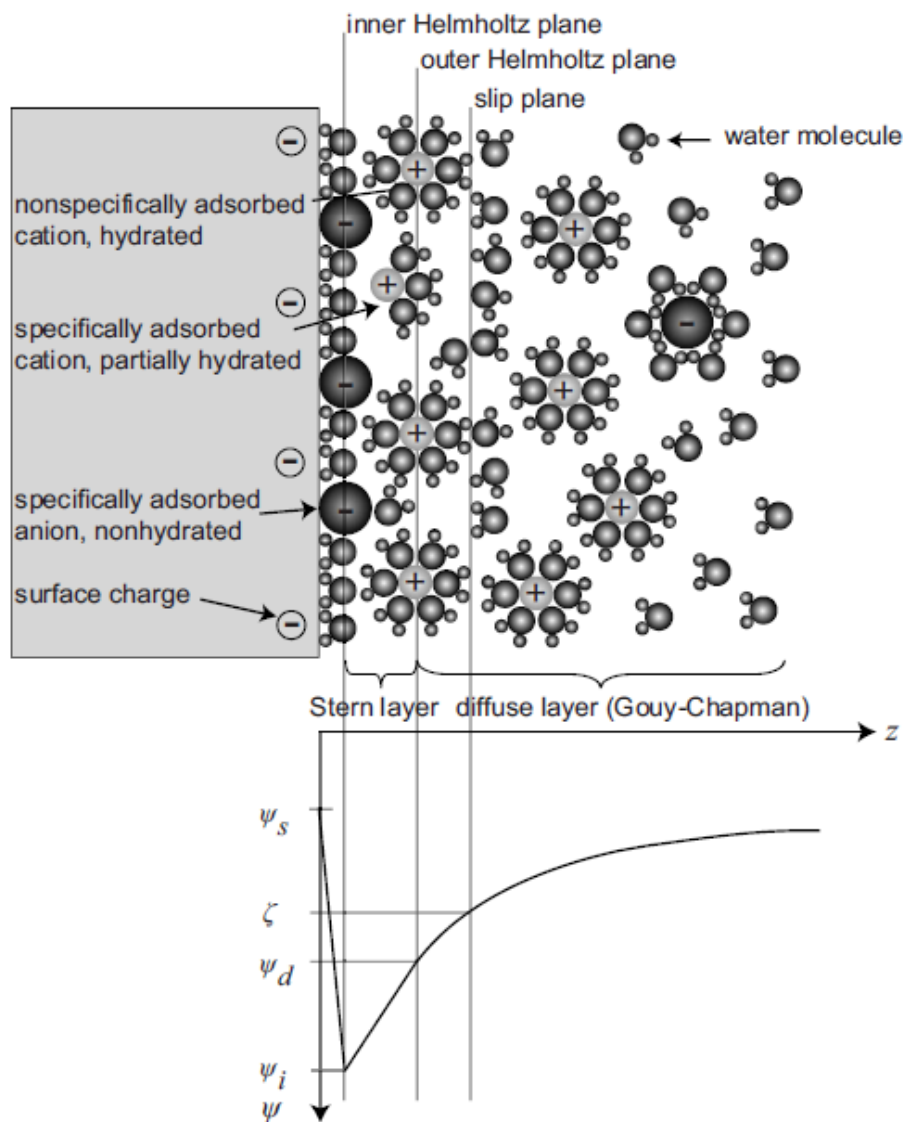


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de la double couche électrique. Une surface chargée est mise en contact avec un électrolyte. Sont représentées sur cette figure la couche diffuse et la couche de Stern constituant la double couche. Est associé aux positions des différentes couches le potentiel électrique correspondant. Le potentiel ζ est situé au plan de non glissement. Crédits : [69].

une vision de modèle de milieux continus pour le solide chargé et pour les éléments de volume (*diffuse layer* de Gouy-Chapman) comprenant la double couche diffuse. Entre ces deux milieux, se situe une couche de quelques tailles moléculaires qui ne serait être traitée par une approche de milieu continu : cette couche est appelée couche de Stern. Les phénomènes intervenant dans cette couche restent flous et de nombreuses recherches essaient d'éclaircir la physique des ions proches de la paroi chargée[16]. Sur cette figure, une distinction claire est faite entre le potentiel de surface Ψ_s et le potentiel ζ . Dans un cas de non-glissement, ces potentiels ont une valeur très proche. Pour un système présentant un glissement important, le potentiel ζ pourra devenir très différent du potentiel de surface

[70] comme le montre la figure 1.14 présentant un écoulement électro-osmotique :

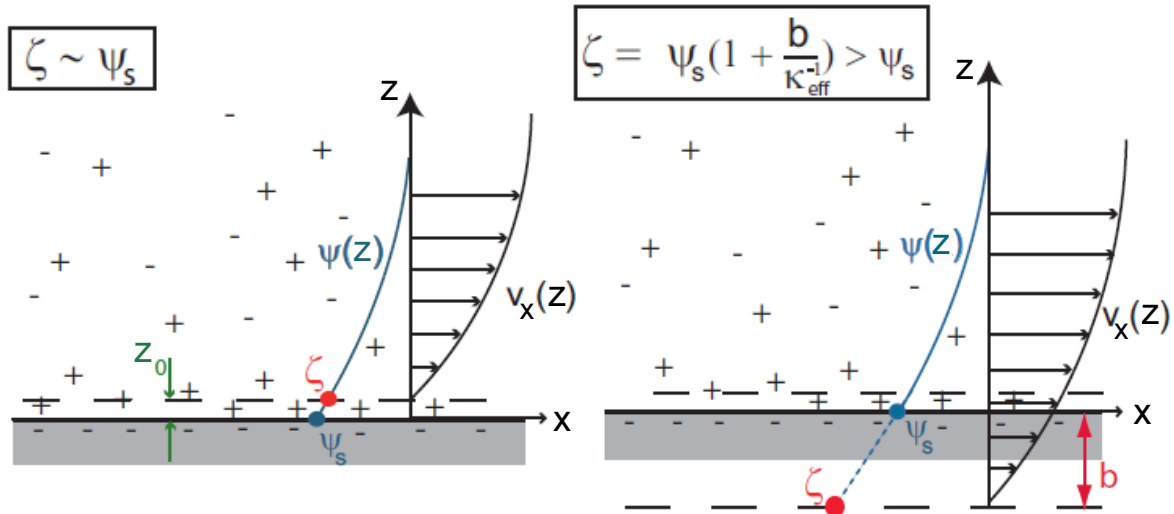


FIGURE 1.14 – . Effet du glissement sur le potentiel ζ . On définit la longueur de glissement b avec la relation le reliant à la vitesse du fluide à la paroi V_s : $V_s = b \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \Big|_{\text{surface}}$. Crédits : [70]

Cette différence entre potentiel ζ et potentiel de surface amène une autre question : comment définit-on la charge de surface ? En effet les cations adsorbés et partiellement hydratés contribuent-ils à la charge de surface ? La relation de Grahame 1.17 peut alors s'écrire soit avec le potentiel de surface si on ne prend que la charge du solide en compte, soit avec le potentiel ζ si on prend toute la charge comprise à gauche du plan de non-glissement (celle du solide et celle de la couche de Stern). Cette différence provient de la condition à la limite appliquée soit au plan de non glissement soit à la surface "physique".

Or aucune preuve expérimentale n'a été apportée concernant l'application de la relation de Grahame très proche de la paroi, région a priori non concernée par les hypothèses qui permettent d'établir cette équation. En général, cette relation est utilisée pour faire le lien entre charge de surface et potentiel ζ . Pour la vérifier, il faudrait réaliser deux expériences mesurant indépendamment le potentiel ζ ou le potentiel de surface et la charge de surface correspondante. Nous considérerons la mesure du potentiel ζ par mesure de transport. Il est alors nécessaire de pouvoir mesurer en même temps le glissement afin de savoir où se situe le plan de non-glissement. Cette différence entre potentiel de surface et potentiel ζ a été bien mesurée par l'expérience de Bouzigues *et al.* [63] abordée dans le paragraphe 1.2.3. Cet effet est une de limites de l'expérience de Sze *et al.* et de la majorité des expériences de transport qui supposent un glissement nul, sans toutefois le mesurer.

1.3.3 Expérience de conductivité et de transport sur la même surface

Une expérience en nanotube unique réalisée par Siria *et al.* [14] présente un résultat similaire à la comparaison des expériences de Stein [15] et de Sze [17]. Ces nanotubes uniques de nitrure de bore traversant une membrane étanche permettent de conduire des

expériences à la fois de transport pour déterminer le potentiel ζ et des expériences de conductivité pour mesurer une charge de surface. Dans cet article et contrairement à ce qui a été entrepris par Sze *et al.*, le potentiel ζ a été mesuré en imposant un gradient de pression et en mesurant le courant d'écoulement correspondant. À concentration de sel constant en solution et en faisant évoluer le pH, les auteurs de cet article ont pu mesurer un potentiel ζ linéaire avec la charge de surface comme le montre la figure 1.15.

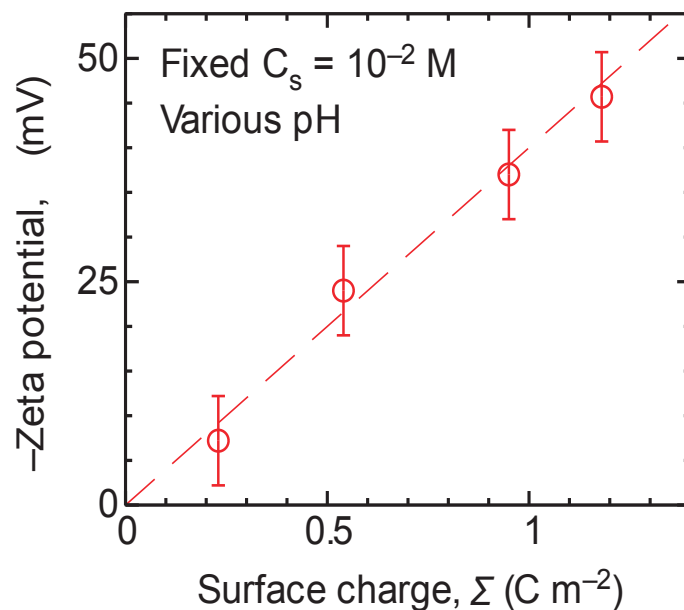


FIGURE 1.15 – Potentiel ζ versus charge de surface dans une expérience en nanotube de nitrure de bore. La charge de surface a été mesurée par des mesures de conductivité alors que le potentiel ζ a été mesuré par une expérience de transport. Crédits : [14]

Cependant, la valeur du potentiel ζ obtenue est quantitativement plus faible que celle calculée en utilisant la valeur de la charge de surface *via* la relation de Grahame. Nous pouvons ici remarquer que la charge de surface mesurée est de l'ordre du C/m^2 , plus d'un ordre de grandeur supérieure aux charges de surfaces usuelles. Ainsi cet effet apparaît pour toutes les valeurs de charges de surfaces accessibles, de quelques mC/m^2 dans l'article de Sze, à $1\ C/m^2$ dans l'article de Siria *et al.*

Cependant dans les deux cas, le glissement n'a pas été mesuré. Or nous avons vu précédemment l'impact que le glissement pouvait avoir sur les mesures du potentiel ζ . Dans l'expérience de nanotube de nitrure de bore, le protocole de préparation du nanotube génère une paroi interne du nanotube atomiquement lisse. De tels nanotubes, présentent une structure proche des nanotubes de carbone, connus pour permettre un écoulement d'eau sans friction [71]. En d'autres termes, le glissement dans cette expérience a de fortes chances d'être important et donc de fausser les valeurs quantitatives des charges obtenues à partir des propriétés de transport.

Cependant, de telles charges de surfaces apportent la possibilité de générer des écoulements diffusio-osmotiques très importants et donc des puissances électriques surfaciques importantes. En effet *via* un gradient de concentration, Siria *et al.* ont pu mesurer une puissance électrique de $4\ kW/m^2$ pour un nanotube unique.

1.3.4 Conclusion partielle

Les écarts entre les expériences de conductivité d'une part et d'électro-osmose d'autre part peuvent s'expliquer par différentes causes :

- La théorie de Helmholtz-Smoluchowski n'est plus valable, suite à une variation locale de la permittivité diélectrique de l'électrolyte près de la paroi.
- La relation de Grahame n'est plus valable proche de la paroi.
- L'expérience de transport étant très sensible au glissement à la paroi, comme montré dans la thèse de Marie-Charlotte Audry [70]. Or le glissement n'est pas mesuré et est supposé être nul. Si cette hypothèse n'est pas vérifiée, le potentiel ζ est alors différent du potentiel de surface et les résultats obtenus sont fortement changés.
- Des ions présents dans la couche de Stern pourraient se déplacer dans cette couche *via* à un mouvement deux dimensions, suscitant une conductivité supplémentaire. Cette conductivité serait alors prise en compte dans l'expérience de conductivité et serait associée à une charge de surface fictive. Pour expliquer la différence entre les expériences, une conductivité de surface a été évoquée. Personne n'ayant d'éléments de comparaison, cette conductivité de surface est un paramètre libre ajusté selon les résultats de l'expérience et présente l'inconvénient d'avoir une couche d'ions mobilisables par une force électrique mais pas par une force hydrodynamique.
- L'écoulement de fluide induit un changement de charge de surface comme suggéré expérimentalement par Bonn *et al.* [72].
- Les expériences, même si elles étaient réalisées par le même groupe ne peuvent être faites exactement en même temps. Une changement de température ou un vieillissement différent des surfaces pourraient induire des valeurs de charges de surface différentes.
- La préparation des échantillons ainsi que le fournisseur du capillaire en verre ne sont pas les mêmes. Cependant, aucun des deux groupes n'a publié de données en utilisant l'autre méthode d'investigation. Cela tend à montrer qu'avec le même matériel, les valeurs restent incohérentes.

1.4 Conclusion

Afin de répondre à ces questionnements, il est nécessaire de pouvoir mesurer à la fois les propriétés d'équilibre et d'effectuer des mesures dynamiques afin de sonder les propriétés de transport. Ces deux mesures devront être effectuées de manière indépendante, simultanément et sur le même échantillon. De plus, le glissement devra être mesuré. En effet, nous avons vu que le glissement jouait un rôle majeur dans les phénomènes de transport, et que la plupart des expériences ne permettaient pas de le mesurer. Les appareils à forces de surfaces répondent parfaitement au cahier des charges concernant les mesures d'équilibre. Néanmoins Israelachvili dès 1985 [32], puis Chan et Horn la même année [73] puis Tonck, Georges et Loubet [74] en 1988 puis Restagno, Crassous et Charlaix [37] ont construit des appareils à forces de surfaces dynamiques qui permettaient entre autres propriétés de mesurer le glissement [75]. Ceci pose maintenant la question qui sera l'objet du prochain chapitre : comment sont effectuées de telles mesures en Appareil à Forces de Surfaces dynamique (dSFA) ?

Chapitre 2

Mesures dynamiques

Sommaire

2.1	Impédance hydrodynamique	37
2.2	Le glissement interfacial	41
2.3	La déformation des parois : l'élastohydrodynamique	43
2.4	Impédance ou admittance ?	46

Pour étudier le transport lors d'expériences de SFA, il est nécessaire de considérer une mesure dynamique du système en plus des mesures à l'équilibre. Nous présenterons dans ce chapitre l'approche théorique utilisée dans les mesures des appareils à forces de surfaces dynamiques (dSFA). Nous introduirons la notion d'« impédance hydrodynamique », grandeur image de la réponse en force dynamique du système. Nous présenterons le cas du fluide newtonien simple sous certaines approximations notamment le comportement de l'interface et du solide confinant ce fluide. Enfin nous relâcherons ces contraintes et examinerons l'écart au comportement attendu ainsi obtenu, tels que le glissement ou la déformation des surfaces.

2.1 Impédance hydrodynamique

En plus d'une lente approche qui amène les surfaces en contact, les SFA dynamiques engendrent une oscillation entre les surfaces à une fréquence $\omega/2\pi$ connue. La distance $D(t)$ entre les surfaces s'écrit donc :

$$D(t) = D + d \cos(\omega t)$$

avec D une fonction dépendant lentement du temps t et correspondant à la distance entre l'apex de la sphère et le plan, d l'amplitude de l'oscillation (qui n'est pas forcément celle imposée par l'élément mobile qui assure le mouvement) et ω la pulsation choisie.

Cette oscillation imposée crée un écoulement de drainage (également oscillant) qui se traduit par un champ de pression oscillant et donc par une oscillation harmonique sur la force $F(t)$ de la forme :

$$F(t) = F + f \cos(\omega t + \psi)$$

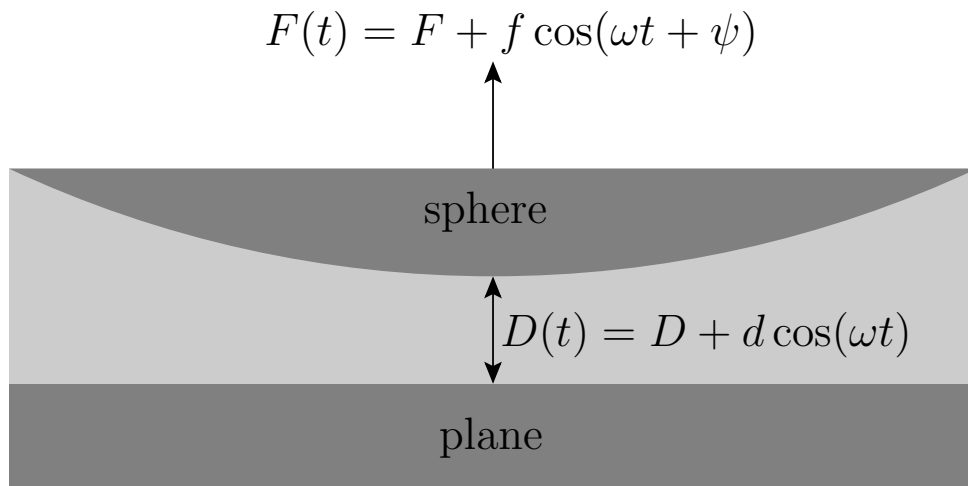


FIGURE 2.1 – Principe des SFA dynamiques. Une sphère et un plan confinent un liquide. La sphère se trouve à une distance D du plan. Une variation de la distance induit une réponse en force sur la sphère.

avec F une fonction variant lentement avec le temps et ψ une phase entre la force et le déplacement dynamique (cf figure 2.1).

L'utilisateur a donc ainsi accès à une interaction quasi-statique entre les surfaces *via* D et F et à la réponse dynamique du système *via* les deux nombres complexes $d_{\text{dyn}} = de^{i\omega t}$ et $f_{\text{dyn}} = fe^{i(\omega t + \psi)}$.

Les mesures dynamiques sont interprétées *via* une « impédance hydrodynamique », notée Z . Elle a été initialement introduite par Israelachvili *et al.* [32] et se définit par :

$$Z = \frac{f_{\text{dyn}}}{d_{\text{dyn}}} \quad (2.1)$$

L'impédance hydrodynamique est un nombre complexe noté $Z = Z' + iZ''$. Z' correspond à la réponse en phase du déplacement et donne accès à la réponse élastique du système tandis que Z'' est la réponse mécanique en phase avec la vitesse et donne accès à la réponse dissipative du système. Pour mieux l'appréhender et établir les équations élémentaires du SFA, nous verrons dans ce paragraphe le cas simple d'une sphère proche d'un plan, un liquide newtonien étant présent entre les surfaces. On décrit l'impédance hydrodynamique comme une réponse linéaire du système. Cette hypothèse de linéarité entre force et déplacement est valable par la linéarité de l'équation de Stokes aux faibles nombres de Reynolds (hypothèse à vérifier a posteriori) et si l'amplitude des oscillations est faible devant celle de la distance sphère-plan : $d_{\text{dyn}} \ll D$. Si de plus, de rayon de la sphère R est grand devant le gap entre les surfaces D (hypothèse vérifiée puisque dans notre configuration, $R \sim 3$ mm et D inférieure à quelques micromètres, nous pouvons nous placer dans le cadre de l'approximation de lubrification. Ajoutons trois hypothèses :

- Non glissement aux parois : la vitesse du fluide en contact avec les surfaces est nulle.
- Les surfaces sont indéformables.
- Le liquide est newtonien, ce qui implique que la contrainte de cisaillement τ_{rz} est proportionnelle au gradient de vitesse dans la direction normale de l'écoulement, le coefficient de proportionnalité étant la viscosité dynamique du liquide η :

$$\tau_{rz} = \eta \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad (2.2)$$

Sous ces hypothèses Brenner [76] a montré que la résultante des forces sur les surfaces, nommée force de Reynolds F_{rey} vaut :

$$F_{\text{rey}} = \frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D} \quad (2.3)$$

avec \dot{D} la vitesse relative des surfaces. L'impédance hydrodynamique s'obtient alors en remarquant que $\dot{D} = d_{\text{dyn}}\omega$ et que cette force est en phase avec la vitesse :

$$Z_{\text{rey}} = i \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D} \quad (2.4)$$

Dans ce cas simple, l'impédance hydrodynamique est un imaginaire pur. Remarquons que cette impédance est inversement proportionnelle à la distance entre les surfaces. Ce comportement entraîne deux conséquences importantes :

- L'impédance diverge lorsque les surfaces arrivent en contact. Ceci signifie que les contraintes au sein du liquide vont diverger, ce qui aura des conséquences importantes pour l'aspect déformation de surfaces.
- Les capteurs utilisés pour la mesure de distance sont conçus pour mesurer uniquement des distances relatives. Le comportement de l'inverse de $1/Z''$, linéaire avec la distance permet de définir une distance dite hydrodynamique et donc de placer un «zéro hydrodynamique». Tracer l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique nous renseigne donc sur la position des surfaces mais également sur la viscosité du liquide confiné. Cette caractérisation a été proposé par Georges *et al.* en 1988 [74].

Sous les hypothèses précédentes, nous pouvons dériver les caractéristiques (vitesse, pression et contrainte tangentielle) de l'écoulement hydrodynamique. Lorsque les surfaces se déplacent l'une par rapport à l'autre, le fluide est chassé de l'apex de la sphère suivant un profil de Poiseuille. Ainsi, la vitesse étant purement tangentielle (écoulement de lubrification), nulle au paroi, et maximale en $z(r)/2$ ($z(r)$ représentant le gap local entre les parois), elle s'écrit :

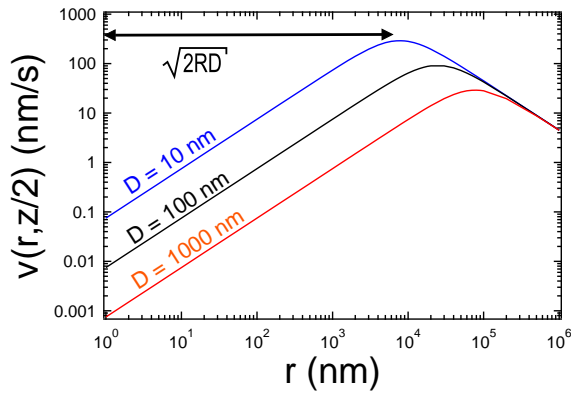
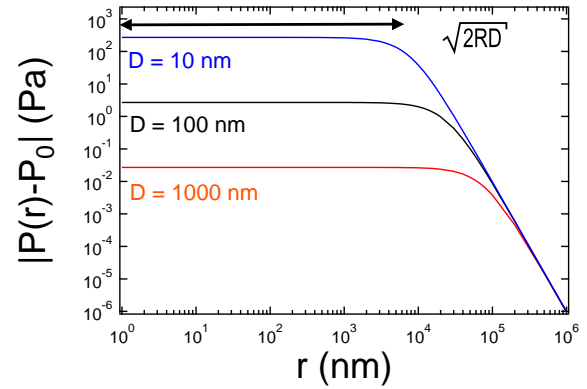
$$v_r(y) = \frac{3r\dot{D}y}{z^3}(z - y) \quad (2.5)$$

avec $z(r) = D + \frac{r^2}{2R}$. La vitesse dépend à la fois de la position verticale mais également de la position radiale. Radialement la vitesse est maximale en $r = \sqrt{2RD}$ et la vitesse maximale vaut alors :

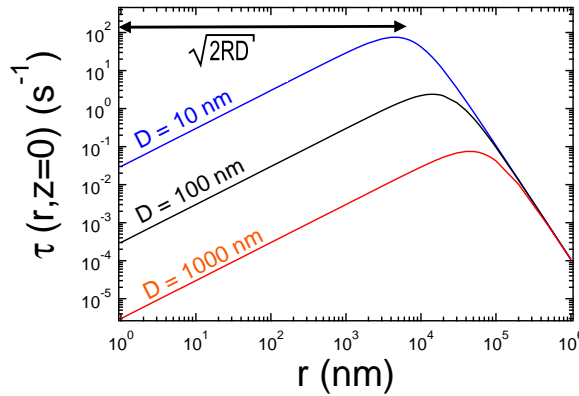
$$v_{\text{max}} = \frac{3\dot{D}}{8} \sqrt{\frac{2R}{D}} \quad (2.6)$$

Les vitesses classiques mises en jeu dans le cadre d'un SFA sont au maximum de l'ordre de quelques centaines de nm/s, comme le montre la figure 2.2a.

Concernant la pression, indépendante de la position y du point considéré, elle se dérive, à la position radiale r fixée, suivant l'équation :

(a) Vitesse radiale prise entre les deux surfaces (*i.e.* vitesse maximale)

(b) Surpression par rapport à la pression hydrostatique

(c) Taux de cisaillement pris à la surface (*i.e.* taux de cisaillement maximal).FIGURE 2.2 – Caractéristiques de l'écoulement de drainage entre une sphère et un plan pour un expérience typique de dSFA : $R = 3 \text{ mm}$, $\dot{D} = 1 \text{ nm/s}$, $\eta = 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$$P(r) = P_0 - \frac{3\eta R \dot{D}}{z^2(r)} \quad (2.7)$$

avec P_0 la pression hydrostatique. D'après cette expression, la pression est quasiment constante sur une échelle typique de $\sqrt{2RD}$ puis décroît, comme indiqué figure 2.2b.

Le taux de cisaillement τ_{rz} s'écrit

$$\tau_{rz} = \frac{\partial v(r, z)}{\partial z} = -\frac{3r\dot{D}}{z^3}(z - 2y) \quad (2.8)$$

Le taux de cisaillement est maximal aux parois et sa valeur maximale est atteinte à une distance $r = \sqrt{2RD}/3$ de l'apex de la sphère (figure 2.2c).

Finalement, ces différentes caractéristiques nous permettent de tirer plusieurs conclusions :

- L'échelle caractéristique des phénomènes mis en jeu est de l'ordre de $\sqrt{2RD}$.
- La pression croît fortement avec le confinement. Pour des confinements de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la pression peut excéder 10^6 Pa , ce qui corrobore la

remarque précédente sur la possible déformation des surfaces à fort confinement.

Ces calculs ont été réalisés sous l'hypothèse de faible nombre de Reynolds et en négligeant les termes instationnaires dans l'équation de Navier-Stokes. Vérifions ces hypothèses.

Le nombre de Reynolds vaut :

$$Re = \frac{\frac{3\dot{D}}{8R} \sqrt{\frac{2R}{D}} D \rho}{\eta} \approx \frac{\sqrt{RD\dot{D}}}{\frac{\eta}{\rho}} \quad (2.9)$$

$\dot{D} = h_0\omega$ avec ω la pulsation et h_0 l'amplitude d'oscillation. Pour des fréquences de l'ordre de 300 Hz, des amplitudes d'oscillation de 10 nm, et une sphère de 3 mm de rayon, on obtient pour un fluide aussi peu visqueux que l'eau un nombre de Reynolds de 10^{-4} . Les phénomènes en jeu sont bien visqueux et l'approximation de Stokes valable.

La stationnarité de l'écoulement est quant à elle régie par le rapport $\delta = \sqrt{\eta/\rho\omega}$. Si δ est grand devant $\sqrt{2RD}$, l'écoulement sera stationnaire. En utilisant les mêmes ordres de grandeurs que précédemment et dans les cas les moins favorables ($D = 1 \mu\text{m}$ et de l'eau comme liquide), on obtient $\frac{\delta}{\sqrt{2RD}} \sim 1/3$. Donc en règle générale, l'écoulement sera bien stationnaire. Cependant on peut remarquer que dans certains cas, la non-stationnarité pourra jouer un rôle. Ces cas seront explicités à la section 4.2.3.

Pour répondre à la problématique du transport d'ions confinés, nous avons vu la nécessité de connaître les conditions hydrodynamiques dans lesquelles le phénomène est caractérisé. Il est donc important de caractériser notamment un éventuel glissement interfacial et la possible déformation des parois.

2.2 Le glissement interfacial

Dans le cas des expériences de transport, le glissement peut fortement influencer les résultats obtenus. Dans le cas d'eau ou de carbonate de propylène sur du verre, le glissement est toujours supposé nul. Même si cette hypothèse semble vérifiée dans le cas de nos mesures, nous allons montrer que le glissement peut être pris en compte dans l'analyse de nos données.

L'hypothèse de glissement (resp. de non-glissement) correspond à une condition de vitesse non nulle (resp. nulle) à la paroi. Cette dernière a été historiquement introduite par Bernoulli en 1738 afin de caractériser un écoulement macroscopique. En physique macroscopique, cette condition semble valable et les effets d'un non-glissement sont négligeables. Cependant dans le cas d'un écoulement microfluidique, cette condition peut être remise en question. Pour caractériser cette vitesse de non-glissement, on introduit une longueur de glissement b qui se définit comme la longueur dans le solide pour laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse à la paroi s'annule :

$$v_g = v_r(z=0) = b \frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.10)$$

Si la longueur de glissement est positive, la vitesse à la paroi est non nulle et le fluide semble glisser sur la paroi solide, comme c'est le cas pour de l'eau sur une surface

hydrophobe. Une longueur de glissement nulle signifie une condition de non-glissement et une longueur de glissement négative traduit la présence d'une couche de molécules immobiles et bloquées à la paroi.

Vinogradova [77] a calculé la force dynamique ressentie par les surfaces en présence de glissement pour une géométrie sphère-plan. L'impédance hydrodynamique résultante s'exprime selon l'expression :

$$Z_b(\omega, D) = i \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} f^* \left(\frac{D}{b} \right) ; f^*(x) = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{6x}{4} ((1 + x/4)\ln(1 + 4/x) - 1) \right] \quad (2.11)$$

De nombreuses expériences [78, 79, 80, 81] ont permis de vérifier cette expression. Cottin-Bizonne [82] a notamment mesuré avec une grande précision la longueur de glissement dans le cas d'eau confinée entre une sphère hydrophile et un plan hydrophobe (dépôt d'OctadécylTrichloroSilane). La figure 2.3 montre les points expérimentaux et l'ajustement obtenu avec la formule 2.11.

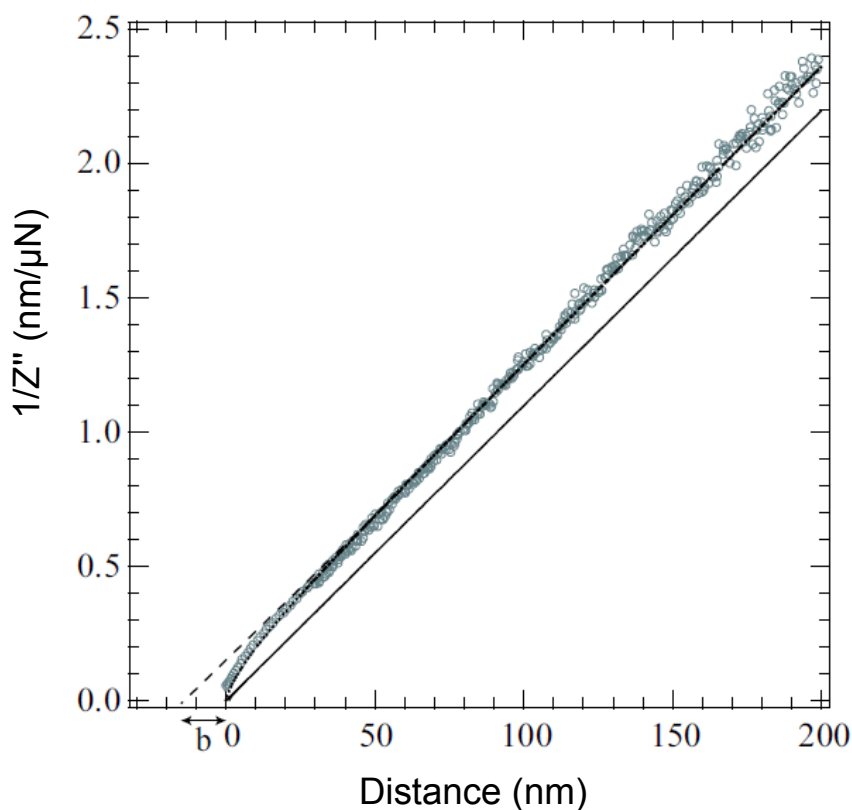


FIGURE 2.3 – Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique. Les points expérimentaux (cercles) ont été obtenus par Cécile Cottin-Bizonne pour un système pyrex/eau/OTS. L'ajustement (trait pointillé) a été réalisé *via* la formule obtenue par Vinogradova (équation 2.11) et a permis de mesurer une longueur de glissement de 17 nm. Le trait plein correspond à l'impédance obtenue s'il n'y avait pas de glissement. Crédits : [82]

Si l'expérience est menée jusqu'à obtenir $1/Z''=0$, alors on peut placer une vraie origine des distances, correspondant à la distance entre les surfaces solides. En cas de glissement

l'ajustement avec la formule de Vinogradova donne alors la longueur de glissement. On remarque qu'en cas de glissement, la valeur de $1/Z''$ est toujours inférieure à l'ajustement linéaire obtenu à longue distance. Ceci correspond au fait que le film liquide en écoulement est plus mince que ce que l'hydrodynamique à longue distance suggère. Le dSFA permet donc la mesure précise des longueurs de glissement.

2.3 La déformation des parois : l'élastohydrodynamique

Lorsque le gap devient faible, la pression augmente selon D^{-2} . Cette pression divergeant, les parois vont alors se déformer. Cette situation présente un écart à la loi de l'hydrodynamique simple présentée jusqu'à présent. Elle nous servira de référence pour comparer nos données expérimentales à un modèle connu : l'élastohydrodynamique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la majorité de la pression s'exerce sur une distance caractéristique $\sqrt{2RD}$ de manière uniforme résultant en une force de Reynolds F_{rey} . Cette pression de valeur uniforme $F_{\text{rey}}/2\pi RD$ crée une indentation u dans le plan sur une étendue latérale $\sqrt{2RD}$. Cette indentation résulte d'une déformation du solide sur une profondeur elle aussi de la taille caractéristique $\sqrt{2RD}$ [83]. En considérant la réponse linéaire d'un film élastique *via* la loi de Hooke, on peut relier l'indentation à la force exercée selon l'équation :

$$\frac{u}{\sqrt{2RD}} \sim \frac{F_{\text{rey}}/2\pi RD}{E^*} \quad (2.12)$$

où E^* correspond au module d'Young réduit $E^* = E/(1 - \nu^2)$, avec ν le coefficient de Poisson du solide. La mécanique totale du système est régie par deux éléments : une partie élastique qui sollicite les solides, prédominante à faible distance, et une partie visqueuse caractéristique de l'écoulement de fluide, prédominante à grande distance. Le système total peut donc être modélisé comme deux parois indéformables reliées par un ressort et un amortisseur comme le montre la figure 2.4.

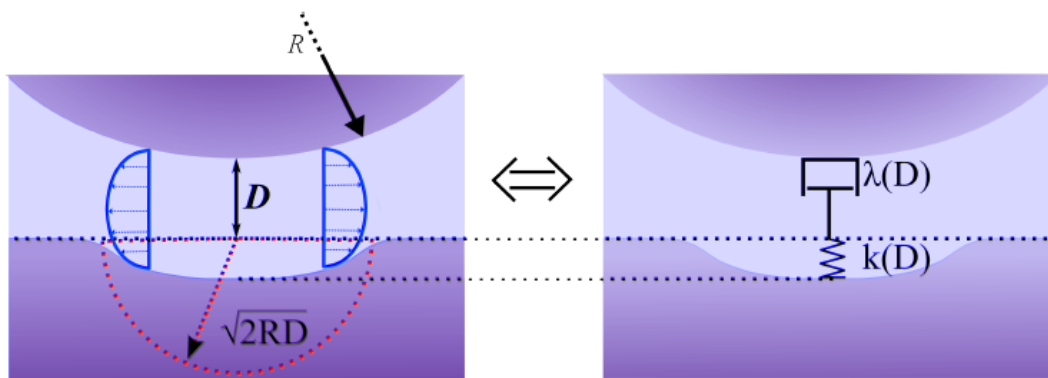


FIGURE 2.4 – . Représentation d'un écoulement lorsque les surfaces se déforment. Le plan est sondé sur une taille caractéristique $\sqrt{2RD}$. Modélisation de l'écoulement et de l'indentation par un système ressort-amortisseur afin de simuler l'impédance hydrodynamique correspondante. Crédits : [84]

La raideur s'exprime suivant l'équation :

$$K(D) = \frac{F_{\text{rey}}}{u} \sim \pi E^* \sqrt{2RD} \quad (2.13)$$

tandis que l'amortissement est donné par :

$$\lambda(D) = \frac{F_{\text{rey}}}{(h_0 + u)\omega} \quad (2.14)$$

En utilisant l'expression de la force de Reynolds et en supposant $h_0 \gg u$, cette expression se réécrit :

$$\lambda(D) \sim \frac{6\pi\eta R^2}{D} \quad (2.15)$$

En comparant les deux expressions 2.15 et 2.14 de la force de Reynolds obtenue, on obtient une estimation de l'indentation :

$$ku = -i\omega\lambda(h_0 + u) \Leftrightarrow u = -\frac{i\lambda h_0\omega}{K + i\omega\lambda} \quad (2.16)$$

On peut alors réinjecter cette expression dans l'impédance pour obtenir :

$$Z(\omega, D) = \frac{F_{\text{rey}}}{h_0} = \frac{i\omega\lambda}{1 + i\omega\lambda/K} \quad (2.17)$$

Ces expressions sont valables pour $u \gg h_0$, *i.e.* lorsque l'indentation est faible devant l'amplitude d'oscillation. La raideur étant proportionnelle à $D^{1/2}$ et l'amortissement variant de manière inversement proportionnelle à la distance, cette hypothèse est vérifiée lorsque la raideur est grande devant l'amortissement *i.e.* à grande distance, ce sera le régime dit visqueux. L'impédance se réécrit alors à grande distance :

$$Z(\omega, D) \sim i\omega\lambda\left(1 - i\frac{\lambda\omega}{K}\right) \quad (2.18)$$

Lorsque la distance diminue, l'amortissement devient de l'ordre de grandeur de la raideur à une distance critique D_c telle que :

$$K \sim \lambda\omega \Leftrightarrow D \sim R \left(\frac{\eta\omega}{E^*}\right)^{2/3} = D_c/8 \quad (2.19)$$

Le facteur 8 intervient lors de la résolution exacte du calcul [85]. L'équation 2.18 devient alors :

$$Z(\omega, D) \sim \frac{6\pi\eta R^2}{D} \left(i + \left(\frac{D_c}{D}\right)^{3/2} \right) \quad (2.20)$$

À grande distance, la partie élastique possède un comportement en $D^{5/2}$ et la partie visqueuse évolue en D^{-1} , comme nous l'avons déjà vu précédemment.

Lorsque la distance est plus faible que la distance critique, l'amortissement est tel que le fluide ne s'écoule plus et alors $h_0 \sim u$. En réalité, ceci n'est vrai que proche de l'apex de la sphère. On peut en effet toujours trouver une distance telle que la distance locale soit plus grande que la distance de coupure. Il y a donc un écoulement partiel du fluide.

L'impédance totale sature néanmoins lorsque la distance est inférieure à la distance de coupure. La théorie complète a été développée par Leroy *et al.* [85] et Villey *et al.* [84].

La résolution totale de ce modèle amène à considérer l'impédance sous la forme :

$$Z(\omega, D) = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} g_k \left(\frac{D}{D_c} \right) \quad (2.21)$$

avec $g_k(x)$ une fonction maîtresse résolue numériquement. Tout système newtonien répondant à cette théorie suit le comportement de la fonction maîtresse. Les résultats dépendent de la viscosité et du module de Young, présents dans le préfacteur. En échelle log-log, l'ajustement revient à effectuer une translation de la fonction maîtresse en fonction de ces paramètres. La figure 2.5 représente la résolution numérique de cette théorie de l'élastohydrodynamique.

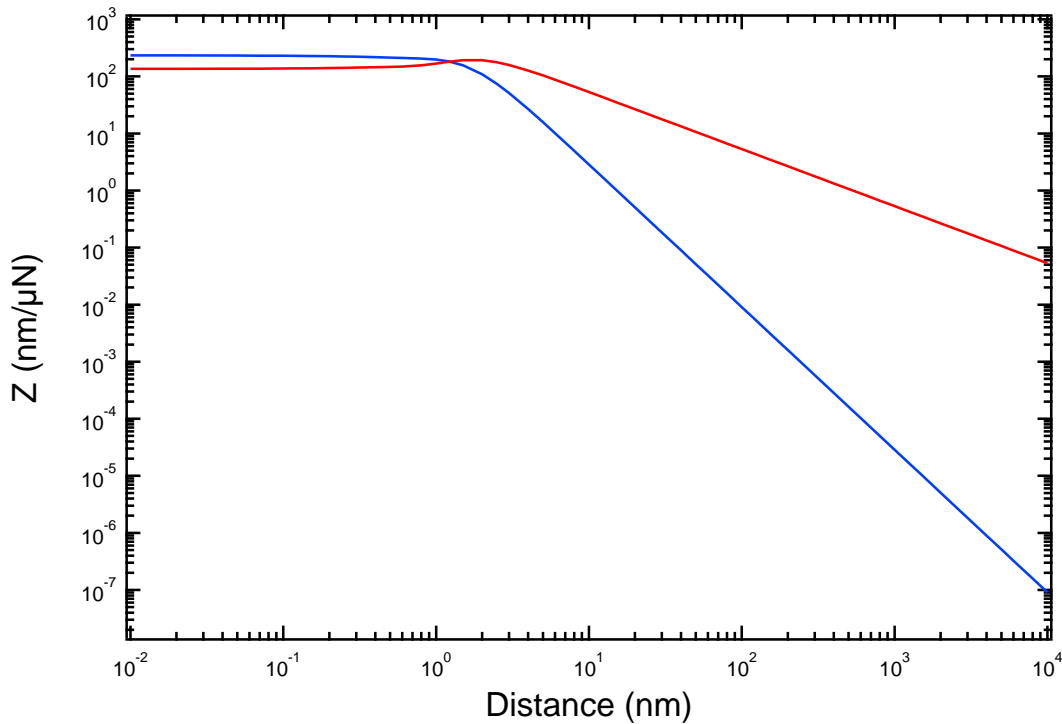


FIGURE 2.5 – . Impédance hydrodynamique complexe Z pour un système avec un solide de module d'Young 70 GPa et un liquide avec une viscosité de 2 mPa.s. En rouge la partie imaginaire, image de la dissipation, et en bleu la partie réelle, image de la raideur du système.

On retrouve les comportements prédits à grande et faible distance. On visualise parfaitement sur ces courbes l'existence d'une distance de coupure D_c en-dessous de laquelle seule l'élasticité du substrat est sondée. Pour les systèmes que nous voudrions étudier, il sera nécessaire d'avoir D_c le plus faible possible afin de pouvoir sonder les propriétés rhéologiques aux plus faibles distances possibles. Si la longueur de coupure est trop importante, il nous sera impossible de caractériser la dynamique du système confiné.

2.4 Impédance ou admittance ?

L'impédance hydrodynamique, quantité complexe, a été historiquement introduite et calculée pour un système de films minces par Leroy *et al.* [85] puis reprise par la suite en conservant cette vision. Or on pourrait se demander si l'impédance hydrodynamique est la grandeur physique la plus représentative des interactions du système. En effet, les systèmes considérés sont en général constitués de trois parties : le volume, les interfaces et les solides. Le volume traite majoritairement des propriétés hydrodynamiques ou visco-élastiques du fluide. Le solide peut quant à lui se déformer et ainsi influencer sur l'écoulement. Enfin les phénomènes aux interfaces peuvent avoir de nombreuses causes, comme la présence d'un film mince de polymères, ou encore des doubles couches électrostatiques. Ces trois « zones géographiques » sont, dans une vision simpliste, empilées les unes sur les autres. Le système total est alors composé d'impédance en série, chacune représentative d'une des zones décrites précédemment. Or les impédances mécaniques en série ne s'additionnent pas, ce qui entraîne un mélange des effets des différentes couches. Cette combinaison des effets est très bien décrite dans l'équation 2.20 où la partie imaginaire rend compte uniquement du comportement visqueux du fluide mais où la partie réelle couple les effets visqueux et les effets de raideur des surfaces. En revanche, les admittances mécaniques s'additionnent lorsque les systèmes sont en série. Ainsi l'inverse de l'équation 2.17 amène :

$$Y(\omega, D) = \frac{1}{Z(\omega, D)} = \frac{1}{K} - i \frac{1}{\omega\lambda} \quad (2.22)$$

Cette équation montre immédiatement que, considérer l'admittance à la place de l'impédance pour traiter ce système, découple la partie hydrodynamique (représentée par la partie imaginaire de l'admittance) et la contribution des surfaces (représentée par la partie réelle de l'admittance). L'admittance Y dérivée du modèle présenté précédemment est tracée figure 2.6 et s'exprime aux grandes distances sous la forme :

$$Y \simeq -\frac{iD}{6\pi\eta R^2\omega} + \frac{3\pi}{32E^*\sqrt{2RD}} \quad (2.23)$$

On observe une admittance réelle décroissante en $D^{-1/2}$ et une partie imaginaire croissante et proportionnelle à D . On peut noter que le comportement hydrodynamique reste linéaire sur une plage plus étendue que lorsqu'on considère l'impédance. En effet, on observe sur la figure 2.5 que le comportement linéaire de la partie imaginaire de l'impédance tient jusqu'à 3 nm alors que la partie imaginaire de l'admittance reste linéaire jusqu'à 1 nm environ. La vision admittance permet donc de sommer les différentes contributions et donc de les isoler les unes des autres. On découple donc les effets pour pouvoir mieux les étudier. Bien évidemment, certains phénomènes physiques ne seront pas forcément en série mais auront également des composantes en parallèle. La vision impédance ou admittance devra donc être adaptée à chaque cas.

Conclusion

Les appareils à forces de surfaces dynamiques présentent un fort potentiel pour étudier de façon simultanée les propriétés d'équilibre et de transport sur des surfaces en solution. L'utilisation de l'impédance hydrodynamique s'avère pouvoir à la fois renseigner sur le

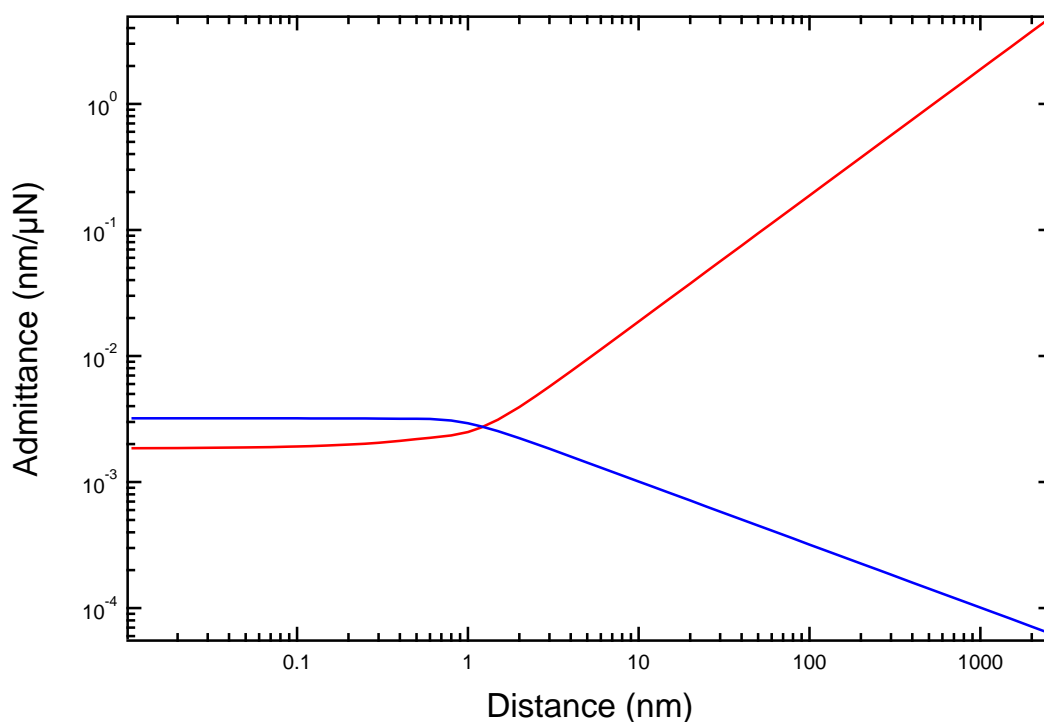


FIGURE 2.6 – Admittance pour un système avec un solide de module d’Young 70 GPa et un liquide avec une viscosité de 2 mPa.s. En rouge la partie imaginaire et en bleu la partie réelle.

comportement rhéologique du fluide, sur la déformation des parois et sur un éventuel glissement. Accéder à l’hydrodynamique de l’interface et au sein des doubles électrostatiques étant crucial pour comprendre les phénomènes de transport, le dSFA, à travers l’utilisation de l’impédance hydrodynamique, est l’outil adéquat pour caractériser à la fois les propriétés d’équilibre et de transport.

BILAN

- Une cohérence globale reliant propriétés d’équilibre et propriétés de transport électrocinétique des interfaces solides/solution d’électrolyte, reste encore à étudier et comprendre.
- Les appareils à forces de surfaces dynamiques semblent de bons candidats pour étudier ces phénomènes.
- L’impédance hydrodynamique est une grandeur qui rend parfaitement compte des propriétés des liquides proches des interfaces et répond donc à notre besoin pour étudier le transport d’électrolytes chargés proches de parois chargées.
- L’approche élasto-hydrodynamique est acquise et acceptée par la communauté scientifique. Elle nous servira de situation de référence pour comparer nos résultats à un état connu.

Deuxième partie

Mise en place expérimentale

Chapitre 3

Développement instrumental

Sommaire

3.1	Description mécanique du SFA de Grenoble	52
3.2	Contrôle du système piezoélectrique	53
3.3	Capteur de force	55
3.3.1	Joint de flexion	56
3.3.2	Mesure de déplacement pour le capteur de force	60
3.3.3	Obtention de la force	63
3.4	Capteur optique de déplacement	64
3.4.1	Statique	66
3.4.2	Dynamique	67
3.5	Contrôle de l'environnement	72
3.5.1	Environnement salle blanche	72
3.5.2	Table antivibrations	72
3.5.3	Boîte thermique et antivibrationnelle	73
3.6	Mesures et résolutions	76
3.6.1	Statique	76
3.6.2	Dynamique	77
3.6.3	Conclusion	78

Le chapitre 2 a montré la nécessité d'effectuer simultanément des mesures d'équilibre et des mesures dynamiques pour l'étude du transport d'électrolytes au voisinage d'une surface chargée. Lors de la première moitié de ma thèse je me suis donc consacré à l'élaboration d'un appareil à forces de surface (SFA) dynamique pour me permettre d'étudier les électrolytes confinés et plus particulièrement les effets couplés entre électrostatique et écoulement. Comme nous l'avons vu précédemment, les appareils à forces de surface permettent simultanément une mesure quasi-statique, qui pourra renseigner sur les effets de forces et phénomènes d'équilibre et une mesure dynamique qui rendra possible l'étude du transport. Ce chapitre sera consacré à l'étude détaillée du SFA dynamique, à sa réalisation et son fonctionnement.

Nous verrons comment engendrer un déplacement $D(t)$ entre deux surfaces macroscopiques de la forme :

$$D(t) = D + d \cos(\omega t) \tag{3.1}$$

et comment le mesurer. Nous étudierons également le capteur mesurant la force $F(t)$ ressentie par la sphère et induite par ce déplacement, de la forme :

$$F(t) = F + f \cos(\omega t + \phi) \quad (3.2)$$

conformément à ce que nous avons présenté en introduisant l'impédance hydrodynamique.

Nous allons présenter dans ce chapitre les choix technologiques que nous avons réalisés afin de pouvoir caractériser le système d'étude : les électrolytes confinés. En effet, comme le montre le modèle présenté section 2.1, les propriétés mesurées en dynamique doivent, pour caractériser ne serait-ce qu'un fluide simple newtonien, pouvoir être réalisées sur plusieurs ordres de grandeur en impédance mais également en confinement, ce qui explique la difficulté d'effectuer des mesures en SFA. Le capteur de force statique doit quant à lui permettre d'observer les interactions électrostatiques décrites par la théorie DLVO (*cf.* section 1.2.4.1).

Nous décrirons tant les actionneurs que les capteurs présents dans le système ainsi que l'environnement vibrationnel dans lequel le SFA évolue.

3.1 Description mécanique du SFA de Grenoble

Un schéma réalisé sous solidworks (figure 3.1) représente l'appareil à forces de surfaces dynamique réalisé au cours de ma thèse. Ce SFA s'inspire des appareils à forces de surfaces réalisés à l'école Centrale Lyon par André Tonck [36] et à l'institut Lumière Matière par Jérôme Crassous, Frédéric Restagno et Elisabeth Charlaix [86].

Une sphère et un plan servent à confiner le liquide d'intérêt. Le plan est relié à un élément piézoélectrique (LISA Physik Instrument) tandis que la sphère est reliée à un élément élastique (joint de flexion) qui permet de mesurer la force exercée par le plan sur la sphère *via* le liquide. Lorsqu'une contrainte est appliquée, l'élément élastique se déforme et la mesure de son déplacement donne accès à la force comme lorsqu'un ressort se déforme : c'est l'élément principal du capteur de force.

Le déplacement relatif des surfaces est réalisé *via* un bloc de translation composé d'un moteur continu M126 (non représenté sur le schéma) de chez Physik Instrument utilisé pour les grands déplacements de plus de quelques micromètres et d'un piézoélectrique pour les déplacements nanométriques et pour l'oscillation harmonique. On peut noter sur le graphe que le système est vertical, ce qui permet de plonger le système sphère-plan dans un bain, et ainsi de travailler avec des fluides volatiles.

Le déplacement relatif entre les surfaces et le déplacement du joint de flexion sont mesurés par interférométrie *via* quatre miroirs. Les miroirs doivent être parallèles deux à deux afin d'avoir la meilleure sensibilité possible. Pour les régler, quatre moteurs physik instrument M230 et M228 permettent de régler les miroirs deux à deux.

Le dernier élément de la partie centrale du SFA est le système bobine-aimant (non représenté sur le schéma mais visible sur la photographie figure 3.5) qui permet de déplacer le joint de flexion sans déplacer le plan. L'aimant est collé sur le joint de flexion (sous les deux miroirs et à l'aplomb de la sphère pour éviter toute torsion). La bobine est liée rigidement au bâti. Lorsqu'un courant traverse la bobine, l'aimant est déplacé et le joint de flexion se déforme. Ce système est utilisé lors des phases de calibration. La relation

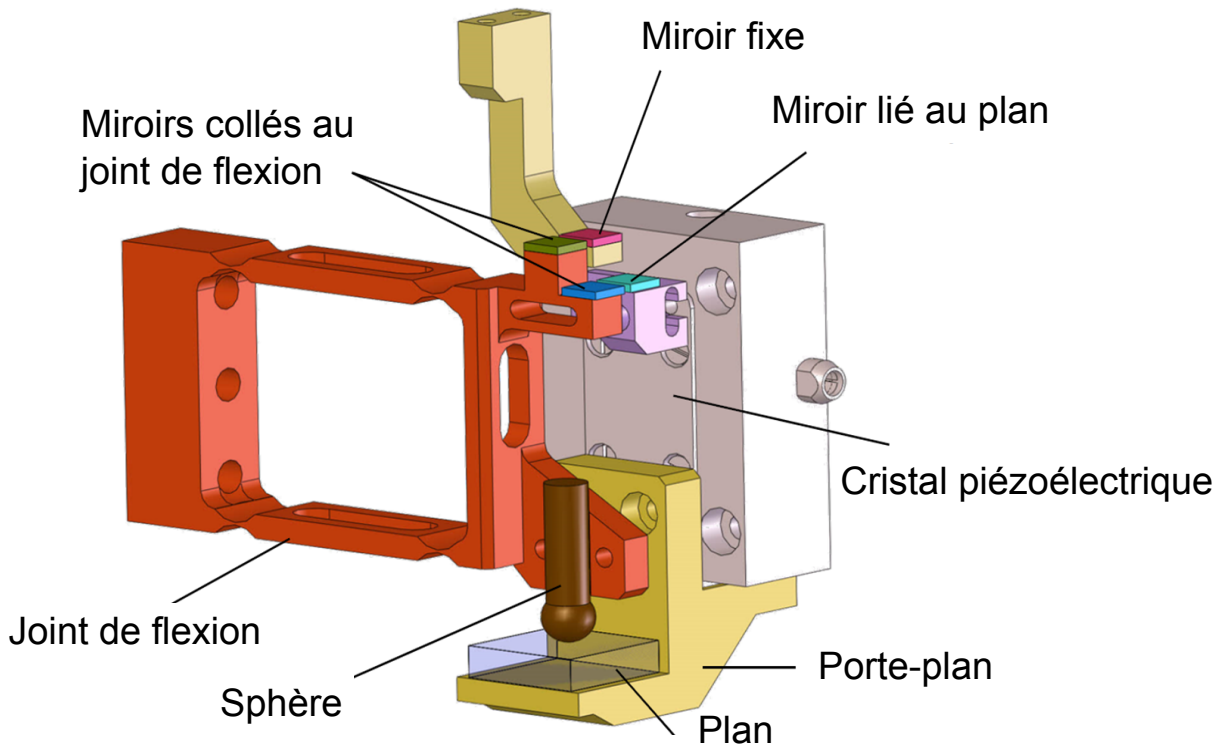


FIGURE 3.1 – Schéma du cœur du SFA dynamique réalisé sous Solidworks. On peut voir les miroirs, le joint de flexion (pièce rouge), le piézoélectrique (en gris) avec le porte plan et les deux surfaces en vis-à-vis.

linéaire entre la force appliquée sur l'aimant et le courant traversant la bobine nous permet de calibrer la raideur du joint de flexion ainsi que les paramètres de contraste optique.

3.2 Contrôle du système piezoélectrique

L'un des éléments principaux du SFA est l'élément piézoélectrique qui permet d'effectuer le déplacement relatif des surfaces en déplaçant le plan, la sphère étant fixe. La position du plan peut être maintenue avec une précision picométrique. Cependant, le déplacement du cristal piézoélectrique étant mesuré par ailleurs, le contrôle de sa position n'est pas critique. Il est bien plus important de contrôler finement la vitesse de déplacement qui assure à la fois le caractère quasi-statique des expériences de dSFA et leur reproductibilité, certains phénomènes dépendant de la vitesse. Pour alimenter le cristal piézoélectrique, on applique sur une de ses bornes une rampe de tension générée par un boîtier électronique fabriqué par nos soins et imposant un déplacement D qui varie linéairement avec le temps. Sur l'autre borne, on applique une tension harmonique utilisée pour les mesures dynamiques, *via* une détection synchrone. Le déplacement résultant total est donc $D(t) = D + d \cos(\omega t) = D + d_{\text{dyn}}$.

L'excitation dynamique délivrée par une détection synchrone (SR 830 Stanford Research), fournit des oscillations à des fréquences allant de 10 à 500 Hz et d'amplitude de 4 mV à 0.5 V, ce qui correspond à une amplitude de quelques angströms jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres.

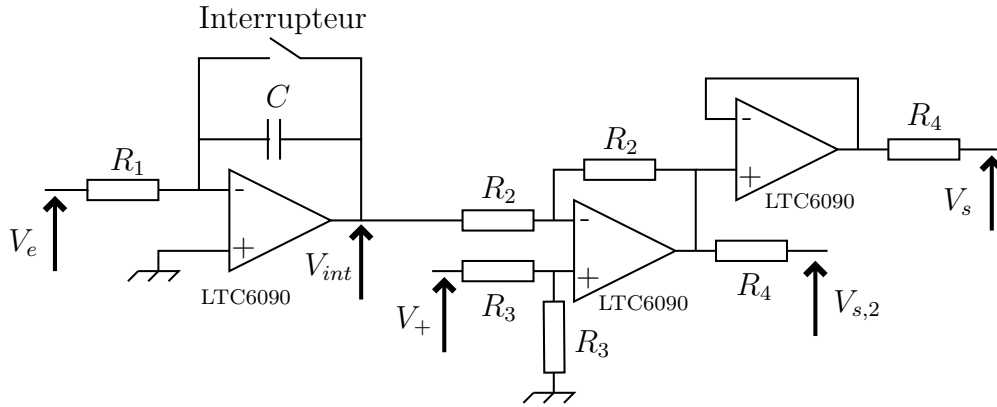


FIGURE 3.2 – Schéma électronique du boîtier de contrôle du piézoélectrique. Le premier amplificateur réalise un intégrateur, le second permet une symétrie des tensions et enfin le dernier permet de créer un suiveur afin d'éviter tout problème d'adaptation d'impédance. $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$, $C = 10 \text{ }\mu\text{F}$, $V_+ = 120 \text{ V}$, $R_2 = 10 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 1 \text{ M}\Omega$, $R_4 = 1 \text{ k}\Omega$

Le déplacement quasi-statique doit pouvoir être effectué à des vitesses inférieures à l'ångström par seconde lorsque les surfaces sont proches du contact, et à plusieurs centaines de nanomètres par seconde lorsqu'on est loin de celui-ci. Pour réaliser ce déplacement à vitesse contrôlée, nous avons utilisé un montage intégrateur piloté par un générateur de tension (AGILENT 33220A).

Le courant i traversant le condensateur s'exprime selon : $i = \frac{V_e}{R_1} = -C \frac{\partial V_{\text{int}}}{\partial t}$. On a alors en sortie de l'intégrateur : $V_{\text{int}} = V_{\text{int},0} - \frac{V_e}{R_1 C} t$. Or la sensibilité α du cristal piézoélectrique est de $12 \text{ }\mu\text{m}$ pour 120 V soit $\alpha = 100 \text{ nm/V}$, avec le piézoélectrique complètement dilaté pour une tension de 120 V et contracté pour une tension nulle. Afin de pouvoir travailler avec de telles tensions, nous avons utilisé un amplificateur LTC6090, qui possède de plus un courant de fuite de l'ordre du fA, très inférieur au courant $i = 10^{-10} \text{ A}$. Nous voulions également pouvoir avoir une sécurité en cas de dysfonctionnement et pouvoir éloigner rapidement le plan de la sphère. Pour cela, nous avons ajouté un interrupteur qui permet d'imposer $V_{\text{int}} = 0$. Cependant la position de sécurité nécessite d'avoir le cristal piézoélectrique étendu au maximum, à savoir 120 V . Le second amplificateur avec l'ensemble des résistances R_2 et R_3 et alimenté avec la tension $V_+ = 120 \text{ V}$ permet d'invertir les tensions 120 V et 0 V . On obtient donc finalement une tension $V_{s,2}$ en sortie du montage. Afin d'éviter les problèmes d'adaptation d'impédance, un dernier amplificateur en mode suiveur est ajouté afin de créer la tension V_s fournie au piézoélectrique. Le déplacement du piézoélectrique d_{piezo} est de la forme :

$$d_{\text{piezo}} = \alpha V_s = \alpha V_{s,0} - \frac{\alpha V_e}{R_1 C} t \quad (3.3)$$

Ceci donne lieu à une vitesse u :

$$u = \frac{\alpha V_e}{R_1 C} \quad (3.4)$$

Si on prend $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$ et $C = 10 \text{ }\mu\text{F}$, on obtient des vitesses comprises entre $u_{\text{min}} = 0.002 \text{ nm/s}$ et $u_{\text{max}} = 5.10^4 \times u_{\text{min}} = 100 \text{ nm/s}$. Le coefficient entre les deux

vitesse correspond à la plage de tension que peut délivrer le GBF Agilent.

Le bruit en position (de 1 \AA pour une vitesse de 0.5 \AA/s (figure 3.3) sera mesuré et ne sera donc pas contraignant. En revanche les fluctuations en vitesse peuvent influencer sur la reproductibilité des résultats et doivent donc être les plus faibles possible. Cette vitesse peut être maintenue sur 12 \mu m de déplacement avec des erreurs relatives de quelques pourcents.

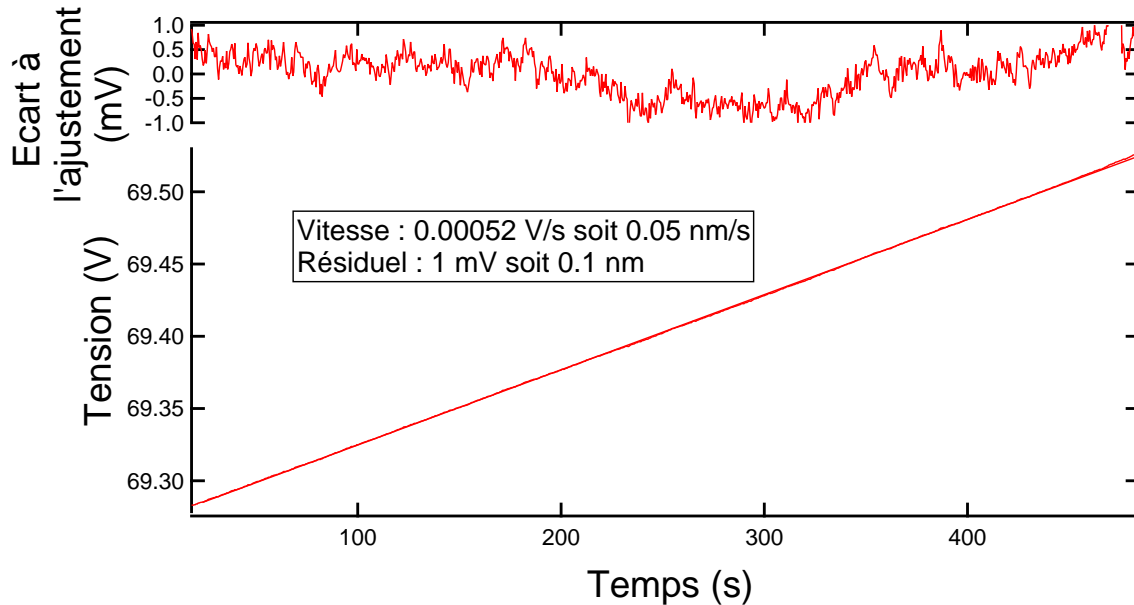


FIGURE 3.3 – Bruit et vitesse en tension que peut fournir le montage intégrateur.

3.3 Capteur de force

Ce capteur permet la mesure de la force exercée par le plan sur la sphère *via* le liquide suite au déplacement du plan. La figure 3.4 présente la chaîne de mesure de ce capteur.

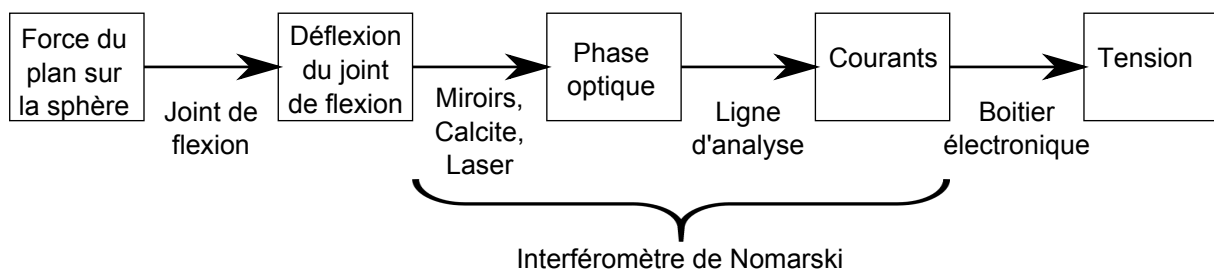


FIGURE 3.4 – Chaîne de mesure du capteur de force.

Nous verrons comment l'élément mécanique permet de faire le lien entre force et déflexion. Ensuite un ensemble optique permet de mesurer cette déflexion et de la traduire en terme de courant électrique. Enfin un boîtier conçu et réalisé au laboratoire transforme ce courant en tension qui sera alors l'image de la force, que ce soit la composante quasi-statique ou la partie oscillante.

3.3.1 Joint de flexion

Le principal élément du capteur de force est le joint de flexion : c'est l'équivalent d'un ressort, et la mesure de sa déflexion nous renseignera sur la force que l'on exerce sur lui. De même que pour un ressort, il est nécessaire de savoir quelle est sa raideur et surtout de la choisir. Le joint de flexion doit nécessairement être très léger et très raide de manière à pouvoir atteindre les fréquences les plus hautes possible. Néanmoins, pour être le plus sensible possible, la raideur doit être plutôt petite de sorte qu'une petite force produise un grand déplacement *via* la relation statique $x = F/K$ avec x le déplacement mesuré *via* le capteur présenté dans la partie suivante, K la raideur et F la force. Un bon compromis pour notre système est de prendre une raideur de l'ordre de 6000 N/m. Le joint de flexion a été conçu au laboratoire avec l'aide de Jérôme Giraud et ensuite réalisé au SERAS, atelier mécanique de l'institut Néel (*cf.* photographie figure 3.5) .

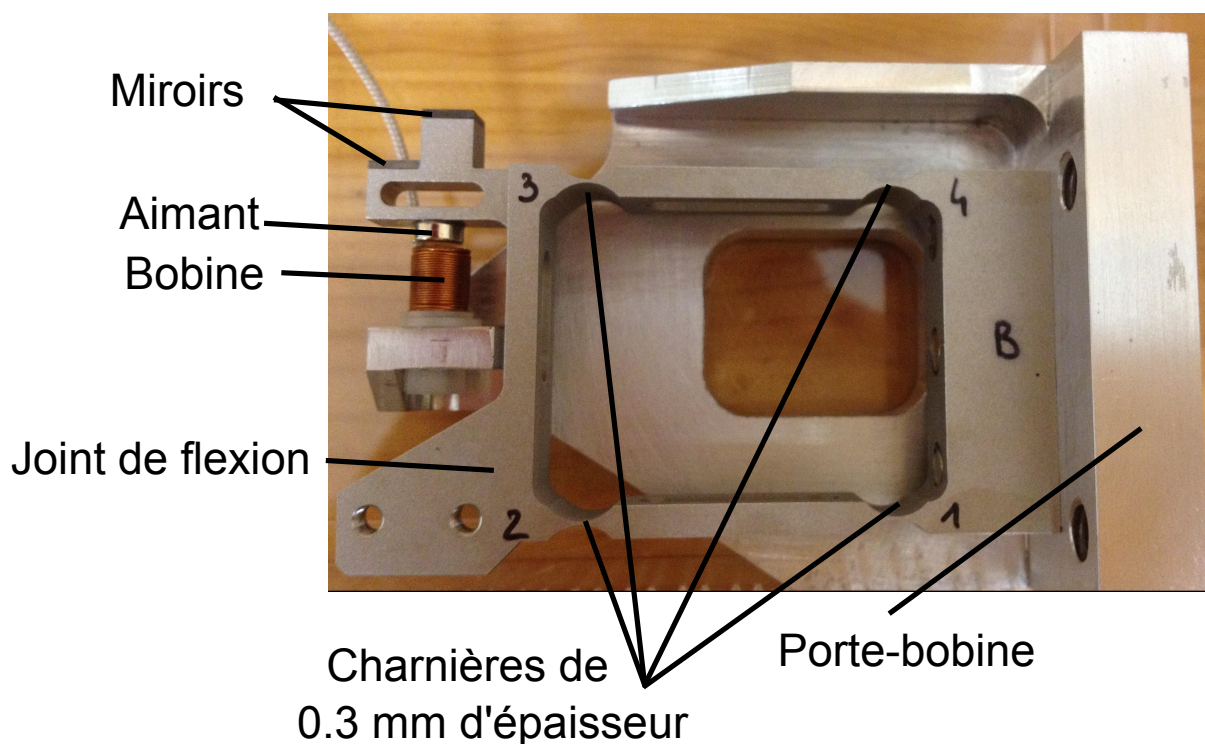


FIGURE 3.5 – Photographie du joint de flexion vissé au porte-bobine. On y voit les quatre charnières fines qui se déforment lorsqu'une contrainte est appliquée sur la sphère.

Afin de concevoir le joint de flexion et de le dimensionner, nous nous sommes inspirés de l'article de Smith [87], qui prédit la raideur d'un tel joint de flexion en fonction des paramètres géométriques et des propriétés du matériau. La raideur est donnée en supposant les quatre charnières identiques par :

$$K = \frac{EI}{\alpha RL^2} \quad (3.5)$$

avec E le module de Young du matériau, R le rayon de courbure des trous pour les charnières (4 mm ici), L la longueur entre les charnières, I et α dépendant de la géométrie : $I = \frac{1}{12}ht^3$ et $\alpha = 0.565t/R + 0.166$ avec h la largeur du joint de flexion et t l'épaisseur des charnières (0.3 mm pour le joint de flexion présenté ici). Pour corroborer et affiner ces

résultats, nous avons réalisé plusieurs modélisations par éléments finis pour dimensionner le joint de flexion et en caractériser ses propriétés. Nous avons simulé sous solidworks une force F de 1 mN et avons mesuré le déplacement x associé pour remonter à la raideur : $K = F/x$. Le déplacement obtenu (figure 3.6a) de $1.63 \cdot 10^{-4}$ mm amène une raideur de 6135 N/m, en accord avec la raideur souhaitée. Nous pouvons également obtenir les contraintes (figure 3.6b) dans le matériau et constater ainsi que les contraintes sont bien concentrées au niveau des charnières mais aussi visualiser les déplacements à partir desquels le matériau pouvait plastifier (environ 1 mm). Les figures 3.6d et 3.6e montrent le maillage utilisé pour obtenir nos résultats. La simulation a été réalisée avec les caractéristiques correspondant à l'aluminium 7075 utilisé pour la réalisation du joint de flexion et présentées table 3.1.

Propriétés	Valeurs	Unités
Module d'élasticité	$7.19999 \cdot 10^{10}$	N/m ²
Coefficient de Poisson	0.33	S.U.
Module de cisaillement	$2.68999 \cdot 10^{10}$	N/m ²
Masse volumique	2810	kg/m ³
Limite de traction	570000003	N/m ²
Limite d'élasticité	505000003	N/m ²
Coefficient de dilatation thermique	$2.4 \cdot 10^{-5}$	K ⁻¹
Conductivité thermique	130	W/(m.K)
Chaleur spécifique	960	J/(kg/K)

TABLE 3.1 – Caractéristiques de l'aluminium 7075.

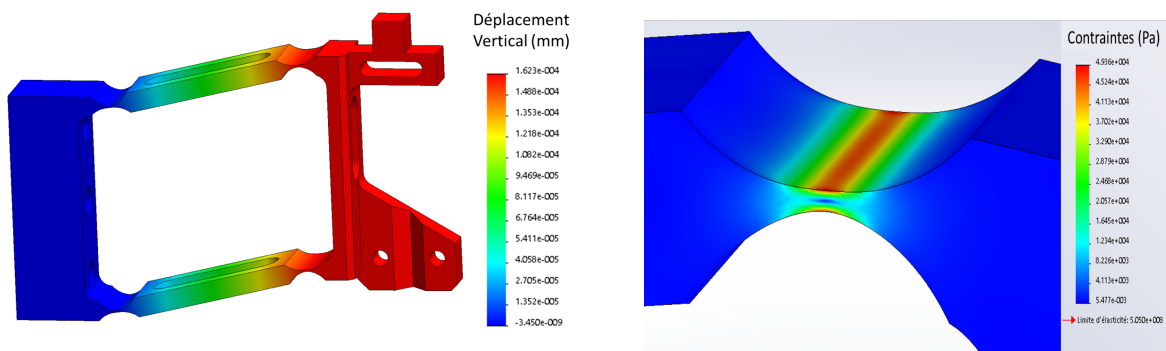
Comparé à la plupart des leviers ou cantilevers, le joint de flexion a été conçu pour permettre une translation optimale en minimisant la composante rotationnelle (la simulation solidworks garantit ainsi un défaut de translation de $8 \times 10^{-2} \mu\text{rad}/\mu\text{m}$, cf. figure 3.6c). En effet les quatre charnières très fines concentrent les contraintes et lorsqu'elles se déforment la géométrie de l'ensemble impose à la partie comportant les miroirs et la sphère une translation quasiment parfaite.

En pratique, on mesure la déflexion x du joint de flexion. Il faut alors le calibrer pour, connaissant la déflexion, en déduire la force s'exerçant sur les surfaces. Le lien entre force et déflexion est donné par le principe fondamental de la dynamique appliqué à la partie mobile du joint de flexion selon :

$$M\ddot{x} = -\alpha\dot{x} - Kx + F \quad (3.6)$$

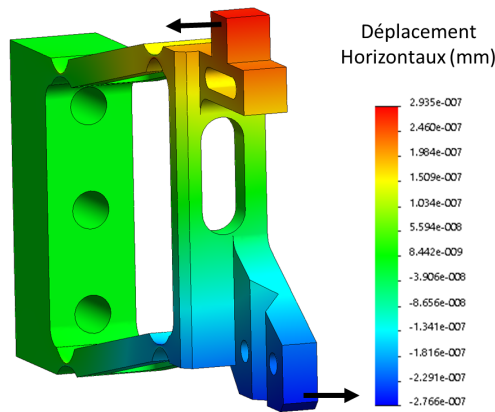
où K est la raideur du joint de flexion, M sa masse effective et α un coefficient de friction.

Pour le calibrer, une force oscillante à une fréquence donnée est appliquée au joint de flexion grâce au système bobine-aimant alimenté par une détection synchrone SR 830 et la réponse en déplacement est mesurée par la même détection synchrone. De plus, le courant envoyé par la détection synchrone dans la bobine est lu par une autre détection synchrone de façon à connaître exactement la force induite par la bobine sur l'aimant. En effet, la force exercée sur l'aimant est proportionnelle au gradient du champ magnétique, lui même proportionnel au courant circulant dans la bobine. Récouter la tension envoyée par la détection synchrone n'est pas satisfaisant car, à cause de la bobine, le courant

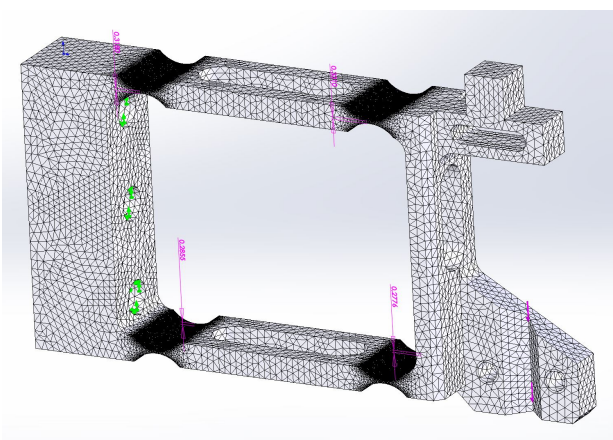


(a) Déformations du joint de flexion sous 1 mN de contraintes verticales appliquées vers le haut au niveau du porte sphère (partie bleue), la partie vissée (rouge) étant maintenue fixe sur un plan. Les déplacements vont de $1.62 \cdot 10^{-4}$ mm en bleu à $3.5 \cdot 10^{-9}$ mm en rouge.

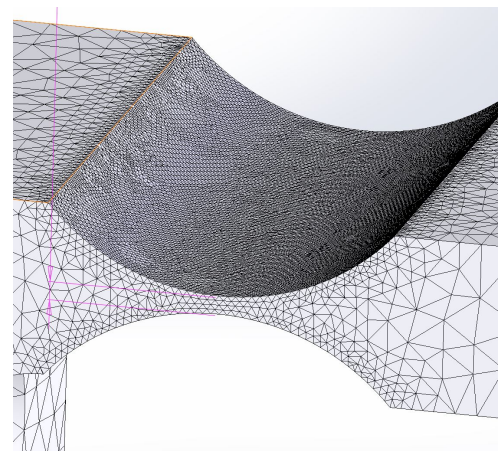
(b) Contraintes du joint de flexion sous les mêmes conditions. Les contraintes vont de $5 \cdot 10^4$ N/m² en rouge à $3 \cdot 10^{-3}$ N/m² en bleu foncé.



(c) Déplacement horizontal du joint de flexion lors d'un effort vertical. On en déduit pour 1 mN une rotation de $1.3 \cdot 10^{-8}$ rad pour une force appliquée de 1 mN soit une rotation de $8 \times 10^{-2} \mu\text{rad}/\mu\text{m}$.



(d) Maillage grossier utilisé lors de la simulation.



(e) Zoom sur le maillage fin appliqué sur les charnières de faible dimension.

FIGURE 3.6 – Simulation sous solidworks de la déformation du joint de flexion.

et la tension ne sont pas rigoureusement en phase. Prendre la tension comme référence, induirait un biais dans la phase de la force par rapport à la déflexion d'environ 1.5° à 400 Hz. La réponse en fréquence où l'inverse de la fonction de transfert noté gT_{JF}^{-1} est donc tracée et ajustée par un modèle d'oscillateur d'ordre 2 :

$$gT_{\text{JF}}^{-1} = \frac{x_{\text{opt}}}{I_{\text{bobine}}} = \frac{1/K}{1 - (\frac{\omega}{\omega_0})^2 + i\frac{1}{Q}\frac{\omega}{\omega_0}} \quad (3.7)$$

L'ajustement donne typiquement un facteur de qualité $Q = 1/2\alpha \sim 500$ et une fréquence de résonance $f_{\text{res}} = 118$ Hz comme le montre la figure 3.7 correspondant au module de la fonction de transfert du joint de flexion.

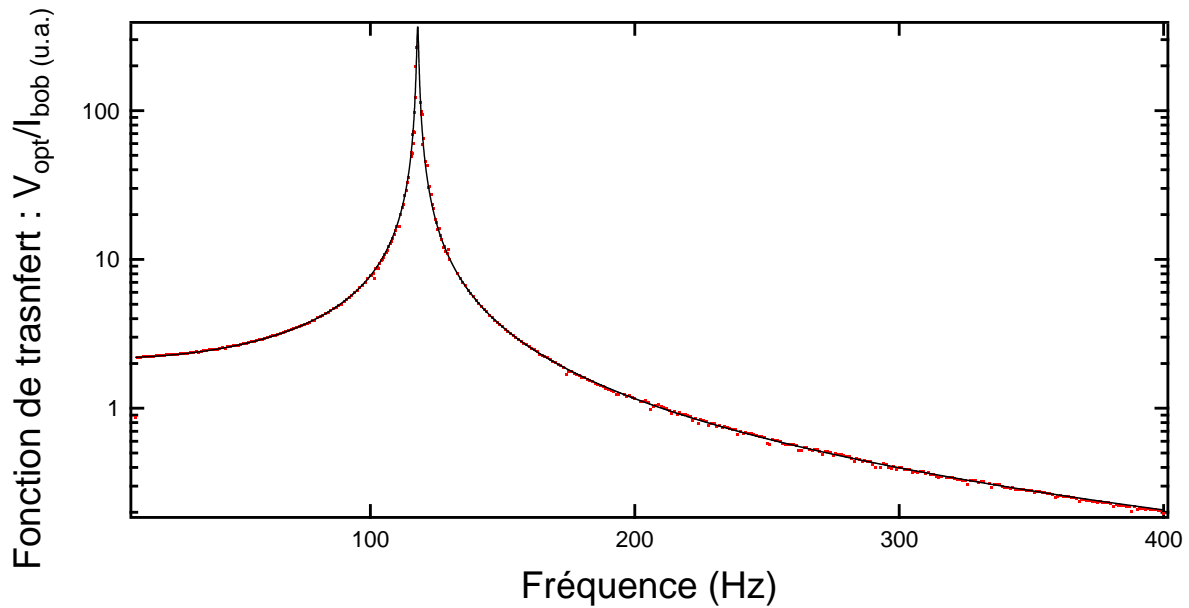


FIGURE 3.7 – Inverse de la fonction de transfert du joint de flexion réalisé grâce au système bobine-aimant et à une détection synchrone. Pour l'obtenir, on mesure la tension donnant la force V_{opt} et le courant passant dans la bobine I_{bob} qui est proportionnel à la force. L'ajustement (en noir) nous permet alors de traduire un déplacement dynamique à une fréquence donnée en une force dynamique.

En réalité, l'ensemble de l'ajustement n'est pas nécessaire. Seule la valeur de la fonction de transfert, nombre complexe directement accessible grâce aux détections synchrones, à la fréquence d'étude, est requise, ce qui évite des erreurs du type recopiage [84] qui peuvent intervenir lors de la détermination du facteur de qualité. La fonction de transfert à toutes les fréquences étant dans une unité arbitraire, on extrapole l'ajustement aux très basses fréquences et nous le fixons à la valeur de la raideur statique du joint de flexion.

Il est alors nécessaire de caractériser les paramètres du joint de flexion tels que la masse équivalente M_0 ou encore la raideur K . Afin d'obtenir ces deux grandeurs, nous utilisons la méthode des masses ajoutées : différentes fonctions de transfert sont réalisées avec différentes masses attachées au joint de flexion. Nous traçons ensuite l'inverse du carré de la fréquence de résonance f_{res}^{-2} en fonction de la masse M dont la relation suivante nous garantit une droite :

$$f_{\text{res}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (3.8)$$

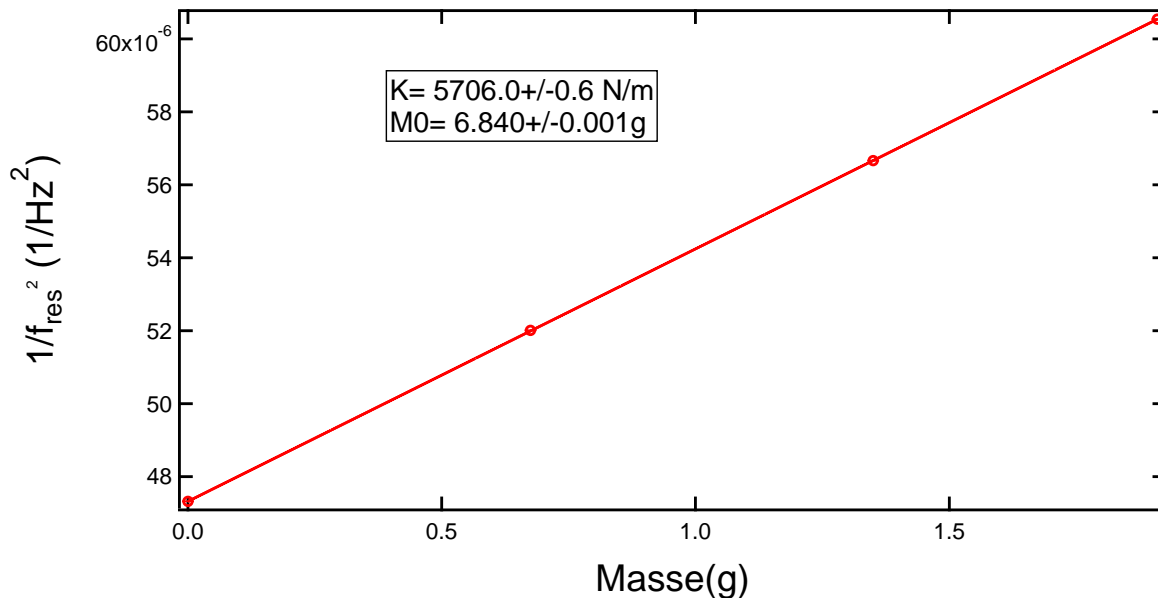


FIGURE 3.8 – Méthode des masses ajoutées. Pour obtenir la raideur du joint de flexion, nous regardons la variation de la fréquence de résonance en fonction de la masse supportée par le joint de flexion. En traçant l'inverse de la fréquence de résonance en fonction de la masse ajoutée, nous obtenons la raideur du joint de flexion et sa masse équivalente.

On obtient d'après la figure 3.8 une raideur de 5707 ± 1 N/m et une masse équivalente M_0 de 6.84 ± 0.01 g. Ces deux paramètres étant constants, ils ne sont mesurés qu'une seule fois pour chaque joint de flexion. En revanche, les paramètres représentatifs de la résonance varient d'une expérience à l'autre, ne serait-ce que par le changement de masse de la sphère et sont donc mesurés à chaque expérience.

Une fois tous ces paramètres connus, nous pouvons remonter à la force appliquée par le plan sur la sphère *via* le fluide en mesurant le déplacement du joint de flexion.

3.3.2 Mesure de déplacement pour le capteur de force

La mesure de la déflexion x du joint de flexion est réalisée par interférométrie. Cet interféromètre est adapté de l'interféromètre de Nomarski [88], présenté dans les travaux de L. Bellon [89], interféromètre permettant de minimiser le rapport signal sur bruit [90]. Cet interféromètre repose sur la mesure de la différence de marche entre deux faisceaux lasers polarisés perpendiculairement : le faisceau de référence se réfléchissant sur un miroir lié à une surface fixe, et le faisceau sonde se réfléchissant sur un miroir lié à la surface en mouvement dont on veut connaître le déplacement relatif par rapport à la surface de référence.

Pour réaliser cet interféromètre, nous utilisons un laser He-Ne (Melles Griot 05-STP-912) de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm d'une stabilité de 1 MHz sur 8 heures. Pour éviter les réflexions parasites et ainsi améliorer la stabilité du laser, le faisceau laser passe à

travers un isolateur de Faraday (Newport ISO-04-650-LP). Le faisceau est ensuite envoyé dans une fibre à maintien de polarisation (Newport F-PM630 FC/APC) avec un diamètre de cœur de $4,5 \mu\text{m}$. En sortie de fibre, un collimateur (Newport F-H10-NIR APC) envoie le faisceau sur un réducteur (coefficient $1/10$ avec une lentille convergente de 20 cm de focale et une lentille divergente de 2 cm de focale). La polarisation du faisceau est ensuite fixée à 45° des axes d'un élément biréfringent grâce à un polariseur de Glan-Taylor (Thorlabs DGL10) avec un grand facteur d'extinction ($100000 : 1$). On obtient ainsi un faisceau dont les deux états de polarisation I_s et I_p ont la même intensité. Après un passage dans un cube séparateur (tous les cubes utilisés sont des cubes BS010 Thorlabs avec traitement antireflet), le faisceau est envoyé dans l'élément biréfringent dont les axes sont alignés avec les polarisations s et p. Cet élément, une bicalcite, crée deux faisceaux parallèles, l'un étant polarisé s et se réfléchissant sur le miroir lié au joint de flexion (miroir bleu foncé sur la figure 3.1), l'autre étant polarisé p et se réfléchissant sur le miroir lié au plan *via* le piézoélectrique (miroir bleu clair).

Pour créer les deux faisceaux à partir d'un unique faisceau incident contenant les polarisations s et p, nous envoyons le faisceau initial sur un élément composé de deux lames de calcite, élément biréfringent. Entre les lames de calcite, une lame $\lambda/2$ positionnée à 45° des lames de la calcite permet d'inverser les polarisations des faisceaux de sortie de la première lame. La seconde lame est placée avec ses axes à 180° de ceux de la première lame de sorte que le rayon extraordinaire de la première lame devient le rayon ordinaire lors de sa traversée de la deuxième lame de calcite (*cf.* figure 3.9a).

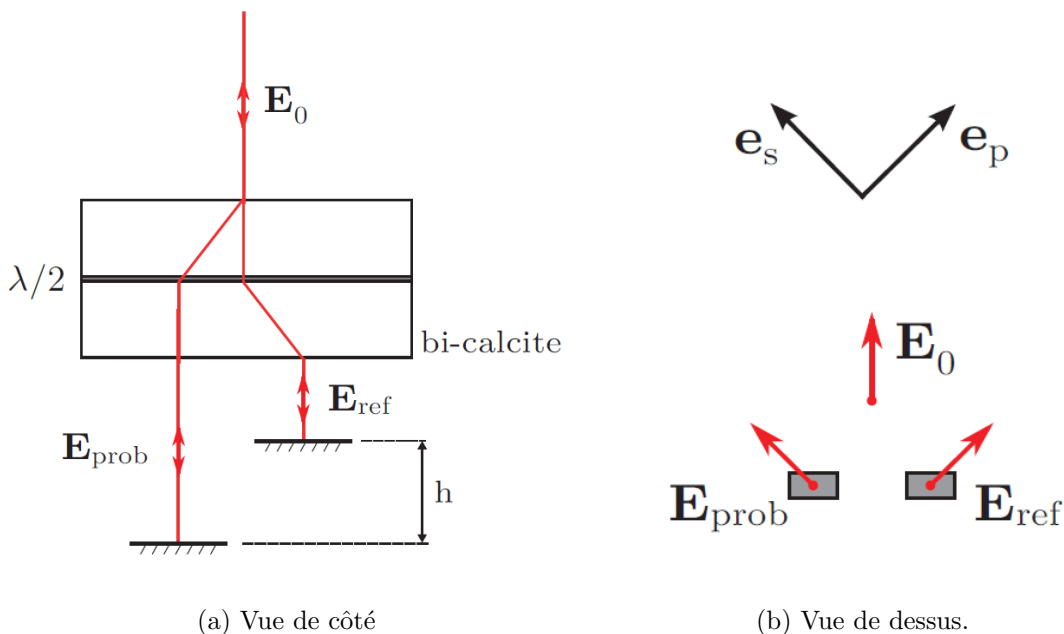


FIGURE 3.9 – Principe de la bicalcite

Ainsi le chemin optique dans les lames de calcites sont identiques pour chaque polarisations du faisceau incident [91] et les potentielles fluctuations de longueur d'onde du laser ou des fluctuations d'indice de la bicalcite avec la température sont corrigées. L'ensemble de la bicalcite génère deux faisceaux parallèles séparés de 4 mm , dont la séparation est

symétrique de part et d'autre du faisceau incident.

Les faisceaux arrivent perpendiculairement aux miroirs et après réflexion, ils sont renvoyés vers la bicalcite et recombinaison. Les miroirs sont des miroirs de chez Fichou, de 5 mm de côté et 1 mm d'épaisseur avec une rugosité à $\lambda/10$ collés à l'araldite avec le minimum possible de colle pour éviter que des effets capillaires ne viennent diminuer la planéité des miroirs. Nous utilisons de l'araldite pour que la colle ait un module de Young plutôt faible, ce qui permet, lors d'une potentielle dilatation thermique du joint de flexion, d'encaisser les déformations en transmettant un minimum de contraintes aux miroirs.

Les deux états de polarisation ont après recombinaison une différence de phase φ qui dépend de la distance x entre les miroirs :

$$\varphi = \frac{4\pi x}{\lambda} + \varphi_0 \quad (3.9)$$

où λ est la longueur d'onde du laser et φ_0 est un déphasage dû à la calcite. En termes de champ électrique, le champ électrique du faisceau initial étant de la forme $\mathbf{E}_0 = E_0(\mathbf{e}_s + \mathbf{e}_p)$, on obtient après recombinaison des faisceaux réfléchis un champ électrique $E_0(\mathbf{e}_s + e^{i\varphi}\mathbf{e}_p)$.

Le faisceau laser est ensuite envoyé dans une ligne d'analyse qui permet d'extraire φ [90, 37]. La ligne d'analyse est constituée d'un prisme de Wollaston W qui sépare, avec un angle de 20 °, le faisceau incident en deux faisceaux de polarisations perpendiculaires. Pour créer des interférences, les axes du prisme de Wollaston sont positionnés à 45 ° de ceux de la bicalcite, de sorte que les deux états de polarisation s et p soient projetés selon $\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_s + \mathbf{e}_p)$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_p)$. Ces projections sont ensuite focalisées *via* une lentille L (de distance focale 10 mm) sur une paire de photodiodes PhD (Osram Opto SFH 206K). Les intensités I_1 et I_2 captées par les photodiodes sont dépendantes de la phase φ . Les intensités produites par les photodiodes (en branchement photovoltaïque) sont alors simplement données par :

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{I_0}{2}(1 + \cos(\varphi)) \\ I_2 &= \frac{I_0}{2}(1 - \cos(\varphi)) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Ces photocourants sont ensuite envoyés dans un dispositif fabriqué maison dont le principe est représenté figure 3.10 (le schéma électrique complet est présenté en annexe C.7).

Le premier étage permet de transformer les courants I_1 et I_2 en tension V_1 et V_2 *via* des amplificateurs opérationnels (AO) AD8642 et une boucle de rétroaction utilisant des résistances de 2 M Ω et des condensateurs de 0,2 pF (bande-passante équivalent de 400 kHz). Ensuite ces tensions sont sommées *via* un AO OPA 277 et soustraites *via* un AO INA 105. On obtient finalement avec un diviseur AD734AQ le contraste C caractérisant l'état d'interférence :

$$C = K \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} = K \cos(\varphi) \quad (3.11)$$

avec $K = 10$ V le gain de l'amplificateur AD734. Nous voulons ici mesurer à la fois la partie quasi-statique de la déflexion (et donc de la force) et sa partie dynamique. Pour

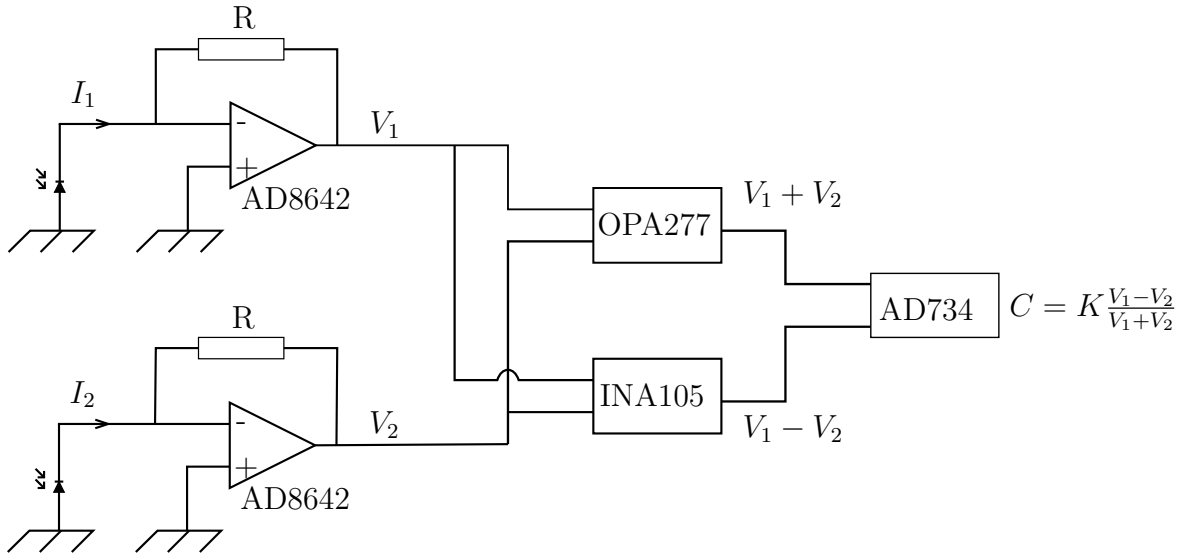


FIGURE 3.10 – Schéma électronique du boîtier récupérant les photocourants. Ce boîtier a été réalisé par Jean-Luc Mocellin à l’institut Néel.

mesurer le déplacement du joint de flexion, seuls quelques nanomètres seront explorés de part et d’autre du point de déflexion nulle. Le signal étant sinusoïdal, la plus grande sensibilité sera atteinte quand le signal sera nul (à savoir quand la pente du signal est maximale). Afin de se placer dans ces conditions, un compensateur de Babinet-Soleil est introduit en amont de la calcite. Il introduit ainsi entre les polarisations un déphasage réglable à distance, que l’on incluera dans φ_0 . Le déphasage est réglé de manière à être au maximum de sensibilité pour les mesures dynamiques, à savoir $\cos(\varphi) = 0$.

Néanmoins, l’équation 3.11 est une expression mathématique, si on suppose les signaux parfaits. De nombreux facteurs extérieurs, comme une mauvaise orientation du faisceau incident par rapport aux axes de la calcite ou par rapport aux axes du prisme de Wollaston ou encore des imperfections des éléments optiques (comme les cubes séparateurs ou les lentilles) peuvent décroître le contraste ou créer un offset. Le contraste mesuré C^m est donc de la forme :

$$C^m = O + A \cos(\varphi) \quad (3.12)$$

L’offset O et l’amplitude A sont mesurés lors des calibrations réalisées en déplaçant le joint de flexion *via* le système bobine-aimant. Le contraste est alors tracé en fonction du déphasage et la sinusoïde obtenue est ajustée afin d’obtenir l’offset et l’amplitude.

3.3.3 Obtention de la force

Nous avons alors accès à la déflexion statique (resp. dynamique) du joint de flexion *via* des tensions récupérées par un multimètre (resp. une détection synchrone). La mesure statique de la force F_{dc} est alors donnée par :

$$F_{dc} = kx = k \frac{\lambda}{4\pi} \operatorname{acos} \left(\frac{C^m - O}{A} \right) \quad (3.13)$$

Concernant le signal dynamique, le contraste est envoyé à une détection synchrone qui délivre alors une tension complexe V_{dyn} image de la déflexion dynamique. Cependant cette déflexion dynamique voit sa sensibilité varier si le signal de force statique n'est pas rigoureusement nul. La sensibilité du signal vaut :

$$\text{sens}_{\text{opt}}(C^m) = \left. \frac{dC^m}{dx} \right|_{C^m} = \frac{4\pi A}{\lambda} \cos \left(\text{asin} \left(\frac{C^m - O}{A} \right) \right) \quad (3.14)$$

La force dynamique F_{dyn} obtenue est alors :

$$F_{\text{dyn}} = \frac{gT_{\text{JF}}}{\text{sens}_{\text{opt}}(C^m)} V_{\text{dyn}} \quad (3.15)$$

3.4 Capteur optique de déplacement

Un deuxième capteur de déplacement est utilisé pour mesurer le déplacement entre les surfaces selon la chaîne de mesure de la figure 3.11.

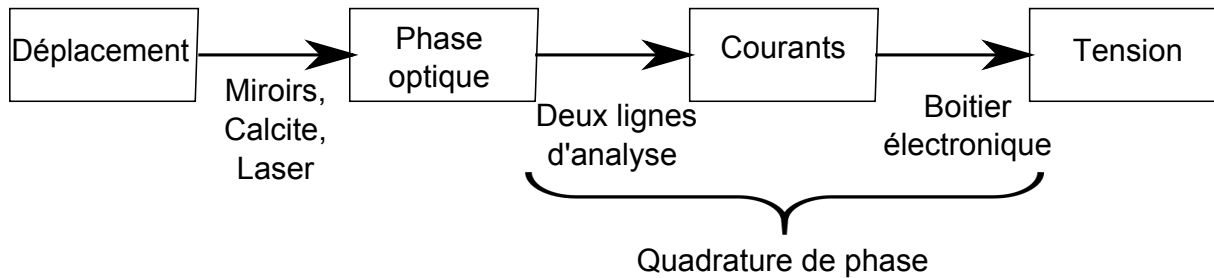
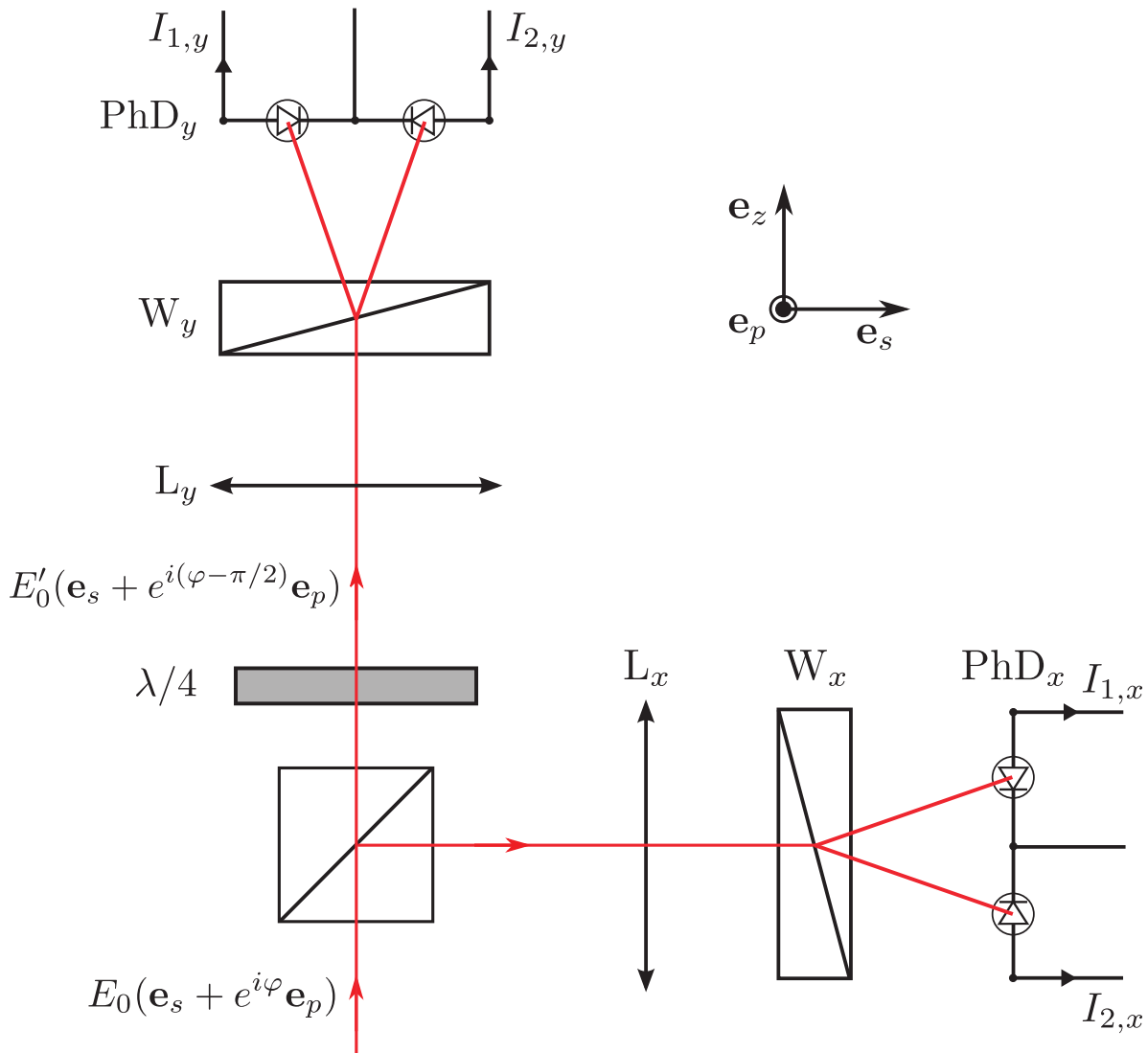


FIGURE 3.11 – Chaîne de mesure du capteur de déplacement

Il repose sur l'interféromètre de Nomarski présenté précédemment qui mesure la distance h entre deux miroirs, l'un étant lié rigidement à la sphère, l'autre au plan. Il est ici aussi nécessaire de mesurer à la fois la partie lentement variable du déplacement entre les miroirs $h_0(t)$ et la partie oscillante h_{dyn} . Cependant, contrairement à la déflexion du joint de flexion qui reste de l'ordre de quelques nanomètres, les déplacements que l'on veut mesurer avec ce capteur peuvent excéder plusieurs longueurs d'onde. Ainsi périodiquement, la sensibilité sera nulle. Pour des mesures en temps réel nécessitant un traitement analogique du déplacement, une des solutions évitant cet inconvénient a été de recourir à des capteurs capacitifs [74, 92]. Néanmoins, un tel dispositif ajoute une masse non négligeable à l'élément oscillant lors d'une mesure SFA et restreint donc la fréquence de travail. Pour remédier à ce défaut, nous utilisons un interféromètre de Nomarski basé sur la technique à quadrature de phase développée par Bellon et décrite par Paolino *et al.* [93]. Cette technique utilise non pas une mais deux lignes d'analyse. Comme illustré figure 3.12, le faisceau de retour est divisé en deux au moyen d'un cube séparateur non polarisé 50 : 50 et donne lieu à deux faisceaux qui vont respectivement dans les lignes d'analyse indexées $i = \{x, y\}$.

Chaque ligne d'analyse est identique à celle présentée pour le capteur de force. Une lame quart d'onde est introduite sur la ligne y juste avant le prisme de Wollaston. Les intensités produites par les photodiodes (en branchement photovoltaïque) pour $i = \{x, y\}$ sont alors simplement données par :

FIGURE 3.12 – Principe de l'interféromètre double-voies développé par L. Bellon *et al.*.

$$\begin{aligned}
 I_{1,i} &= \frac{I_0}{2}(1 + \cos(\varphi + \psi_i)) \\
 I_{2,i} &= \frac{I_0}{2}(1 - \cos(\varphi + \psi_i))
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

avec I_0 l'intensité totale sur une ligne d'analyse, $\psi_x = 0$ pour la voie x et $\psi_y = \pi/2$ pour la voie y.

Ces photocourants sont ensuite envoyés dans un dispositif électronique similaire à celui présenté précédemment et qui délivre les contrastes suivants :

$$C_i = K \frac{V_{1,i} - V_{2,i}}{V_{1,i} + V_{2,i}} = K \cos(\varphi + \psi_i)
 \tag{3.17}$$

Ces contrastes étant des fonctions sinusoïdales, nous voyons ici l'intérêt d'avoir deux lignes d'analyse : lorsqu'une des lignes présente un faible contraste, l'autre sera au contraste

maximum. Ceci présente un avantage non négligeable lorsque les surfaces se déplacent l'une par rapport à l'autre, faisant ainsi défiler les sinusoides sur plusieurs longueurs d'onde. Si une seule ligne était utilisée, on aurait périodiquement une perte totale de sensibilité.

3.4.1 Statique

Nous obtenons donc pour les mesures statiques le sinus et le cosinus de la phase, ce qui donne accès de façon unique à la valeur statique de la phase $\bar{\varphi}$ modulo 2π . Pour les grands déplacements, la phase doit être « déroulée » pour tenir compte du fait qu'elle est déterminée à 2π près.

L'équation 3.17 donne :

$$\bar{\varphi} = \arg(C_x + iC_y) = \arctan\left(\frac{C_y}{C_x}\right) \quad (3.18)$$

Le signal statique donne accès *via* les contrastes à la valeur statique de la phase $\bar{\varphi}$. Néanmoins comme précédemment, les contrastes mesurés ne sont pas rigoureusement de la forme présentée ci-dessus mais s'écrivent :

$$\begin{aligned} C_x^m &= O_x + A_x \cos(\bar{\varphi}) + \epsilon_x(\bar{\varphi}) \\ C_y^m &= O_y + A_y \sin(\bar{\varphi} + \delta\psi) + \epsilon_y(\bar{\varphi}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

avec $A_i \leq 1$ et $\delta\psi$ un déphasage entre les voies x et y et $\epsilon_{x,y}$ des non-linéarités systématiques d'ordre supérieur. Si on trace la courbe de Lissajou (C_y en fonction de C_x), le déphasage $\bar{\varphi}$ est donné par une ellipse inclinée dont les axes sont différents de l'unité, au lieu d'avoir le cercle unité si les contrastes étaient donnés par l'équation 3.17. Afin de se ramener au cercle unité pour aisément mesurer la phase, il faut calibrer les contrastes pour obtenir les 5 paramètres O_1 , O_2 , A_1 , A_2 , $\delta\psi$ et réaliser les corrections dites de Heydemann [94, 95]. Pour cela, on fait lentement varier la phase en imposant une rampe de force sur le joint de flexion au moyen du système bobine-aimant. Dans les faits, on impose une rampe de tension grâce à un GBF (Agilent 33220A) à 10 mHz et avec une amplitude de 20Vpp. Un ajustement des contrastes mesurés amène directement *via* leurs valeurs minimales $C_{i,\min}^m$ et maximales $C_{i,\max}^m$:

$$\begin{aligned} O_i &= (C_{i,\max}^m - C_{i,\min}^m)/2 \\ I_i &= (C_{i,\max}^m + C_{i,\min}^m)/2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Nous obtenons les contrastes C_x et C_y , ce qui donne accès à la phase et donc au déplacement entre les miroirs.

$$\begin{aligned} C_x &= (C_x^m - O_x)/I_x \\ C_y &= \frac{(C_y^m - O_y)/I_y - \sin(\delta\psi)(C_x^m - O_x)/I_x}{\sqrt{1 - \sin(\delta\psi)^2}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

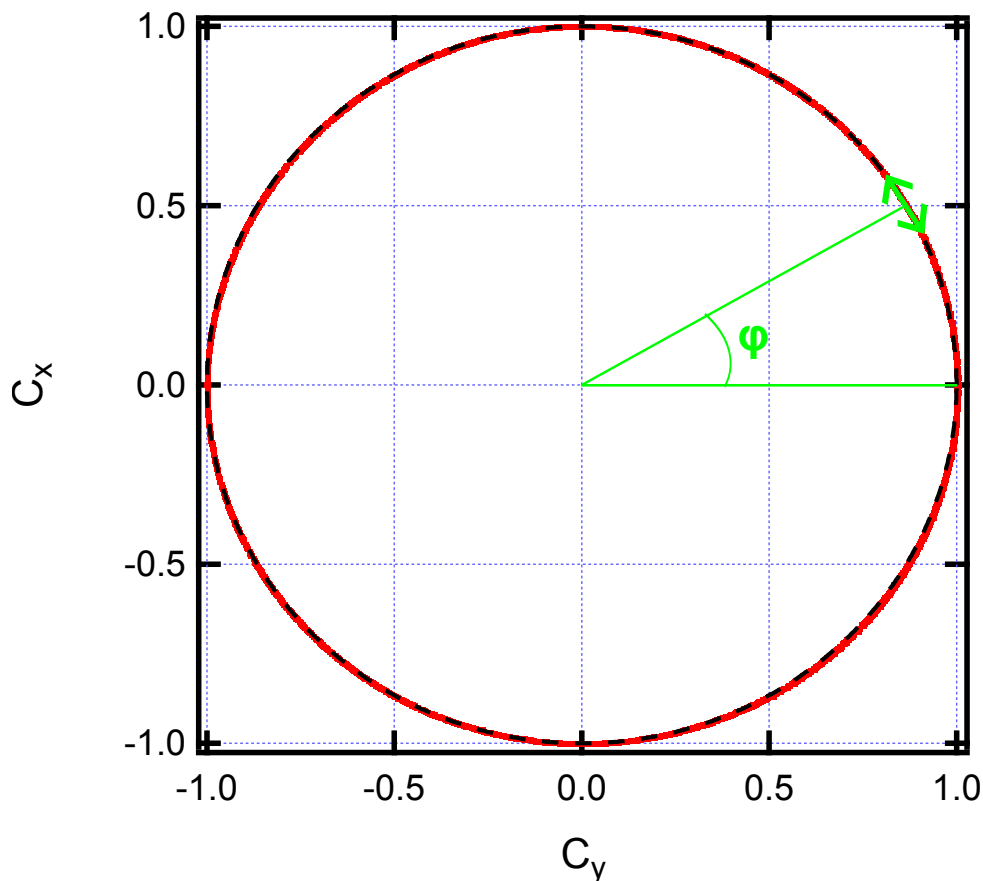


FIGURE 3.13 – Courbe de Lissajou : Contraste de la voie y en fonction du contraste de la voie x. Le cercle est obtenu après calibration. L’angle donne accès à la phase φ et donc à la distance entre les miroirs

On remarque sur la figure 3.13 que les signaux mesurés et ramenés au cercle unité ne présentent pas une déviation du cercle unité de plus de 2%. En réalité, si on ajuste directement (en utilisant le logiciel Igor Pro) l’ellipse *via* les 5 coefficients de l’équation 3.19, on obtient un ajustement dont le résiduel (écart entre les données et l’ajustement) est présenté figure 3.14.

Les résiduels ont une amplitude relative inférieure à $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ par rapport au maximum du signal nominal. Le tracé a une forme de trifolium, représentatif des non-linéarités d’ordre 2φ et 4φ (équation 3.19). Ces non-linéarités sont probablement dues aux imperfections électroniques des signaux lors de la normalisation par l’intensité totale du laser (équation 3.17).

3.4.2 Dynamique

En plus du lent déplacement entre le plan et la sphère, le piézoélectrique impose au plan une légère oscillation à des fréquences f comprises entre 20 et 500 Hz.

Ainsi la distance h entre les miroirs est de la forme :

$$h = \bar{h} + h_0 \cos(2\pi ft + \psi_0) \quad (3.22)$$

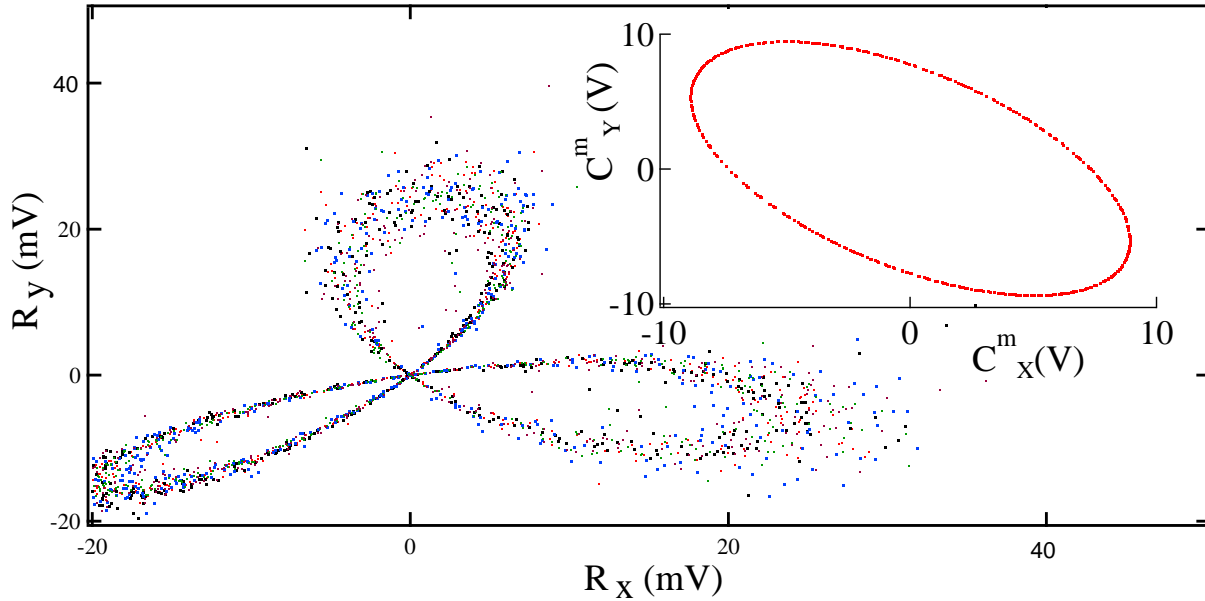


FIGURE 3.14 – Résiduel de la calibration statique : points expérimentaux - ajustement elliptique. Insert : Contrastes mesurés C_x^m et C_y^m correspondant aux voies d'analyse x et y en volts dans la représentation de Lissajou.

avec \bar{h} la valeur quasi-statique de la distance lentement variable avec le temps, h_0 l'amplitude d'oscillation et ψ_0 un déphasage entre le déplacement et la force. La différence de phase optique correspondante φ s'obtient *via* l'équation 3.9 et on obtient $\varphi = \bar{\varphi} + \delta\varphi$ avec $\delta\varphi$ la partie oscillante de la phase à la fréquence choisie. Les contrastes associés sont de la forme $C_i = \bar{C}_i + \delta C_i(t)$. En linéarisant les contrastes autour de $\bar{\varphi}$ et sachant que $|C_x + jC_y| = 1$, on obtient facilement :

$$\delta\varphi = \bar{C}_x C_y - \bar{C}_y C_x \quad (3.23)$$

Dans ces conditions, pour mesurer $\delta\varphi$ et donc h_0 et ψ_0 , nous utilisons un amplificateur fait maison, dont le schéma électronique est constitué du bloc représenté figure 3.10 et celui représenté figure 3.15. La tension correspondant au contraste C_i est traitée par un filtre de type Sallen-Key passe-bas de second ordre de bande passante 1 Hz pour isoler la composante \bar{C}_i (figure 3.10). Ensuite un multiplicateur AD734AQ puis un amplificateur différentiel INA105 effectuent les opérations de l'équation 3.23 (figure 3.15). La sortie de ce bloc électronique est ensuite traitée par une détection synchrone (SR 830) qui permet de ne garder du signal que les composantes en $\delta\varphi$ (qui contiennent une oscillation $\cos(2\pi ft + \text{cste})$). La détection synchrone renvoie l'amplitude de cette oscillation.

Cependant, comme pour les signaux statiques, les signaux mesurés ne sont pas exactement ceux de l'équation 3.17. Le résultat du calcul $\bar{C}_x^m C_y^m - \bar{C}_y^m C_x^m$, appelé U est de la forme :

$$U = \frac{\delta\varphi}{K} (A_x A_y \cos(\delta\psi) + O_x A_y \cos(\bar{\varphi} + \delta\psi) + O_y A_x \sin(\bar{\varphi}) + A_3 \cos(3\bar{\varphi} + \psi_3)) \quad (3.24)$$

avec A_3 l'amplitude de l'harmonique 3 en $\bar{\varphi}$ et ψ_3 sa phase. La troisième harmonique

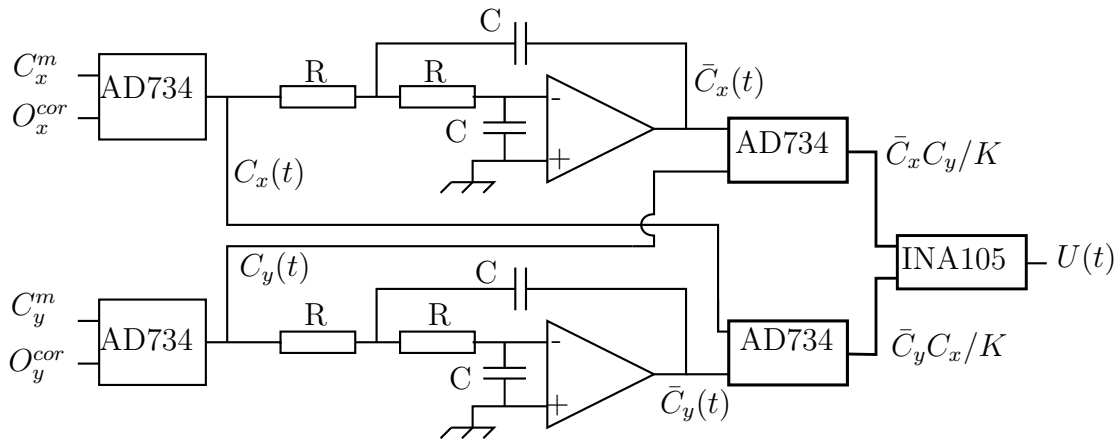


FIGURE 3.15 – Schéma électronique du capteur dit "U" qui effectue le calcul $C_x \bar{C}_y - C_y \bar{C}_x$. Ce boîtier a été réalisé par Jean-Luc Mocellin à l'institut Néel.

provient de la seconde harmonique des expressions de C_i^m comme indiqué équation 3.19. On peut noter dès à présent que, expérimentalement, $O_i, A_3 \ll A_i$.

La détection synchrone permet de mesurer le signal U et donc de remonter à $\delta\varphi$ et donc à l'amplitude et la phase du mouvement dynamique. Pour remonter à la phase, il faut auparavant calibrer la sensibilité dynamique de l'interféromètre définie par :

$$S = \frac{\partial U}{\partial \varphi} = \frac{U}{\delta \varphi} \quad (3.25)$$

En effet comme le montre l'équation 3.24, la sensibilité varie avec $\bar{\varphi}$, selon une oscillation de faible amplitude autour d'une valeur moyenne.

Pour effectuer cette calibration, le joint de flexion, sur lequel reposent deux miroirs (un pour l'interféromètre de force et l'autre pour l'interféromètre de déplacement), est excité à la fréquence voulue, ce qui permet de connaître précisément $\delta\varphi$ via le capteur utilisé pour la force. Simultanément, le cristal piézoélectrique est alimenté pour fournir un déplacement à vitesse constante de l'ordre de 1nm/s de manière à faire varier $\bar{\varphi}$. On obtient ainsi le signal $S(\bar{\varphi})$.

Sur la figure 3.16, la sensibilité $S(\bar{\varphi})$ est ajustée par une somme de deux harmoniques avec un offset, comme suggéré par l'équation 3.24. Pendant la phase d'acquisition, lorsque le $\delta\varphi$ est induit par un mouvement du plan via le piézoélectrique, nous utilisons les coefficients de l'ajustement pour calculer la sensibilité dynamique au point de mesure $\bar{\varphi}$. En divisant le signal mesuré U (signal complexe délivré par la détection synchrone) par la sensibilité obtenue, on en déduit $\delta\varphi$ et donc l'amplitude d'oscillation ainsi que la phase ψ_0 (cf. équation 3.22).

D'après l'expression 3.24, il apparaît clairement que les offsets O_x et O_y des contrastes des signaux conduisent aux termes sinusoïdaux responsables de l'oscillation de la sensibilité dynamique en fonction de φ . Ces offsets doivent donc rester les plus faibles possible afin que la sensibilité dépende le moins possible de la zone de travail, même si, comme nous l'avons vu, les calibrations permettent de réduire ce problème. Cependant dans le cas où l'expérimentateur souhaiterait faire une boucle de rétroaction ou obtenir une sensibilité la plus constante possible sans faire de calibration, il est possible de corriger les offsets et ainsi minimiser les oscillations de la sensibilité. Nous avons en effet inclus une

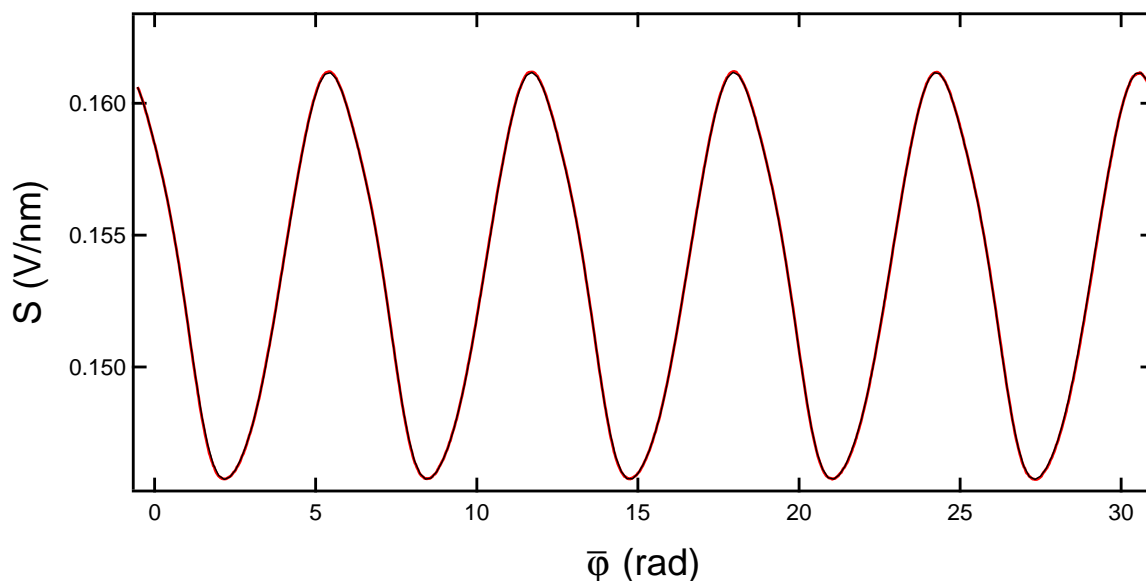


FIGURE 3.16 – Calibration dynamique faite par ajustement (ligne noire) de la sensibilité (ligne rouge). On ajuste le signal S par des sinusoïdes avec plusieurs harmoniques en $\bar{\varphi}$.

compensation des offsets dans notre circuit analogique. Ainsi deux offsets notés respectivement O_x^{cor} et O_y^{cor} peuvent être soustraits des contrastes initialement délivrés par les photodiodes et respectivement notés C_x^m et C_y^m .

La figure 3.17 montre la sensibilité mesurée après compensation des offsets (pleine échelle en noir sur l'axe de droite et zoomée en rouge sur l'axe de gauche). Dans ce cas, les offsets sont $O_x = 0.5$ mV et $O_y = 2.5$ mV. Le signal restant présente des variations $S(\varphi)$ autour d'une valeur moyenne dont l'amplitude est inférieure à 1.5 % de cette valeur moyenne. Ces variations présentent une périodicité en φ et proviennent des harmoniques d'ordre supérieur $\epsilon_x(\varphi)$ et $\epsilon_y(\varphi)$ introduites équation 3.19. On obtient ainsi une sensibilité constante à quelques pourcents près sans avoir besoin de calibrer au préalable les signaux.

Il est à ce stade important de vérifier une hypothèse primordiale lors de l'interprétation des signaux présentés précédemment : **la linéarité**. En effet les calculs présupposent la linéarisation $\sin(\delta\varphi) \approx \delta\varphi$. A quelle condition réalise-t-on une erreur de 1% sur cette approximation? Cette question peut se réinterpréter sous la forme : quelle amplitude d'oscillation est permise? Afin de caractériser les comportements non-linéaires nous avons réalisé l'expérience suivante : le joint de flexion est oscillé *via* le système bobine-aimant. La déformation du joint de flexion étant linéaire (comportement élastique), l'amplitude d'oscillation du joint de flexion est proportionnelle au courant appliqué. On a alors accès à l'amplitude d'oscillation même si le capteur sort de sa plage de linéarité. Comme montré figure 3.18, la sensibilité décroît lorsque l'amplitude d'oscillation h_0 croît. Cette sensibilité, normalisée à celle obtenue à 1 nm, peut être ajustée par une fonction du type $1+ah_0^2$, qui correspond au comportement attendu pour un développement au second ordre en $\delta\varphi$ de la quantité $(\bar{C}_x^m C_y(\bar{\varphi} + \delta\varphi) - \bar{C}_y^m C_x(\bar{\varphi} + \delta\varphi))/\delta\varphi$.

Ce résultat nous permet :

- de pouvoir affirmer que lorsque l'amplitude d'oscillation est inférieure à 6 nm, le comportement linéaire reste valable à mieux que 1 %.

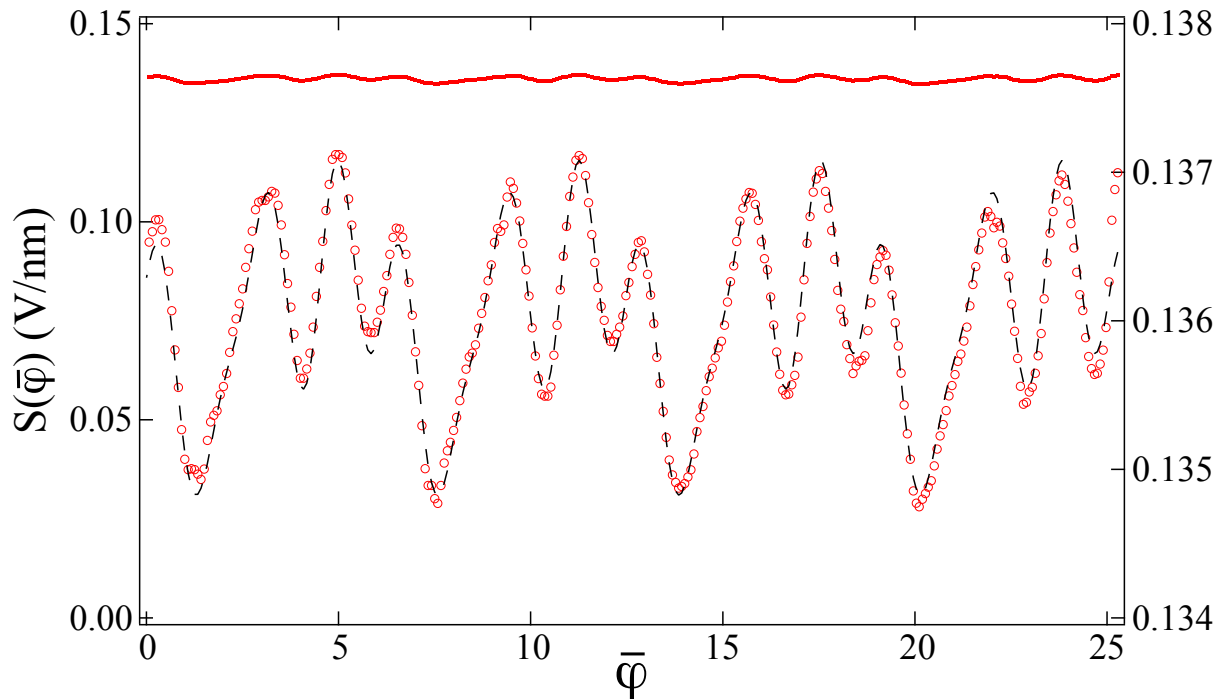


FIGURE 3.17 – Sensibilité en V/nm du capteur de déplacement dynamique en fonction du point de travail, ce dernier étant caractérisé par la phase optique $\bar{\varphi}$. Les offsets ont été compensés et on peut comparer ces données avec le graphe 3.16 où l'écart à la valeur moyenne est bien plus important. A gauche : pleine échelle correspondant à la ligne rouge. A droite, zoom sur les mêmes données (cercles rouges) et un ajustement avec plusieurs harmonique en φ (ligne noire pointillée).

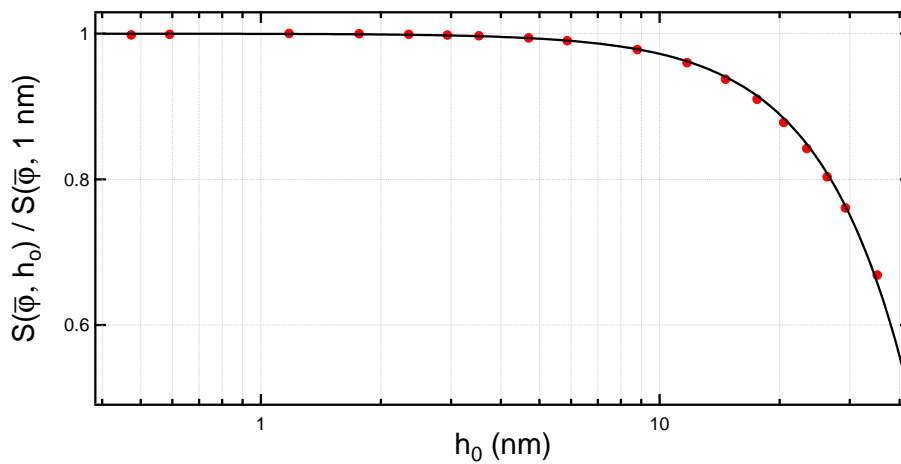


FIGURE 3.18 – Sensibilité renormalisée (points rouge) à la sensibilité maximale en fonction de l'amplitude d'excitation du joint de flexion (excitation réalisée avec le système bobine-aimant). Meilleur ajustement obtenu par une fonction du type $1 + \alpha h_0^2$, ce qui, une fois α connu, permet de travailler hors de la plage de linéarité.

- une fois le coefficient α calibré, de travailler à des amplitudes jusqu'à $h_0 \sim 40$ nm avec une sensibilité supérieure à 50 % de la sensibilité maximale.

3.5 Contrôle de l'environnement

3.5.1 Environnement salle blanche

Lors des expériences réalisées, la moindre poussière est visible et perturbe le bon fonctionnement du SFA. En effet, le grand rayon de la sphère permet d'amplifier les effets mesurés (l'impédance hydrodynamique variant comme le carré du rayon) mais impose alors une grande propreté et une faible rugosité des échantillons. En effet, si une poussière se présente entre les deux surfaces, elles ne pourront plus être rapprochées sans un contact mécanique direct et donc une transmission des efforts non souhaitée (figure C.1).

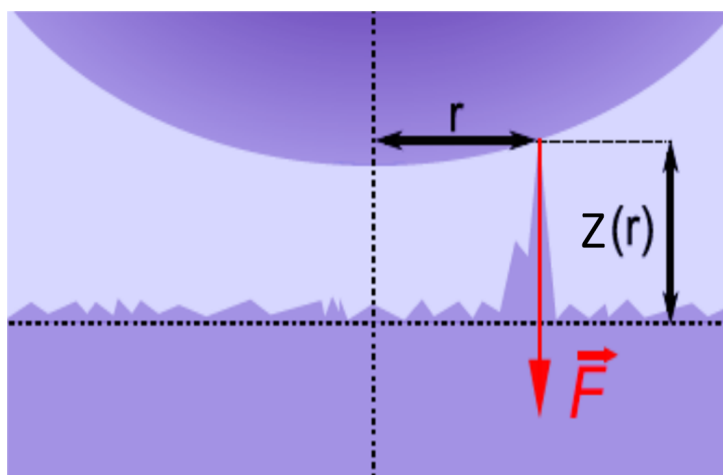


FIGURE 3.19 – Effet d'une poussière ou impureté sur les mesures de dSFA. Crédits : [84]

De plus, si on souhaite établir un contact entre les deux surfaces, d'après la relation :

$$z(r) = D_0 + \frac{r^2}{2R} \quad (3.26)$$

avec $D_0 = 0$, une poussière de 10 nm d'épaisseur aura une zone d'influence de 8 μ m sur laquelle les mesures seront impossibles ou dégradées.

Ainsi, nous avons fait en sorte de travailler systématiquement dans un environnement propre. Nous avons adapté notre salle d'expérience pour obtenir un environnement de type salle grise, à la fois en travaillant sur l'isolation de la salle et en utilisant du matériel de protection de salle blanche (blouse, gants, charlotte).

De plus, une platine de translation permet de changer la position de travail si une poussière est présente (*cf.* annexe C.4). Un grand soin est également apporté à la préparation des échantillons (*cf.* paragraphe 4.1) pour éviter toute présence de poussière.

3.5.2 Table antivibrations

Les déplacements induits et mesurés étant très faibles, il est de la première importance de bien contrôler les différentes vibrations. En effet, la moindre vibration pourrait produire

une accélération qui se ferait ressentir *via* le joint de flexion. Une vibration pourrait également induire une rotation d'un des miroirs par rapport aux autres, ce qui ferait un bruit effectif sur les signaux.

Pour éviter le maximum de vibrations, nous utilisons une table antivibration minusK (850 BM-1) dont la caractéristique principale est d'utiliser un système de poutre à la limite du flambage [96], ce qui permet d'avoir une table antivibration dont la fréquence de coupure est de 0,5Hz comme le montre la figure 3.20 lorsque le système est lesté de 350kg. Cette masse est réalisée en grande partie grâce à des blocs d'acier inoxydable reliés entre eux par des plaques d'aluminium.

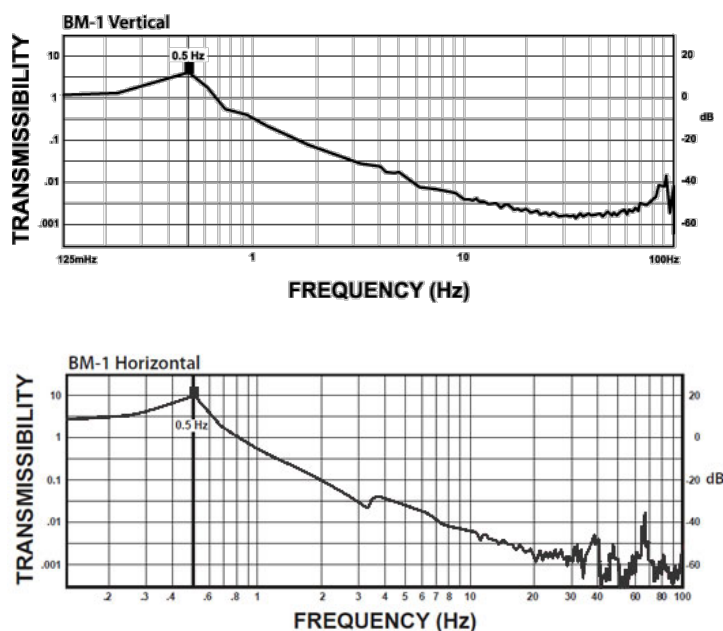


FIGURE 3.20 – Caractéristique constructeur de la table antivibration 850 BM-1 de minusK. Transmission verticale et horizontale de la table antivibration. Les fréquences au-delà de 0,5 Hz sont fortement atténuées. Crédits : Données constructeurs : [97]

On note de plus que ce système contrairement aux différents systèmes de tables à coussins d'air ne présente pas de pièces en frottement par rapport à d'autres (comme les joints des pistons sur les tables à coussins d'air). Ceci évite le phénomène de stick-slip qui même à l'échelle du nanomètre présente pour notre système une nuisance non négligeable.

3.5.3 Boîte thermique et antivibrationnelle

De plus certaines vibrations peuvent venir de l'air suite à des courants convectifs ou du son venant des salles adjacentes et transmis par les murs. Afin d'isoler encore davantage l'expérience, nous avons construit une boîte, référencée comme « boîte thermique » dans la suite, composée de panneaux isolants de mousse polyuréthane de 8 cm d'épaisseur. Cette boîte entoure le SFA et le protège d'éventuelles vibrations de l'air et des changements thermiques rapides. La différence induite par la présence de la boîte est significative comme le montre la figure 3.21.

Nous pouvons ici voir que le bruit statique est réduit d'un facteur 10.

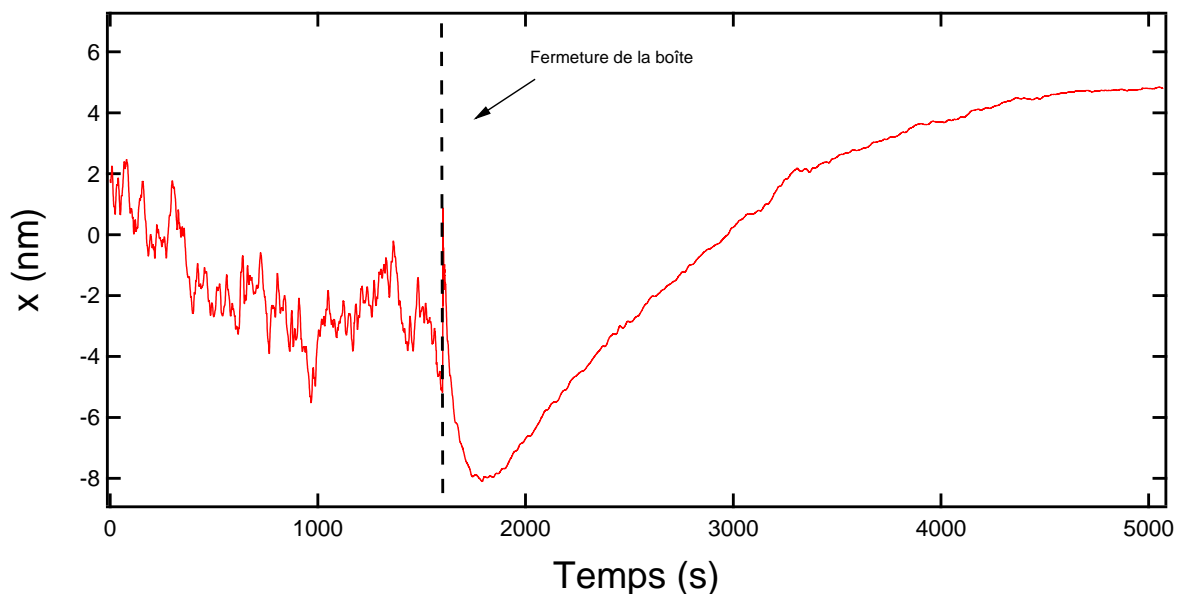


FIGURE 3.21 – Effet de la boîte thermique sur le bruit des mesures. Tous les moteurs sont à l'arrêt et seul le bruit ambiant est mesuré. Avant 1600 s, la boîte est ouverte et est fermée ensuite.

Les fluctuations thermiques sont également un facteur engendrant de nombreuses vibrations : une pièce dilatée par un changement thermique induit automatiquement un changement de position. Cet effet peut impacter les miroirs ou porte-miroirs mais également les vis qui tiennent le système, induisant du stick-slip.

La stabilité thermique de notre boîte est encore améliorée par la présence d'une masse thermique importante fournie par la masse servant à alourdir la table antivibrations. Cette masse thermique est constituée d'acier inoxydable avec une forte inertie thermique. Pour mettre tout le système à la température voulue, les blocs d'acier sont reliés entre eux par des plaques d'aluminium, très bon conducteur thermique. Un système de circulation d'eau permet de mettre une plaque d'aluminium à la température voulue et les autres plaques d'aluminium permettront alors à l'ensemble de la masse thermique de se mettre à température en quelques dizaines de minutes. Ainsi si une fluctuation extérieure à la boîte apparaît, elle sera atténuée par la présence de la boîte. Lorsque la fluctuation thermique atteindra les pièces de l'expérience, l'énergie thermique sera répartie sur l'ensemble de la masse thermique, ce qui amoindrira encore les effets thermiques sur l'expérience.

Afin de mieux appréhender la stabilisation thermique induite par la boîte, une autre boîte, active, a été construite pour servir de référence pour les mesures et de prototype à une future boîte plus aboutie. Cette boîte active est composée d'une double paroi faite chacune de panneaux de polyuréthane de trois centimètres d'épaisseur. Entre ces parois un système de circulation d'eau permet, lors d'une expérience d'établir un isotherme à la température de travail voulue et lors des tests de fournir une fluctuation connue. Nous pouvons alors modéliser la boîte et les transferts (diffusif, convectif et radiatif) au sein de l'enceinte. Si on appelle T_0 la température de l'isotherme, T_p la température de la paroi interne et enfin T_m la température de la masse thermique supposée uniforme. Nous nous intéresserons essentiellement à déterminer l'amplitude d'oscillation de T_m lorsqu'on

impose une oscillation à T_0 . On montre (cf. annexe C.6) que :

$$T_m = T_0 \left((1 + iNB_i\epsilon^2) \cosh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}e_p\right) + N\epsilon\sqrt{i} \sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}e_p\right) \right)^{-1} \quad (3.27)$$

avec les nombres sans dimensions $N = \frac{mC_p}{m_pC_{p,p}}$ le rapport des masses thermiques de la masse d'acier et de la paroi (indice p), $B_i = \frac{\lambda}{e_pk}$ le nombre de Biot, paramètre ajustable de notre modèle, et $\epsilon = e_p\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}$. Ces quantités adimensionnées étant reliées aux paramètres macroscopiques suivants : e_p l'épaisseur de la paroi d'isolant, ω la fréquence des oscillations imposées à T_0 , α la diffusivité thermique, k le coefficient de transfert thermique surfacique, λ la conductivité thermique de l'isolant.

La température complexe permet de décrire les changements de température en phase et en opposition de phase au sein de la boîte thermique par rapport aux oscillations de température extérieure. Des mesures ont été réalisées avec juste de l'air, de l'eau et une masse en aluminium à l'intérieur de la boîte. Les résultats et les modèles associés sont représentés figure 3.22 en prenant le module de la température complexe.

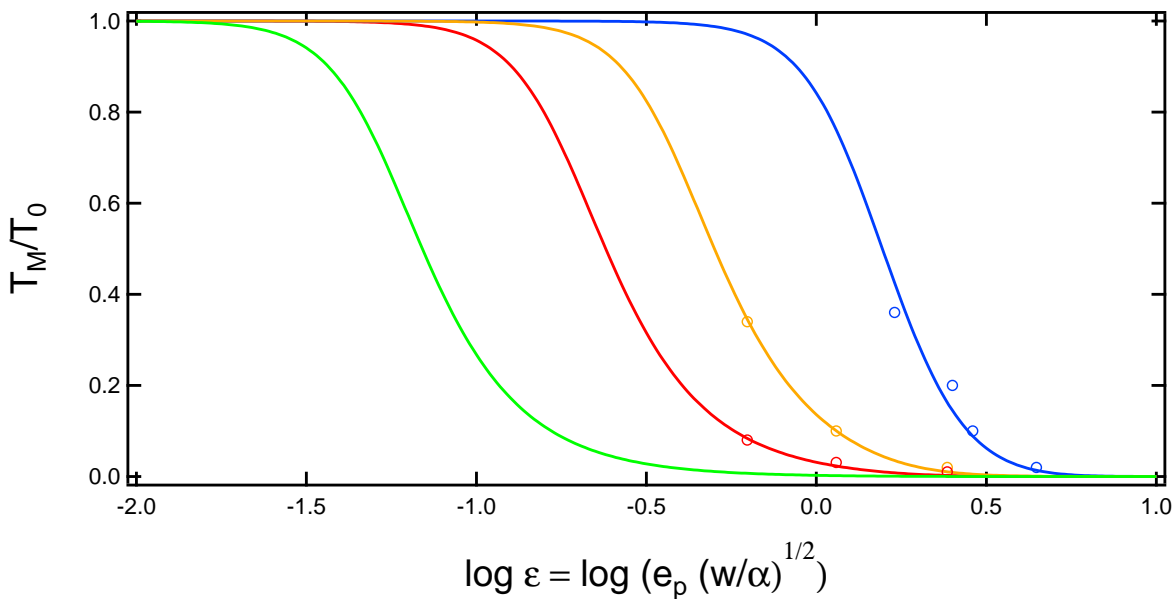


FIGURE 3.22 – Modèle (ligne continue) pour la fonction de transfert thermique de la boîte active : transmission de l'amplitude d'oscillation de la température en fonction de la pulsation des oscillations de la température extérieure. Les ronds correspondent aux données expérimentales réalisées avec des masses et sur des temps différents en changeant les matériaux : bleu pour l'air, orange pour l'aluminium, rouge pour l'eau. Le modèle vert correspond à ce qui est attendu dans le cadre de la masse thermique utilisée sur la table antivibration. Les modèles ont été ajustés avec les valeurs présentées table 3.2.

Comparé à un simple couplage avec l'air, l'ajout de la masse thermique au sein de la boîte thermique permet d'atténuer davantage les oscillations de températures aux faibles fréquences.

Concernant l'application à la masse thermique, nous pouvons donc voir qu'une oscillation externe de température à des fréquences de l'ordre de quelques minutes, est réduite

	N	B_i
air	0.1	3
aluminium	1	5.8
eau	5	5
Masse thermique	60	5

TABLE 3.2 – Résultats de l'ajustement du modèle thermique sur les données expérimentales.

d'un facteur 10^{-5} (figure 3.23). Cette boîte thermique fournit donc un atout indéniable quant à la stabilisation thermique.

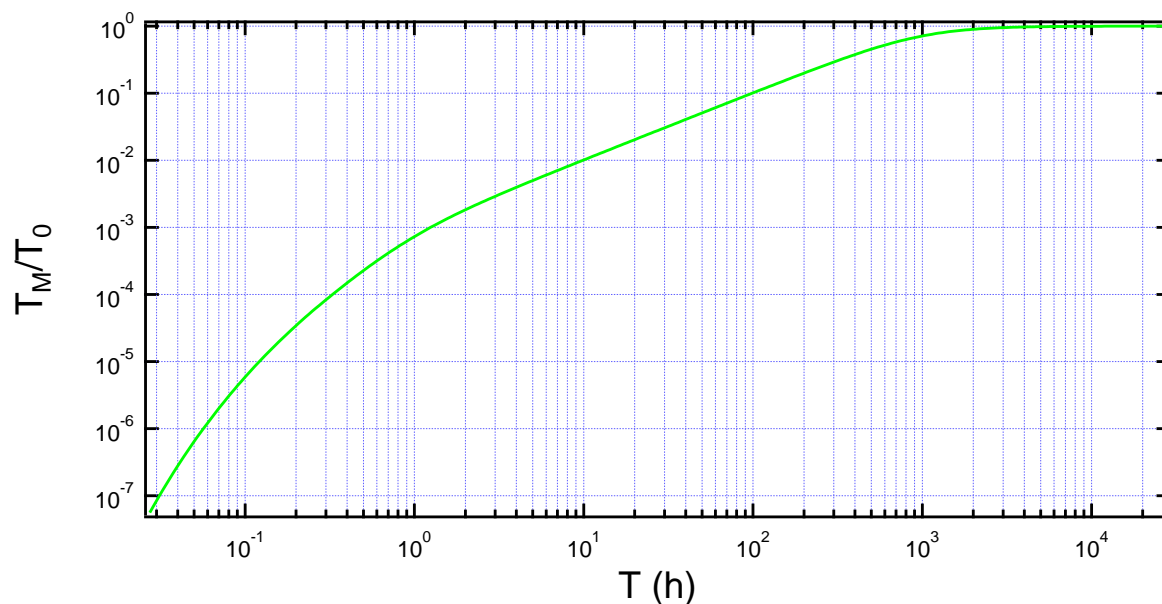


FIGURE 3.23 – Modèle pour la fonction de transfert thermique de la boîte active lorsque la masse thermique de la table antivibration est comprise dans la boîte.

Cette boîte diminue donc le bruit ressenti par les capteurs. Elle permet également de travailler à une température constante choisie et donc par exemple pourrait servir à étudier la température de transition vitreuse des polymères confinés.

3.6 Mesures et résolutions

Les parties optiques et mécaniques du SFA étant en place, on peut alors définir la manière dont on acquiert les mesures. De plus on peut alors définir les résolutions totales de l'appareil (avec table antivibration et boîte thermique). Les résolutions sont bien entendu fonctions de l'environnement.

3.6.1 Statique

Les mesures quasi-statiques sont obtenues en moyennant les signaux temporels mesurés en sortie des capteurs étudiés précédemment. Chaque signal est acquis par un multimètre

digital (Agilent 34410) cadencé par un signal TTL à 2 Hz. Chaque point de ce signal est une moyenne sur 300 ms de la tension reçue par le multimètre.

On peut alors définir la résolution totale de l'appareil qui est de 20 pm RMS pour le déplacement (figure 3.24) et de $0,15 \mu\text{N}$ pour la force.

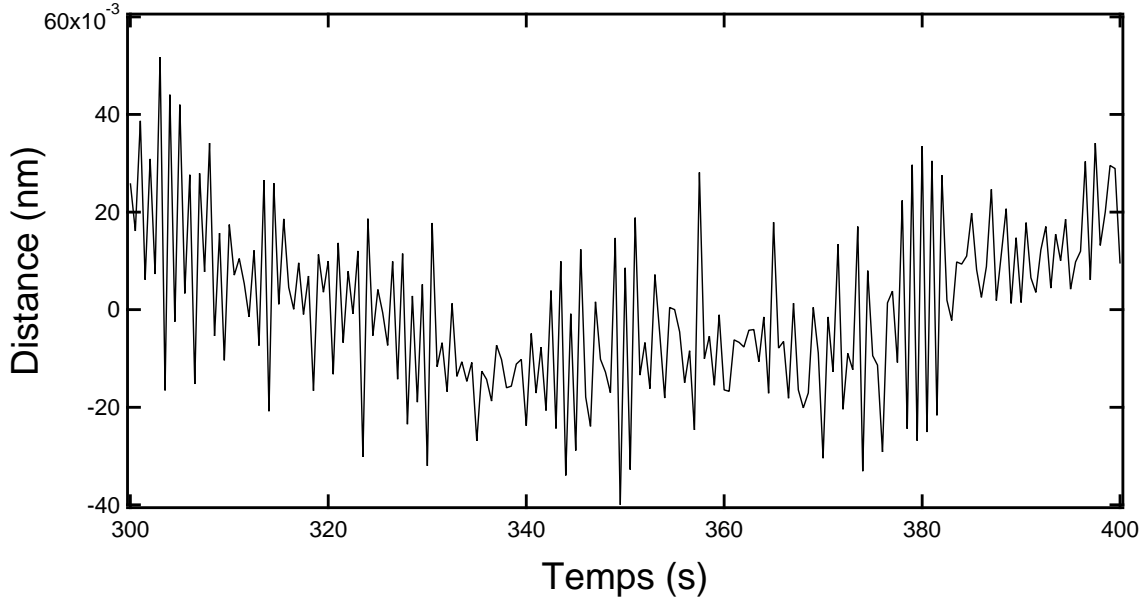


FIGURE 3.24 – Résolution statique. Amplitude du bruit : 80 pm. Valeur RMS du bruit : 17 pm.

3.6.2 Dynamique

Les mesures dynamiques sont basées sur une détection homodyne grâce à un ensemble de détections synchrones. Les signaux fournis par les photodiodes des capteurs sont acquis, *via* les boîtiers électroniques présentés précédemment, par les détections synchrones qui mesurent les parties des signaux (de force et de déplacement) en phase et en opposition de phase par rapport au signal envoyé au cristal piézoélectrique. Ces détections synchrones ont un temps d'intégration de 0,3 s (et fournissent donc des signaux correspondant temporellement à ceux enregistrés en statique) et un filtre passe-bas de pente de coupure -18dB/oct . La résolution dynamique du déplacement, comme celle de la force, dépend de la fréquence, comme le montre la figure 3.25.

Cette courbe a été obtenue en laissant fixe le plan (donc le piézoélectrique) et en regardant la déflexion du joint de flexion. Les limitations de résolution sont ici dues uniquement aux vibrations mécaniques, le bruit intrinsèque de l'électronique et des détections synchrones étant négligeable en comparaison. Le bruit observé est donc en moyenne (et hormis quelques pics à des fréquences données que nous éviterons d'utiliser pour les expériences) inférieur à $10\text{pm}/\sqrt{\text{Hz}}$, avec certaines incursions à des valeurs inférieures à $1 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$. Concernant la force, la résolution dynamique est du même ordre de grandeur pour le déplacement du capteur de force, ce qui donne des résolutions inférieures à $0,06 \mu\text{N}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Le graphe 3.25 indique que la résolution dynamique peut à certaines fréquences être de l'ordre du picomètre. Cependant une preuve plus forte de notre capacité à mesurer des oscillations d'amplitudes inférieures au picomètre est rendue possible grâce aux

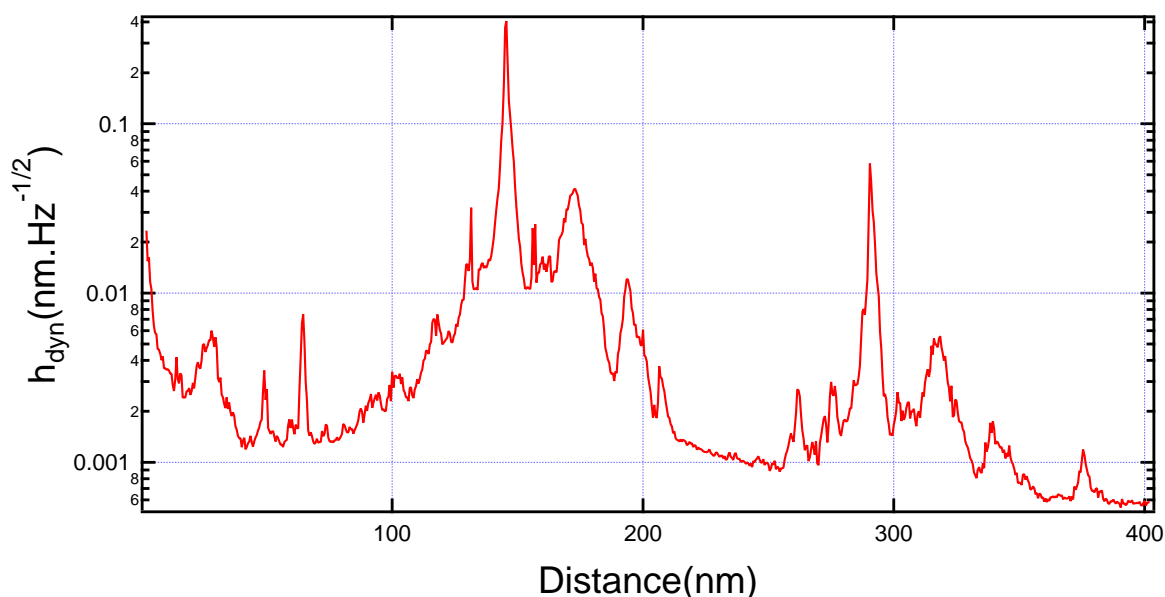


FIGURE 3.25 – Spectre fréquentiel h_{dyn} du déplacement h résultant de la déformation du joint de flexion soumis au bruit ambiant sans sphère. On peut noter deux pics importants correspondant aux fréquences de résonances du joint de flexion (à 145 Hz et 290 Hz) mais la majorité des fréquences a une réponse en bruit inférieure à $10 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$. À certaines fréquences, l'amplitude du bruit et donc la résolution de notre capteur passe sous le $\text{pm}/\sqrt{\text{Hz}}$. Nous choisirons plus tard ces fréquences pour effectuer nos expériences au minimum de bruit. Il faudra alors considérer non pas le spectre de bruit à vide mais le spectre avec la sphère montée.

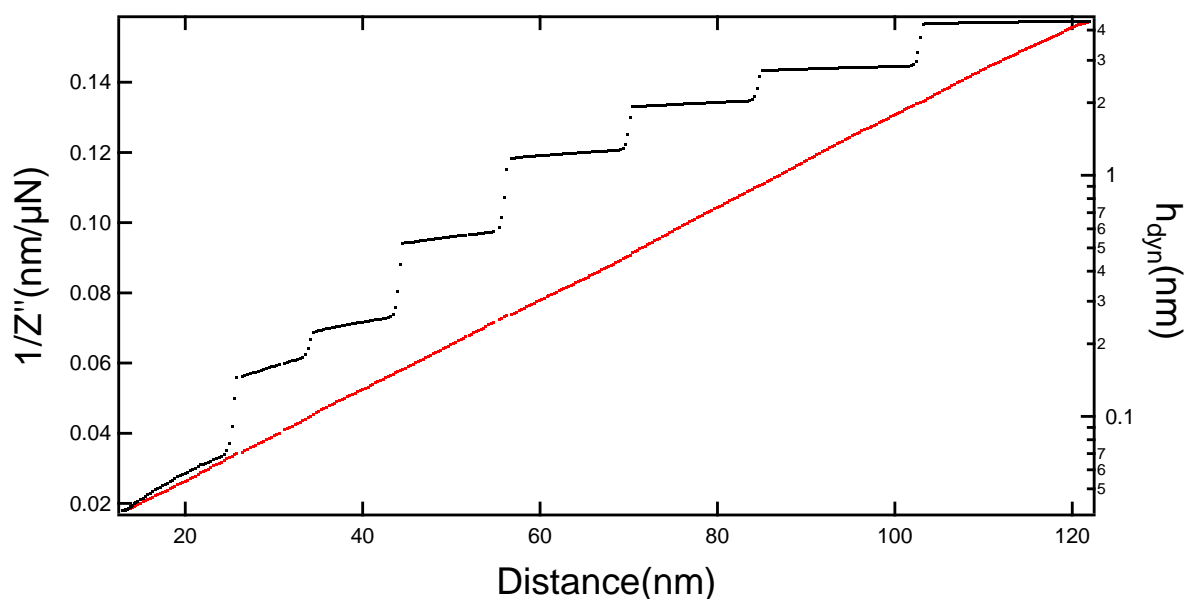
courbes hydrodynamiques. La mesure de ces faibles oscillations permettra de solliciter les systèmes étudiés avec de faibles taux de cisaillement ce qui par exemple dans le cas des liquides visco-élastiques permet de rester en réponse linéaire. Comme mentionné précédemment (équation 2.4), l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique est linéaire avec la distance et ceci jusqu'à quelques couches moléculaires [98]. La figure 3.26a montre que cette droite hydrodynamique, qui repose sur la mécanique des fluides, est obtenue pour une large gamme d'amplitudes d'oscillation. Ces amplitudes h_0 sont mesurées et interviennent directement dans le calcul de $1/Z''$. La figure 3.26b montre que cette courbe garde le comportement attendu alors que les amplitudes d'oscillation mesurées sont inférieures au picomètre.

Ces très faibles amplitudes ne sont donc pas un artefact expérimental ni du bruit car l'oscillation mesurée est utilisée pour obtenir la droite hydrodynamique qui traduit une physique connue.

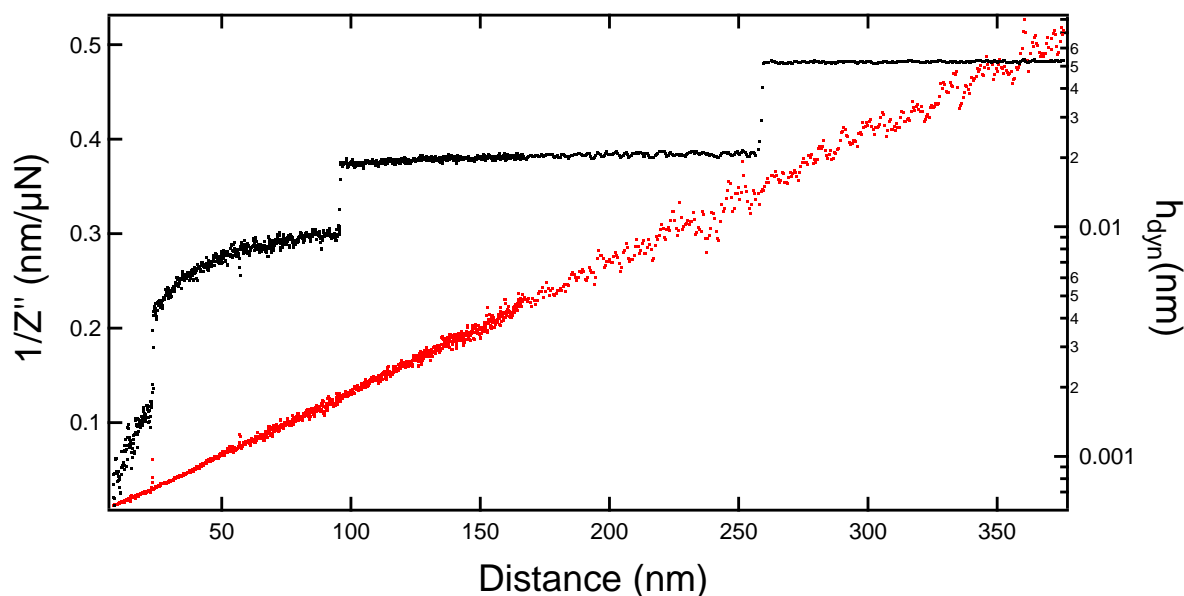
3.6.3 Conclusion

Nous avons montré comment les mesures en dSFA sont réalisées, depuis le pilotage du cristal piezoélectrique jusqu'aux acquisitions des signaux électriques et leur traitement. Les résolutions obtenues par notre SFA sont résumées dans le tableau 3.3.

Ses valeurs doivent être mises en regard des résolutions souhaitées à savoir :



(a) Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $1/Z''$ en fonction de la distance (courbe rouge). Amplitude d'oscillation du plan h_{dyn} en fonction de la distance (courbe noire). On obtient bien une droite comme prévu par la théorie. Cette droite reste effective lorsqu'on change l'amplitude d'excitation h_{dyn} .



(b) Droite hydrodynamique lors de l'application de très faibles amplitudes d'excitation, en dessous du picomètre. L'obtention de la droite hydrodynamique nous confirme que la mesure subpicométrique de l'amplitude d'excitation n'est pas un artefact mais bien une grandeur physique mesurée.

FIGURE 3.26 – Droite hydrodynamique en fonction de la distance et de l'amplitude d'excitation h_{dyn} .

- Des résolutions statiques pour le déplacement (resp. force) de 0.1 nm (resp. 0.5 μN) pour l'étude de l'équilibre.
- Des résolutions dynamiques pour l'impédance de l'ordre de $1\mu\text{N}/\text{nm}$, ce qui pour

	Résolution statique	Résolution dynamique
Déplacement	20 pm	1 pm à 10 pm
Force	0,15 μ N	5 nN à 50 nN

TABLE 3.3 – Résolutions statiques et dynamiques du capteur de force et du capteur de déplacement.

une amplitude d'oscillation de 0.01 nm conduit à une réponse en force de $1 \times 10^{-2} \mu$ N.

Ces résolutions sont légèrement meilleures que celles obtenues par les SFAs de l'ILM [84] tout en permettant de travailler à des fréquences plus élevées (jusqu'à 500 Hz).

Chapitre 4

Réalisation d'une expérience en dSFA

Sommaire

4.1	Protocole de préparation des surfaces	82
4.1.1	Surfaces en verre	82
4.1.2	Surfaces métallisées	82
4.2	Exploitation des données	84
4.2.1	Dérive thermique	84
4.2.2	Position du zéro hydrodynamique	86
4.2.3	Résiduel	86
4.2.4	Raideur machine	90
4.3	Application à un fluide newtonien : l'hexadécane	93
4.3.1	Forces de surface	93
4.3.2	Comportement hydrodynamique	97
4.3.3	Elasto-hydrodynamique	98
4.4	Conclusion	100

Le chapitre précédent présente l'appareil à force de surfaces.

Dans ce chapitre, nous expliquerons comment les surfaces sont préparées (le montage des surfaces sera traité en annexe C.1) afin d'augmenter le nombre d'expériences valides sans poussières. Malgré les précautions expliquées précédemment, notamment la boîte thermique, d'inévitables dérives devront être prises en compte. Les mesures de raideur dynamique seront également impactées dès qu'une pièce mécanique ou une liaison ne sera pas infiniment rigide, car alors l'appareil en lui même se comportera comme un ressort et les mesures seront faussées : c'est l'effet raideur machine. Nous verrons comment effectuer les différentes corrections pour éliminer ces différents artefacts expérimentaux.

Enfin nous étudierons un liquide simple : l'hexadécane, pour mettre en application le traitement des données et mieux appréhender les possibilités de l'appareil à forces de surface, tant du point de vue de la force quasi-statique que de l'étude dynamique.

4.1 Protocole de préparation des surfaces

Une des parties délicates dans une expérience de SFA est la préparation et la mise en place des échantillons (sphère et plan) qu'il faut ensuite approcher à quelques micromètres l'un de l'autre. Dans cette section nous expliquerons quel protocole est choisi pour réaliser ces surfaces. L'installation des surfaces sur le SFA ainsi que le protocole pour approcher à quelques micromètres les surfaces l'une de l'autre seront traités en annexe C.1.

4.1.1 Surfaces en verre

L'étape de préparation des surfaces est primordiale. En effet, l'état des surfaces doit être le moins rugueux possible. Pour ne pas ressentir les effets de la rugosité, cette dernière doit être inférieure à quelques nanomètres RMS. De plus, la surface ne doit pas être polluée par les poussières (une poussière de 10 nm sur un carré de 10 μm de côté nous empêcherait de réaliser notre expérience). Pour atteindre un tel état de surface, nos surfaces sont réalisées et traitées avec un protocole dérivé de celui utilisé à Lyon par Richard Villey [84].

Tout d'abord, toute verrerie utilisée est au préalable lavée dans un bain à ultrason pendant 20 minutes à 50 °C avec un détergent (microson de chez Fisher) dilué à quelques pourcents dans de l'eau pure. La verrerie est ensuite rincée à l'eau ultrapure et remise aux ultrason avec uniquement de l'eau ultrapure (l'étape rinçage et ultrason est faite deux fois).

Pour avoir des surfaces peu rugueuses, nous achetons des plans de chez Pignat (15mm \times 15 mm) en borosilicate flotté ou des plans de silicium de chez Siltronix. Les sphères sont quant à elles fabriquées au laboratoire en utilisant des barreaux de verres de 5 mm de diamètres de chez Pignat. Les barreaux sont coupés à la bonne taille (environ 3 cm) et ensuite fondus en utilisant un chalumeau. Le verre fondu forme par effet de tension de surface une sphère dont la rugosité est de l'ordre de quelques angströms. Les plans et les sphères sont alors lavés de la même manière que la verrerie avec un lavage aux ultrasons avec savon et eau déionisée puis deux lavages avec rinçage puis ultrason à l'eau ultrapure. Lorsque l'étape de lavage est terminée, certains plans peuvent être analysés à l'AFM (mais ne seront alors plus utilisés pour les expériences de dSFA). La figure 4.1 montre l'état de surface d'un plan de pyrex.

La rugosité mesurée est de l'ordre de quelques angströms RMS.

Le mors qui contient le porte-plan ainsi que celui qui retient la sphère et le joint de flexion sont pour leur part lavés à l'isopropanol avec des lingettes spéciales en fibres tissées (Conformat), sous hotte à flux laminaire.

La sphère est montée sous hotte à flux laminaire directement sur le joint de flexion.

4.1.2 Surfaces métallisées

Dans certaines expériences, il est d'intérêt de travailler avec des surfaces métallisées. En effet, cela permet d'appliquer des champs électriques continus ou variables et d'obtenir la réponse électrique des systèmes étudiés confinés et son influence sur le comportement hydrodynamique. Cette métallisation rend possible deux grandes catégories d'expériences :

- L'application d'un potentiel constant entre surfaces, qui permettra d'étudier notamment l'effet d'un champ, influe sur les propriétés hydrodynamiques des liquides

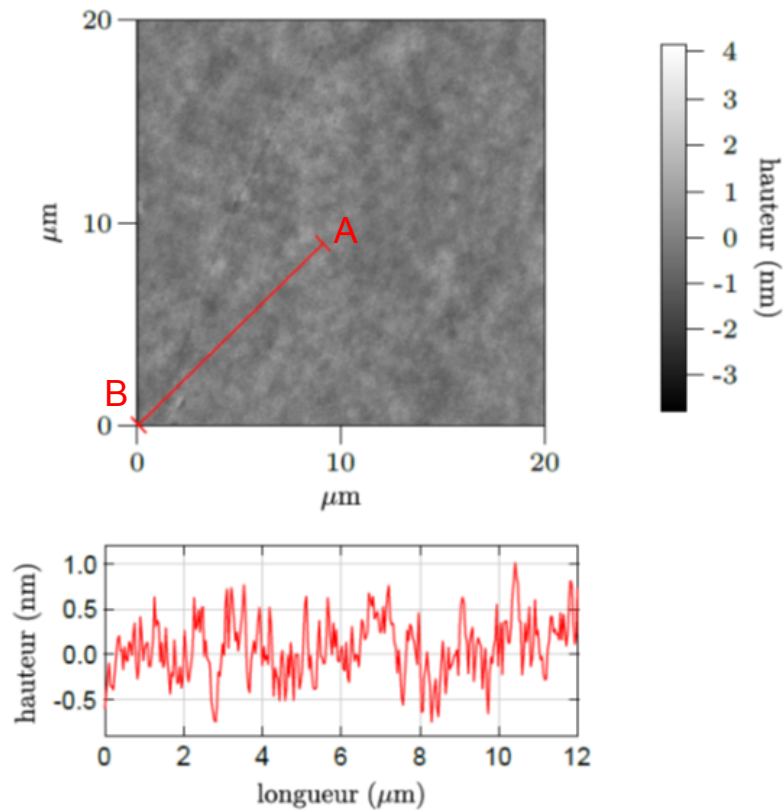


FIGURE 4.1 – Image AFM (Solver Nano NT-MDT), réalisée en mode tapping, d’un plan de borosilicate flotté nettoyé suivant le protocole sus-mentionné. La rugosité est de l’ordre de 2.5 angströms RMS comme on le voit sur le profil A-B (graphe sous l’image). Image adaptée de [99]

confinés. On notera ici que les champs électriques engendrés sont très importants. Si par exemple une différence de potentiel de 1 V est appliquée sur une dizaine de nanomètres, le champ créé sera de l’ordre de 10^8 V/m.

- L’application d’un champ oscillant qui pourra conduire à une mesure de distance absolue entre les surfaces (voir annexe B.2). L’étude en champ oscillant pourra également servir à caractériser l’impédance électrique du système confiné.

Lors de la métallisation il faut bien entendu garder un état de surface aussi peu rugueux que possible. Pour ce faire, les plans et les sphères sont préparés avec le protocole précédent. Ensuite, nous avons construit au laboratoire une machine à dépôt de métal (*cf.* annexe B.1) qui permet de déposer sur des substrats des couches métalliques de quelques dizaines de nanomètres d’épaisseur avec une rugosité de surface très faible. Afin d’éviter les réactions chimiques parasites aux électrodes, nous avons essentiellement travaillé avec des dépôts de platine. Afin de faire adhérer le platine au verre, nous avons au préalable déposé une fine couche de chrome puis la couche de platine souhaitée. La figure 4.2 représente une image AFM d’un plan recouvert de chrome puis de platine.

On observe une rugosité légèrement plus importante que pour le verre pur. Cependant cette rugosité reste inférieure 5 Å RMS sur une centaine de μm^2 .

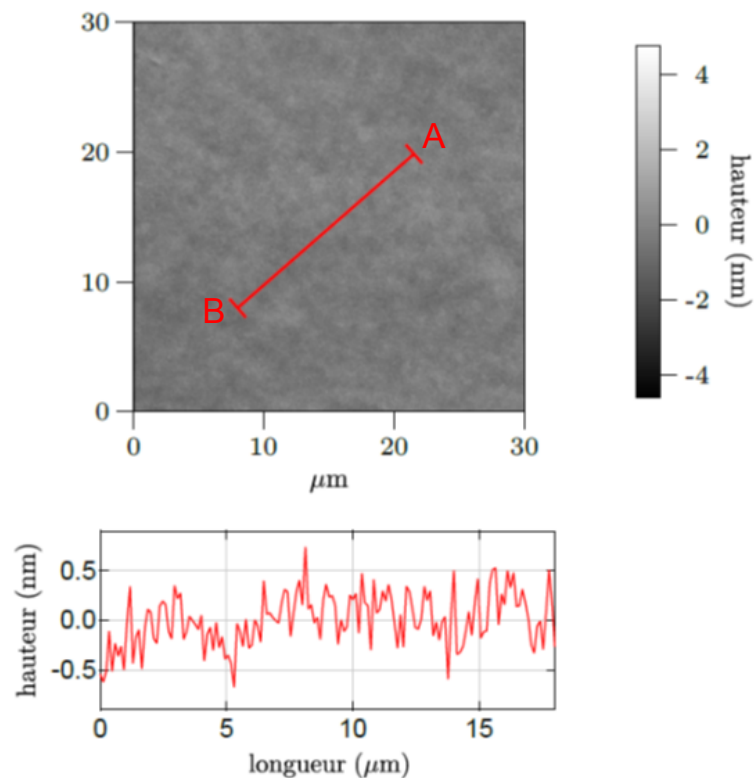


FIGURE 4.2 – Image AFM d'un plan de borosilicate flotté recouvert par une double couche de chrome+platine (6 nm de Chrome et 35 nm de Platine) avec la machine à dépôts développée au laboratoire au cours de ma thèse. La rugosité est de l'ordre de 4 angströms RMS : le plan métallisé est donc légèrement plus rugueux que le pyrex nu. Image adaptée de [99]

4.2 Exploitation des données

Avant l'obtention des résultats, il est nécessaire de traiter les données afin d'éviter la présence d'artefacts dûs par exemple aux dérives de température.

4.2.1 Dérive thermique

Le système de boîte thermique tel que présenté précédemment atténue les oscillations de températures mais ne peut en revanche pas totalement supprimer les dérives linéaires induites par des températures différentes entre l'expérience et les pièces adjacentes. Après montage des échantillons, le système est laissé à relaxer pendant plusieurs heures pour que les contraintes mécaniques et principales dérives thermiques puissent se stabiliser. Néanmoins, il subsiste toujours une faible dérive thermique. Ainsi on observe tant sur la force statique que sur la distance une dérive linéaire par rapport au temps.

4.2.1.1 Dérive de force

Cette dérive, constante, peut être facilement corrigée en ajustant linéairement le signal de force par rapport au temps pour redresser la courbe, comme le montre la figure 4.3, la force étant supposée nulle à plusieurs micromètres du contact.

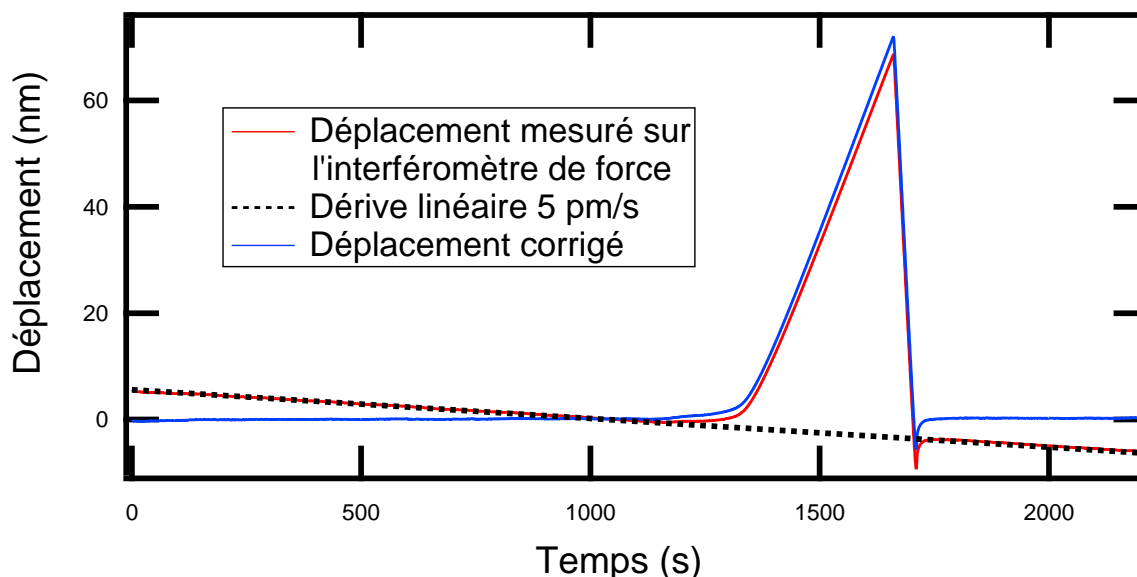


FIGURE 4.3 – Visualisation et correction de la dérive d'un signal de force. Cette courbe représente le déplacement mesuré (en rouge) par l'interféromètre de force. Le pic correspond au contact. La dérive linéaire, calculée par un ajustement linéaire (courbe en pointillé noir) est soustraite des données brutes pour obtenir le déplacement réel (courbe bleue).

On corrige ainsi la force par une dérive linéaire en temps de la forme : $F = F_{\text{mesurée}} - \alpha t$. On ramène ainsi la ligne de base à une pente nulle, correspondant à une absence d'interaction à grande distance.

4.2.1.2 Dérive en déplacement

Cette dérive est plus difficile à corriger car on ne sait pas quelle part du signal est due à un déplacement réel et quelle part provient effectivement d'une dérive des signaux, ce qui nous empêche d'utiliser la même méthode que pour la dérive en force. Nous nous appuyons alors sur la partie imaginaire de la force hydrodynamique. En effet, $1/Z''$ en fonction de la distance est une droite à longue distance et présente ce comportement sur des plages de distances de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. Cette droite hydrodynamique est donc un paramètre robuste qui nous permet d'effectuer les corrections de dérive en déplacement. Lors d'un aller retour (ou approche retrait du plan par rapport à la sphère), les deux droites doivent être superposées si les paramètres sont les mêmes (vitesses d'approche ou de retrait, amplitude d'oscillation). Or comme le montre la figure 4.4, avant correction, l'approche et le retrait ne sont pas superposés.

Une correction linéaire du type $d = d_{\text{mesurée}} - \beta t$ permet de superposer l'aller et le retour. L'effet de la correction reste cependant faible, typiquement $\beta = 0.001$ nm/s.

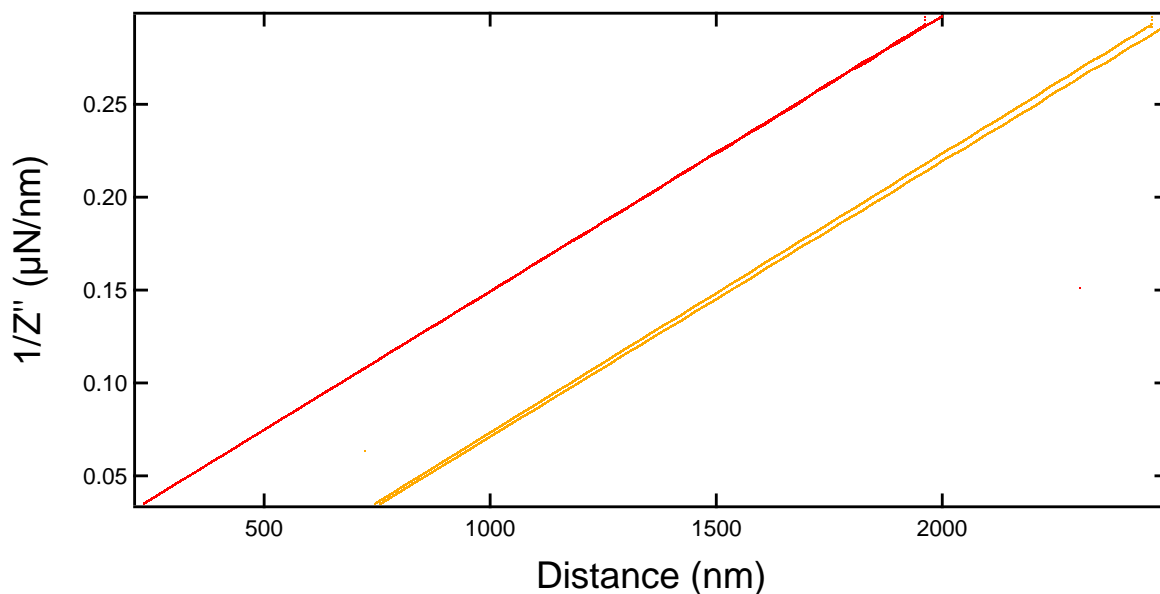


FIGURE 4.4 – Visualisation et correction de la dérive sur l'interféromètre de déplacement. La courbe rouge correspond au déplacement avec la dérive corrigée : l'aller et le retour sont superposés. La courbe orange présente pour les grandes distances un écart entre l'aller et le retour. Pour des raisons de lisibilité, les deux courbes ont été séparées de 500 nm mais bien évidemment, elles sont en réalité quasiment superposées.

4.2.2 Position du zéro hydrodynamique

Comme nous l'avons vu, l'impédance hydrodynamique pour un fluide newtonien avec une distance de plusieurs centaines de nanomètres entre les surfaces est de la forme :

$$Z(\omega, D) = i \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D} = jZ'' \quad (4.1)$$

En traçant $1/Z''$ en fonction de D , on doit donc obtenir une droite linéaire. Cependant le capteur de distance fournit uniquement un mouvement relatif entre les surfaces. En d'autres termes, la distance est déterminée à une constante près. Cependant l'équation 4.1 indique un moyen clair de fixer la position dite « hydrodynamique » de la distance. Pour cela, l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique est tracé en fonction de la distance. L'ajustement linéaire des points expérimentaux coupe l'axe des abscisses en un point qui correspond à la position de la distance entre les plans de non-glissement, appelée distance hydrodynamique. Cette position est appelée le « zéro hydrodynamique ». Bien évidemment, il faut absolument avoir auparavant corrigé la dérive thermique en déplacement car cette correction influe sur la position du zéro hydrodynamique.

4.2.3 Résiduel

Une correction supplémentaire est nécessaire pour analyser les données. En effet, loin du contact, *i.e.* avec une distance de plusieurs micromètres entre les surfaces, les impédances réelle et imaginaire devraient tendre vers zéro. La figure 4.5 montre qu'aux grandes distances, les valeurs de Z' et Z'' ne sont pas nulles. Cette valeur, appelée signal résiduel, est faible par rapport aux valeurs obtenues lorsque les surfaces sont proches.

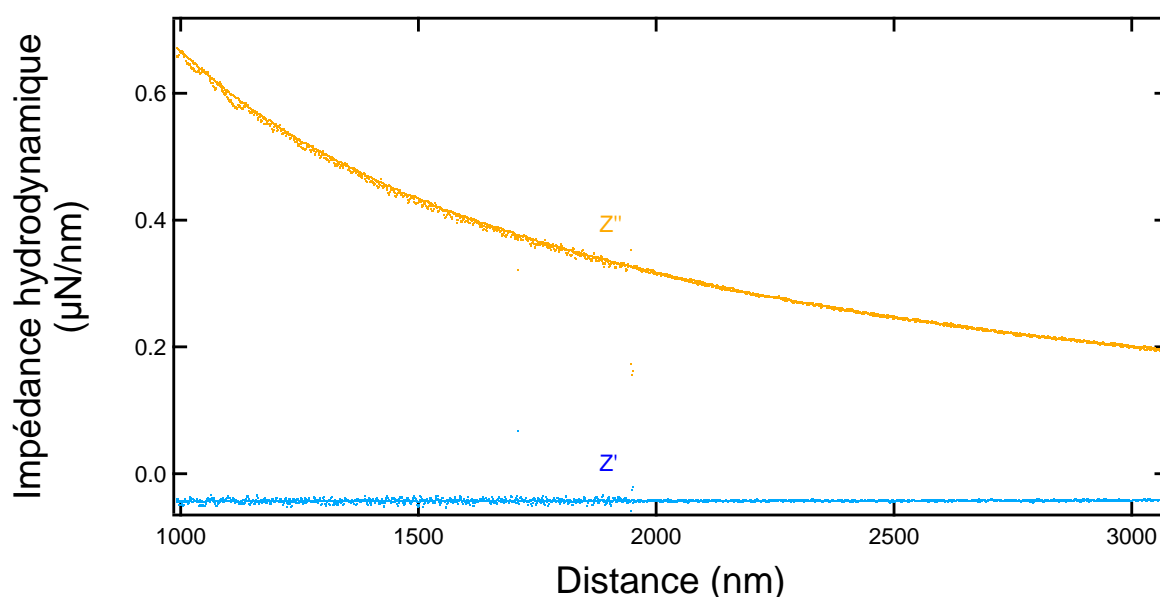


FIGURE 4.5 – Valeurs non nulles pour Z' et Z'' loin du contact : cet effet est appelé résiduel.

Concernant le résiduel de la partie imaginaire, les causes de son existence ne sont pas entièrement connues. La dissipation du ménisque joue un rôle dans cette dissipation résiduelle mais ne saurait expliquer la valeur obtenue (ici de $0.03 \mu\text{N}/\text{nm}$). Comme le montre la figure 4.5, il est difficile de corriger le résiduel imaginaire car il faudrait, pour atteindre un régime où Z'' est constant, mesurer l'impédance hydrodynamique au-delà de la dizaine de micromètres, ce qui ne peut être réalisé systématiquement. Afin de la corriger, nous utilisons l'inverse de la dissipation comme le montre la figure 4.6.

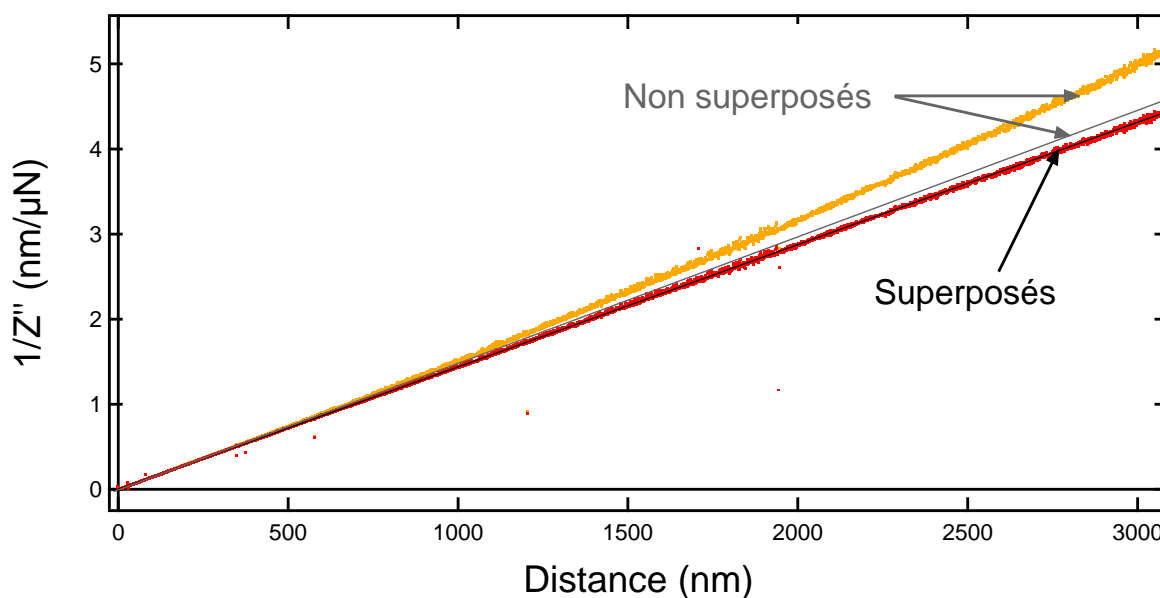


FIGURE 4.6 – Effet d'un résiduel imaginaire non corrigé

L'inverse de la dissipation est linéaire avec la distance selon l'expression de Reynolds,

développée chapitre 2.1. Cette droite n'est obtenue qu'à la condition d'avoir parfaitement corrigé le résiduel. On a alors l'ajustement linéaire superposé aux données expérimentales. Lorsque le résiduel est mal corrigé, l'ajustement linéaire n'est plus superposé aux données expérimentales.

Concernant la mesure puis la correction du résiduel réel, nous ne possédons pas à l'heure actuelle de modèle permettant de prédire sa valeur exacte. De plus, comme le montre la figure 4.7, à très grandes distances, le résiduel réel dépend de la distance avec une légère pente.

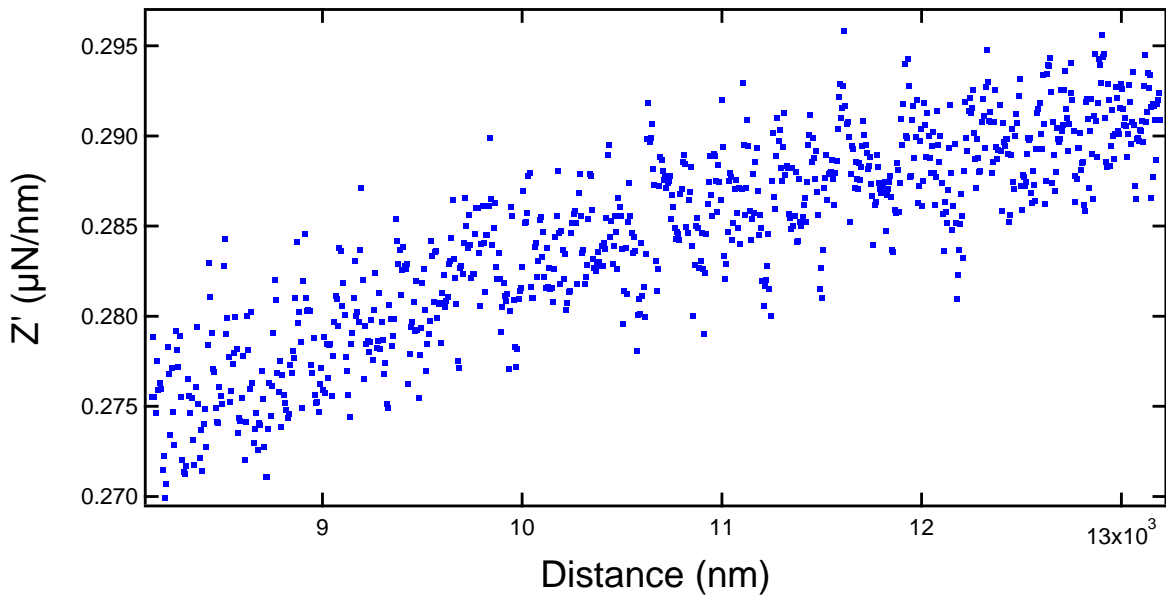


FIGURE 4.7 – Résiduel réel non constant à grandes distances

Afin de comprendre ce comportement et d'expliquer l'ordre de grandeur du résiduel réel, nous sommes revenus sur l'hypothèse d'instationnarité que nous avons faite au chapitre 2.1. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'hypothèse selon laquelle l'écoulement est stationnaire n'est pas toujours valable. Cette instationnarité est également présente dans de nombreuses expériences AFM sans être prise en compte. En effet, pour un AFM, la longueur de pénétration visqueuse $\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\rho\omega}} \sim 410^{-6}$ m pour une fréquence de l'ordre de la dizaine de kilohertz, et $\sqrt{2RD} = 110^{-6}$ m : l'écoulement est donc instationnaire.

Afin de calculer analytiquement cet effet, considérons un canal plan d'épaisseur h , symétrique en $-h/2 \leq y \leq h/2$. L'équation de Navier-Stokes à faible Reynolds, en ne négligeant plus le terme dépend du temps, s'écrit :

$$-\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \eta \Delta u = -i\rho\omega u + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{dP}{dx} \quad (4.2)$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$u(y) = -\frac{1}{i\rho\omega} \frac{dP}{dx} + Ach(\sqrt{-i}\frac{y}{\delta}) \quad (4.3)$$

La condition à la limite $u(h/2) = 0$ amène :

$$u(y) = -\frac{1}{i\rho\omega} \frac{dP}{dx} \left(1 - \frac{ch(\sqrt{-iy}/\delta)}{ch(\sqrt{-ih}/2\delta)} \right) \quad (4.4)$$

La vitesse moyenne v est alors :

$$v = -\frac{1}{i\rho\omega} \frac{dP}{dx} \left(h - \frac{2\delta}{\sqrt{-i}} \frac{sh(\sqrt{-ih}/2\delta)}{ch(\sqrt{-ih}/2\delta)} \right)$$

On peut réécrire :

$$v = -\kappa \frac{dP}{dx} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{i}{\rho\omega} \left[1 - \left(\frac{2\delta}{\sqrt{-ih}} th\left(\frac{\sqrt{-ih}}{2\delta}\right) \right) \right] \quad (4.5)$$

L'influence d'un tel changement sur l'impédance hydrodynamique se développe *via* la conservation du volume :

$$v = -\frac{r}{2z} \dot{D} = -\frac{r}{2z} i\omega h_0 \quad z = D + r^2/2D$$

On obtient alors en utilisant le résultat de l'équation 4.5 :

$$\frac{dP}{dz} = \frac{r}{2z\kappa} i\omega h_0 = \frac{i6\eta R\omega h_0}{z\kappa} = \frac{i6\eta R\omega h_0}{z^3(1+z^4/100\delta^4)} (1 - iz^2/10\delta^2) \quad (4.6)$$

La partie imaginaire de P et donc l'amortissement Z'' restent pratiquement inchangés. En revanche il apparaît une partie réelle qui sera interprétée en terme de résiduel.

$$P_{Re} = 6\eta R\omega h_0 \int dz \frac{z^2/10\delta^2}{z^3(1+z^4/100\delta^4)} = \frac{6R\rho\omega^2 h_0}{40} \ln \left(\frac{(z/10\delta)^4}{1+(z/10\delta)^4} \right)$$

On remonte au résiduel associé *via* la relation :

$$Z' = 2\pi R \int_D^\infty P(z) dz \quad (4.7)$$

D'où :

$$Z'_{res} = -3\sqrt{2}\pi^2 R^2 \sqrt{\eta\rho}\omega^{3/2} - 12\pi R^2 \sqrt{\eta\rho}\omega^{3/2} \frac{D}{10\delta} (\ln(\frac{D}{10\delta}) - 1) \quad (4.8)$$

On obtient ainsi un résiduel qui dépend quasiment de manière affine de la distance. En prenant les valeurs des conditions expérimentales, à savoir : $R = 3.24$ mm, $\rho = 0.8 \cdot 10^3$ kg.m⁻³, $\eta = 3$ mPa.s et une fréquence d'excitation de 220 Hz, on obtient, en se plaçant à dix micromètres, un résiduel réel $Z' = -0.011 + 1.38 \cdot 10^{-7} D$ μ N/nm (avec D en nm). Expérimentalement, la valeur obtenue est de $-0.0407 + 1.60 \cdot 10^{-7} D$. La dépendance en distance est donc complètement interprétable (avec une erreur de 14 %) en relâchant l'hypothèse d'instantanéité. En revanche, la partie constante fait appel à d'autres phénomènes que nous n'avons pas encore identifiés.

4.2.4 Raideur machine

Supposons que tous les effets mentionnés précédemment n'interviennent pas ou ont été parfaitement corrigés. La théorie [85] prédit un comportement pour la partie réelle de l'impédance hydrodynamique en $D^{-5/2}$. Or expérimentalement, les données indiquent plutôt un comportement en D^{-2} comme le montre la courbe violette de la figure 4.8 (la ligne noire est une aide visuelle et représente une pente -2).

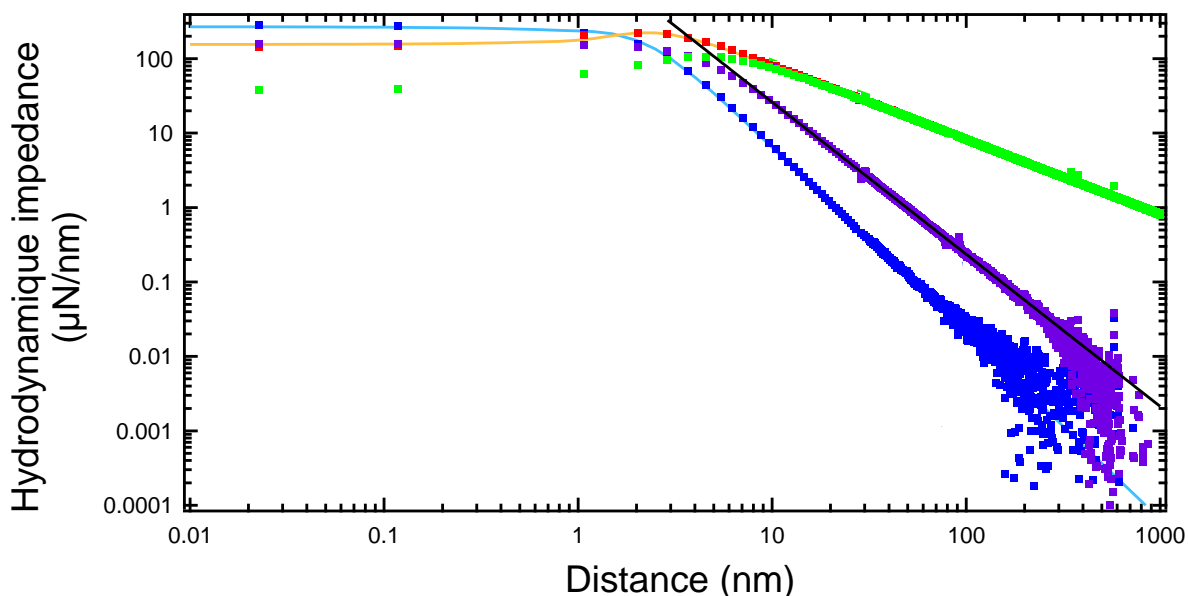


FIGURE 4.8 – Raideur machine et correction. Les points violets (resp. verts) correspondent aux données brutes de Z' (resp. Z''). Les points bleus (resp. rouges) représentent les données de Z' (resp. Z'') lorsqu'on a pris en compte la raideur machine. Les lignes orange et bleue correspondent au modèle élasto-hydrodynamique et la ligne noire est une droite de pente -2 qui sert de référence visuelle.

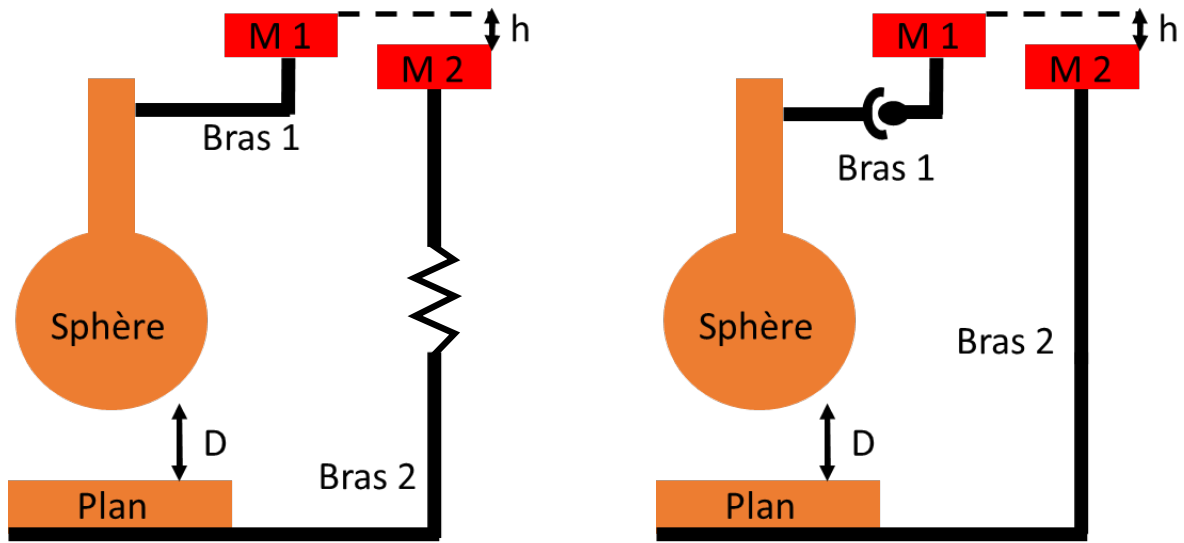
Un effet lié à un comportement élastique masque donc la théorie de l'élasto-hydrodynamique. Cet artefact est purement lié à l'instrument. Deux approches sont possibles pour expliquer ce phénomène. Toutes les deux incriminent l'instrument et ont été débattues par Villey *et al.* [84].

Raideur dynamique : La première interprétation consiste à considérer que l'instrument n'est pas infiniment rigide. Ainsi on peut supposer que les pièces mécaniques et éléments de liaisons diverses entre le plan et le miroir correspondant d'un côté et la sphère et le miroir correspondant de l'autre ne sont pas idéales. La figure 4.9a schématise le système total pour faire apparaître une élasticité des pièces mécaniques.

Ce ressort correspond à ce que nous appelons la « raideur machine » K_M qui représente la raideur du ressort modélisé. Le déplacement oscillant mesuré h_{dyn} n'est alors plus équivalent au déplacement réel entre les surfaces d_{dyn} mais prend la forme :

$$h_{\text{dyn}} = d_{\text{dyn}} + \frac{f_{\text{dyn}}}{K_M} \quad (4.9)$$

L'impédance mesurée Z_{mes} est alors fonction du déplacement oscillant h_{dyn} des miroirs et de la partie oscillante de la force f_{dyn} selon l'équation :



(a) Vision dynamique de la raideur machine : le SFA dans sa totalité est considéré comme un ressort.

(b) Vision cinématique de la raideur machine. Lorsqu'un effort est appliqué, un des miroirs subit une rotation, ce qui modifie les mesures.

FIGURE 4.9 – Raideur machine

$$Z_{\text{mes}} = \frac{f_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}}} = \frac{f_{\text{dyn}}}{d_{\text{dyn}} + \frac{f_{\text{dyn}}}{K_M}} = \frac{Z_v}{1 + Z_v/K_M} \quad (4.10)$$

avec Z_v la « vraie » impédance que l'on cherche, à savoir la réponse dynamique en force du système surfaces/liquide *i.e.* indépendante des paramètres de l'instrument. Si on suppose que le fluide est newtonien et qu'on se place de manière à être dans le régime hydrodynamique ($D \gg D_c$), on a alors l'impédance $Z_v = jZ_{\text{Rey}} = i6\pi\eta R^2\omega/D$ soit pour l'impédance mesurée :

$$Z_{\text{mes}} = \frac{iZ_{\text{Rey}}}{1 + iZ_{\text{Rey}}/K_M} \simeq i\frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} + \frac{(6\pi\eta R^2\omega)^2}{K_M D^2} \quad (4.11)$$

On remarque tout d'abord que la partie imaginaire est inchangée au premier ordre aux grandes distances. Ceci corrobore les données de la figure 4.8 (courbe rouge et verte superposée au modèle orange aux grandes distances). De plus une partie réelle évoluant en D^{-2} émerge de ce calcul et, même si elle est faible, est la seule représentante de la partie imaginaire et sera par conséquent visible.

Raideur cinématique : Cependant, Villey [84] a montré que cette approche ne rendait pas compte de toute la physique observée, notamment des dépendances en fréquence de la raideur machine. Une autre interprétation consiste à envisager que l'élément élastique (le joint de flexion dans notre cas et un bilame dans le cas de R. Villey) ne produisait pas une translation parfaite mais subissait une faible torsion sous l'action de la force qui lui était soumise (*cf.* figure 4.9b). Cette torsion proportionnelle au déplacement x_{dyn} du miroir de force induit un décalage entre h_{dyn} et d_{dyn} de la forme :

$$h_{\text{dyn}} = d_{\text{dyn}} + Ax_{\text{dyn}} \quad (4.12)$$

Cette raideur machine n'est alors plus représentative d'une vraie raideur mécanique. Néanmoins les résultats de Villey prouvent que la raideur cinématique décrit mieux les variations de la raideur machine observée.

L'impédance corrigée est alors de la forme :

$$Z_v = \frac{f_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}}} = \frac{f_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}} + Ax_{\text{dyn}}} \quad (4.13)$$

Or la force dynamique à une fréquence donnée s'exprime avec la fonction de transfert FT (nombre complexe) prise à cette fréquence *via* la relation $f_{\text{dyn}} = FT \times x_{\text{dyn}}$ avec x_{dyn} la partie oscillante du mouvement des miroirs associés au capteur de force. On obtient donc :

$$Z_v = FT \left(\frac{x_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}} + Ax_{\text{dyn}}} \right) = FT \left(\frac{1}{Y + A} \right) \quad (4.14)$$

avec $Y = \frac{h_{\text{dyn}}}{x_{\text{dyn}}}$.

Dans cette vision cinématique, on constate que la fonction de transfert est une grandeur appliquée en fin d'analyse. Ainsi la partie contenant la physique recherchée se trouve dans Y. Ce découplage permet de mieux comprendre les dépendances en fréquence observées par R. Villey [84]. Nous traiterons désormais les données en utilisant l'équation 4.14.

Mesure : Quelque soit la cause de cette raideur machine, il faut la mesurer pour l'insérer dans l'analyse des données. Pour ce faire nous nous basons sur la vision dynamique de la raideur machine. D'après la formule 4.11, la partie réelle de l'impédance réelle mesurée a un comportement en D^{-2} avec un coefficient de proportionnalité dépendant de K_M .

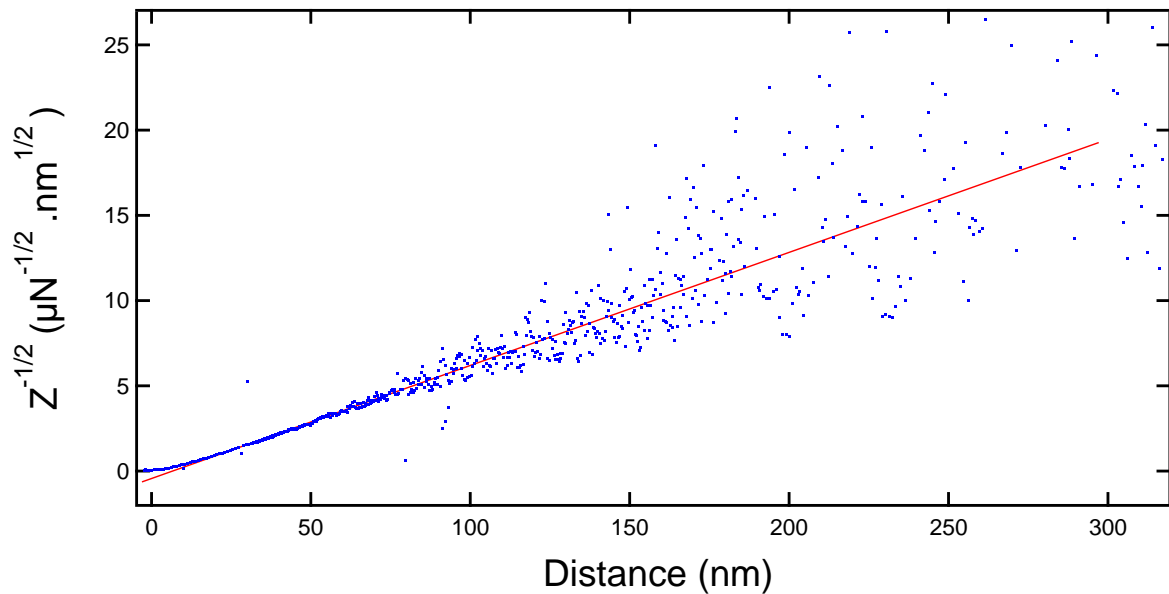


FIGURE 4.10 – Inverse de la racine carrée de Z' . La pente de la droite donne accès à la raideur machine. Ici on trouve une raideur de 280000 N/m.

Si on trace $1/\sqrt{Z'}$ en fonction de D , on obtient donc une droite (cf. figure 4.10) dont le coefficient de proportionnalité a vaut :

$$a = \frac{\sqrt{K_M}}{6\pi\eta R^2\omega} \quad (4.15)$$

Le dénominateur est donné par le coefficient directeur de la droite $1/Z''$ en fonction de la distance. On obtient donc la valeur de la raideur machine.

La raideur machine vaut expérimentalement 300000 N/m soit 100 fois plus importante que la raideur du joint de flexion. Une piste pour augmenter la raideur machine et ainsi étudier des systèmes plus raides serait de retravailler la fixation de la sphère sur le joint de flexion qui pour l'instant se fait au moyen d'un mors tenu uniquement par deux vis M2. Davantage de vis permettrait une tenue mécanique plus importante et potentiellement une meilleure raideur.

On peut remarquer qu'un autre effet se corrige en même temps que la raideur machine : il s'agit de la compressibilité du fluide qui est également caractérisée par une décroissance en D^{-2} [84].

4.3 Application à un fluide newtonien : l'hexadécane

Afin de mieux appréhender les différentes notions que nous utiliserons plus tard, nous traiterons dans ce paragraphe de l'étude d'un fluide newtonien, l'hexadécane. Tous les résultats présentés dans cette section ont été réalisés sur le même échantillon. Celui-ci se compose d'un plan de borosilicate flotté, d'une sphère en verre d'un rayon de 3.24 ± 0.02 nm (mesuré après l'expérience) et le liquide est du n-hexadécane, de chez Sigma-Aldrich. Les expériences ont été réalisées à une température de 300 ± 1 kelvin.

Cette expérience fut l'expérience test du SFA. Elle nous a permis d'étalonner l'expérience, de mettre au point les procédures de calibrations et de traitement. Nous présenterons tout d'abord l'approche statique puis les différentes grandeurs dynamiques que nous avons pu mesurer.

4.3.1 Forces de surface

Approche : Dans cette expérience, on amène les deux surfaces au contact. Loin du contact aucune force n'est mesurée. En revanche, lorsque les surfaces sont proches l'une de l'autre, une interaction attractive apparaît (figure 4.11) et les deux surfaces macroscopiques se mettent au contact.

Le trait vertical sur la figure 4.11 indique le moment où la force commence à augmenter significativement. Cela traduit le zéro mécanique, à savoir le moment où les surfaces sont en contact. Sur le même graphe est tracé l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique (en rouge). Cette courbe indique la position du zéro hydrodynamique *i.e.* les positions des plans de non-glissement (un pour chaque surface) à partir desquels le fluide commence à s'écouler. Ainsi, dans cette expérience, le zéro mécanique et le zéro hydrodynamique concordent avec une résolution meilleure que le nanomètre. Cela indique :

- Une absence de poussière qui se traduirait par un zéro mécanique apparaissant plus tôt que le zéro hydrodynamique : le fluide s'écoulant alors normalement mais la

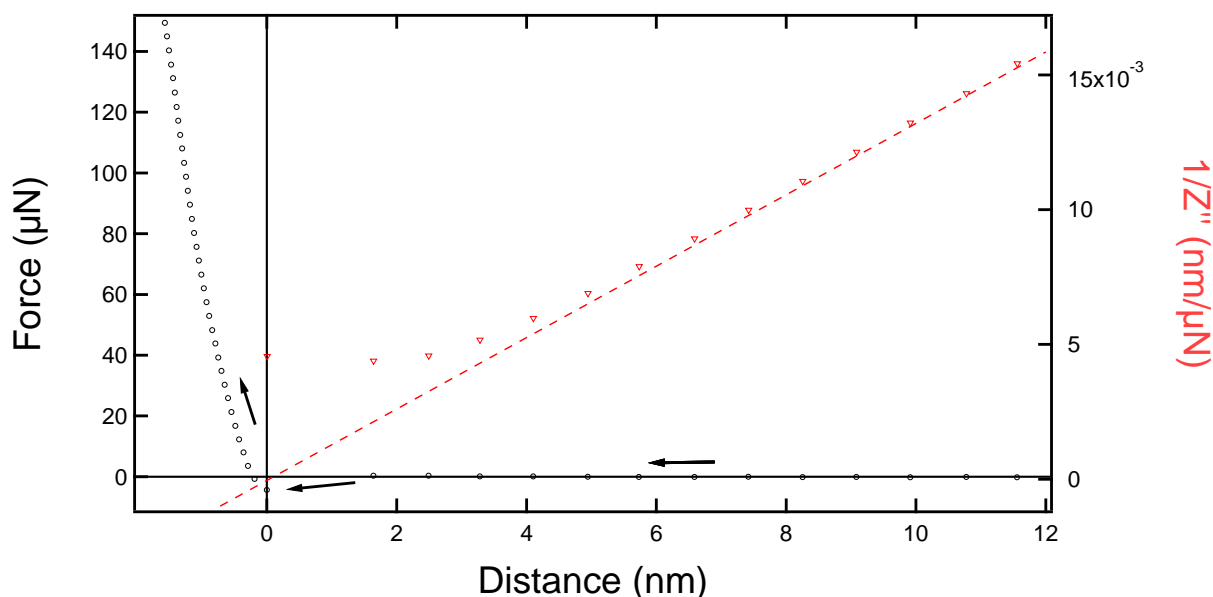


FIGURE 4.11 – Profil de force (cercles noirs \circ) lors du contact entre une sphère de borosilicate et un plan de borosilicate flotté séparés par du n-hexadécane. $1/Z''$ en fonction de la distance et ajustement à longue distance permettant de définir le zéro hydrodynamique (triangles rouges ∇). Le trait vertical représente le zéro mécanique. Les flèches représentent l'ordre dans lequel les événements apparaissent. La seconde flèche rend compte du saut au contact, traduisant une interaction de Van Der Waals.

force statique augmentant dès que la poussière est en contact avec les deux surfaces simultanément.

- Une absence de glissement à l'interface qui se traduirait comme nous l'avons vu dans la section 2.2 par un zéro hydrodynamique repoussé à des valeurs négatives par rapport au zéro mécanique.
- Une absence de couches de molécules bloquées sur les parois qui en ne s'écoulant pas produirait un zéro hydrodynamique à quelques nanomètres dans le fluide par rapport au zéro mécanique.

Nous pouvons donc conclure que l'hexadécane s'écoule entre deux surfaces de pyrex avec des conditions aux limites de non-glissement avec une précision du nm, ce qui est en bon accord avec le comportement reporté par Chan *et al.* [73] pour l'écoulement des alcanes sur des surfaces de mica.

L'interaction attractive donnant lieu au saut est une force de Van der Waals dont le gradient est supérieur à la raideur du joint de flexion. Il en résulte une instabilité et donc un saut (représenté par une flèche entre 2 et 0 nm sur la figure 4.11) qui amène les deux surfaces au contact. Lorsque le saut a lieu, la raideur du joint de flexion k vaut la raideur de l'interaction de van Der Waals k_{VDW} donnée par :

$$k_{VDW} = -\frac{AR}{3d^3} \quad (4.16)$$

avec A la constante de Hamaker du système, R le rayon de la sphère et d la taille du saut. Un des paramètres difficiles à mesurer ici est la taille du saut. En effet, notre signal étant échantillonné, la précision sur la distance parcourue pendant le saut est très faible. Afin

de diminuer l'incertitude et d'avoir une valeur approchée plus juste, nous devons faire deux hypothèses :

- L'abscisse du point d'arrivée du saut est peu impactée. Cette hypothèse est peu restrictive car lorsque le contact a lieu, le piézoélectrique force et les distances parcourues entre deux points de mesures sont très faibles (moins d'un dixième de nanomètre).
- La différence d'ordonnée $\Delta O = -4.7\mu N$ entre les points mesurés avant et après le saut est la même que la différence d'ordonnée réelle induite par l'instabilité.

Sous ces hypothèses et en utilisant le fait qu'au saut, les deux raideurs sont égales, on en déduit la distance d du saut par $d = \Delta O/k = 0,85$ nm. On en déduit avec une raideur du joint de flexion $k = 5706$ N/m, une constante de Hamaker pour le système Borosilicate-hexadécane-borosilicate $A = 2.95 \cdot 10^{-21}$ J. La théorie de Lipschitz[100, 101] prédit une valeur de la constante de Hamaker dépendant des permittivités diélectriques du solide et du fluide selon la formule :

$$A = \frac{3}{2}k_B T \sum_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\nu_n) - \epsilon_2(i\nu_n)}{\epsilon_1(i\nu_n) + \epsilon_2(i\nu_n)} \right) ; \nu_n = \frac{nk_B T}{\hbar} \quad (4.17)$$

En utilisant comme indices optiques 1.433 pour l'hexadécane et 1.5 pour le pyrex, pour calculer les permittivités diélectriques aux fréquences ν_n , la constante de Hamaker théorique est $A = 2.97 \cdot 10^{-21}$ J. La valeur trouvée expérimentalement est en très bon accord avec la valeur théorique.

Contact : Lorsque le gap est nul, les surfaces commencent alors à se déformer de manière élastique. La déformation élastique est liée à l'indentation δ définie comme le déplacement relatif des surfaces après avoir établi le contact, comme le montre la figure 4.12.

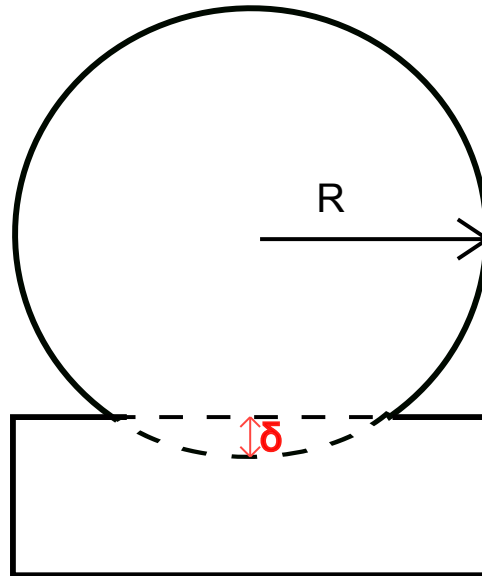


FIGURE 4.12 – Contact sphère plan, la sphère et le plan sont déformés et on nomme indentation la partie de la sphère qui est déformée.

Hertz [83] a montré à la fin du $XX^{\text{ème}}$ siècle que la force, dite de Hertz F_h , nécessaire pour créer une indentation δ était de la forme :

$$F_h = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} \delta^{3/2} \quad (4.18)$$

avec R le rayon de la sphère et $E^* = \frac{E}{2(1-\nu^2)}$ le module de Young réduit (E , le module de Young et ν le coefficient de poisson).

La figure 4.13 montre la force d'interaction entre les surfaces en fonction de la distance qui les sépare.

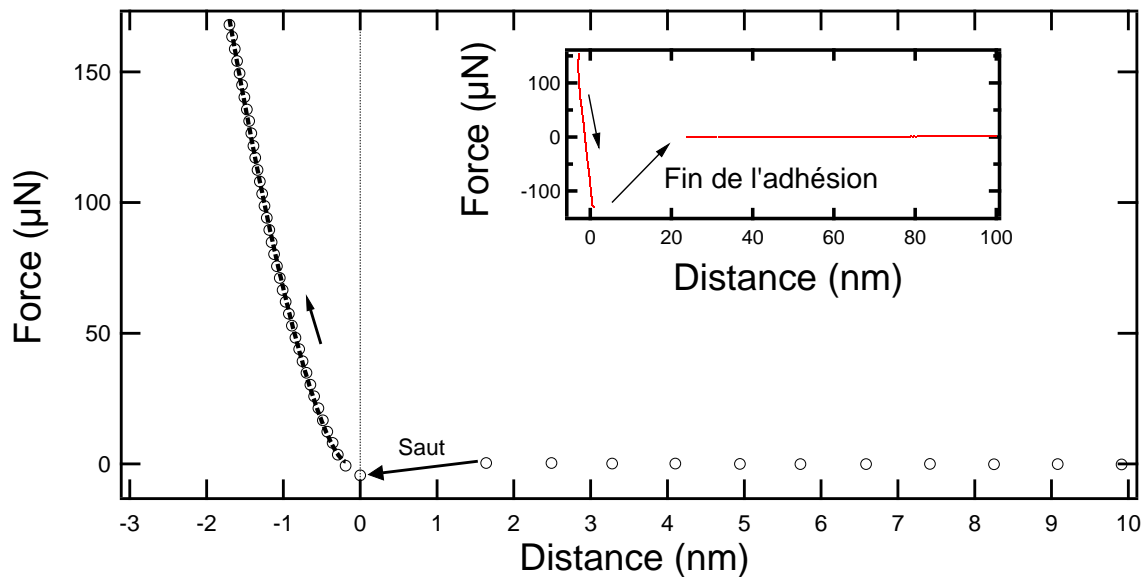


FIGURE 4.13 – Profil de force lors du contact entre une sphère de borosilicate et un plan de borosilicate flotté séparés par du n-hexadécane. Dans le contact le profil de force est ajusté par la loi de Hertz (équation 4.18). L'encart représente l'adhésion au retour lorsqu'on éloigne les surfaces l'une de l'autre. Lorsque l'adhésion prend fin, le système lâche et on observe un nouveau saut marqué par une flèche.

L'ajustement effectué sur le profil de force donne un module de Young réduit $E^* = 34 \pm 1$ GPa, ce qui, en prenant pour le module de Poisson la valeur tabulée $\nu = 0.2$, donne un module de Young pour le borosilicate de 65 ± 1 GPa, qui correspond bien à la valeur donnée par les différents fournisseurs Schott, PGO et Corning.

Retrait : Sur la figure 4.13, l'encart montre un saut lorsqu'on éloigne les surfaces. On a auparavant une force négative, signe d'une forte adhésion. Une telle force d'adhésion peut également être interprétée, dans le cadre de la théorie DMT (pour Derjaguin, Muller et Toporov) appropriée pour les surfaces rigides, *via* une constante de Hamaker [100, 102] :

$$F_{adh} = \frac{RA}{6a^2} \quad (4.19)$$

avec A la constante de Hamaker et a un paramètre moléculaire représentant la rugosité effective des surfaces. En utilisant la valeur de la constante de Hamaker obtenue

précédemment et en prenant comme force d'adhésion $135 \mu\text{N}$, on obtient un paramètre moléculaire $a = 0,11 \text{ nm}$, valeur légèrement plus faible que les valeurs données par Israelachvili dans le cas de surfaces de Mica, ce qui indique un état de surface très peu rugueux (de l'ordre de quelques angströms).

4.3.2 Comportement hydrodynamique

D'après la formule 2.3 donnant la force de Reynolds, cette force sera en phase avec la vitesse et traduira les effets de viscosité du fluide. Lors d'une étude dynamique, cela induira une impédance hydrodynamique imaginaire pure $Z = iZ''$.

On remarque que l'inverse de Z'' est proportionnel à la distance entre les surfaces. Ainsi, en traçant $1/Z'' = \frac{D}{6\pi\eta R^2\omega}$ en fonction de la distance, on obtient une droite dont la pente donne accès à la viscosité du fluide et où l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses indique la distance entre les plans de non glissement qui dans le cas traité ici équivaut à la distance entre les surfaces.

Nous pouvons également déduire de la pente de la courbe la viscosité du liquide. La figure 4.14 représente l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique $1/Z''$ en fonction de la distance pour trois fréquences d'oscillation.

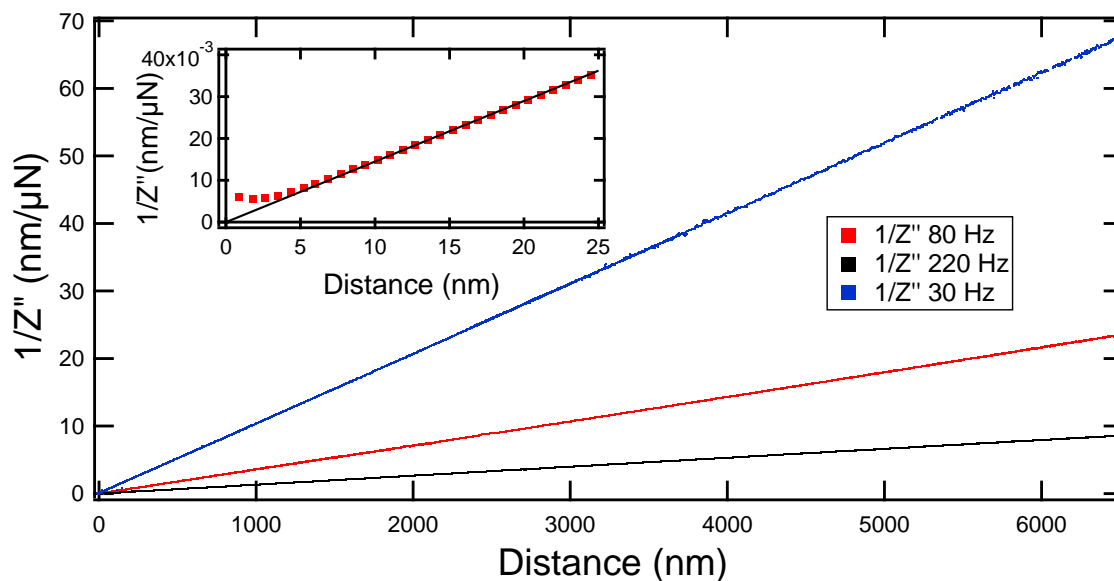


FIGURE 4.14 – . Inverse de la partie imaginaire de l'impédance hydrodynamique pour différentes fréquences : 30, 80 et 220 Hz. On fixe grâce à l'ajustement la position du zéro en distance, appelé le zéro hydrodynamique. De plus la pente des droites nous renseigne sur la viscosité du liquide confiné. L'encart montre l'écart à la droite lorsque le gap devient inférieur à quelques nanomètres, signe de l'élasto-hydrodynamique.

Le grand avantage du SFA de Grenoble sur ceux de Lyon est la possibilité d'explorer une grande plage de fréquences, avec plus d'une décade de fréquences de travail.

Les mesures ont été réalisées avec des vitesses d'approche et de retrait de 0.1 à 4 nm/s et une amplitude d'oscillations h_{dyn} variant de 0.01 nm à 40 nm de façon à rester dans le domaine d'excitation linéaire : ($h_{\text{dyn}}/D \leq 0.05$).

Ainsi à chacune de ces fréquences, on retrouve le même zéro hydrodynamique. De plus, les trois fréquences donnent le même coefficient pour la viscosité de l'hexadécane, et ceci pour un comportement linéaire qui s'étend sur plusieurs micromètres. On obtient une valeur pour la viscosité de l'hexadécane de 2.87 ± 0.05 mPa.s à 300 K, ce qui correspond aux valeurs tabulées (3.03 mPa.s à 298 K et 2.67 mPa.s à 303 K). Cependant, proche du contact, le comportement linéaire ne tient plus. On observe une déviation du comportement attendu sur les dix derniers nanomètres, comme l'a montré précédemment la figure 4.11.

4.3.3 Elasto-hydrodynamique

Cette déviation du comportement linéaire a été étudiée par Leroy *et al.* [85]. Une déviation de ce comportement indique qu'un nouveau phénomène physique non pris en compte dans le modèle de Reynolds est en jeu. Leroy *et al.* ont montré que lorsque le gap entre les surfaces est grand devant une longueur nommée longueur de coupure $D_c = 8R(\frac{\eta\omega}{E^*})^{2/3}$, le liquide s'écoule en réponse à l'oscillation harmonique appliquée. Ce régime asymptotique permet notamment de rendre compte des propriétés du liquide, que ce soit sa réponse élastique ou sa réponse visqueuse ou dissipative, c'est-à-dire ses propriétés rhéologiques. Cependant, lorsque la distance diminue, la contrainte de cisaillement augmente et la pression nécessaire pour faire s'écouler le liquide augmente. Sous la longueur de coupure, la pression devient si forte que le liquide ne s'écoule plus et les surfaces commencent à se déformer. Ce comportement est visible sur la figure 4.15, avec la distance de coupure qui vaut dans ce cas 6 micromètres pour une fréquence de 220 Hz, et des vitesses d'approche entre 0.3 nm/s à 2 nm/s.

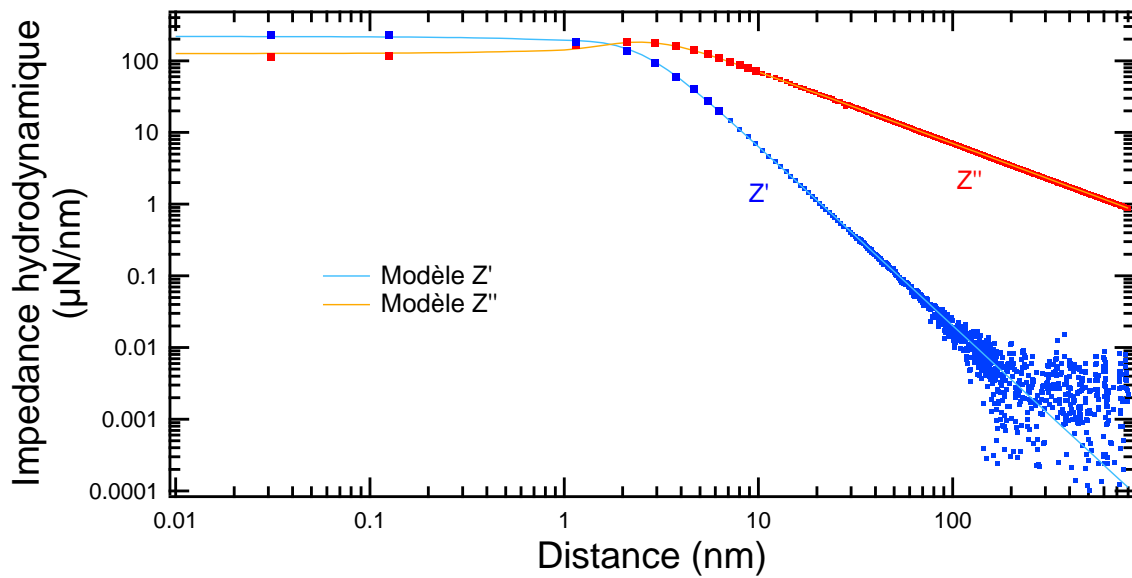
On observe ainsi à grande distance une dépendance en loi d'échelle des parties imaginaire et réelle de l'impédance hydrodynamique : la partie élastique Z' varie comme $D^{-5/2}$ et la partie imaginaire Z'' comme D^{-1} . Ces comportements ont été théoriquement prévus par Leroy *et al.* [85]. La courbe théorique obtenue est représentée figure 4.15 et a été calculée sans aucun paramètre ajustable, en prenant la valeur de distance de coupure fournie par le calcul, et la valeur de module de Young réduit provenant du résultat trouvé pour le contact de Hertz paragraphe 4.3.1. La théorie prend en compte aussi bien les effets hydrodynamiques de l'écoulement du fluide que la déformation des surfaces. Leroy *et al.* ont tout d'abord regardé l'effet sur un substrat mou puis Villey *et al.* [103] ont observé cette effet avec une huile silicone de viscosité 20 mPa.s sur du pyrex. Une gamme de fréquences plus élevée nous a permis d'être les premiers à observer ce phénomène avec un fluide aussi peu visqueux.

L'impédance hydrodynamique s'écrit pour un fluide simple entre deux surfaces homogènes suivant l'expression :

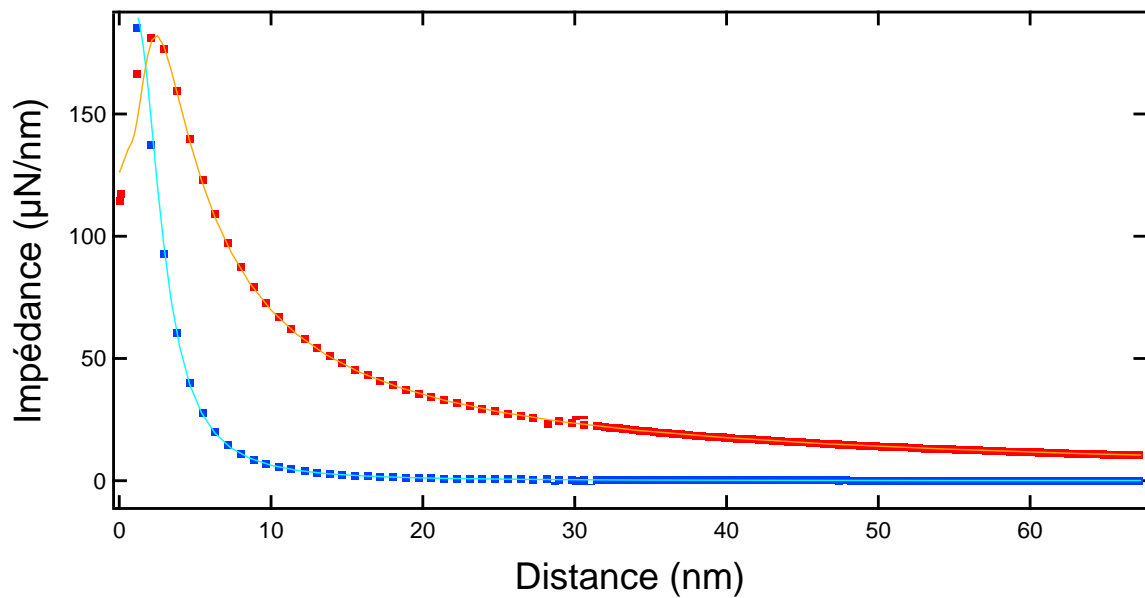
$$Z = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D} g\left(\frac{D}{D_c}\right) \quad (4.20)$$

Il peut parfois être intéressant d'étudier admittance hydrodynamique qui lorsque $D \gg D_c$ s'exprime :

$$\frac{1}{Z} \simeq -\frac{jD}{6\pi\eta R^2\omega} + \frac{3\pi}{32E^*\sqrt{2RD}} \quad (4.21)$$



(a) En échelle log-log.



(b) En échelle linéaire.

FIGURE 4.15 – Droite hydrodynamique en fonction de la distance et de l'amplitude d'excitation h_{dyn} .

La partie imaginaire renseigne alors sur la physique du fluide et la partie réelle uniquement sur la physique du solide *via* le module de Young réduit. L'admittance est tracée figure 4.16.

On remarque que la partie linéaire hydrodynamique, ne tenant compte que de l'hydrodynamique et n'incluant pas la déformation des surfaces reste valable jusqu'à 2 nanomètres.

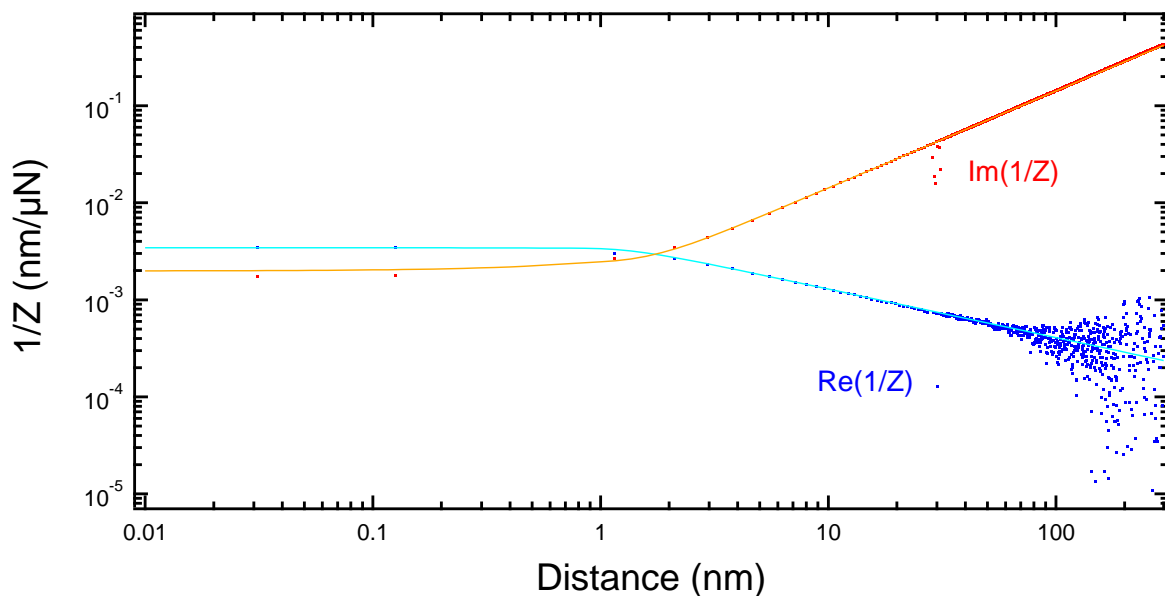


FIGURE 4.16 – . Parties réelle et imaginaire de l'admittance hydrodynamique. Le modèle d'élasto-hydrodynamique a été également tracé (lignes pleines).

4.4 Conclusion

Nous avons montré comment utiliser le dSFA, tout d'abord en préparant des échantillons suivant un protocole strict. Ensuite différentes corrections et une caractérisation pointue des artefacts expérimentaux ont permis l'analyse des données brutes et l'obtention de signaux interprétables. L'ensemble de la physique présentée précédemment n'est pas nouvelle mais à notre connaissance, personne n'avait pu réaliser ces mesures de manière indépendante et simultanée afin de caractériser à la fois l'écoulement hydrodynamique et des interactions de contact et/ou de Van der Waals.

Bilan des chapitres 3 et 4

- Le SFA est un outil efficace pour mesurer les forces à l'équilibre.
- Le SFA est un outil efficace pour mesurer l'impédance hydrodynamique.
- Le SFA permet de faire ces deux types de mesure de manière indépendante et simultanée sur le même échantillon.

- Les mesures de SFA peuvent être très résolues. Il faut néanmoins porter une attention particulière à l'analyse des données et à la correction des artefacts telles les dérives, la raideur machine et les résiduels.
- Les expériences sont difficiles et requièrent une préparation des échantillons précise pour éviter la présence de poussière.

Troisième partie
Électrolytes confinés

Chapitre 5

Nanorhéologie des électrolytes dilués

Sommaire

5.1	Choix des systèmes	106
5.2	Mesures de forces à l'équilibre	106
5.2.1	Force DLVO	106
5.2.2	Origine mécanique des distances	109
5.3	Elasticités des doubles couches électrostatiques	111
5.3.1	Régime basse fréquence : 30 Hz	111
5.3.2	Régime haute fréquence : 220 Hz	112
5.3.3	Temps de relaxation des EDLs en compression	112
5.4	Dissipation	116
5.4.1	Comportement à grande distance	117
5.4.2	Origine hydrodynamique	117
5.4.3	Conséquences : surdissipation électrolytique	121
	Conclusion	126

Ce chapitre a pour but de présenter les forces statiques et dynamiques obtenues sur les électrolytes dilués. En introduction, nous avons montré que les machines à forces de surfaces permettent une étude fine des propriétés d'équilibre des électrolytes dilués et notamment la mesure de la charge de surface par la mesure des interactions entre les surfaces. Dans ce chapitre, nous définissons d'abord les systèmes d'étude et nos motivations pour le choix de ces systèmes. Nous mesurerons ensuite les propriétés d'équilibre et la charge de surface portée par les surfaces immergées. Enfin, nous étudierons le comportement rhéologique des doubles couches électriques en nous intéressant plus particulièrement à leur réponse élastique et à leur dissipation. Les mesures dynamiques sont faites de manière synchronisée aux mesures des propriétés d'équilibre et sur les mêmes échantillons. Parmi les résultats de ce chapitre, nous montrerons en particulier comment la présence de ces doubles couches électriques induit une sur-dissipation par rapport au cas newtonien classique.

5.1 Choix des systèmes

Afin d'appréhender ces expériences nouvelles, il est nécessaire de choisir des systèmes déjà partiellement connus. Ainsi nous garderons comme surface le pyrex, déjà caractérisé précédemment. Suite aux expériences avec l'hexadécane, nous savons en effet que ces surfaces, de très faible rugosité et de module élastique connu, constituent un substrat de choix pour aborder les expériences de transport électrocinétique.

Le choix du fluide utilisé est plus délicat. La majorité des applications en matière de conversion d'énergie électrocinétique ou de désalinisation faisant appel à des solutions aqueuses, l'eau semble un système d'étude inévitable. Inévitable mais pas sans difficultés, ce solvant protique présente trois inconvénients :

- Le solvant lui-même peut fournir des charges par autoprotolyse de l'eau.
- La conductivité protonique de l'eau peut biaiser certains résultats. La question se posera alors de mesurer ou caractériser l'influence de cette conductivité protonique sur les résultats.
- L'eau présente la difficulté expérimentale d'être un solvant volatil, ce qui peut présenter des problèmes lorsqu'on veut utiliser un échantillon et l'étudier pendant plusieurs semaines.

Nous avons jugé intéressant d'étudier un solvant aprotique, sans dissociation chimique pouvant modifier localement la charge ionique, afin de comparer ses propriétés avec celles de l'eau. Pour cela, nous avons opté pour le carbonate de propylène qui s'avère un excellent candidat pour l'étude d'électrolytes dilués. En effet, de part sa haute permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 64$), ce solvant aprotique dissocie parfaitement les éventuels sels dissous en son sein.

L'ensemble des expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec des surfaces de pyrex et du carbonate de propylène ($C_4H_6O_3$ anhydre à 99.7 % de chez Sigma-Aldrich) ou de l'eau ultrapure (résistivité de 18 M Ω). Les ions proviennent de la dissolution du gaz carbonique de l'air. Nous allons commencer par mesurer les propriétés d'équilibre pour le système verre/eau ou verre/carbonate de propylène puis nous étudierons les aspects de transports dynamiques.

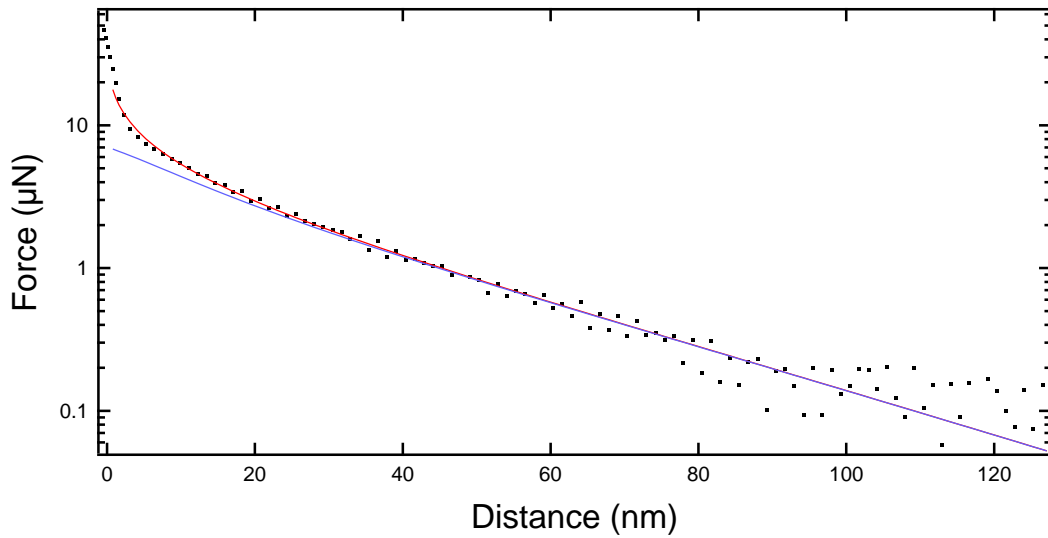
5.2 Mesures de forces à l'équilibre

Le but de cette section est de déterminer la charge portée par les surfaces à partir de la mesure des interactions d'équilibre entre les surfaces. Nous allons commencer par présenter les résultats sur les deux solvants que nous avons étudiés. Nous montrerons que la nature du solvant n'influe pas sur la physique observée. Nous discuterons également la manière dont est fixée l'origine mécanique des distances.

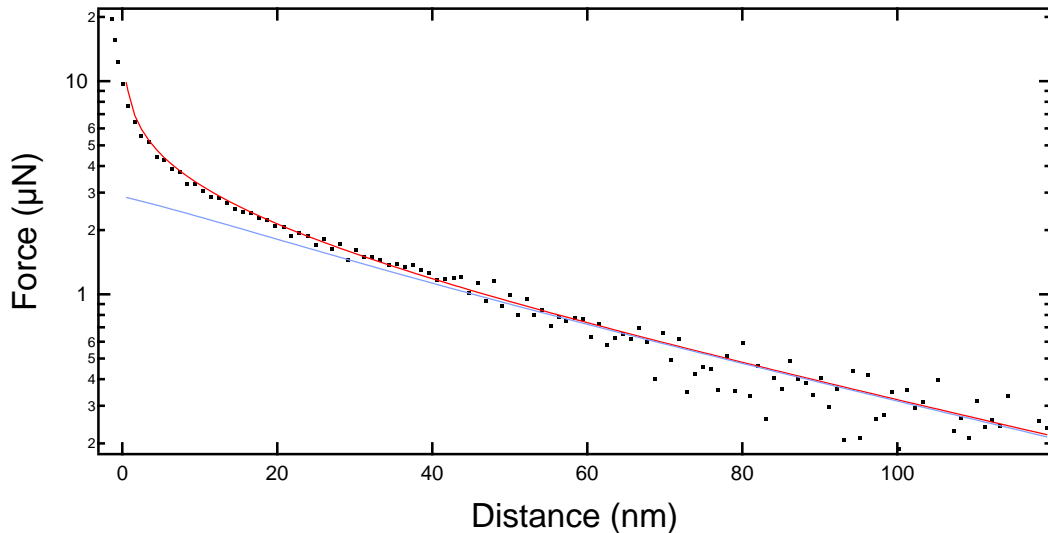
5.2.1 Force DLVO

La figure 5.1 représente la force d'interaction mesurée en fonction de la distance entre les surfaces dans un système solvato par le carbonate de propylène à la figure 5.1a et par l'eau à la figure 5.1b.

Nous allons discuter dans un premier temps des résultats concernant le carbonate de propylène. Loin du contact, le comportement de la force statique est exponentiel, comme



(a) Force statique pour le carbonate de propylène et modèle à charge constante (ajustement rouge : $\sigma = 4.5 \text{ mC.m}^{-2}$, $\lambda_D = 27 \text{ nm}$) et potentiel constant (ajustement violet : $V = 99 \text{ mV}$, $\lambda_D = 27 \text{ nm}$)



(b) Force statique pour l'eau et modèle à charge constante (ajustement rouge : $\sigma = 1.8 \text{ mC.m}^{-2}$, $\lambda_D = 50 \text{ nm}$) et potentiel constant (ajustement violet : $V = 87.5 \text{ mV}$, $\lambda_D = 50 \text{ nm}$)

FIGURE 5.1 – Force statique

le montre la droite en échelle semi-logarithmique sur la figure 5.1a. Cette tendance est caractéristique des phénomènes électrostatiques lorsque le potentiel d'interaction est faible ($V \ll \frac{k_B T}{e}$), ce qui permet alors de linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann, conduisant à ce comportement exponentiel. Lorsque la distance entre les surfaces diminue, le potentiel augmente jusqu'à atteindre une plage de non-linéarité pour l'équation de Poisson-Boltzmann. Le comportement exponentiel n'est alors plus présent et la force augmente de manière plus prononcée. Cette force est représentative de la pression de disjonction, image d'un surplus de pression osmotique qui s'intensifie lorsque les parois se rapprochent l'une de l'autre, ce qui explique l'augmentation de la force.

Pour réaliser l'ajustement de ces données, rien ne permet à ce stade de prédire si la condition aux limites nécessaire est d'imposer une charge de surface constante ou un potentiel de surface constant, les deux conditions aux limites pouvant être prises en compte dans la résolution. La figure 5.1a présente un ajustement en considérant la charge de surface constante (courbe rouge) et un ajustement à potentiel constant (courbe bleue). La condition aux limites à privilégier pour la suite est donc clairement la condition de charge constante, qui approche mieux les points expérimentaux, et ceci pour l'ensemble des courbes que nous avons traitées, en accord avec les données expérimentales sur des systèmes similaires [100].

La décroissance exponentielle permet de mesurer la longueur de Debye du modèle (chapitre 1. Dans cette expérience, on mesure $\lambda_D = 27 \pm 3$ nm.

Ainsi, l'ajustement à considérer prend comme paramètres d'entrée la longueur de Debye et la charge de surface supposée constante tout au long de l'expérience. Dans ce cas, la longueur de Debye est de 27 nm, ce qui correspond à une concentration en ions de 1.0×10^{-4} mol/L. La charge de surface est donnée par l'ajustement à 4.5 mC/m², ce qui est dans l'ordre de grandeur de ce qui a déjà été mesuré par Christenson pour du carbonate de propylène entre deux plans de mica [49].

La figure 5.1b présente une expérience dans laquelle de l'eau ultra-pure est confinée entre les surfaces de Pyrex. Le comportement expérimental de la force d'interaction est très similaire à celui du carbonate de propylène. Les ajustements de force DLVO sur la figure montrent que le modèle à charge constante s'ajuste mieux aux données expérimentales que celui à potentiel constant. Nous en déduisons une charge de surface de 1.8 mC/m² et une longueur de Debye de 50 nm dans le système. L'ensemble des figures 5.1a et 5.1b montre donc que les mesures à l'équilibre sont décrites par le même modèle et que la nature chimique du solvant ne semble pas avoir d'influence aux échelles et à la résolution de nos mesures.

Cependant, si la longueur de Debye est mesurée sans ambiguïté, la mesure de la charge de surface repose sur une hypothèse importante : la position des surfaces est parfaitement connue. La figure 5.2 expose l'effet d'un écart de la position du zéro sur les ajustements.

Les données expérimentales de la force sont les mêmes. Cette force est représentée selon trois positions arbitraires de l'origine des distances, définie comme le contact physique entre les deux surfaces solides, chacune de ses positions étant décalée de 5 nm par rapport à la précédente. Sur chacune de ces représentations de la force, un ajustement a été réalisé (courbes pleines sur la figure). Comme attendu, la longueur de Debye est la même quelque soit la position de l'origine des distances. En revanche, les charges de surfaces donnent respectivement 2.4 mC.m⁻², 1.8 mC.m⁻² et 1.4 mC.m⁻² pour les courbes noire, rouge et bleue. On remarque qu'une erreur sur la position de l'origine des distances peut influencer sur le résultat annoncé. Il sera donc nécessaire de discuter de l'erreur commise sur cette position.

On remarque également que pour une position d'origine des distances donnée, l'erreur commise *via* l'ajustement sur la charge de surface est inférieure à 0.6 mC.m⁻². Il est en réalité plutôt de l'ordre de 0.2 mC.m⁻².

Par ailleurs, on observe que l'ajustement noir suit mieux la courbure des données expérimentales associées que les autres. Ce critère permettrait potentiellement de définir une position de l'origine des distances.

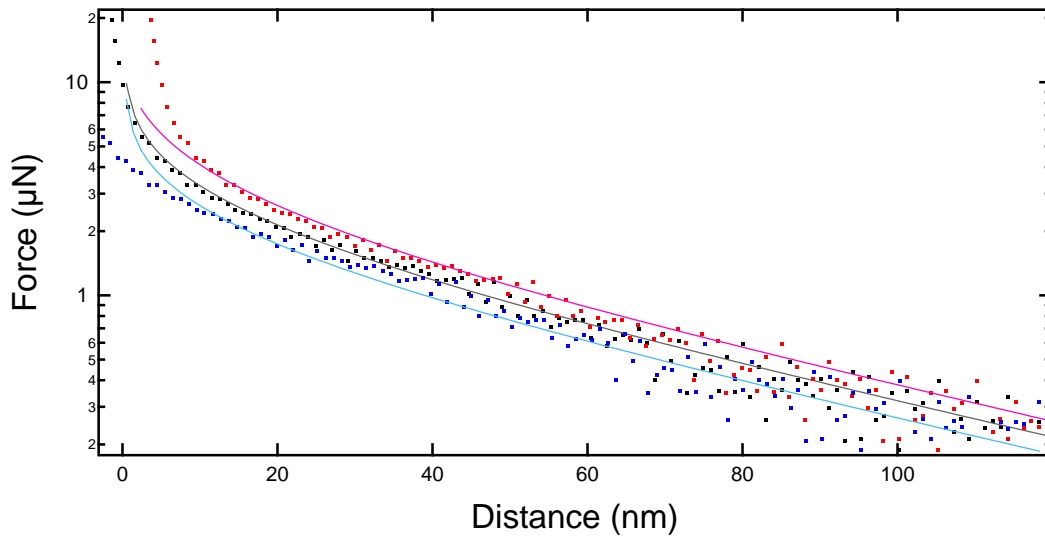
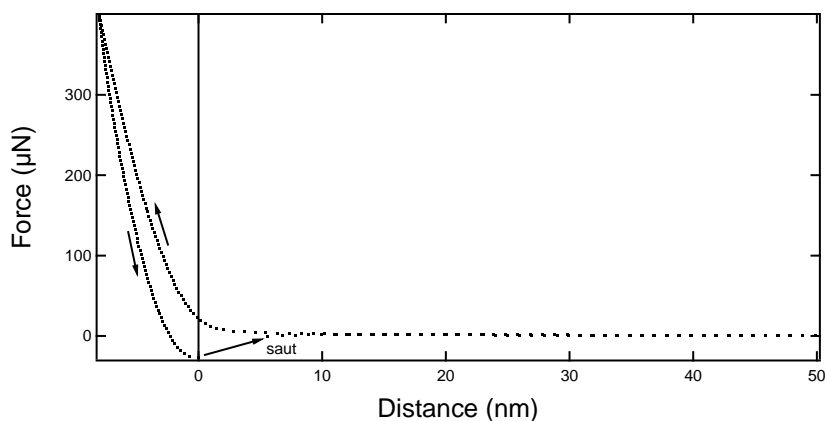


FIGURE 5.2 – Effet de la position de l'origine des distances sur la charge de surface. Les points noirs, avec l'ajustement gris correspondent à la position fixée par un critère d'adhésion (*cf* paragraphe suivant) et donne $\lambda_D = 50$ nm et $\sigma = 1.8$ mC.m⁻². Les points rouges et bleus correspondent aux mêmes données décalées de ± 5 nm. Les ajustements rose et bleu associés donnent respectivement $\lambda_D = 50$ nm et $\sigma = 2.4$ mC.m⁻² et $\lambda_D = 50$ nm et $\sigma = 1.4$ mC.m⁻²

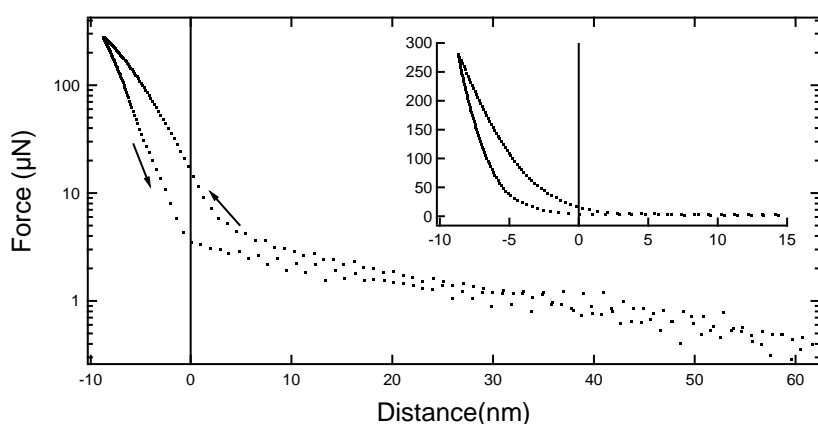
5.2.2 Origine mécanique des distances

Étant donnée l'influence de l'origine des distances sur la charge de surface observée précédemment, il est nécessaire de bien définir le contact mécanique entre les surfaces solides, appelé « **zéro mécanique** », pour fixer une origine des distances et ainsi ajuster au mieux les données expérimentales. L'origine mécanique des distances est un problème récurrent dans les mesures de profil de force. Même pour les machines à forces de surfaces à cylindres croisés disposant d'une mesure *in situ* de la distance entre les surfaces, fixer une origine des distances reste un enjeu [100]. Plusieurs critères empiriques peuvent être mis en œuvre.

Prenons le cas de la figure 5.3a : dans cette expérience, une forte adhésion est présente et la force devient négative. Un des critères consiste à prendre l'origine des distances à la position pour laquelle la valeur de la force est la plus basse, juste avant le saut séparant les deux surfaces. Ici une erreur systématique consiste en un échantillonnage insuffisant. En effet la fréquence d'acquisition n'est pas suffisante, le point de force la plus faible dans le profil de force à mesurer ne correspond pas nécessairement à la mesure de force la plus petite. L'erreur sur cette mesure reste néanmoins inférieure au nanomètre. On pourrait déplorer que, pour ce critère, en raison de l'adhésion, le point pour lequel les surfaces se séparent est en réalité dans le liquide, à cause de la déformation des surfaces par les forces adhésives. Cette déformation est totalement négligeable grâce à la valeur importante du module de Young du pyrex. Un autre critère serait alors de prendre le point de force nulle lors du retrait avant la fin de l'adhésion. L'écart entre les deux est alors de 1 à 2 nanomètres en fonction des expériences. Ces critères concordent également avec la position du zéro qui permet d'ajuster au mieux les données expérimentales par



(a) Positionnement de l'origine des distances dans un cas avec adhésion



(b) Positionnement de l'origine des distances dans un cas sans adhésion

FIGURE 5.3 – Positionnement de l'origine des distances, dit « contact mécanique ».

une force DLVO.

L'erreur de 1 à 2 nm sur la position du zéro mécanique induit une erreur d'environ 0.2 mC.m^{-2} sur la charge de surface.

En revanche, dans un cas plus complexe, *i.e.* sans adhésion comme représenté sur la figure 5.3b, on peut tout d'abord remarquer que pendant le retrait, on observe en échelle semi-logarithmique un changement de pente dans la courbe de force. On choisit ce point comme critère d'origine des distances. Afin de se convaincre que le changement de pente correspond bien, avant la rupture de pente, à un contact solide-solide, et après la rupture à une interaction solide-électrolyte, nous pouvons comparer les raideurs par rapport à celles obtenues dans le cas d'un contact avec adhésion. Avant la rupture de pente, au retour, les raideurs mesurées sont dans les deux cas comprises entre 15 et $30 \mu\text{N}/\text{nm}$. Après la rupture de pente, la raideur est de l'ordre $0.07 \mu\text{N}/\text{nm}$, ce qui correspond bien en ordre de grandeur à la raideur à l'aller de la force DLVO qui vaut $0.05 \mu\text{N}/\text{nm}$. De plus, les forces DLVO ne présentent pas de rupture de pente, ce qui est cohérent avec le fait de prendre ce paramètre pour fixer l'origine des distances dans un cas sans adhésion.

5.3 Elasticités des doubles couches électrostatiques

Simultanément aux mesures de forces d'équilibre, nous mesurons la réponse en force dynamique des doubles couches en interaction, caractérisée par l'impédance hydrodynamique. Nous présentons ici les observations portant sur la partie réelle Z' , mesurant la réponse en phase avec le déplacement. Cette quantité représente la raideur de l'électrolyte confiné. Nous présentons les résultats obtenus à deux fréquences typiques, 30 Hz et 220 Hz, puis nous discutons les mécanismes de mise à l'équilibre des doubles couches électrostatiques confinées.

5.3.1 Régime basse fréquence : 30 Hz

La figure 5.4 représente sur l'axe de gauche la raideur mesurée (points bleus) dans le système carbonate de propylène/pyrex en fonction de la distance entre les surfaces, en échelle semi-logarithmique.

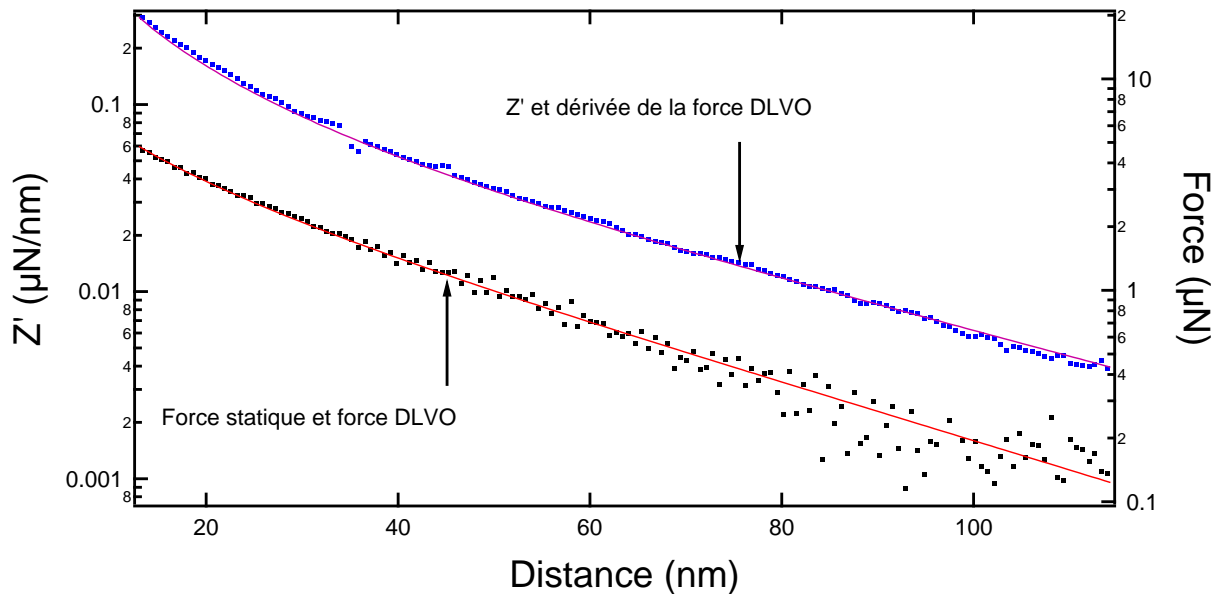


FIGURE 5.4 – Axe de gauche : Z' en bleu et la dérivée du modèle de Poisson-Boltzmann associé. Axe de droite : Force statique et force DLVO associée.

Nous observons sur la figure 5.4 que la raideur suit une loi exponentielle à des distances supérieures à 40 nm. Ce comportement est à mettre en perspective avec celui observé sur les interactions statiques. En dessous de 40 nm, la raideur augmente plus vite qu'une loi exponentielle, à la manière là encore des interactions statiques. Le comportement élastique du système est décrit par la partie réelle de l'impédance hydrodynamique Z' . Dans le cas où la dynamique est lente, on s'attend à ce que Z' s'exprime en fonction de la dérivée de la force d'équilibre F_0 :

$$Z' = \frac{dF_0}{dD} \quad (5.1)$$

La figure 5.4 représente la comparaison à 30 Hz de la raideur mesurée et de la dérivée de la force statique sur l'axe de gauche. La dérivée représentée correspond à la dérivation

numérique du meilleur ajustement de la force DLVO. Sur l'axe de droite, nous avons représenté la force statique (points noirs) ainsi que le meilleur ajustement DLVO (courbe rouge) dont est issue la dérivée. La raideur, sur l'axe de gauche (points bleus) est alors parfaitement superposée à la dérivée de la force DLVO (courbe violette).

Ce résultat montre que la raideur mesurée ne contient pas autre chose que les interactions d'équilibre. Cela signifie que lors d'une oscillation d'amplitude h_0 à 30 Hz, le système a le temps de s'équilibrer de manière à suivre une succession d'états d'équilibre à des distances entre les surfaces variant de $D-h_0$ à $D+h_0$ avec D la position moyenne entre les surfaces. Ainsi à chaque instant les distributions des ions sont données par la théorie DLVO.

Nous sommes ici limités à grande distance par la résolution des détections synchrones. En effet, au-delà de 120 nm, Z' atteint une valeur inférieure à $0.01 \mu\text{N}/\text{nm}$, ce qui est plus de trois ordres de grandeurs inférieur à la valeur de Z'' . La résolution en phase des détections synchrones étant de 10^{-4} rad, un tel écart s'accompagne d'une perte de résolution pour Z' .

5.3.2 Régime haute fréquence : 220 Hz

La figure 5.5 représente la raideur à 220 Hz mesurée dans le système carbonate de propylène/pyrex en fonction de la distance entre les surfaces.

La figure 5.5 reprend les idées développées précédemment et compare la raideur à la dérivée du meilleur ajustement de la force statique. Nous notons que la raideur du système augmente de plus d'un ordre de grandeur entre les expériences à 30 Hz et celles à 220 Hz. Ce graphe montre qu'à 220 Hz, la raideur n'est pas comparable à la dérivée de la force DLVO.

Afin de nous convaincre que les effets d'augmentation de raideur avec la fréquence ne sont pas dus à un changement des interactions statiques, nous avons représenté sur la figure 5.6a les forces mesurées aux deux fréquences présentées ainsi que les meilleurs ajustements par la force DLVO. La valeur de Z' à 220 Hz est un ordre de grandeur au dessus de celle à 30 Hz alors que les forces statiques sont équivalentes.

La situation obtenue à 30 Hz, avec une succession d'états d'équilibre, ne semble plus valable ici. Ces résultats ne semblent pas dépendre de la nature du solvant puisqu'on obtient un résultat similaire entre le carbonate de propylène (figure 5.6a) et l'eau (figure 5.6b).

5.3.3 Temps de relaxation des EDLs en compression

Pour tenter de comprendre la différence entre les mesures basses fréquences et hautes fréquences, nous partons de la constatation qu'un temps caractéristique semble gouverner la mise à l'équilibre du système. Ce temps caractéristique est compris entre les périodes associées aux fréquences 30 Hz et 220 Hz, à savoir $1/30\text{Hz} = 33 \text{ ms}$ et $1/220\text{Hz} = 4.5 \text{ ms}$. Ce temps est associé à l'interpénétration des couches diffuses portées par chacune des surfaces. En effet, la raideur mesurée à 30 Hz est la dérivée de la force DLVO, elle-même résultante d'une surpression osmotique. La mise en équilibre est donc celle associée à la surpression osmotique induite par le confinement.

Un mécanisme auquel on pourrait penser pour expliquer cette mise à l'équilibre est un

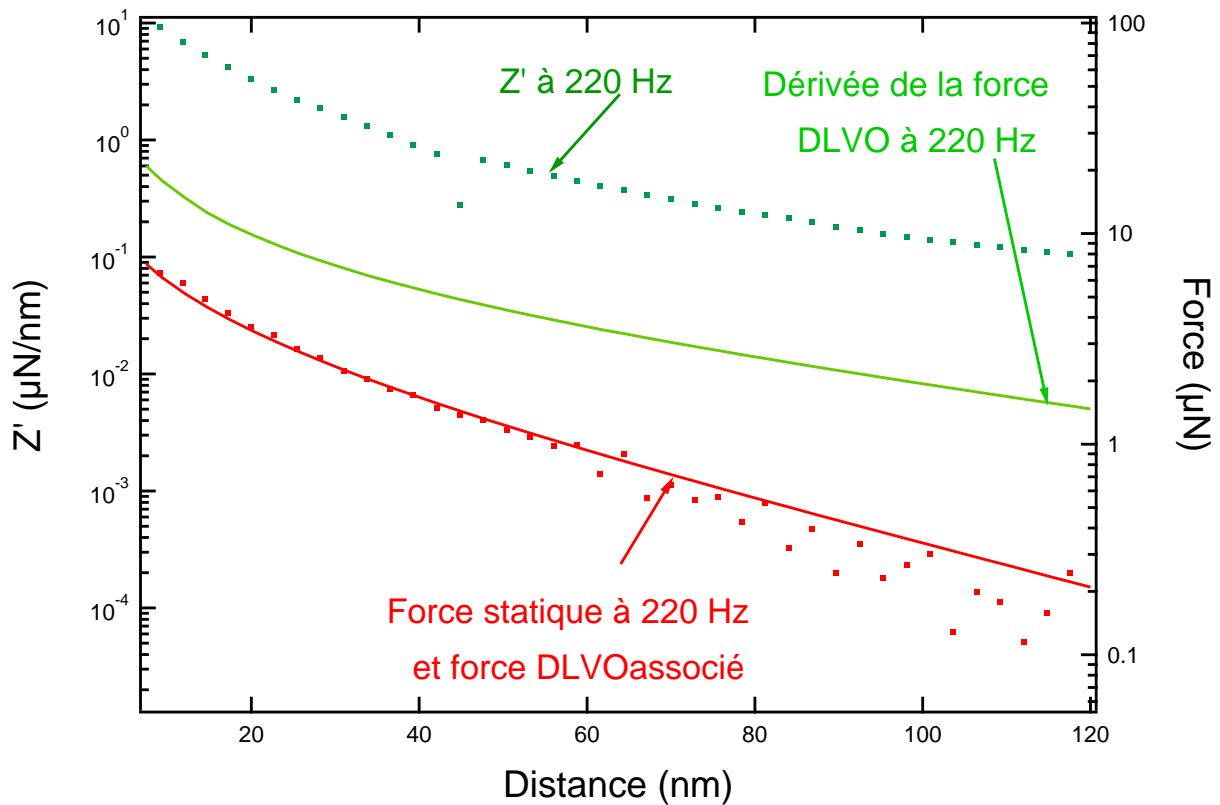


FIGURE 5.5 – Axe de gauche : Raideur (points verts) d’un système pyrex/carbonate de propylène sollicité à 220 Hz. Afin d’utiliser l’approche vue à 30 Hz, la dérivée (courbe verte) du meilleur ajustement de la force statique par une force DLVO. Sur l’axe de droite la force mesurée (points rouges) et la force DLVO associée (courbe rouge) ont été tracées.

phénomène simple de diffusion. Regardons si ce mécanisme permet d’expliquer le temps observé. Pour le calcul des mises à l’équilibre par diffusion, nous prendrons le coefficient de diffusion typique d’un ion de l’ordre d’une fraction de 10^{-9} m²/s [104]. Nous prendrons $D_{\text{diff}} = 0.5 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Ce phénomène de diffusion, s’effectuant sur une taille caractéristique L , est donné par l’équation :

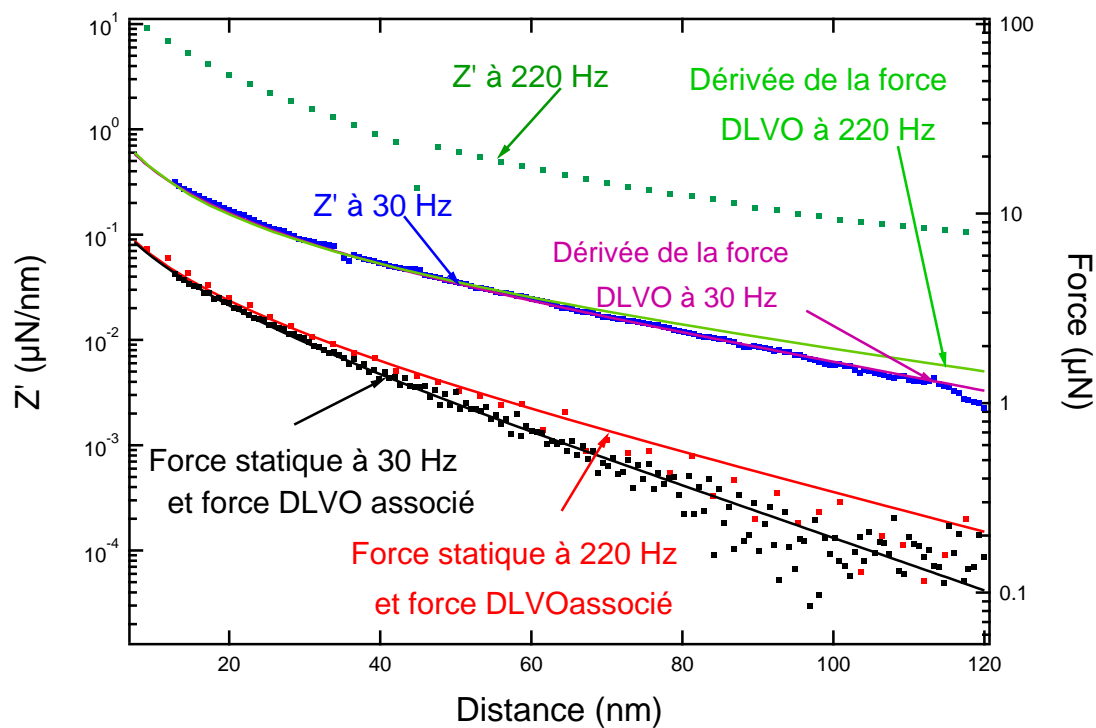
$$t = \frac{L^2}{D_{\text{diff}}} \quad (5.2)$$

L’équilibre ne peut se réaliser que *via* une diffusion radiale, par laquelle la pression osmotique se met à l’équilibre avec le réservoir qui impose le potentiel chimique des ions.

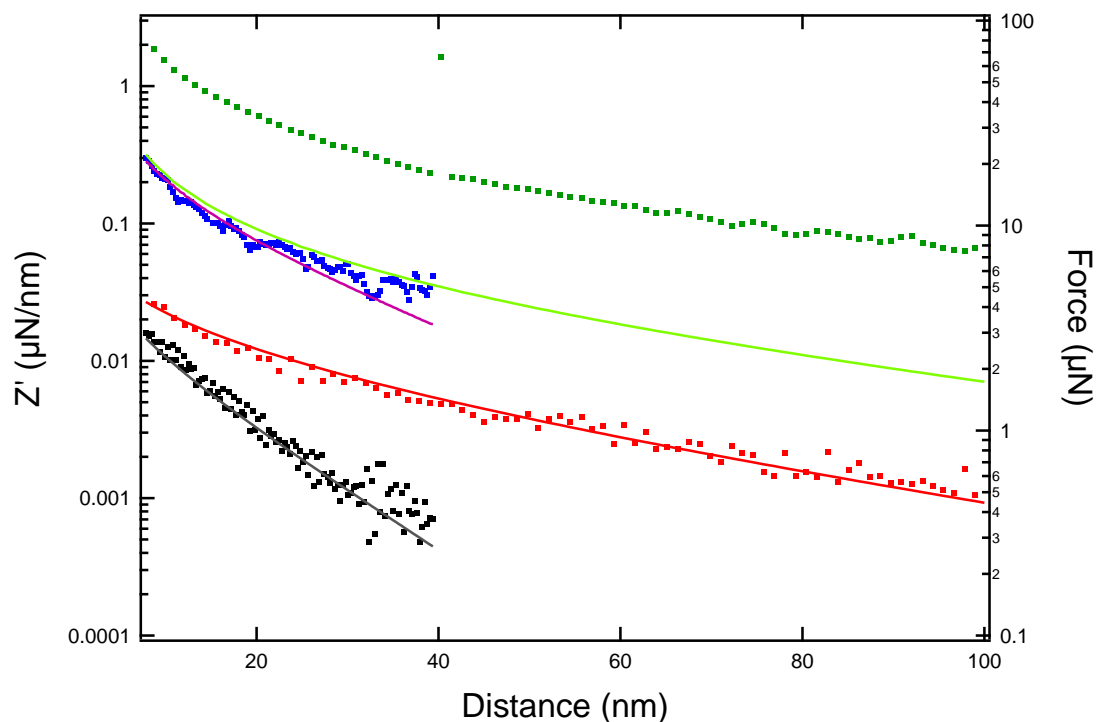
Mise à l’équilibre sur la longueur de Debye

Une taille typique se construit à partir de la longueur de Debye : les ions proches de l’apex de la sphère doivent s’équilibrer avec le réservoir dans lequel les doubles couches électrostatiques ne sont plus interpénétrées (Diffusion de l’ion A vers la zone violette sur le schéma 5.7).

La longueur caractéristique vaut alors $\sqrt{2R\lambda_D}$. Le temps caractéristique associé est alors de 0.3 s pour le carbonate de propylène et de 0.6 s pour l’eau, ce qui ne permet pas d’expliquer le temps de transition observé.



(a) Carbonate de propylène.



(b) Eau. Le code couleur est le même que pour la figure au carbonate de propylène et n'a pas été ajouté pour ne pas alourdir le graphe. Les fréquences étudiées sont également les mêmes.

FIGURE 5.6 – Comparaison des raideurs. Alors que les forces statiques (points et courbes rouges et noirs) sont du même ordre de grandeur, les raideurs à 30 Hz (points bleus) et à 220 Hz (points verts) diffèrent par un ordre de grandeur. La raideur à 220 Hz n'est alors pas égale à la dérivée de la force DLVO.

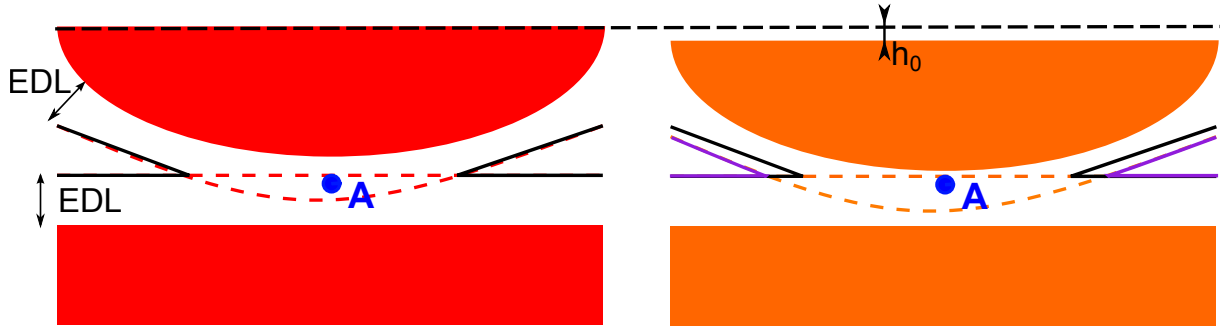


FIGURE 5.7 – Schéma représentant la mise à l'équilibre des doubles couches électrostatiques interpénétrées lors d'un mouvement relatif des surfaces. Le schéma de gauche représente les doubles couches à l'équilibre alors que sur le schéma de droite, la sphère a été déplacée de h_0 et les doubles couches sont davantage interpénétrées.

Mise à l'équilibre sur la longueur de Dukhin

Il est cependant peu probable que la longueur de Debye soit la bonne distance caractéristique à considérer. En effet, le réservoir dans lequel les ions doivent se mettre à l'équilibre ne peut être simplement constitué de l'interstice entre deux couches électrostatiques. De fait, tant que la distance entre les surfaces est plus petite que la longueur de Dukhin, la teneur en ions est dictée par la charge de surface, et le volume ne peut pas recevoir ou fournir des ions sans changer de potentiel chimique comme un réservoir le fait. Il est donc fortement vraisemblable que la longueur latérale à prendre en compte soit $\sqrt{2Rl_{Du}}$. Dans nos expériences, les valeurs typiques obtenues pour la longueur de Dukhin sont de 600 nm à 800 nm. On définit alors le temps de diffusion par le rapport $\frac{2Rl_{Du}}{D_{diff}}$, temps nécessaire à un ion pour se déplacer par diffusion de l'apex de la sphère (où la surconcentration sera maximale) à une distance radiale où les porteurs de charges sont majoritairement dans le volume et non plus dans la double couche. Ce temps caractéristique vaut pour une longueur de Dukhin de 700 nm, 8 s. La longueur de Dukhin, ne semble pas non plus la longueur déterminante pour ce phénomène.

Mise à l'équilibre sur la longueur hydrodynamique

On pourrait également considérer une mise en équilibre sur la distance hydrodynamique $\sqrt{2RD}$, à savoir la distance sur laquelle la pression est maximale. Cette distance amène un temps de diffusion :

$$t = \frac{2RD}{D_{diff}} \quad (5.3)$$

La distance moyenne entre les surfaces étant dans nos expériences supérieure ou égale à la longueur de Debye, cette considération ne permet également pas d'expliquer le temps caractéristique observé.

Autres mécanismes possibles en jeu

Ainsi la diffusion ne semble pas être à l'œuvre pour équilibrer le système. Il existe donc d'autres mécanismes en jeu pour accélérer le processus. Ces mécanismes pourraient

être :

- Une conduction anormale de surface. Mais ici nous mesurons la pression osmotique des ions confinés, donc une conductivité électronique de surface ne peut contribuer à la mise en équilibre du système. Il faudrait alors considérer une conductivité de surface des ions anormalement élevée mais ce phénomène est difficile à envisager physiquement.
- Des écoulements électro-diffusio-osmotiques. Un écoulement de Poiseuille peut induire, comme expliqué au chapitre 1 un écoulement électro- ou diffusio-osmotique. Comme le montre le schéma 5.8, ces deux écoulements additionnés peuvent présenter une inversion de vitesse.

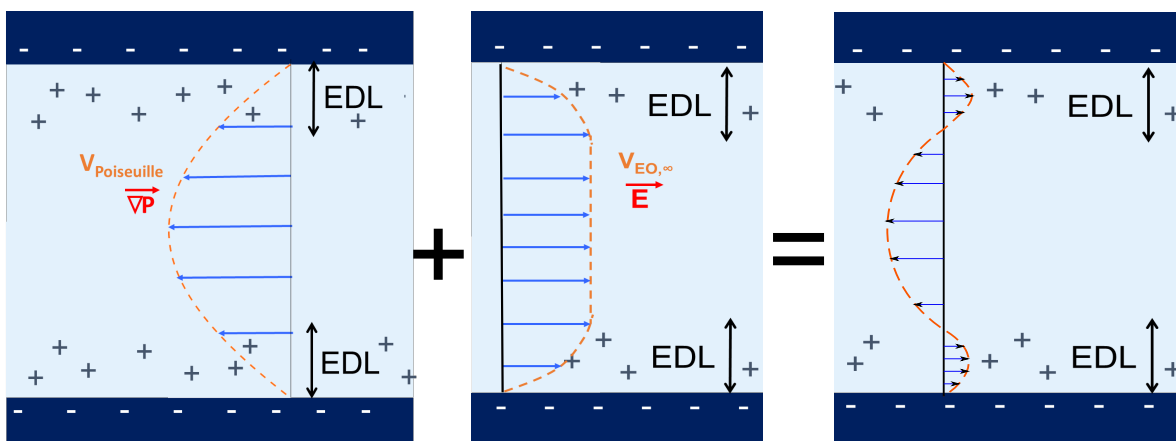


FIGURE 5.8 – Représentation schématique de l'établissement d'un écoulement avec inversion de vitesse. Un gradient de pression induit un profil de Poiseuille. Ce dernier induit un gradient de concentration ou un gradient de potentiel électrique. Ceux-ci créent alors un contre-écoulement dans les doubles couches électrostatiques. Le profil complet résultant de ces deux écoulements présente alors une inversion du sens de la vitesse.

Il est ainsi possible de limiter très fortement le débit d'ions convectés par l'écoulement de Poiseuille. En effet l'inversion de la vitesse près des surfaces se produit dans une région riche en ions. Ce mécanisme est donc un bon candidat pour expliquer l'accélération de la mise à l'équilibre par rapport au phénomène de diffusion seul.

Cependant, si ces écoulements électro-osmotiques accélèrent la mise à l'équilibre des ions, c'est au prix manifeste d'une dissipation visqueuse supplémentaire puisque le même volume de fluide imposé par l'oscillation doit être chassé en présence d'un écoulement adverse. La dissipation devrait donc présenter une signature de tels phénomènes.

5.4 Dissipation

Nous présentons ici les mesures d'amortissement effectuées en dSFA. Nous montrons que la présence d'ions induit une dissipation supplémentaire par rapport à un fluide newtonien de même viscosité. Ce sur-amortissement se traduit par une viscosité effective lorsque la distance entre les surfaces est inférieure à la longueur de Debye. Nous présenterons ensuite différents effets pouvant expliquer cet excès de dissipation.

5.4.1 Comportement à grande distance

On représente figure 5.9 l'inverse de l'amortissement mesuré en fonction de la distance entre les surfaces.

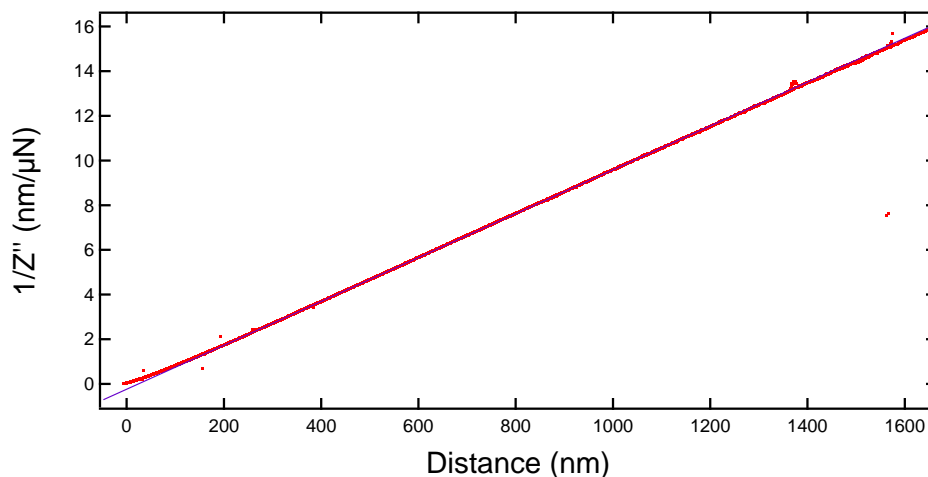


FIGURE 5.9 – $1/Z''$ en fonction de la distance et ajustement linéaire dans le cas d'un système pyrex/carbonate de propylène/pyrex. La viscosité obtenue est de 2.33 mPa.s conformément à la valeur tabulée.

On observe que dans le cas d'électrolytes dilués, $1/Z''$ présente un comportement linéaire avec l'écart entre les surfaces. Ainsi pour des distances grandes devant la longueur de Debye (de quelques dizaines de nanomètres), le fluide se comporte comme un fluide newtonien de viscosité constante $\eta = 2.33$ mPa.s dans le cas présenté ici. Cette valeur correspond bien à celle attendue à la température relevée pendant l'expérience[105]. L'inverse de la dissipation étant lié à la distance hydrodynamique D suivant l'expression $1/Z'' = D/(6\pi\eta R^2\omega)$, on peut alors en prolongeant cette droite jusqu'à l'axe des abscisses définir une origine des distances hydrodynamique dite « zéro hydrodynamique ». Comme on l'a vu précédemment, ce zéro hydrodynamique donne l'épaisseur du film liquide en écoulement entre des « plans hydrodynamiques » sur lesquels il ne glisse pas.

5.4.2 Origine hydrodynamique

La figure 5.10 présente sur l'axe de gauche la force statique, à partir de laquelle l'origine mécanique est fixée et sur l'axe de droite l'inverse de la dissipation et l'ajustement linéaire qui permet d'en extraire une origine hydrodynamique.

On observe une différence de 22 nm entre les deux origines de distances. Cependant, Chan & Horn [73] ont montré que pour un fluide newtonien, comme l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la position de l'origine hydrodynamique correspondait à quelques Angström près au contact mécanique, résultat que nous avons également obtenu avec l'hexadécane.

L'écart de 22 nm semble donc significatif. Cependant, l'obtention de l'origine hydrodynamique s'effectue *via* un ajustement linéaire de l'inverse de Z'' en fonction de la distance, dite droite hydrodynamique. Cet ajustement linéaire est réalisé entre deux limites (le comportement linéaire étant perdu aux courtes distances et les effets de corrections étant amplifiés aux grandes distances) et la position de ces limites influence également sur la

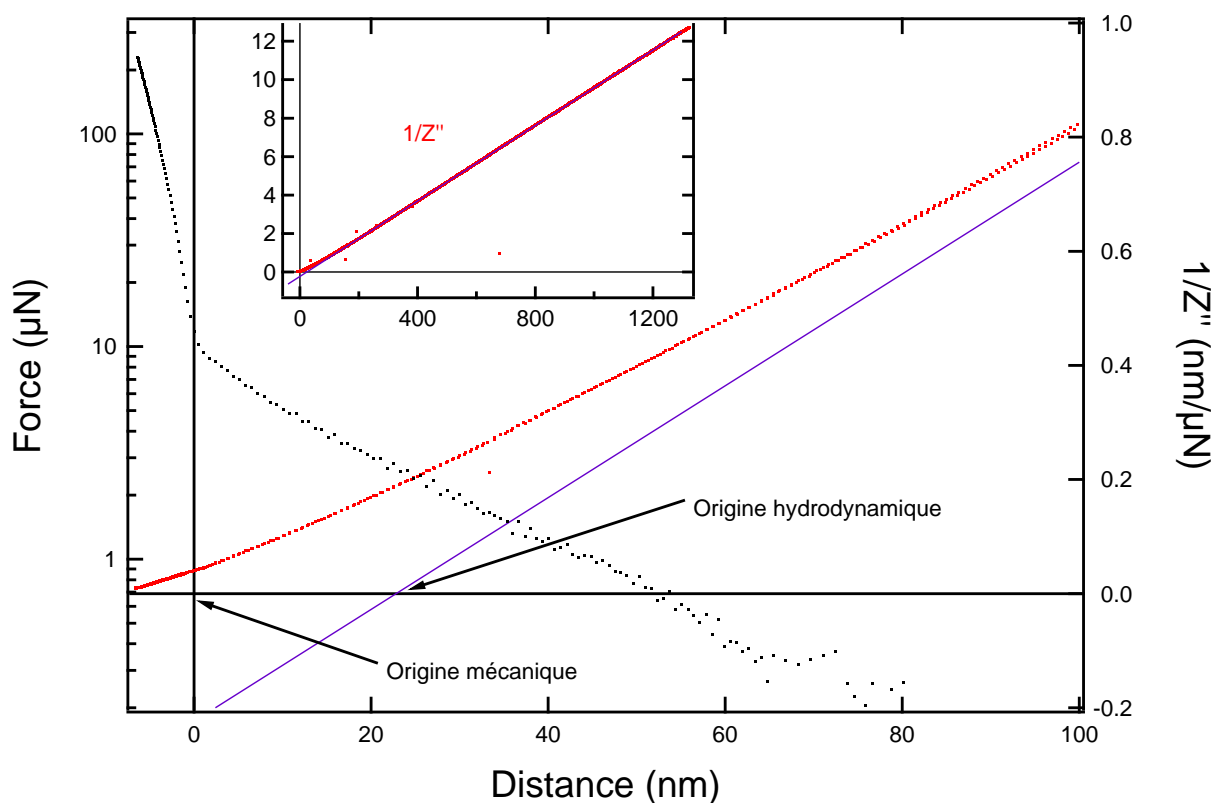


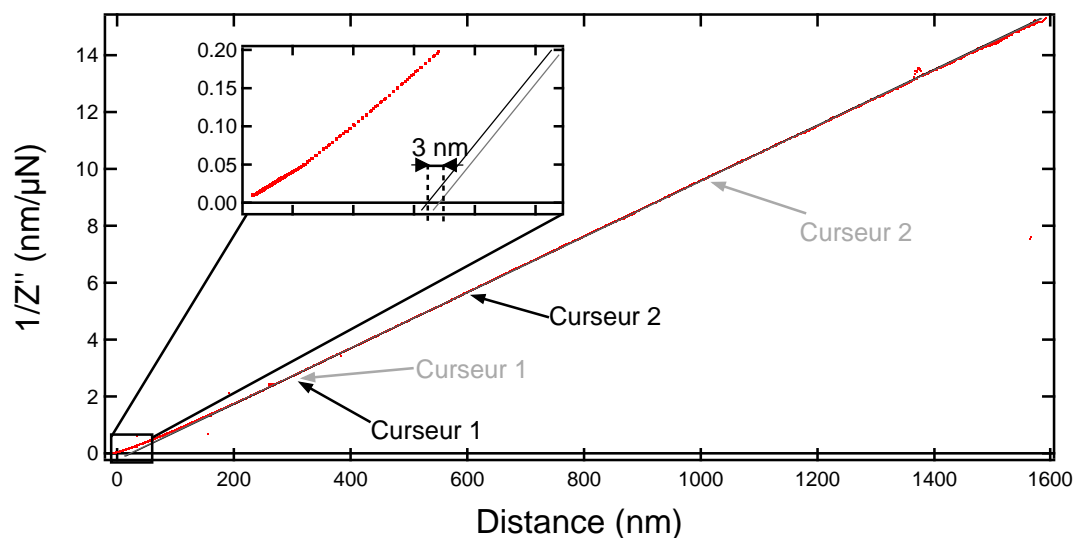
FIGURE 5.10 – Écart entre les origines des distances mécanique et hydrodynamique. Points noirs : Force statique ; points rouges : $1/Z''$; courbe violette : ajustement linéaire de $1/Z''$ en fonction de la distance pris à grande distance (*cf* encart).

position de l'origine hydrodynamique. De plus, nous avons vu au chapitre 3 que le traitement des données implique un certain nombre de corrections pour obtenir les courbes présentées, qui peuvent influencer la position de l'origine hydrodynamique. Quel est l'effet d'une mauvaise correction de dérive en déplacement ou d'un résiduel complexe sur ces mesures ?

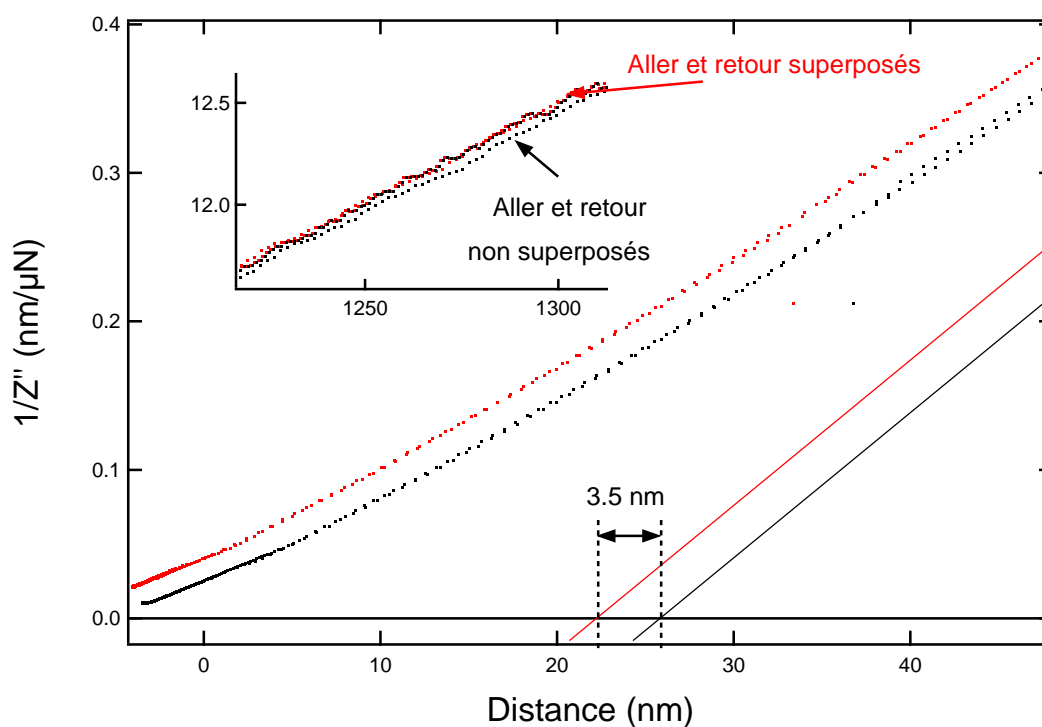
La figure 5.11a représente l'erreur commise lorsqu'on modifie la position des limites mentionnées ci-dessus pour la réalisation de l'ajustement de la droite hydrodynamique. L'erreur indiquée de 3 nm sera la principale source d'erreur pour cette mesure.

La figure 5.11b représente l'erreur commise lorsque la dérive est mal corrigée. On observe dans l'encart un aller et un retour non superposés (courbe noire), signe d'une mauvaise correction. En revanche sur la courbe rouge l'approche et le retrait sont superposés signe d'une bonne correction. L'erreur sur la position de l'origine hydrodynamique indiquée de 3.5 nm est surévaluée car les erreurs sur la correction de dérive usuelles sont bien moindres que celle représentée ici pour exagérer le trait.

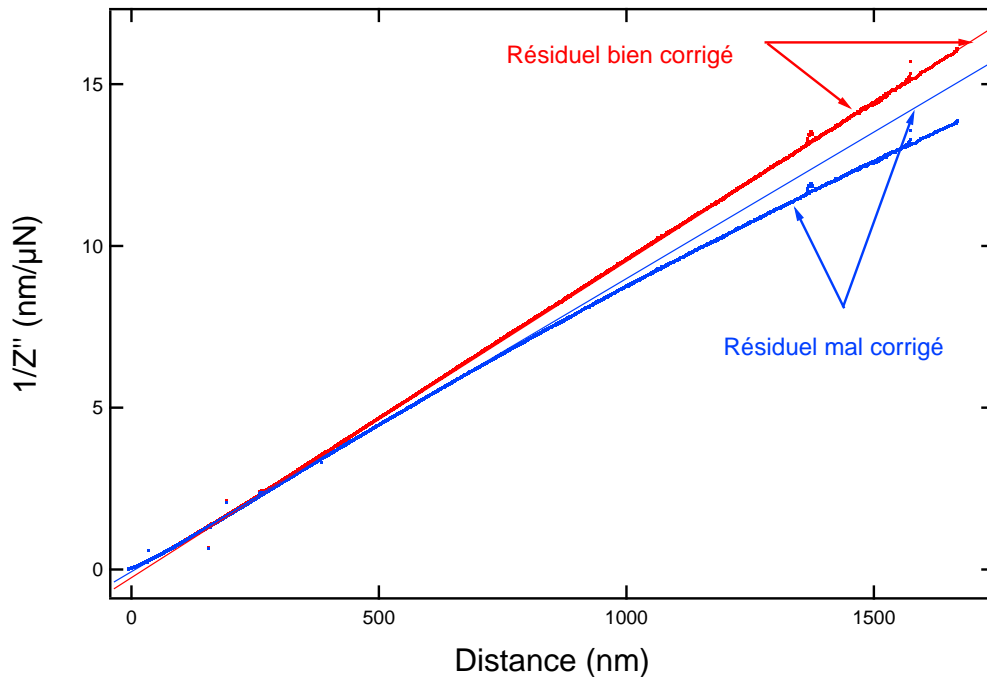
Une mauvaise correction de résiduel implique un ajustement non superposé aux données expérimentales, comme on le voit figure 5.12c. La figure 5.12d indique alors l'erreur sur la position de l'origine hydrodynamique induite par une mauvaise correction de résiduel (courbe bleue de l'encart non superposée à son ajustement alors que la courbe rouge l'est). De même que pour la correction de dérive, l'erreur sur la correction est ici maximisée pour la rendre visible.



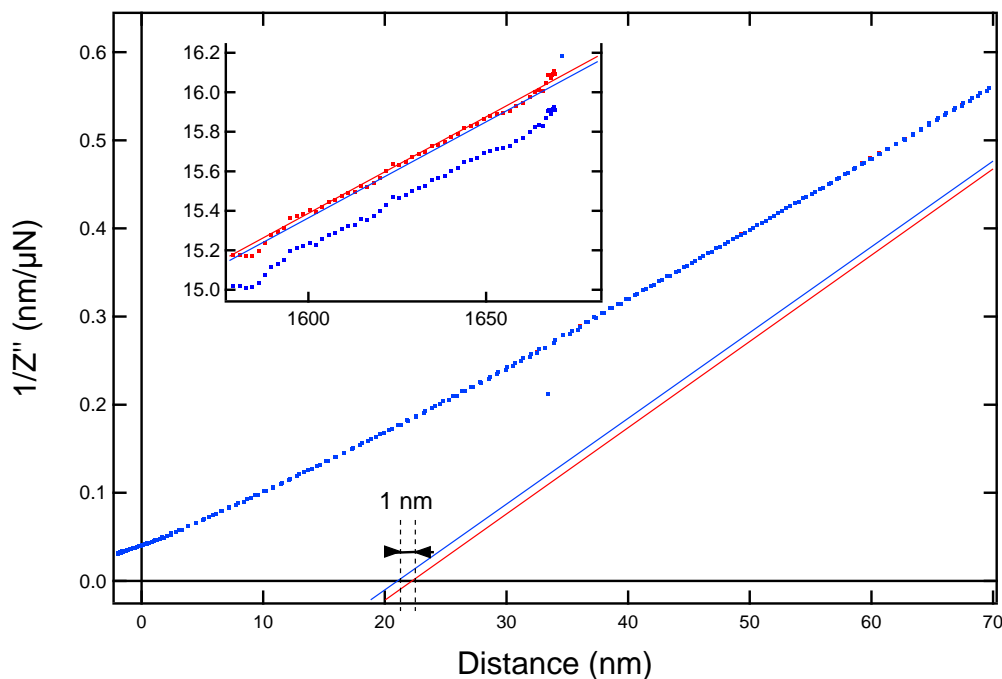
(a) Erreur sur l'origine hydrodynamique en fonction de la position des limites (ou curseurs) utilisées pour réaliser l'ajustement linéaire : courbe noire, curseur 1 à 200 nm, curseur 2 à 600 nm ; courbe grise, curseur 1 à 200 nm, curseur 2 à 1000 nm.



(b) Erreur sur l'origine hydrodynamique lorsque la dérive est mal corrigée. L'encart montre l'erreur sur la correction en dérive : la courbe rouge est bien corrigée (aller et retour superposés) alors que la courbe noire est mal corrigée (aller et retour non superposés). L'erreur commise sera donc bien inférieure à 3 nm car ici la dérive est très mal corrigée de manière à pouvoir bien la visualiser.



(c) Effet d'une mauvaise correction du résiduel complexe sur l'inverse de la dissipation. L'ajustement n'est plus superposé aux données expérimentales à grandes distances.



(d) Erreur commise sur la position de l'origine des distances lors d'une mauvaise correction du résiduel complexe. L'erreur commise sera bien inférieure à 1 nm car ici le résiduel a été volontairement très mal corrigé de manière à pouvoir bien le visualiser.

FIGURE 5.11 – Erreur sur la position de l'origine hydrodynamique.

On obtient donc en cumulant les erreurs une incertitude sur la position de l'origine hydrodynamique de 4 nm. En tenant compte de l'erreur sur la position de l'origine des distances mécaniques, on obtient la figure 5.12b qui montre une différence significative entre l'origine mécanique et l'origine hydrodynamique. Cette distinction a été obtenue sur le carbonate de propylène pour 30 et 220 Hz et sur l'eau à 220 Hz.

5.4.3 Conséquences : surdissipation électrolytique

Pour le carbonate de propylène, la surdissipation mesurée, définie comme l'écart entre l'amortissement mesuré et celui associé à la force de Reynolds, est semblable aux deux fréquences.

Si on raisonne d'un point de vue macroscopique, avec un fluide newtonien qui conserverait une même viscosité tout au long de l'expérience d'approche-retrait, cette différence apparaît comme un liquide qui s'écoule dans un gap réduit, comme le montre la figure 5.13.

En effet, la position de l'origine hydrodynamique de 22 nm « dans le liquide » par rapport à l'origine mécanique, indique que le film liquide en écoulement est plus mince que celui limité par les surfaces, et qu'il existe sur ces surfaces une couche de liquide « bloquée » de 11 nm d'épaisseur. Cette couche ne s'écoule pas lorsque les surfaces sont loin l'une de l'autre, mais elle est évacuée lorsque les surfaces se rapprochent et que seules subsistent lesdites couches. Si on compare cette situation avec la force de Reynolds, sans la présence de couches bloquées, on observe un sur-amortissement, comme le montre la figure 5.14. En effet les points expérimentaux de l'amortissement Z'' présentent un écart à la situation de référence du fluide newtonien de même viscosité sans effet ionique. On remarque ici que plus l'écart entre les origines mécanique et hydrodynamique est élevé, plus le sur-amortissement est important.

Viscosité effective

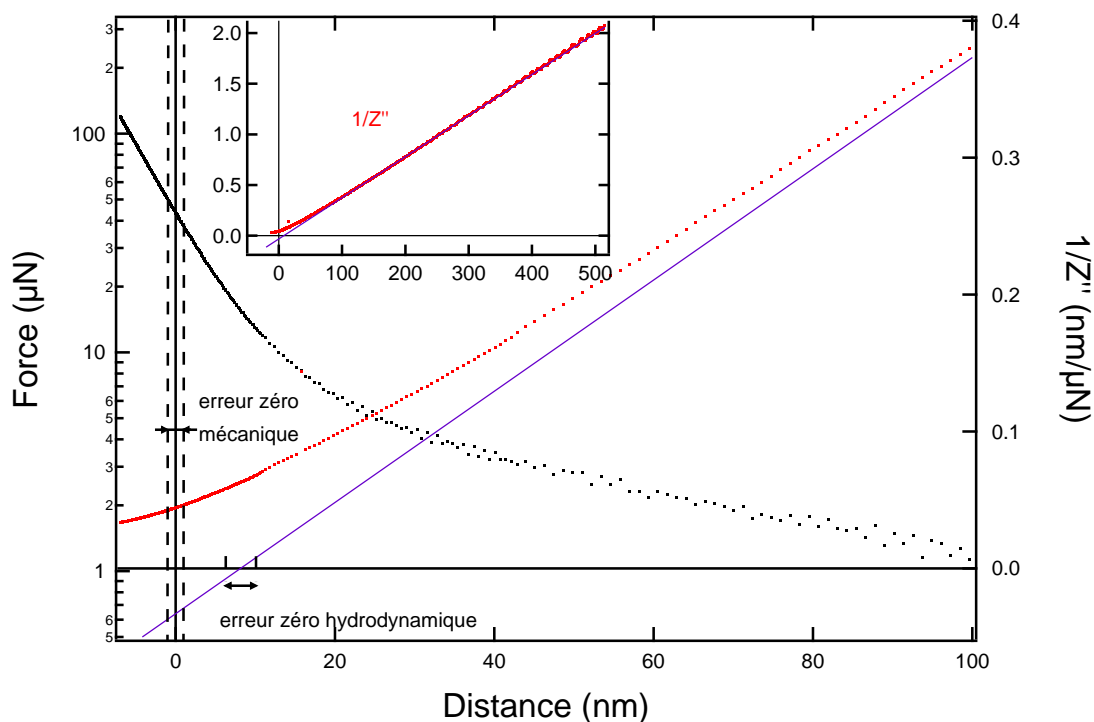
Empiriquement, on remarque également que $1/Z''$ ne suit plus un comportement linéaire à l'échelle mésoscopique *i.e.* en deça de 150 nm (figure 5.14b). La courbe s'incurve et la pente diminue. Cette diminution de pente avec la réduction de la distance suggère une augmentation de la dissipation, qui peut être interprétée par un changement local de viscosité.

La figure 5.15 présente l'écart relatif à η_{bulk} défini par : $e = \frac{\eta - \eta_{\text{bulk}}}{\eta_{\text{bulk}}}$, avec η_{bulk} la viscosité obtenue loin du contact et η obtenue par la dérivée locale de $1/Z''$.

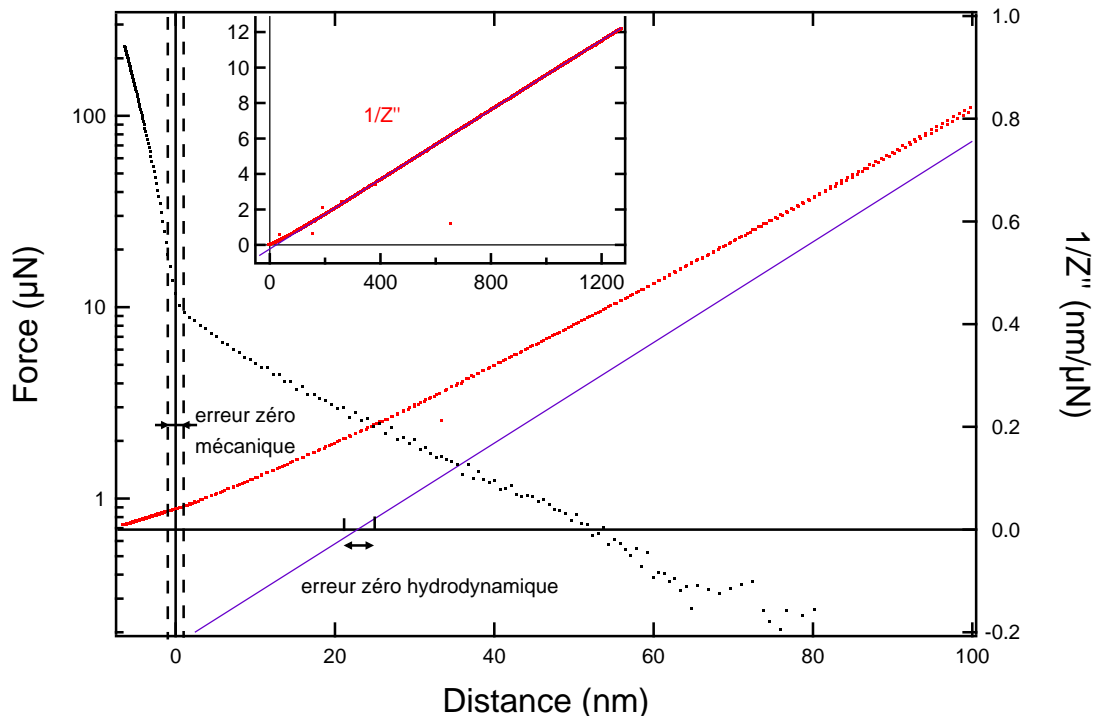
La viscosité semble suivre une loi exponentielle. La viscosité atteint alors proche du contact une valeur environ deux fois plus importante que la viscosité du volume η_{bulk} . En prenant en compte une telle décroissance exponentielle, il est alors possible d'élaborer un modèle pour ajuster l'amortissement. En effet, on peut écrire :

$$\eta = \eta_{\text{bulk}}(1 + ge^{-D/L}) \quad (5.4)$$

avec g un coefficient d'augmentation de la viscosité pour un film de liquide infiniment mince et L la longueur de décroissance caractéristique. L'inverse de l'amortissement s'exprime alors sous la forme :



(a) Positionnement du zéro hydrodynamique par rapport au zéro mécanique sur l'eau à 220 Hz en tenant compte des erreurs sur la position des zéros. Le zéro mécanique a été placé *via* une adhésion.



(b) Positionnement du zéro hydrodynamique par rapport au zéro mécanique sur le carbonate de propylène à 30 Hz en tenant compte des erreurs sur la position des zéros. Le zéro mécanique a été placé *via* une cassure de pente dans la force lors de la phase de retrait.

FIGURE 5.12 – Écart entre zéro mécanique et zéro hydrodynamique.

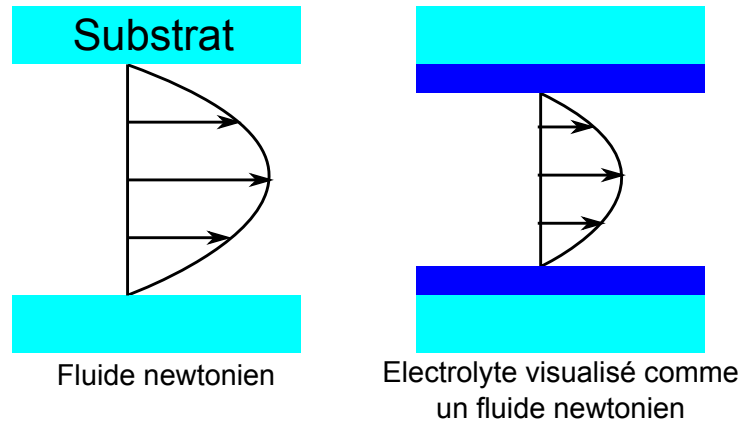


FIGURE 5.13 – Schéma représentatif des couches bloquées. À gauche, on observe le comportement classique d'un fluide newtonien. À droite, le fluide se comporte comme un fluide newtonien s'écoulant dans un gap réduit, comme si des couches (en bleu foncé) de liquides étaient bloquées à la surface.

$$1/Z'' = \frac{1}{6\pi\eta_{\text{bulk}}R^2\omega} (D - D_0 + L \ln(1 + ge^{-D/L})) \quad (5.5)$$

avec D_0 l'écart entre le zéro mécanique et le zéro hydrodynamique. On peut alors ajuster les données expérimentales avec ce modèle (figure 5.16).

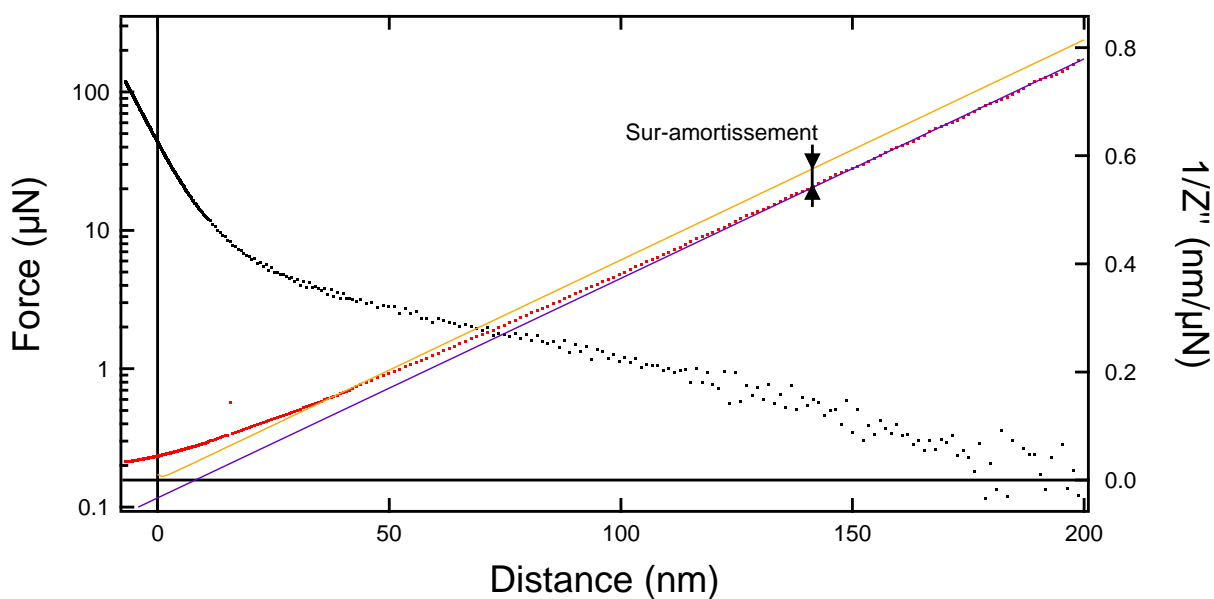
Ce modèle semble bien rendre le comportement observé. On obtient ici une longueur caractéristique $L = 58$ nm, deux fois plus importante que la longueur de Debye $\lambda_D = 28$ nm. La viscosité au contact est ici de 1.6 fois la viscosité du volume d'après cet ajustement ($g = 0.6$).

Les doubles couches électrostatiques s'interpénétrant, on peut se demander si cet effet est dû à une surconcentration en sel. Pour atteindre une telle viscosité, la concentration en sel nécessaire serait de 6 mol/L [106], ce qui n'est pas réaliste dans notre cas : les concentrations sont de l'ordre de 3 mmol/L au plan médian entre la sphère et le plan et de 60 mmol/L à la surface pour une distance entre les surfaces de 2 nm.

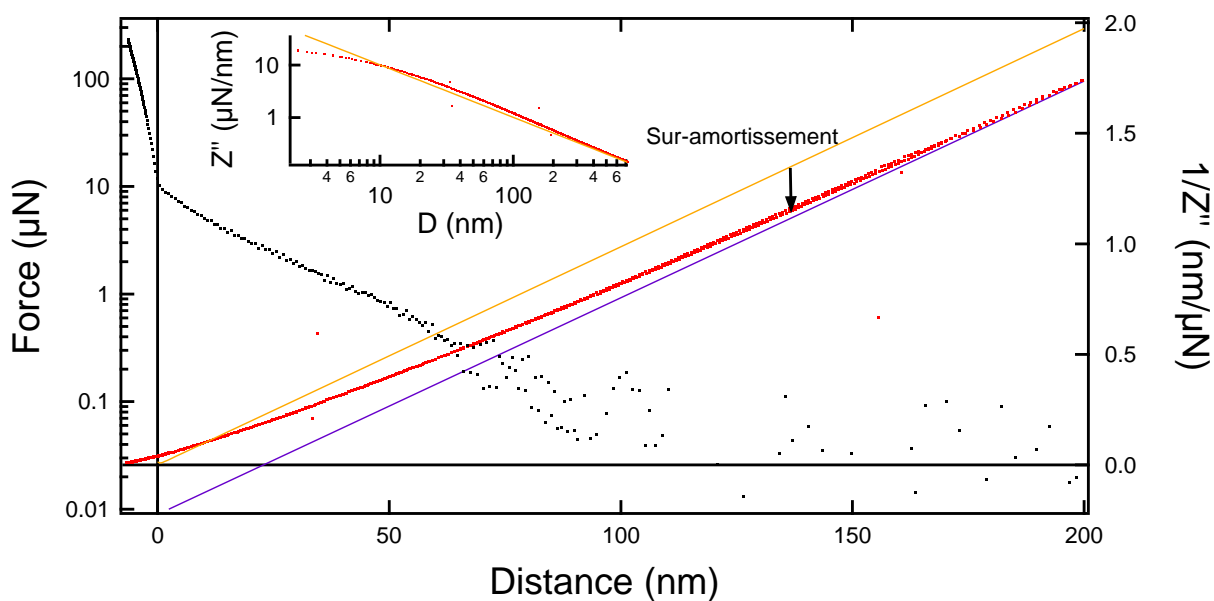
Quels phénomènes mésoscopiques ou microscopiques pourraient permettre de générer un tel comportement ? Nous avons vu lors de l'étude de la raideur que la diffusion ne permettait pas d'équilibrer les doubles couches électrostatiques et qu'il fallait invoquer des contre-écoulements électro-diffusio-osmotiques pour expliquer les mesures obtenues. Ces contre-écoulements peuvent-ils expliquer les effets de sur-amortissement ?

Interprétation : effet d'osmose

Une hypothèse raisonnable pour interpréter ce résultat serait de supposer que l'écoulement déplace les ions. Le profil de vitesse n'est alors pas uniquement dû à un profil de Poiseuille classique comme le montre la figure 5.17. En effet, l'écoulement de Poiseuille (courbe parabolique orange) déplace des ions (avec davantage de cations que d'anions dans le cas d'une surface chargée négativement), créant ainsi une zone de déplétion de charges proche de l'apex de la sphère. Cette différence de charge électrique, entre la zone proche de l'apex et les positions radiales éloignées de l'apex où l'équilibre de charge est maintenu, induit un champ électrique parallèle aux surfaces et donc un phénomène d'électro-osmose et/ou



(a) Amortissement mesuré dans l'eau à 220 Hz.



(b) Amortissement mesuré dans le carbonate de propylène à 30 Hz. Encart : Z'' en fonction de la distance en échelle log-log : on observe également la sur-amortissement sous cette forme.

FIGURE 5.14 – Sur-amortissement.

de diffusio-osmose. Ces deux écoulements osmotiques conduisent à un écoulement bouchon (profil de vitesse orange, constant au centre) opposé à l'écoulement de Poiseuille. La présence de cet écoulement bouchon induit, en dehors des doubles couches électrostatiques, un décalage du profil de vitesse. Le profil total de vitesse (courbe rouge en traits pointillés) extrapolé afin d'être considéré comme un écoulement de Poiseuille sur l'ensemble du canal (courbe rouge pleine), s'annule à une distance non nulle des parois (point vert sur la figure). On obtient ainsi une origine hydrodynamique qui ne correspond pas à une

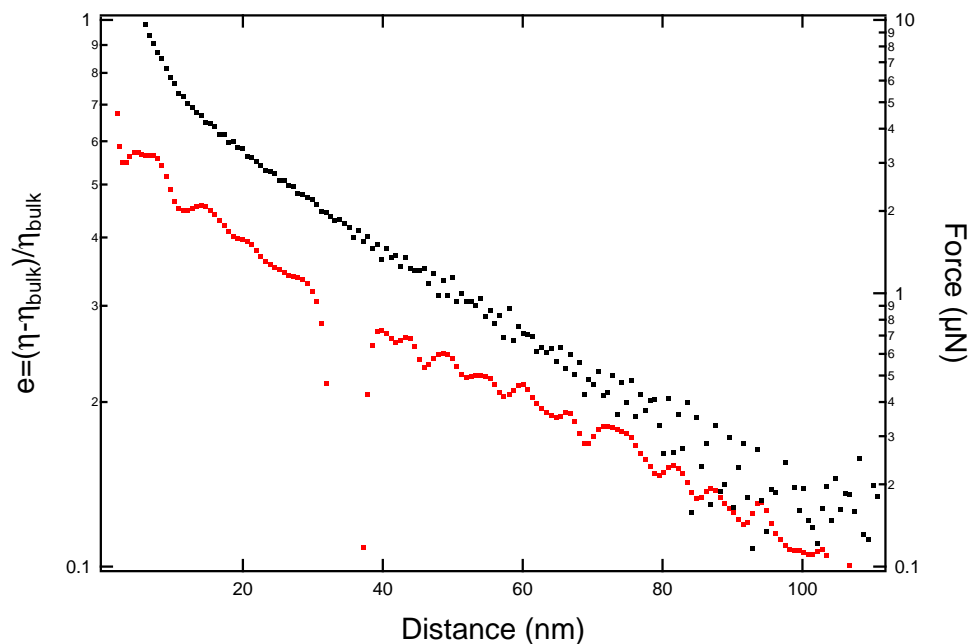


FIGURE 5.15 – Écart à la viscosité de volume e (points rouges) et force statique (points noirs). On observe un comportement exponentiel pour la viscosité effective de longueur caractéristique deux fois plus grande que celle de décroissance de la force.

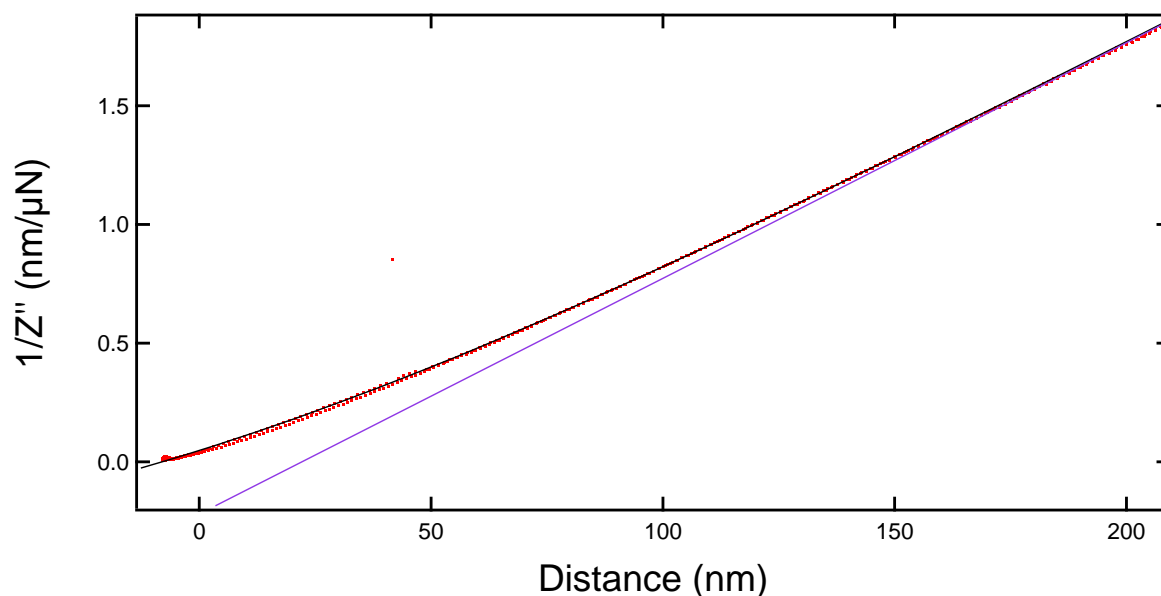


FIGURE 5.16 – $1/Z''$ (points rouges) et modèle avec une viscosité effective de décroissance exponentielle (droite noire). La droite violette correspond à un prolongement des points expérimentaux avec une viscosité qui resterait celle du volume. L'ajustement donne : $L = 61 \text{ nm}$ $g = 0.64$ $D_0 = 25 \text{ nm}$

origine des distances mécanique entre les surfaces.

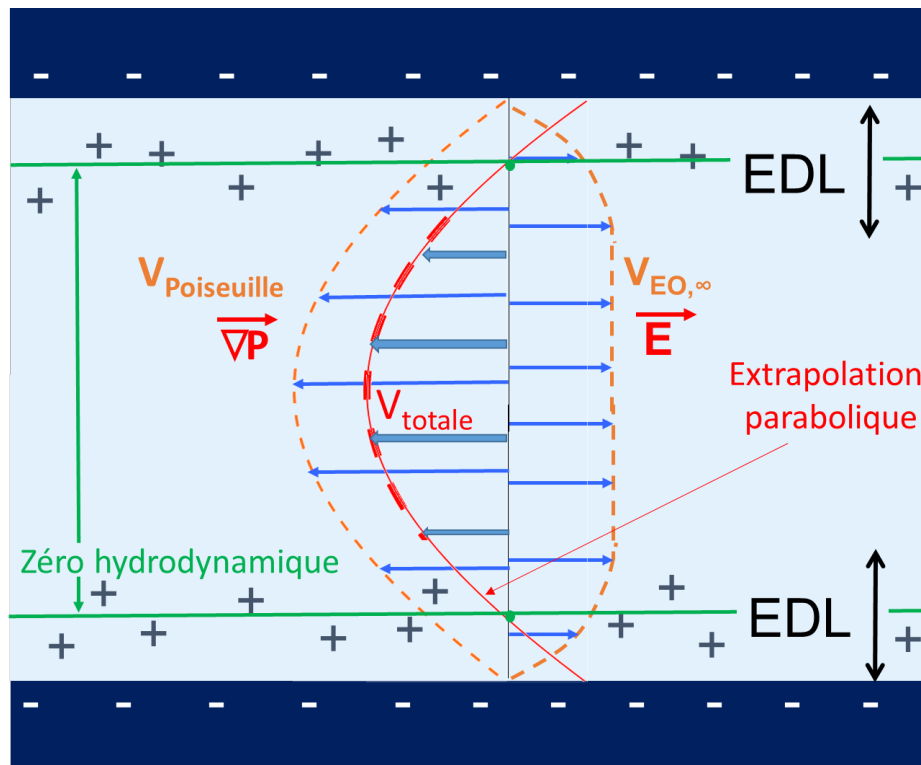


FIGURE 5.17 – Effet d'un courant de charges d'écoulement sur la position du zéro hydrodynamique. Ce schéma représente une section du système paroi/électrolyte. Le champ électrique ne peut apparaître que si il existe une zone où les ions ne sont pas renouvelés, *i.e.* si le système n'est pas invariant par translation.

Conclusion

Nous avons donc vu dans ce chapitre l'influence que pouvait avoir la présence d'ions sur les forces hydrodynamiques dans un électrolyte dilué confiné. Les doubles couches électrostatiques ont été étudiées tant du point de vue statique que du point de vue dynamique. Tant la raideur que l'amortissement ont vu leur comportement être modifié par la présence d'ions. De telles modifications peuvent être expliquées par des arguments qualitatifs.

Ainsi nos expériences à différentes fréquences montrent que le temps de mise à l'équilibre des doubles couches comprimées est, dans notre géométrie expérimentale compris entre 4.5 et 33 ms. Pour des temps d'excitation longs, les doubles couches se réorganisent et atteignent des états d'équilibre successifs. À plus hautes fréquences, les ions ne peuvent s'équilibrer suffisamment vite et une raideur supplémentaire apparaît. Ce temps de mise à l'équilibre n'est pas compatible avec un mécanisme purement diffusif de réorganisation des ions. Nous attribuons cette dynamique rapide à un mécanisme de contre-écoulement électro-diffusio-osmotique sous l'effet notamment des gradients de potentiel chimique, qui accélère la remise à l'équilibre.

Cette interprétation est cohérente avec le sur-amortissement mesuré. La présence de « couches bloquées » observées à grande distance, peut en particulier s'expliquer par la compétition entre l'écoulement de Poiseuille du volume du fluide, et l'origine superficielle des écoulements électro-diffusio-osmotiques.

Globalement, les résultats de cette première étude des forces hydrodynamiques dans les électrolytes confinés, montrent que les mesures dynamiques en SFA sont un outil approprié pour sonder les effets de transport couplés sur des surfaces dont la charge est par ailleurs caractérisée simultanément et sans ambiguïté par des mesures d'équilibre.

Ces résultats appellent un modèle théorique plus complet pour appréhender les phénomènes de transport couplés en SFA de façon quantitative. Il sera développé au chapitre 6 suivant.

BILAN

- Les mesures statiques ont permis de retrouver des résultats connus de la littérature.
- L'étude dynamique des doubles couches électrostatiques a montré un comportement fréquentiel de la raideur.
- Une sollicitation fréquentielle des doubles couches électrostatiques induit de plus un phénomène de sur-amortissement par rapport à un fluide newtonien sans ions de même viscosité.
- Des modèles et explications empiriques ont été avancées afin d'expliquer ces comportements. Nos résultats établissent sans équivoque que les forces de surfaces dynamique portent la signature des écoulements électro- et diffusio-osmotique.
- Un modèle plus complet est nécessaire pour appréhender ces résultats de manière plus quantitative.

Chapitre 6

Transport couplé dans une géométrie sphère-plan

Sommaire

6.1	Hypothèses de l'étude	130
6.2	Expression des coefficients de transport	131
6.2.1	Profil de vitesse électro-diffusio-osmotique	131
6.2.2	Diffusio-osmose	132
6.2.3	Electro-osmose	133
6.2.4	Expression des flux	133
6.3	Conservation du volume et des espèces chimiques	133
6.3.1	Conservation de la charge	134
6.3.2	Conservation de la concentration	134
6.4	Hypothèse d'électroneutralité	135

L'étude expérimentale des doubles couches électriques a révélé des comportements dynamiques différents de ceux attendus pour un liquide non chargé. L'effet des ions a donc un impact non négligeable sur la rhéologie de ces systèmes, que ce soit sur la raideur ou la dissipation. Dans ce chapitre, nous nous proposons de jeter les bases d'une première modélisation théorique.

L'objectif est de déterminer la force totale F imposée par un déplacement relatif des surfaces dans un régime dynamique. La surface étant chargée, la force qu'elle perçoit vaut l'intégrale de la pression à laquelle s'ajoute la force électrostatique. Comme le fluide est chargé en tous points, le tenseur des contraintes σ_{zz} s'écrit :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{zz,\text{hydro}} + \sigma_{zz,\text{Maxwell}} \quad (6.1)$$

où $\sigma_{zz,\text{hydro}}$ correspond à la contrainte de pression, et $\sigma_{zz,\text{Maxwell}}$ au tenseur de Maxwell. Par le principe des actions réciproques, cette somme a une valeur constante le long de l'axe vertical y . Par symétrie, la contrainte de Maxwell s'annule au centre du canal. Ainsi la force subie par la surface se réduit à l'intégrale de la pression calculée au centre du canal.

6.1 Hypothèses de l'étude

Afin de poser les bases de cette étude théorique, nous nous sommes inspirés du modèle de Brunet & Ajdari [58]. Ainsi, nous nous plaçons dans un cas où les excitations mécaniques sont faibles et où la réponse du système reste dans le régime linéaire. Les variations des grandeurs autour de leur point de fonctionnement à l'équilibre seront de faibles amplitudes, permettant ainsi de linéariser les équations *via* l'introduction des grandeurs d'excès. On notera alors les densités de cations n_+ et d'anions n_- sous la forme $n_+ = n_{+,eq} + \bar{n}_+$ et $n_- = n_{-,eq} + \bar{n}_-$ avec le premier terme correspondant à la valeur à l'équilibre et le second terme l'écart à l'équilibre. Comme le forçage est sinusoïdal, les variations temporelles de ce second terme seront considérées comme dépendant harmoniquement du temps de sorte que $\frac{d\bar{n}}{dt} = i\omega\bar{n}$. De même, le potentiel électrostatique et la densité de charge s'exprimeront sous la forme : $V = V_{eq} + \bar{V}$, $\rho = \rho_{eq} + \bar{\rho}$.

Nous avons alors utilisé la modélisation de Poisson-Nerst-Planck (dites équations PNP) [107, 108, 109, 98]. Ce modèle fait intervenir :

- l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad \rho = e(n_+ - n_-) \quad \text{la charge volumique} \quad (6.2)$$

les flux des cations j_+ (indice +) et des anions j_- (indice -) selon x (longitudinalement par rapport au canal :

$$j_{\pm} = -D_{\text{diff},\pm} \nabla n_{\pm} \pm D_{\text{diff},pm} \frac{e^2}{kT} n_{\pm} (-\nabla V) + j_{\pm,\text{conv}} \quad (6.3)$$

avec $D_{\text{diff},\pm}$ le coefficient de diffusion des cations (+) ou des anions (-) et $j_{\pm,\text{conv}} = n_{\pm} u(y)$ le flux convectif qui s'exprime en fonction de la vitesse du fluide $u(y)$ à la côte y .

L'équation hydrodynamique permettant de coupler l'écoulement convectif du solvant aux flux des ions, est l'équation de Stokes en volume :

$$\eta \Delta \vec{u} = \vec{\nabla} P - \rho \vec{E} \quad (6.4)$$

Dans le cadre de l'appareil à force de surface dynamique, il ne faut pas considérer un canal simple mais une géométrie axi-symétrique avec localement une épaisseur variable de fluide entre deux parois, comme indiqué sur le schéma 6.1. Les modèles d'écoulement théoriques, comme l'élastohydrodynamique, s'appuyant sur l'approximation de lubrification ($D \ll R$), quel est l'approximation équivalente dans le cadre de la théorie PNP? L'approximation de lubrification se traduit par une pression constante selon y . Ici on peut supposer que selon y , les ions ont le temps de se mettre à l'équilibre, ce qui se traduit par des potentiels chimiques μ_{\pm} indépendants de y . Cette approximation est légitime : en effet, si on considère une épaisseur de fluide D à équilibrer de l'ordre de 500 nm (typiquement dix longueurs de Debye), un coefficient de diffusion $D_{\text{diff}} = 0.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, le temps de diffusion nécessaire pour établir l'équilibre thermodynamique des ions vaut $t = D/D_{\text{diff}}^2 = 0.5 \text{ ms}$, temps bien plus faible que les sollicitations physiques et les mesures permises dans l'appareil à forces de surfaces dynamique.

L'hypothèse d'uniformité des potentiels chimiques sur y amène :

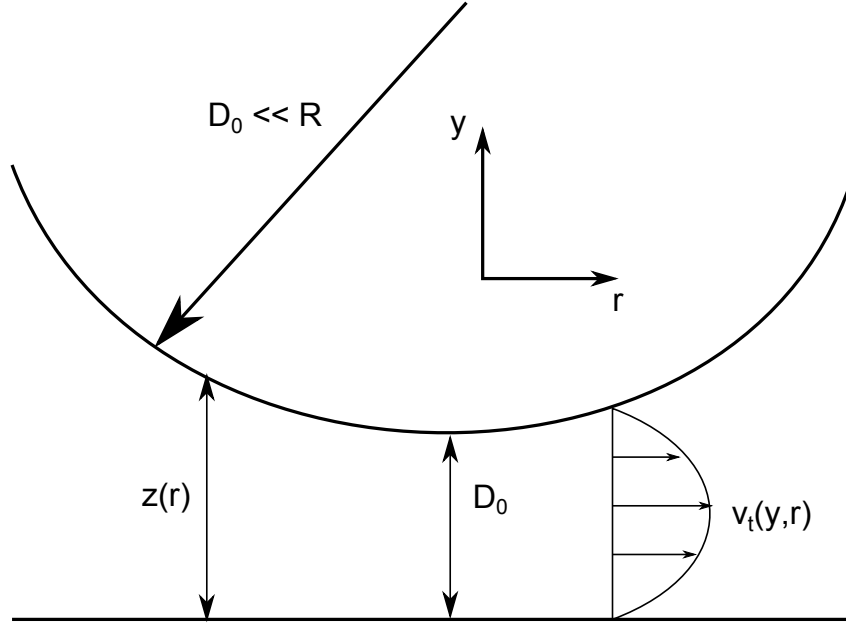


FIGURE 6.1 – Schéma représentatif des axes et des coordonnées utilisés pour les expressions théoriques

$$\frac{d\mu_+}{dy} = kT \frac{dn_+}{dy} + en_+ \frac{dV}{dy} = 0 \quad \text{et} \quad kT \frac{dn_-}{dy} - en_- \frac{dV}{dy} = 0 \quad (6.5)$$

On pose de plus : $\mu_+ = \mu_o + \bar{\mu}_+(r)$ et $\mu_- = \mu_o + \bar{\mu}_-(r)$.

Afin de travailler sur l'épaisseur du fluide et de manière à conserver l'esprit de l'approximation de lubrification, nous travaillerons avec des grandeurs intégrées sur l'épaisseur, notamment pour les flux d'ions. Les flux intégrés s'expriment donc sous la forme :

$$J_{\pm} = \int_{-z/2}^{z/2} j_{\pm} dy \quad (6.6)$$

en symétrisant le canal dont les parois se situent en $y = -z/2$ et $y = +z/2$. On a, de même, $J_{\pm, \text{conv}} = \int_{-z/2}^{z/2} j_{\pm, \text{conv}} dy = \int_{-z/2}^{z/2} n_{\pm} v_t(r, t) dy$.

6.2 Expression des coefficients de transport

6.2.1 Profil de vitesse électro-diffusio-osmotique

Afin d'établir le profil de vitesse dans ce cadre, projetons l'équation de Stokes sur y :

$$0 = \frac{dP}{dy} + \rho \frac{dV}{dy} = \frac{dP}{dy} - kT \frac{dn_+}{dy} - kT \frac{dn_-}{dy} \quad (6.7)$$

En posant, $P_{os}(y, r, t) = kT(n_+ + n_-)$, on obtient :

$$\frac{d(P - P_{os})}{dy} = 0 \quad (6.8)$$

Donc $\Pi = P - P_{os}$ ne dépend que de r .

Projetons alors l'équation de Stokes sur r et linéarisons :

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= \frac{dP}{dr} + \rho \frac{dV}{dr} = \frac{d\Pi}{dr} + kT \left(\frac{dn_+}{dr} + \frac{dn_-}{dr} \right) + e(n_+ + n_-) \frac{dV}{dr} \\ &= \frac{d\Pi}{dr} + n_+ \frac{d\bar{\mu}_+}{dr} + n_- \frac{d\bar{\mu}_-}{dr} \end{aligned} \quad (6.9)$$

En introduisant $\bar{\mu}_s = (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-)/2$ et $\bar{\mu}_d = (\bar{\mu}_+ - \bar{\mu}_-)/2$, on obtient :

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{d\Pi}{dr} + c_{eq} \frac{d\bar{\mu}_s}{dr} + \frac{\rho_{eq}}{e} \frac{d\bar{\mu}_d}{dr} \quad (6.10)$$

avec $c = n_+ + n_- = c_{eq} + \bar{c}$.

En l'absence de gradient de concentration, on retrouve le profil de Poiseuille et le profil de vitesse induit par un gradient $\nabla\Pi$ est $u(y) = \frac{\nabla\Pi}{2\eta} (y^2 - \frac{z^2}{4})$.

L'écoulement est donc induit par un gradient de pression et deux gradients de concentration. L'écoulement induit réciproquement des flux d'ions (*cf* chapitre 1.1.5) : un flux de concentration $J_{c,conv} = J_{+,conv} + J_{-,conv}$ et un flux électrique $J_{e,conv} = e(J_{+,conv} - J_{-,conv})$. Calculons les coefficients de couplage diffusio- et électro-osmose/courant d'écoulement, respectivement notés L_{DO} et L_{EO} .

6.2.2 Diffusio-osmose

En considérant le flux de concentration, on a :

$$J_{c,conv} = \int_{-z/2}^{z/2} u(y)(n_+ + n_-) \nabla\Pi dy = \nabla\Pi L_{DO} \quad (6.11)$$

avec

$$L_{DO} = \int_{-z/2}^{z/2} u(y)(n_+ + n_-) dy = \frac{1}{2\eta} \int_{-z/2}^{z/2} dy y^2 c_{eq}(y) - \frac{z^2}{8\eta} \int_{-z/2}^{z/2} dy c_{eq}(y) \quad (6.12)$$

On obtient finalement :

$$L_{DO} = \frac{z^2}{8\eta} (4\Gamma_{2,eq} - \Gamma_{eq}) \quad ; \quad \Gamma_{eq} = \int c_{eq} dy \quad ; \quad \Gamma_{2,eq} = \frac{1}{z^2} \int y^2 c_{eq} dy \quad (6.13)$$

Remarque : On peut également établir la réciprocité des effets, *i.e.* le flux volumique Q_{DO} induit par un gradient $\nabla\bar{\mu}_s$ à gradient de pression et de $\bar{\mu}_D$ nuls :

$$\begin{aligned} Q_{DO} &= \int u(y) dy = - \int_{-z/2}^{z/2} y \frac{\partial u}{\partial y} dy = -\frac{z^2}{4} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{z/2} + \int y^2 \frac{c_{eq}}{2\eta} \nabla\bar{\mu}_s dy \\ Q_{DO} &= -\frac{z^2}{4} \int_0^{z/2} \frac{c_{eq}}{\eta} \nabla\bar{\mu}_s dy + \int y^2 \frac{c_{eq}}{2\eta} \nabla\bar{\mu}_s dy = \frac{z^2}{8\eta} (4\Gamma_{2,eq} - \Gamma_{eq}) \nabla\bar{\mu}_s \end{aligned} \quad (6.14)$$

On obtient bien le même coefficient, signe que ces effets couplés sont bien symétriques, comme démontré par Brunet & Ajdari [58].

6.2.3 Electro-osmose

La démarche est strictement identique en décrivant le flux de charge nette $J_{e,\text{conv}}$:

$$J_{e,\text{conv}} = L_{EO} \nabla \Pi \quad (6.15)$$

$$L_{EO} = \frac{z^2}{8\eta} (4\Sigma_{2,eq} - \Sigma_{eq}) \quad ; \quad \Sigma_{eq} = \int \rho_{eq} dy = -2\sigma \quad ; \quad \Sigma_{2,eq} = \frac{1}{z^2} \int y^2 \rho_{eq} dy \quad (6.16)$$

On a de même la réciprocity des effets et le débit volumique induit par électro-osmose Q_{EO} s'écrit :

$$Q_{EO} = L_{EO} \nabla \bar{\mu}_d \quad (6.17)$$

6.2.4 Expression des flux

En considérant que les coefficients de diffusion des cations et des anions sont égaux ($D_{\text{diff},+} = D_{\text{diff},-} = D_{\text{diff}}$), les expressions des flux intégrés s'expriment alors par :

$$\frac{J_e}{e} = -D_{\text{diff}} \left(-\frac{2\sigma}{e} \frac{\nabla \bar{\mu}_s}{kT} + \Gamma_{eq} \frac{\nabla \bar{\mu}_d}{kT} \right) + \frac{L_{EO}}{e} \nabla \Pi \quad (6.18)$$

$$J_C = -D_{\text{diff}} \left(\Gamma_{eq} \frac{\nabla \bar{\mu}_s}{kT} - \frac{2\sigma}{e} \frac{\nabla \bar{\mu}_d}{kT} \right) + L_{DO} \nabla \Pi \quad (6.19)$$

avec $\Gamma_{eq} = 2 \int_0^{z_{eq}/2} (n_{+,eq} + n_{-,eq}) dy$.

6.3 Conservation du volume et des espèces chimiques

Lorsque le plan se déplace par rapport à la sphère, le fluide est éjecté (resp. aspiré) et on obtient par conservation du volume l'équation :

$$v(r) = -\frac{r}{2z} \dot{D} \quad (6.20)$$

avec $v(r)$ la vitesse moyenne dans l'épaisseur (quelque soit ce qui la crée), \dot{D} la vitesse de déplacement du plan, qui sera dans le cadre d'une oscillation harmonique de fréquence ω et d'amplitude h_0 , de la forme $\dot{D} = i\omega h_0$.

La réciprocity des flux ayant été démontrée, le débit volumique total Q s'écrit :

$$Q = zv(r) = -\frac{z^3}{12\eta} \nabla \Pi + Q_{EO} + Q_{DO} \quad (6.21)$$

avec le premier terme du membre de droite décrivant le profil de Poiseuille.

On a donc finalement l'équation de conservation suivante :

$$-\frac{r}{2} \dot{D} = -\frac{z^3}{12\eta} \nabla \Pi + L_{DO} \nabla \bar{\mu}_s + \frac{L_{EO}}{e} \nabla \bar{\mu}_d \quad (6.22)$$

On peut d'ores et déjà noter que le terme L_{DO} peut être décomposé en deux termes : un terme qui intervient dans les doubles couches électrostatiques et un terme dans le volume qui annule l'écoulement dû au gradient de pression osmotique.

L'objectif est d'obtenir le gradient de surpression $\nabla\Pi$ en fonction de la vitesse de l'écoulement \dot{D} . Le but est donc d'exprimer les gradients des potentiels chimiques $\bar{\mu}_s$ et $\bar{\mu}_d$ en fonction du gradient de surpression et des grandeurs d'équilibre. Pour cela il est nécessaire de pouvoir exprimer les flux, *via* des équations de conservation des ions.

6.3.1 Conservation de la charge

Si les ions n'ont pas le temps de relaxer et d'atteindre un état d'équilibre, un flux de charge nette J_e pourra localement induire un excès de charge. On notera alors cet excès intégré sur l'épaisseur Σ :

$$\Sigma(r, t) = \int_{-z(t)/2}^{z(t)/2} \rho(r, y, t) dy + 2\sigma = 2 \left(\int_0^{z(t)/2} \rho(r, y, t) dy + \sigma \right) \quad (6.23)$$

Dans le cas où une régulation de charge est nécessaire, il faudra remplacer σ par $(\sigma + \delta\sigma)$. Dans la suite, nous nous limiterons au cas simple sans régulation de charge.

En observant que la borne supérieure de l'expression 6.23 varie avec le temps, on peut réécrire l'excès de charge sous la forme :

$$\Sigma(r, t) = 2 \int_0^{z(t)/2} dy (\rho_{eq} + \bar{\rho}) + 2\sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 \quad (6.24)$$

avec

$$\Sigma_1 = 2 \int_0^{z_{eq}/2} \bar{\rho} dy \quad \Sigma_2 = \delta D \rho_{eq}(r, \frac{z_{eq}}{2})$$

L'équation de conservation de la charge s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{1}{r} \frac{d(rJ_e)}{dr} = -\frac{d\Sigma}{dt} \quad (6.25)$$

En utilisant l'expression 6.24, l'équation 6.25 se réécrit :

$$\frac{1}{r} \frac{d(rJ_e)}{dr} = -i\omega \Sigma_1 - \dot{D} \rho_{eq}(r, \frac{z_{eq}}{2}) \quad (6.26)$$

6.3.2 Conservation de la concentration

De façon symétrique pour le flux de concentration J_c , on introduit :

$$\Gamma = \int_0^{z(t)} dy (n_+ + n_-) - \int_0^{z_{eq}} dy (n_{+eq} + n_{-eq}) = \Gamma_1 + \Gamma_2 \quad (6.27)$$

avec $\Gamma_1 = 2 \int_0^{z_{eq}/2} (\bar{n}_+ + \bar{n}_-) dy$ et $\Gamma_2 = \delta D c_{eq}(r, \frac{z_{eq}}{2})$

L'équation de conservation $div(J_c) = -d\Gamma/dt$ s'écrit alors :

$$\frac{1}{r} \frac{d(rJ_c)}{dr} = -i\omega \Gamma_1 - \dot{D} c_{eq}(r, \frac{z_{eq}}{2}) \quad (6.28)$$

6.4 Hypothèse d'électroneutralité

À ce stade, il manque une relation pour coupler les équations qui relient la violation d'électroneutralité ($\Sigma \neq 0$) et un champ électrique \vec{E} .

Compte tenu des résultats obtenus à 30 Hz et présentés dans la section 5, nous supposons que le système atteint une succession d'états d'équilibre et que de ce fait l'électroneutralité n'est pas violée. Nous pourrions revenir sur cette hypothèse pour des fréquences plus importantes. Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que la charge de surface n'évolue pas et reste fixe tout au long de l'expérience. Cette hypothèse semble peu restrictive au vu des résultats expérimentaux obtenus, en bon accord avec la force DLVO à charge de surface constante. Deux cas se présentent :

- Cas 1 : Cas des basses fréquences avec $\Sigma = 0$ et l'équilibre en concentration se faisant instantanément à tout instant. Les champs électriques et gradients osmotiques nécessaires pour le transport ramènent instantanément les ions à leur position d'équilibre.
- Cas 2 : Cas hautes fréquences, on suppose uniquement $\Sigma = 0$. Ce cas plus complexe est en cours d'élaboration et ne pourra pas être présenté dans ce manuscrit.

Cas basses fréquences

$$\frac{1}{r} \frac{d(rJ_c)}{dr} = -i\omega(\Gamma_1 + h_0 c_{eq}(z_{eq}/2)) \quad \Gamma_2 = h_0 c_{eq}(z_{eq}/2) = n_0 h_0 \text{ch} \Psi_s(r) \quad (6.29)$$

avec $\Psi = \frac{eV}{kT}$ le potentiel réduit et Ψ_s le potentiel réduit à la surface.

À l'équilibre on peut écrire la condition

$$\Gamma_1 = 2 \int_0^{z_{eq}/2} (\bar{n}_+ + \bar{n}_-) dy = 2 \int_0^{z_{eq}/2} \frac{d}{dz} (n_0 \text{ch} \Psi(y, z)) h_0 dy$$

On a alors :

$$\frac{1}{r} \frac{d(rJ_c)}{dr} = -i\omega 2h_0 n_0 \frac{d}{dz} \left(2 \int_0^{z/2} \text{ch}(\Psi(y, z)) dy \right) = -i\omega h_0 \frac{d\Gamma_{eq}(z)}{dz} \quad (6.30)$$

Cette expression s'intègre suivant :

$$rJ_c = -i\omega h_0 R (\Gamma_{eq}(z) - \Gamma_{eq}(D)) \Leftrightarrow J_c = -i\omega h_0 R \frac{\Gamma_{eq}(z) - \Gamma_{eq}(D)}{r} \quad (6.31)$$

Remarque : En l'absence de charge de surface $\sigma = 0$, on obtient :

$$J_c = -i\omega h_0 R \frac{z - D}{r} = 2n_0 z v(r)$$

En combinant les équations 6.19, 6.18 et 6.31, on obtient le système suivant à résoudre :

$$-\frac{2\sigma}{e} \nabla \bar{\mu}_s + \Gamma_{eq} \nabla \bar{\mu}_d = \frac{kT L_{EO} \nabla \Pi}{e D_{\text{diff}}} \quad (6.32)$$

$$-\frac{2\sigma}{e} \nabla \bar{\mu}_d + \Gamma_{eq} \nabla \bar{\mu}_s = \frac{L_{DO} kT \nabla \Pi}{D_{\text{diff}}} + i\omega h_0 \frac{kTR}{D_{\text{diff}} r} (\Gamma_{eq}(z) - \Gamma_{eq} D) \quad (6.33)$$

En inversant ce système et en incluant les expressions des gradients de potentiels chimiques dans l'équation 6.22 de conservation de volume, on obtient :

$$-\dot{D}\frac{r}{2}\left[1 + \frac{2n_0kT}{BD_{\text{diff}}}I\left(1 + \frac{4R}{r^2}\Gamma'_{eq}\right)\right] = \nabla\Pi\left[-\frac{z^3}{12\eta} + \frac{kT}{BD_{\text{diff}}}\left(L_{DO}I + \frac{L_{EO}II}{e}\right)\right] \quad (6.34)$$

avec

$$B = \Gamma_{eq}^2 - \left(\frac{2\sigma}{e}\right)^2$$

$$I = L_{DO}\Gamma_{eq} + \frac{L_{EO}2\sigma}{e^2} \quad ; \quad II = L_{DO}\frac{2\sigma}{e} + \Gamma_{eq}\frac{L_{EO}}{e}$$

$$\Gamma'_{eq} = \int_0^{z/2} (ch(\Psi(y, z)) - 1)dy - \int_0^{z/2} (ch(\Psi(y, D)) - 1)dy$$

En introduisant le débit $q = -\dot{D}\frac{r}{2}$, les longueurs de Bjerrum l_B et de Debye λ_D ainsi que le rayon hydrodynamique $r_H = kT/(6\pi\eta D_{\text{diff}})$, qui permet de ne travailler numériquement qu'avec des longueurs, cette expression se réécrit :

$$q\left[1 + \frac{3r_H I'}{8l_B B'}\frac{z}{2\lambda_D}\left(1 + \frac{2\Gamma'_{eq}}{z-D}\right)\right] = \nabla\Pi\left(-\frac{z^3}{12\eta}\right)\underbrace{\left[1 - \frac{9r_H}{16l_B}\frac{2\lambda_D}{z}\frac{l_{DO}I' + (L_{EO}/e)II'}{B'}\right]}_{\alpha < 1} \quad (6.35)$$

avec

$$l_{DO} = \frac{8\pi\eta l_B}{z}L_{DO} \quad ; \quad l_{EO} = \frac{8\pi\eta l_B}{z}L_{EO}$$

$$I' = l_{DO}\frac{\Gamma_{eq}}{2n_0\lambda_D} + \frac{l_{EO}l_{Du}}{e\lambda_D} \quad ; \quad II' = l_{EO}\frac{\Gamma_{eq}}{2en_0\lambda_D} + \frac{l_{DO}l_{Du}}{\lambda_D}$$

$$B' = \frac{\Gamma_{eq}^2 - (2\sigma/e)^2}{4n_0^2 l_D^2}$$

On remarque que si la charge de surface est nulle, on retrouve l'expression habituelle de la loi de Reynolds. De même, si le coefficient de diffusion des ions est suffisamment élevé, les termes correspondants s'annulent et on retrouve aussi la force de Reynolds classique.

Nous avons donc l'expression de $\nabla\Pi$. Relions-la à la force. On peut écrire :

$$F_{\Pi} = \int_0^{\infty} 2\pi r dr \Pi(r) = 2\pi R \int_D^{\infty} \Pi(z) dz = -2\pi R \int_D^{\infty} (z-D) \frac{d\Pi(z)}{dz} dz \quad (6.36)$$

La force s'obtient donc en intégrant une unique fois le résultat fourni par l'équation 6.35 multipliée par $(z-D)$.

Résolution numérique : Les coefficients l_{EO} , l_{DO} ainsi que Γ_{eq} sont déterminés à l'équilibre. Ces coefficients sont calculés *via* les intégrales elliptiques utilisées dans l'intégration de Poisson-Boltzmann. Les déterminations de ces paramètres par les intégrales elliptiques sont précisées à l'annexe D.

Discussion de l'expression : La relation 6.35 relie le débit au gradient de pression. Le terme α , défini à la relation 6.35, indique que les contre-écoulements electro-diffusio-osmotiques induisent, pour assurer un débit donné, un gradient de pression plus important que dans le cas d'un liquide non chargé. On s'attend néanmoins à ce que le terme α reste proche de l'unité.

La figure 6.2 présente l'inverse de l'amortissement, en tenant compte des effets électrocinétique (et en ne tenant pas compte de l'élasto-hydrodynamique).

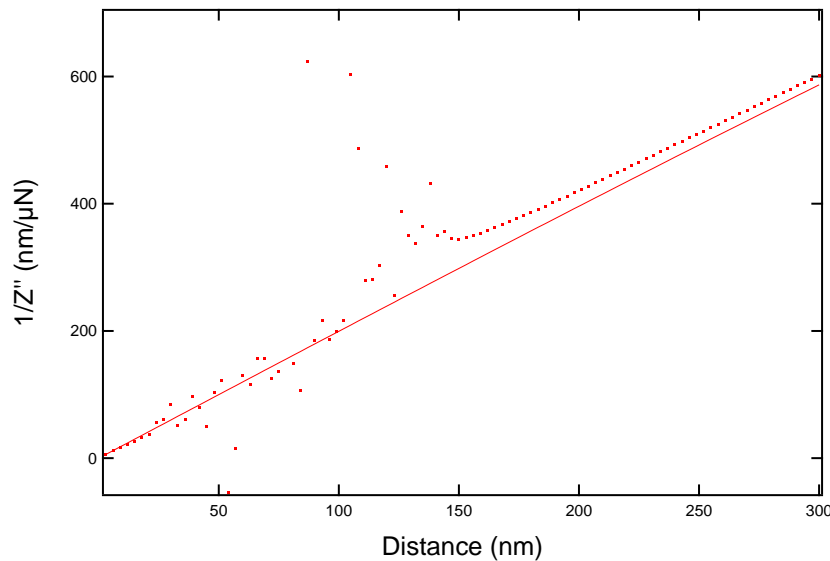


FIGURE 6.2 – Points rouges : inverse de la dissipation obtenue par calcul numérique. Courbe rouge : cas du liquide non chargé, obtenu numériquement en imposant une charge de surface nulle.

Cet amortissement a été obtenu avec les paramètres suivants : $\lambda_D = 30$ nm, $D_{diff} = 1.0 \times 10^{-9}$ m²/s et une charge de surface de 0.1 mC.m⁻². On observe une divergence de l'inverse de la dissipation à des distances de la centaine de nanomètres. Si la charge de surface est prise de l'ordre de 2 à 5 mC.m⁻², qui correspond aux mesures réalisées en statique, la divergence apparaît à des distances plus importantes. Cette divergence est imputable au terme α . En effet, le terme retranché à 1 dans α est positif et peut devenir plus grand que 1. α devient alors négatif et passe donc par zéro, raison de la divergence numérique. Cette divergence numérique n'est pas physiquement acceptable. Elle est liée au fait qu'on force les concentrations des ions en asservissant les flux de ces ions tout en imposant un coefficient de diffusion, sans tenir compte des aspects temporels.

Il est alors nécessaire d'étudier les aspects instationnaires, et d'établir une théorie faisant intervenir la fréquence. Cette théorie correspond au cas 2, mentionné précédemment. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps d'établir la théorie et la résolution complète de ce cas instationnaire.

Conclusion

Afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus, nous avons posé les bases d'une théorie sur la nano-rhéologie des électrolytes dilués en écoulement de drainage dans une géométrie sphère-plan.

Nous avons réalisé une théorie en réponse linéaire, basée sur la théorie PNP. Nous l'avons appliquée au cas basse fréquence en asservissant le flux des ions, mais cette condition s'est avérée trop drastique et a induit une divergence dans la résolution numérique. Afin de pallier ce problème, il nous semble souhaitable de relâcher l'hypothèse selon laquelle le système suit à tout instant un état d'équilibre. Cette nouvelle théorie, plus complexe permettant une étude en fréquence, est en cours de réalisation.

BILAN

- **Un modèle théorique est nécessaire pour appréhender les résultats expérimentaux de manière quantitative.**
- **Une théorie a été élaborée mais les hypothèses réalisées sont trop contraignantes.**
- **Une théorie instationnaire est nécessaire pour modéliser la réponse en force dynamique des doubles couches électrostatiques en SFA.**

Chapitre 7

Liquides ioniques confinés

Sommaire

7.1 Confinement par du pyrex	143
7.1.1 Approche statique	144
7.1.2 Étude dynamique	145
7.2 Confinement sous champ électrique	147
7.3 Confinement par des surfaces métalliques	148
7.3.1 Admittance hydrodynamique	151
7.3.2 Éléments d'interprétations	151

Nous avons décrit dans les chapitres précédents les comportements statique et dynamique des électrolytes dilués. Nous allons nous intéresser à présent à un autre type d'électrolyte, exempt de solvant. Ces électrolytes très concentrés, de dénomination globale liquides ioniques (liquides composés uniquement d'ions), présentent également des comportements à la fois très intéressants pour des applications énergétiques et riches en questionnements fondamentaux.

En effet, de par leurs propriétés particulières (large fenêtre électrochimique, faible volatilité, non-inflammabilité, stabilité thermique et basses températures de fusion) les liquides ioniques sont très utilisés pour des applications de stockage d'énergie et plus particulièrement les supercondensateurs. La figure 7.1 représente un schéma en coupe d'un supercondensateur (extrait de la thèse de C. Merlet [110]).

Ces supercondensateurs sont constitués d'un électrolyte concentré qui baigne entre deux électrodes. Pour éviter des court-circuits entre les électrodes, un séparateur est mis en place dont le but est d'empêcher que les électrodes ne se touchent. Ce séparateur est perméable aux ions qui peuvent se déplacer dans l'électrolyte, de part et d'autre du séparateur.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel aux bornes du supercondensateur, les ions viennent créer une couche chargée au voisinage des électrodes, de signe opposé à la charge de l'électrode. Chacune des électrodes avec la charge ionique en regard forme alors un condensateur et le supercondensateur est formé finalement de deux condensateurs en série, pontés par le reste de l'électrolyte. A différence de potentiel fixée, l'énergie stockée dans le supercondensateur sera d'autant plus importante que la surface des électrodes sera importante. C'est ce que représente la figure 7.1 sur laquelle les surfaces sont très rugueuses. L'utilisation d'électrode poreuse, avec une grande surface

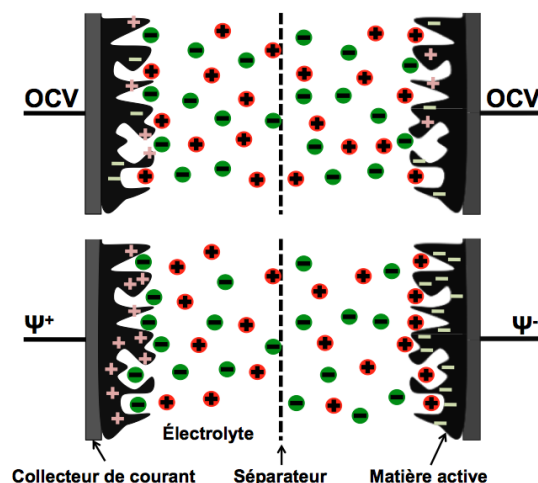


FIGURE 7.1 – . Schéma d'une coupe d'un supercondensateur. Au dessus, aucune différence de potentiel n'est appliquée aux électrodes. En dessous, une différence $\Psi^+ - \Psi^-$ est appliquée. L'application d'une différence de potentiel crée une couche d'ions sur les électrodes représentées comme très rugueuses. Crédits : [110]

développée, est une option très répandue dans les applications énergétiques [111] et avec des matériaux tels que du carbone poreux, on peut atteindre des capacités de 120 F par gramme de matériau [111].

L'utilisation de liquides ioniques dans les supercondensateurs est principalement due à leur grande plage électro-chimique. Alors que l'eau s'oxydo-réduit en di-oxygène et di-hydrogène à moins de 1 V, les liquides ioniques peuvent tenir plusieurs volts avant de se dissocier par oxydo-réduction et permettent alors le stockage de presque 1 kJ par gramme de matériau sous quelques volts¹.

Cependant, si la description de l'énergie stockée semble bien comprise en termes de capacité, la puissance disponible dépend des propriétés dynamiques des liquides ioniques au voisinage des électrodes. A titre d'exemple, nous avons représenté à la figure 7.2 la capacité d'un supercondensateur mesurée en fonction de la tension appliquée avec des rampes de tension variant de 2 mV/s à 50 mV/s. La figure montre que la capacité du système se réduit lorsque la fréquence augmente. Le changement d'espèces chimiques aux électrodes lors d'une alternance de tension semble être limité temporellement et réduire ainsi les propriétés capacitatives du système en alternatif. Cette limitation temporelle indique une limitation fréquentielle dans l'utilisation des supercondensateurs et une puissance disponible limitée. La compréhension de la rhéologie, du transport et plus généralement des propriétés dynamiques des liquides ioniques sous champs et sous confinement prend alors tout son sens [112, 113].

Pour améliorer ces procédés et mieux comprendre le comportement des liquides ioniques dans de tels environnements, de nombreuses études fondamentales ont été réalisées. Ainsi, le confinement a tout d'abord été étudié notamment *via* les forces oscillantes. Les liquides ioniques étant de gros ions (figure 7.3), lorsqu'ils sont confinés, on observe une structuration à l'échelle moléculaire proche des interfaces.

1. à comparer à l'échelon pétrolier de l'ordre de 40 kJ/g

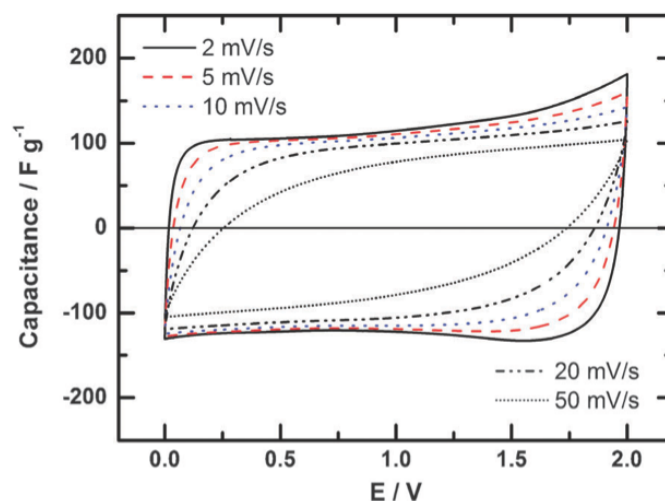


FIGURE 7.2 – Mesure de capacité d’un supercondensateur sous rampes de tension croissante. La capacité mesurée diminue lorsque la rampe de tension augmente. Crédits : [114]

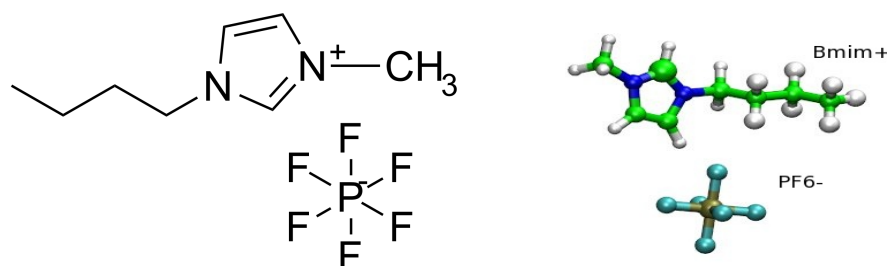


FIGURE 7.3 – Molécule de 1-Butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (Bmim PF6).

Ainsi, Warr [115], Perkin [42], Bureau [40] et Kurihara [116] ont observé en appareil à force de surface une force normale présentant des paliers ou des oscillations de forces, dont la taille caractéristique correspond à la taille d’une paire d’ions de l’ordre de 1,4 nm. Cette structuration a permis d’expliquer le comportement en cisaillement des liquides ioniques confinés [40]. Ces forces oscillantes font écho à ce qui avait déjà été observé pour des liquides composés de grosses molécules (OMCTS, cyclohexane) [117, 118, 119]. Cette structuration a également été prédite par Capozza *et al.* via des simulations en dynamique moléculaire [120, 121]. De plus, les simulations numériques de Capozza *et al.* ont montré que la structuration perpendiculaire aux surfaces s’accompagne, pour des surfaces de mica, d’une structuration du liquide en deux dimensions. Que ce soit les expériences ou les simulations, les observations montrent que les liquides ioniques sont éjectés par paires d’ions.

Les liquides ioniques étant chargés, contrairement aux liquides types OMCTS, quels sont les effets supplémentaires induits par la présence de charges? Les liquides ioniques étant uniquement composés d’ions, une théorie du type DLVO ne peut a priori plus être appliquée. En effet, les interactions entre ions sont fortes et ceux-ci ne peuvent plus

être considérés comme indépendants les uns des autres. Ainsi, pour de tels systèmes la longueur de Bjerrum, caractéristique de la taille au-delà de laquelle l'agitation thermique prédomine sur l'interaction électrostatique, est de 6 nanomètres, lorsque la distance entre les ions est de l'ordre du nanomètre. Les liquides ioniques sont donc principalement régis par l'interaction électrostatique. De plus, la longueur d'écrantage pour les liquides ioniques est de l'ordre de 0.6 Å soit inférieure à la taille des ions. On s'attendrait donc à ne pas voir d'effets sur la force statique. Cependant, Gebbie *et al.*, ont mesuré en SFA une force qui s'ajuste parfaitement avec un modèle de force DLVO [43]. Les auteurs trouvent une longueur d'écrantage de 5-6 nm comme le montre la figure 7.4.

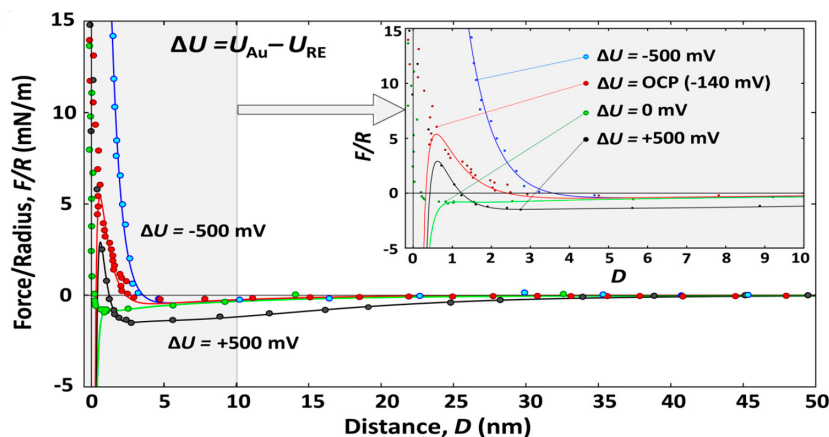


FIGURE 7.4 – Force statique obtenue en SFA pour un liquide ionique $[C_4mim][NTf_2]$ entre des surfaces or/mica. Les différentes courbes représentent différents potentiels électriques appliqués entre les surfaces. Crédits : [43]

Ils interprètent ce phénomène en décrivant les liquides ioniques comme une assemblée neutre (anions et cations appariés) dans laquelle certains ions sont dissociés. D'abord vivement critiqués [44] donnant lieu à des réponses interposées [45], ces résultats ont été repris et étendus pour des électrolytes concentrés, y compris les liquides ioniques. Ainsi Smith *et al.* ont montré qu'au delà d'une certaine concentration, la longueur caractéristique de décroissance de la force n'était plus égale à la longueur de Debye mais devenait bien plus importante [122]. La figure 7.5 présente ainsi le quotient de la longueur caractéristique de décroissance de la force par la longueur de Debye, en fonction de la taille des ions adimensionnée par la longueur de Debye.

Alors qu'à grande longueur de Debye, *i.e.* pour des électrolytes dilués, on retrouve un comportement prédit par le modèle de Poisson-Boltzmann, lorsque la longueur de Debye devient plus faible que la taille caractéristique des ions (incluant donc les liquides ioniques), la longueur caractéristique de la force devient plus importante que la longueur de Debye. Ces résultats font écho à des simulations moléculaires [123] dans lesquelles la longueur de corrélation de la densité de charge présente un comportement non-monotone : une décroissance selon Poisson-Boltzmann, avec des longueurs caractéristiques similaires à la longueur de Debye, à faible concentration dans un solvant et une augmentation lorsque la concentration en liquide ionique devient importante, supérieure à 90 %.

Ces nouveaux résultats alimentent le débat actuel concernant le comportement des électrolytes concentrés confinés. Nous présenterons dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus en statique et en dynamique sur un substrat simple : le pyrex. Afin d'étudier

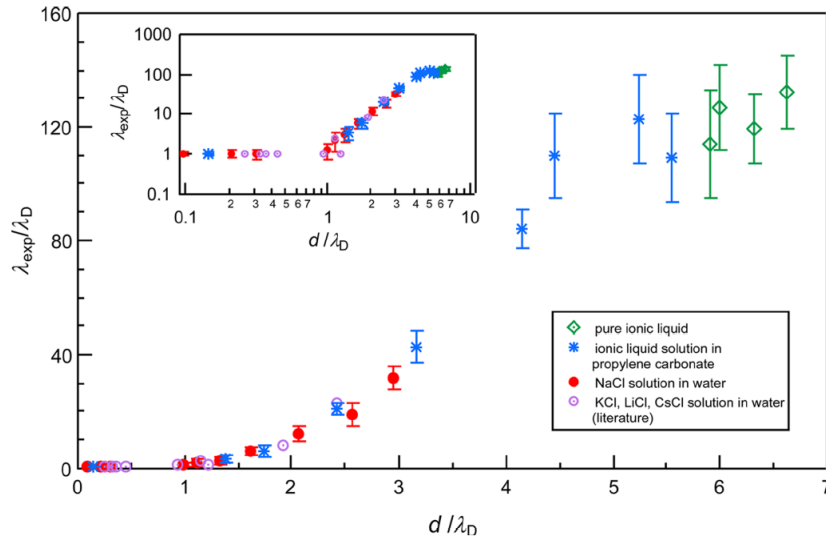


FIGURE 7.5 – Longueur de décroissance de la force statique mesurée en SFA adimensionnée par la longueur de Debye en fonction de la taille des ions adimensionnée par la longueur de Debye. Les ions étudiés sont soit des ions type Chlorure de Sodium dans l’eau, soit des liquides ioniques purs ou dilués dans du carbonate de propylène. Crédits : [122]

les liquides ioniques sous champ électrique, nous travaillerons ensuite avec des surfaces métallisées. Nous verrons que sur substrat métallique, de nouveaux phénomènes apparaissent. Afin de pouvoir plus précisément sonder l’interface, nous avons alors effectué des mesures de spectroscopie d’impédance sur ces systèmes (résultats préliminaires présentées en annexe A.2).

7.1 Confinement par du pyrex

Dans cette section, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur un liquide ionique confiné entre deux surfaces de pyrex. Nous commencerons par présenter les résultats de mesure de force quasi-statique. Nous montrerons que l’interprétation des résultats reste difficile de par l’importance des forces hydrodynamiques mises en jeu. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sur la dynamique de ces systèmes et nous mettrons en évidence le caractère newtonien des liquides ioniques sous confinement aux fréquences étudiées.

Le système utilisé est le 1-Butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate, plus communément appelé [Bmim][PF6]. C’est un liquide ionique de viscosité 200 fois plus importante que celle de l’eau, dont la formule semi-développée est représentée figure 7.3. Ce liquide ionique présente également l’avantage d’être hydrophobe. Cette propriété permet d’éviter la contamination par la vapeur d’eau de l’atmosphère ambiante. Contrôlée ou non, et sûrement grâce à ses propriétés hydrophobes, la vapeur d’eau atmosphérique ne biaise pas les résultats obtenus sur la structuration du [Bmim][PF6], mesurés *via* les forces oscillantes [124].

7.1.1 Approche statique

La figure 7.6 représente la force mesurée en fonction de la distance entre les surfaces. Cette force est mesurée pour des vitesses d'approche de 3 nm/s. Au voisinage du contact entre les surfaces, la force augmente et nous avons représenté sur la même figure, la force de Reynolds issue d'un lent déplacement relatif (ou dérive) des surfaces à vitesse \dot{D} calculée, que l'on nommera la force visqueuse de dérive F_{vd} :

$$F_{vd} = -\frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D} \quad (7.1)$$

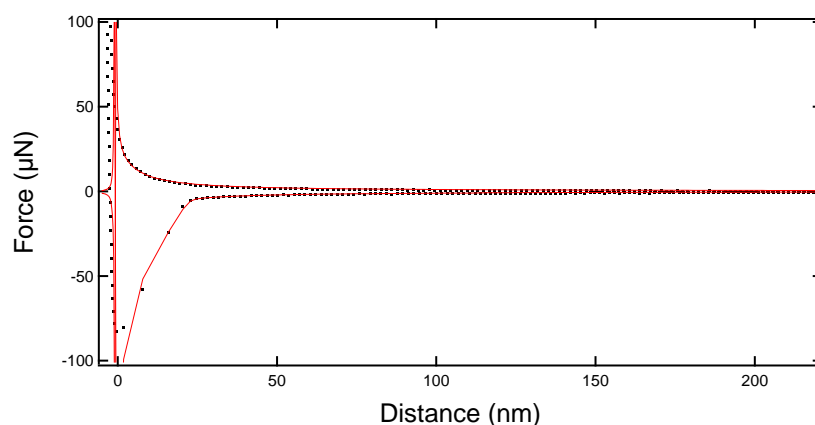


FIGURE 7.6 – Force statique obtenue avec du liquide ionique entre des surfaces de pyrex obtenue à hautes vitesses d'approche et de retrait (3 nm/s). La courbe rouge correspond à la force visqueuse de dérive calculée en dérivant la position mesurée et en supposant la viscosité du liquide constante et égale à celle mesurée à grande distance par l'amortissement.

La force visqueuse de dérive calculée n'a qu'un paramètre ajustable : l'origine de la position hydrodynamique des surfaces. Dans le calcul présenté à la figure 7.6, il est fixé à la position mécanique du contact entre les surfaces. La force visqueuse de dérive permet de décrire complètement le profil de force, y compris au retour et le pic d'adhésion apparent qui représente une force attractive hydrodynamique. Ce profil de force ne permet pas de mettre en évidence des propriétés spécifiques des liquides ioniques à 3 nm/s dans notre géométrie.

La figure 7.7 présente une expérience similaire pour laquelle la vitesse d'approche des surfaces a été abaissée à 20 pm/s, vitesse environ un ordre de grandeur au-dessus de la dérive en déplacement. Sur la figure, nous avons représenté en bleu la force visqueuse de dérive calculée à partir de la dérivée temporelle de la position. Le comportement affine en échelle semi-logarithmique des mesures de force semble suggérer un comportement autre que celui hydrodynamique.

Nous avons représenté sur cette même figure le meilleur ajustement de la force par la force DLVO. Selon cet ajustement, nous avons un système dans lequel la longueur de Debye est de 7.5 Å et la charge de surface est de 3.2 mC/m². Le calcul d'une longueur de Debye pour le système présenté ici donne 0.2 Å en prenant comme permittivité celle du vide ou 0.6 Å en prenant celle du liquide ionique. Dans les deux cas, cette estimation est à un

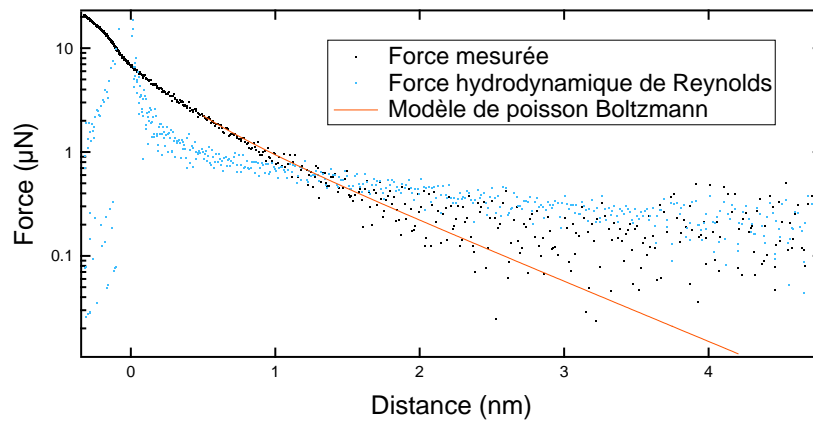


FIGURE 7.7 – Force mesurée (en noir), force DLVO (en rouge) et force visqueuse de dérive (en bleu) dans le cas de faibles vitesses d’approche et de retrait (20 pm/s). La courbe rouge correspond à un modèle de force DLVO avec les paramètres : $\sigma = 3.2 \text{ mC/m}^2$, $\lambda_D = 0.75 \text{ nm}$

ordre de grandeur en dessous de notre mesure. Notre mesure semble aussi en contradiction avec les données reportées par [43] pour un système similaire dans lequel une longueur d’écrantage est mesurée entre 50 et 60 Å. Notre mesure semble aussi en désaccord avec l’écrantage effectif proposé par [122]. Dans cette interprétation, la longueur d’écrantage est gouvernée par le rapport entre la taille des ions et la longueur de Debye du système. Dans notre cas, ce rapport est d’au moins $12 = 7/0.6$ et à cette abscisse de la courbe à la figure 7.5, la longueur d’écrantage subit un facteur d’amplification de 100 par rapport à la longueur de Debye, un ordre de grandeur au dessus de nos mesures. Il semble que dans notre cas, la longueur d’écrantage pertinente soit donnée par la longueur de corrélation de charge, mesurée par simulation à 6 Å sur le même système [123].

Enfin, nous ne mesurons pas de forces oscillantes dues à une structuration du liquide ionique au voisinage de la surface. Cette absence de structuration est à rapprocher de nos mesures sur l’hexadécane pour lequel l’absence de forces oscillantes ne semble pas due à la rugosité de surface mais peut-être à l’absence d’ordre bidimensionnel des surfaces confinantes amorphes. Nous présenterons une discussion sur les forces oscillantes en annexe A.3.

7.1.2 Étude dynamique

La figure 7.8 représente $1/Z''$ pour un liquide ionique soumis à une excitation à 220 Hz.

Cette courbe permet de caractériser les propriétés de volume du fluide. La viscosité du liquide ionique est déterminée à partir de la pente de la droite. Elle vaut 158 mPa.s pour une température de 26.5°C, correspondant à la valeur tabulée [125]. De plus, cette courbe permet de fixer le zéro hydrodynamique. La figure 7.9 présente sur l’axe de gauche la force mesurée ainsi que la force visqueuse de dérive, et sur l’axe de droite l’inverse de la partie imaginaire de l’impédance hydrodynamique.

À l’instar du comportement d’un fluide newtonien, le zéro mécanique et le zéro hydrodynamique se positionnent à moins de un nanomètre l’un de l’autre. Il n’y a donc ni glissement ni couches bloquées. De plus, comme le montre l’équation 7.1, la force visqueuse

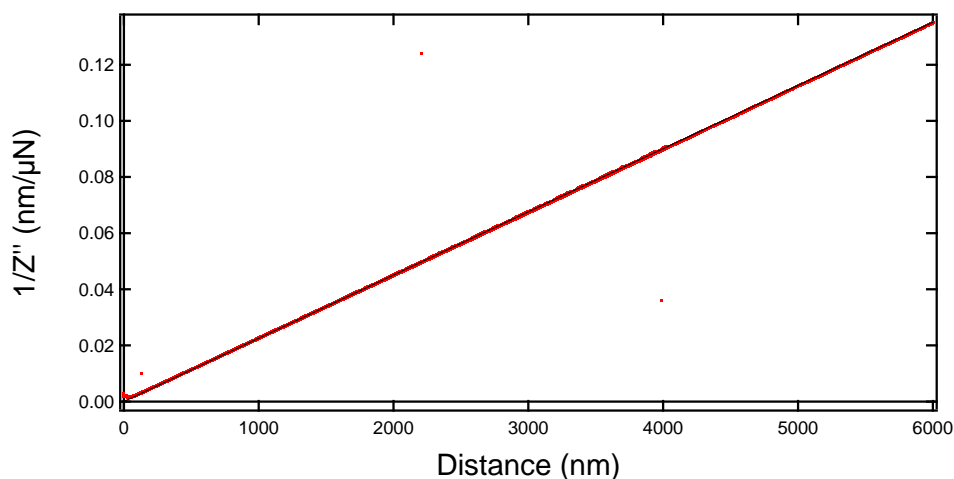


FIGURE 7.8 – $1/Z''$ (en noir) en fonction de la distance pour une expérience entre des surfaces de pyrex à 220 Hz. On observe une droite dont l'ajustement (courbe rouge) donne une viscosité de 158 mPa.s

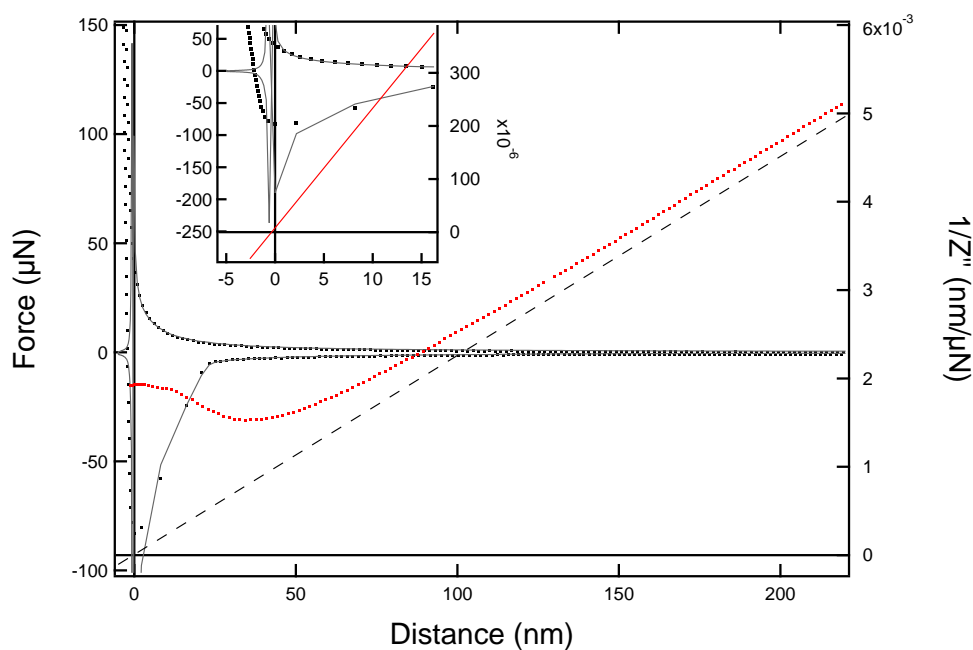


FIGURE 7.9 – Comparaison du zéro hydrodynamique, du zéro mécanique et du zéro de dérive. Les trois origines des distances sont confondues à 1 nm près comme le montre le zoom en insert.

de dérive diverge à l'origine des distances. Elle implique donc l'existence d'un nouveau critère pour définir la distance entre les surfaces solides, qu'on appellera zéro de dérive. On observe sur la figure 7.9 que cette nouvelle origine des distances est confondue avec les autres origines mécanique et hydrodynamique.

De manière à sonder les propriétés dynamiques des liquides ioniques, nous avons également étudié l'impédance hydrodynamique de ce système pyrex/[Bmim][PF6]/pyrex. Z' et Z'' sont tracés figure 7.10.

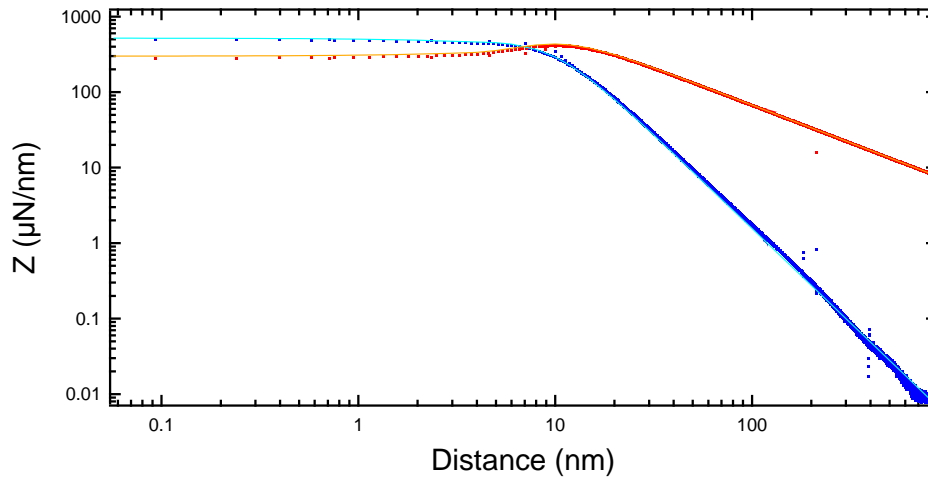


FIGURE 7.10 – Impédance hydrodynamique pour des liquides ioniques confinés par des surfaces de pyrex. Le modèle d'élasto-hydrodynamique a été ajusté sur les données expérimentales.

Comme le montre la figure 7.10, la théorie élasto-hydrodynamique rend exactement compte de la réponse en force dynamique des liquides ioniques sur du pyrex. L'étude dynamique est donc en bonne adéquation avec l'étude statique et indique également que l'influence des charges des liquides ioniques est nulle au-delà de quelques nanomètres. Ceci s'explique aisément par le fait que dans les liquides ioniques, en l'absence de solvant neutre, les interactions électrostatiques sont écrantées sur une longueur de Debye très faible de l'ordre de 0.6 Å. Les possibles propriétés visibles sur les mesures de force quasi-statique sont masquées, en régime dynamique, par la déformation du plan qui donne lieu à un effet de saturation de la force dynamique, visible jusqu'à une dizaine de nanomètres (figure 7.10).

7.2 Confinement sous champ électrique

Les liquides ioniques sont très utilisés dans des applications sous champs électriques et en milieu confiné. Afin de pouvoir étudier leurs comportements dans ces conditions, nous avons métallisé les surfaces du SFA avec du Platine. Nous montrerons que la polarisation des liquides ioniques n'influe pas, dans la limite de résolution de notre appareil, sur les propriétés dynamiques du liquide ionique [Bmim][PF6] confiné. En revanche, nous verrons que la présence d'une interface métallique donne lieu, même en l'absence de champ électrique, à un comportement inattendu.

Afin d'étudier la viscosité du liquide ionique sous champs, nous avons regardé l'amortissement sous différentes polarisations. La figure 7.11 représente l'inverse de l'amortissement à différentes polarisations appliquées (on note que la polarisation réelle, ressentie par le fluide, est sans doute décalée par rapport à la polarisation appliquée, comme expliqué annexe B.2). La droite hydrodynamique représentée figure 7.11 a été encadrée par deux droites représentant une erreur de 2% sur la viscosité.

L'application d'une polarisation extérieure ne semble pas influencer sur la rhéologie du système. En effet, malgré différentes polarisations appliquées, la viscosité reste la même

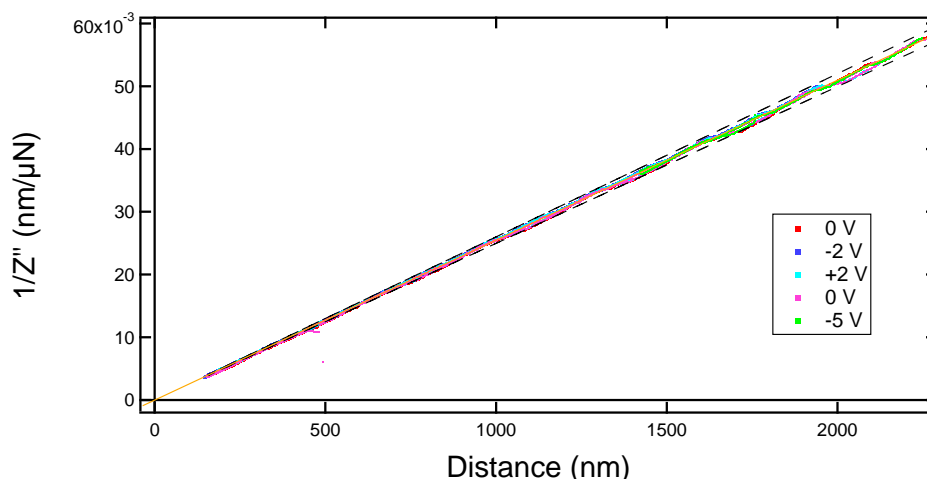


FIGURE 7.11 – $1/Z''$ pour différentes polarisations. Toutes les courbes sont superposées. Les deux lignes en traits pointillés correspondent à une erreur de $\pm 2\%$ sur la viscosité de la courbe avec une polarisation nulle (ajustement orange).

à moins de 2% d'erreur. Cet écart de 2% a été choisi pour des raisons visuelles, l'écart réel étant inférieur à 1% . Les effets de la polarisation s'appliqueront, s'ils existent, essentiellement à l'interface métal-liquide.

7.3 Confinement par des surfaces métalliques

Pour caractériser les interactions à l'interface, nous avons sondé le comportement des liquides ioniques en présence de surfaces métalliques sans champ électrique avec des mesures statiques et dynamiques. La figure 7.12 présente la force statique obtenue dans ces conditions.

Les points noirs correspondent à la force statique qui présente des décrochements. La courbe verte correspond à la force visqueuse de dérive *via* l'expression :

$$F_{vd} = -\frac{6\pi\eta R^2 \dot{D}}{D_{vd}} \quad (7.2)$$

\dot{D} a été calculée en dérivant le déplacement mesuré. η est la viscosité de volume mesurée à grande distance et est donnée par l'inverse de l'amortissement. D_{vd} est l'épaisseur du film liquide en écoulement et fait intervenir un zéro hydrodynamique de force visqueuse de dérive que nous discuterons au paragraphe suivant. La force visqueuse de dérive reproduit parfaitement les décrochements observés, liés aux changements de vitesse de dérive imposés au plan.

Sur la figure 7.13, la force et le modèle de force visqueuse de dérive ont été tracés sur l'axe de gauche. Sur l'échelle de droite, l'inverse de l'amortissement et son ajustement linéaire (en violet), ont été tracés de manière à obtenir le zéro hydrodynamique.

La courbe bleue représente la force visqueuse de dérive calculée en prenant une origine décalée à l'intérieur du liquide de 50 nm par rapport au zéro hydrodynamique. Plus précisément, dans l'équation 7.2 nous utilisons $D_{vd} = D - \delta$ où D est la distance entre les surfaces mesurée à partir de l'origine hydrodynamique donnée par $1/Z''$ comme expliqué

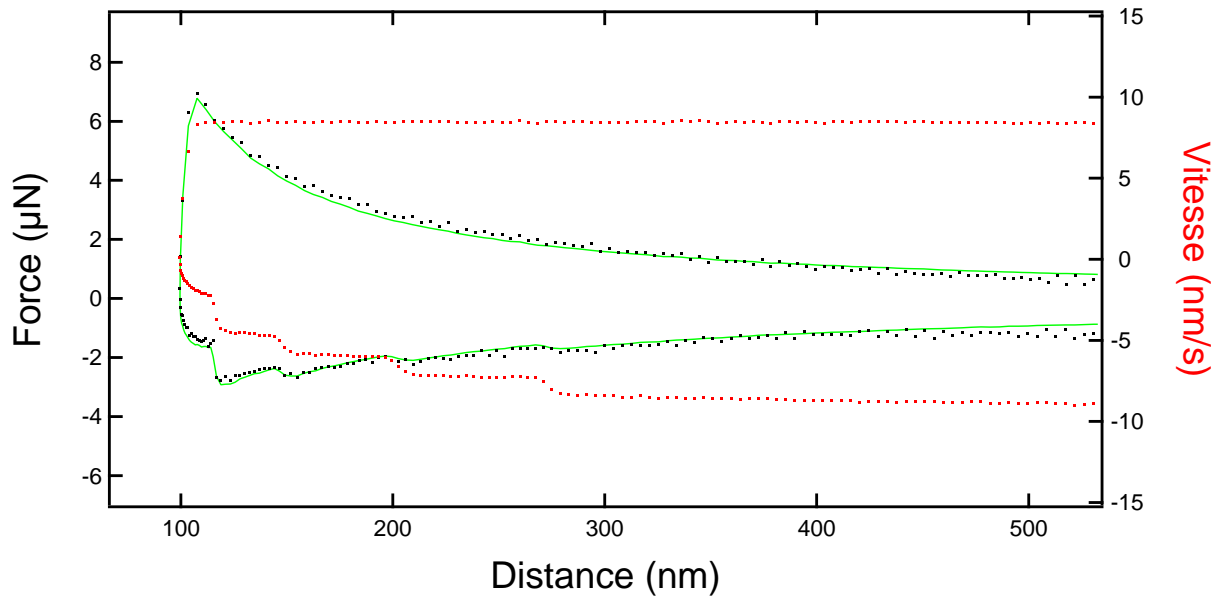


FIGURE 7.12 – Force statique (en noir) mesurée pour un liquide ionique confiné entre des surfaces métalliques. La courbe verte correspond à la force visqueuse de dérive calculée à partir de la dérivée de la position et d’une viscosité du liquide supposée constante et égale à celle mesurée à grande distance par l’amortissement. Le zéro de dérive a été placé afin d’ajuster au mieux les données expérimentales. Sur l’axe de droite la vitesse a été tracée. Elle est obtenue par dérivée de la position. On observe une vitesse constante à l’aller et des décrochements au retour, signe de changements de vitesse imposée.

dans les chapitres précédents, et δ est un décalage ajusté. Il est nécessaire d’introduire ce décalage δ , *a priori* surprenant, pour ajuster la force mesurée. Néanmoins, avec ce décalage, la force calculée reproduit extrêmement bien la force quasi-statique.

Dans le calcul de la force visqueuse de dérive, nous avons gardé la viscosité nominale du liquide ionique obtenue à grande distance et nous avons décalé l’origine de l’écoulement. On peut se demander si un ajustement aussi convenable aurait été possible en gardant l’origine hydrodynamique définie par l’amortissement, et en changeant plutôt la viscosité du film liquide en écoulement. La figure 7.14 présente le rapport de la vitesse de dérive \dot{D} par la force mesurée.

Cette figure nous montre que le rapport \dot{D}/F varie comme une fonction affine de la distance, conformément à l’expression 7.2. La pente de la droite correspond bien à la viscosité du liquide ionique à grande distance. Il n’y a donc pas d’ambiguïté sur la quantité mesurée par la force quasi-statique : c’est une force visqueuse de dérive. L’ajustement linéaire de cette droite coupe l’axe des abscisses à une distance de 47 nm. L’origine des distances étant fixée avec le zéro hydrodynamique, ce résultat corrobore la mesure précédente de la figure 7.13 de 50 nm d’écart entre les positions des origines des distances.

Ce décalage entre les zéros indique la présence d’un solide sur les surfaces métalliques qui n’est pas mis en écoulement par la force visqueuse de dérive. L’épaisseur de ce film est substantielle : 24 nanomètres, et n’existait pas sur les surfaces de pyrex. Par ailleurs cette couche bloquée s’écoule sous l’action de l’oscillation à 220 Hz. Pour avoir plus d’éléments, nous nous intéressons à la réponse dynamique du système.

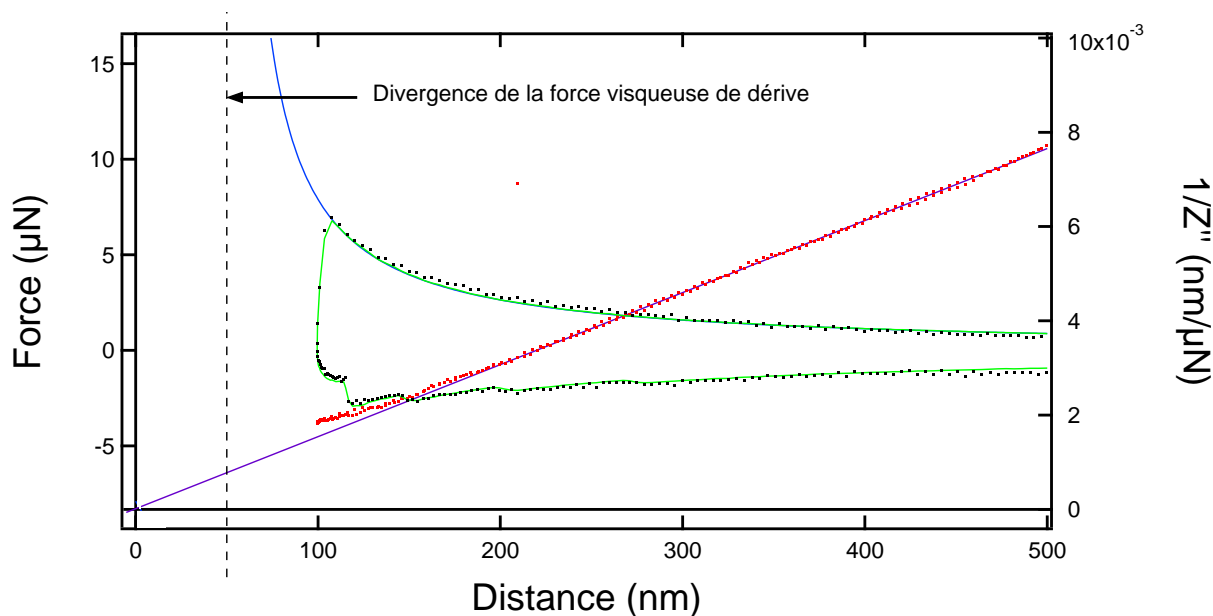


FIGURE 7.13 – Axe de gauche : Force mesurée et modèle de force visqueuse de dérive. La courbe bleue correspond à une force visqueuse de dérive à vitesse constante et permet de visualiser la divergence de la force visqueuse de dérive. Sur l’axe de droite est représenté l’inverse de la dissipation (courbe rouge) et son ajustement linéaire (courbe violette) afin d’obtenir un zéro hydrodynamique. Celui-ci ne correspond pas au zéro de dérive.

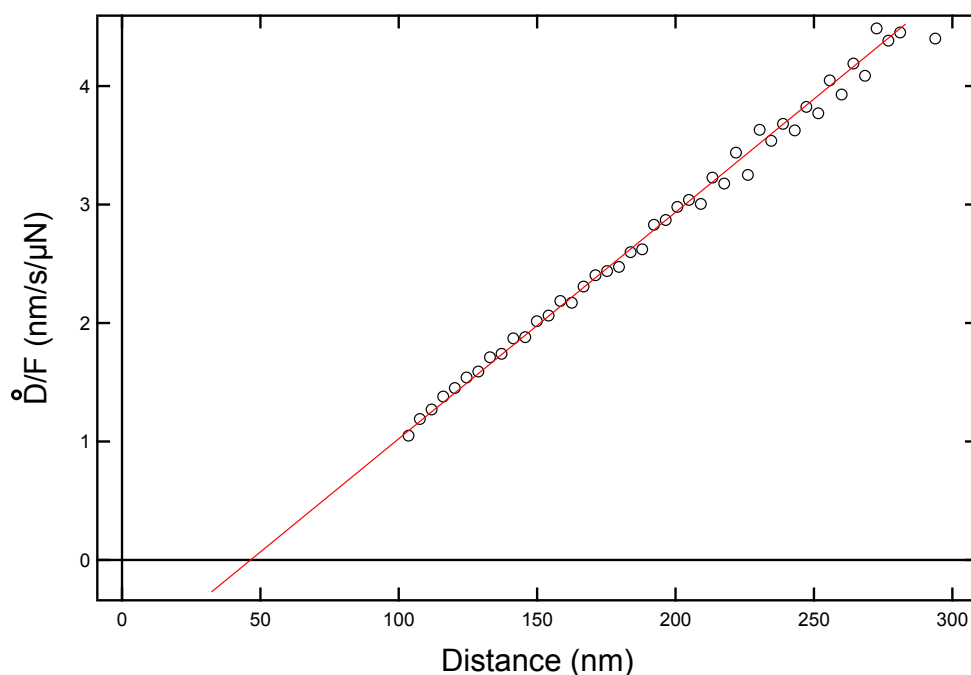


FIGURE 7.14 – Quotient de la vitesse par la force mesurée. L’ajustement linéaire en rouge permet de positionner la référence des distances donnée par cette mesure quasi-statique, *i.e.* le zéro de dérive, ici à 47 nm

7.3.1 Admittance hydrodynamique

Étudions la réponse dynamique des liquides ioniques confinés entre des parois métallisées. Nous avons vu à la section 2.4 que la réponse en force du système peut être représentée soit par son impédance soit par son admittance. Pour appréhender le rôle des effets élasto-hydrodynamiques, l'admittance est plus appropriée, car elle dissocie plus largement les effets visqueux et les effets élastiques dans les composantes réelle et imaginaire de la réponse. La figure 7.15 présente l'admittance du système. L'admittance élasto-hydrodynamique est tracée figure 7.15.

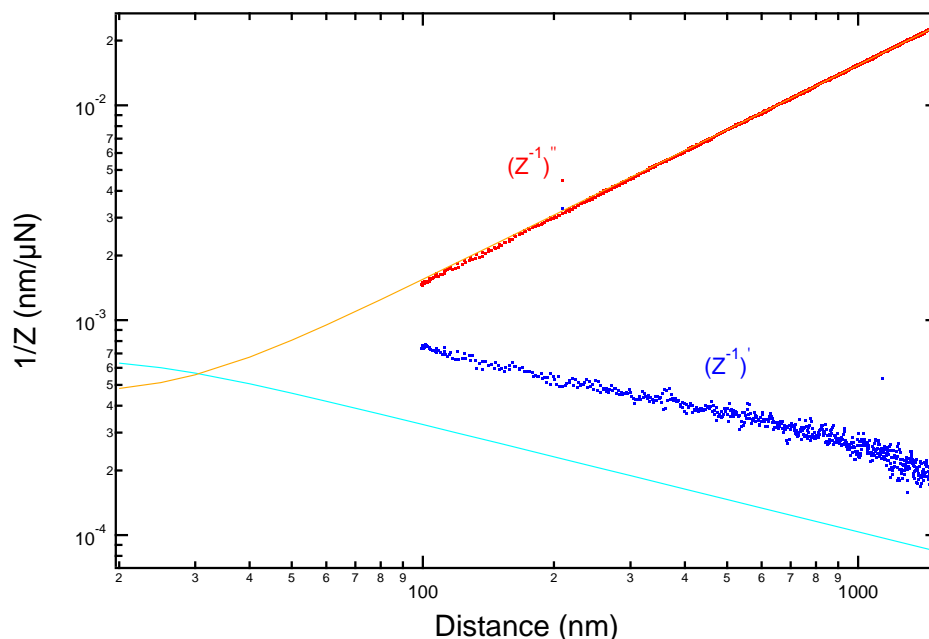


FIGURE 7.15 – Admittance hydrodynamique. Points : données expérimentales. Lignes : Modèle élasto-hydrodynamique en prenant un module d'Young pour le substrat de 70 GPa et une viscosité de 180 mPa.s à 24.5°C

On observe premièrement que l'inverse de l'amortissement calculé dans le cadre de la théorie élasto-hydrodynamique, en rouge sur la figure, rend bien compte de l'amortissement mesuré. En revanche, la raideur du système, en bleu, ne s'aligne pas sur la raideur prévue par la théorie de l'élasto-hydrodynamique avec un substrat de pyrex, contrairement à ce qui avait été observé sur des surfaces non métalliques à la figure 7.10 page 147. La couche de métal (platine et chrome) étant d'au plus quelques centaines de nanomètres, elle n'influe pas sur la prédiction de l'élasto-hydrodynamique [126]. En effet, le taille sondée en profondeur vaut $\sqrt{2RD}$ soit plusieurs dizaines de micromètres. Seule l'élasticité du pyrex est en jeu dans ces mesures en ce qui concerne les surfaces confinantes. La partie réelle de l'admittance est supérieure, d'un facteur supérieur à 2, à celle attendue sur pyrex. Cela signifie que la surface est plus compliant qu'une surface de pyrex nue.

7.3.2 Éléments d'interprétations

Pourquoi un liquide ionique serait-il sous forme solide sous une faible sollicitation, tout en s'écoulant et en présentant une raideur à sollicitation plus forte ? Cette question est

en réalité double et interroge sur deux phénomènes physiques : premièrement l'existence d'une forme solide du liquide ionique proche de la surface, deuxièmement le comportement différent de ce solide à faible ou à forte sollicitations.

De précédents résultats [127, 128, 129, 130] ont montré que les liquides ioniques, et principalement ceux composés du groupe imidazolium dont fait partie [Bmim][PF₆], s'adsorbent en une couche mince (essentiellement en monocouche) sur des substrats cristallins comme l'or ou le graphite et s'agencent en forme cristalline. Pour expliquer la présence de ces phases solides au voisinage d'une interface métallique, un modèle basé sur la charge-image a été proposé [131]. Dans ce modèle, chaque ion crée une charge dans le métal opposée à la sienne en polarisant les électrons du métal. L'existence de ce dipôle a pour conséquence de rendre thermodynamiquement favorable la présence des ions au plus proche de la surface, formant ainsi une couche plus dense proche de l'interface liquide/métal.

Cependant, les tailles caractéristiques du phénomène que nous observons sont plus importantes que celles reportées précédemment. Elles s'apparentent davantage à ce qu'on pu observer Bovio *et al.* [132, 133]. Des images AFM (Atomic Force Microscopy) exposent en effet un comportement d'îlots solides pour le liquide ionique [Bmim][NTf₂] sur différents substrats, la hauteur de ces îlots, pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Aucune théorie ne permet à ce jour d'expliquer ce comportement de phase solide pour un liquide ionique, normalement liquide à cette température. Un lien entre les phases solides en mono-couches expliquées par la théorie de la charge image, et l'observation d'un comportement solide sur une épaisseur d'un minimum de 50 nm, reste à établir.

Nous examinons maintenant différents scénarios possibles, sans prétendre être exhaustifs, pour expliquer l'écart entre les origines des distances observé en fonction de la fréquence de sollicitation.

La force visqueuse de dérive et l'amortissement dynamique ne sondent pas la même géométrie. S'agissant des mesures dynamiques, nous avons établi à la section 2.1, qu'il existe une longueur de coupure $D_c = 8R(\eta\omega/E^*)^{2/3}$ pour laquelle, les mesures dynamiques ne sont plus sensibles à l'hydrodynamique mais uniquement à la déformation élastique des surfaces confinantes. Pour un liquide ionique confiné entre des surfaces de pyrex sollicité à 220 Hz, cette longueur de coupure vaut 100 nm. Dans le cadre de l'avancée quasi-statique, il est possible d'utiliser ce concept en définissant un équivalent de la pulsation *via* \dot{D}/D . La longueur de coupure équivalente pour une vitesse de 3 nm/s et une distance de 50 nm est de l'ordre de 0.2 nm, soit presque quatre ordres de grandeur plus faible. L'aire sondée s'étend sur une distance caractéristique $\sqrt{2RD}$ ou $\sqrt{2RD_c}$ si la distance est plus faible que la longueur de coupure. Compte tenu de la longueur de coupure, dans le cas de la force visqueuse de dérive, l'aire sondée sera toujours de $\sqrt{2RD}$, soit une taille caractéristique de 30 μm , pour une distance de 100 nm, et une taille sondée de 20 μm pour une distance entre les surfaces de 50 nm. Concernant l'excitation à 220 Hz, dès que la distance est inférieure à 100 nm, la zone sondée aura une taille caractéristique de 30 μm . Pour observer l'écart d'origine des distances présenté, il faudrait que la phase solide du liquide ionique soit de taille caractéristique comprise entre exactement 20 μm et 30 μm , comme le montre le schéma 7.16.

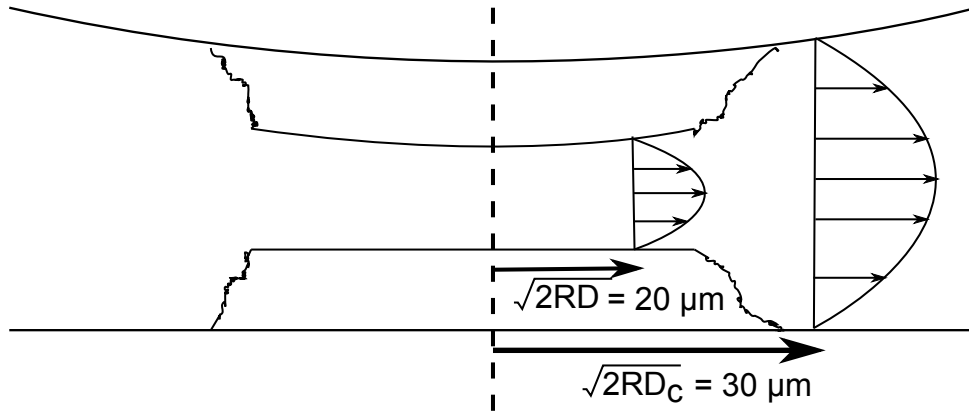


FIGURE 7.16 – Représentation schématique de la zone sondée à une distance de 50 nm pour la force visqueuse de dérive ou en fonction de la distance de coupure de 100 nm pour la sollicitation dynamique à 220 Hz. Le solide formé est alors visible pour la mesure quasi-statique mais n'est pas sondé par la sollicitation dynamique.

Dans ce cas, la zone dans laquelle se situe la phase solide serait vue uniquement par la force visqueuse de dérive. En effet, sur les mesures dynamiques, la présence du solide serait alors masquée par l'élasto-hydrodynamique et la déformation des surfaces confinantes. Ce scénario nous semble peu vraisemblable, tant les tailles sondées sont proches, mais nous ne pouvons totalement l'éliminer.

Le liquide forme sur une surface métallique une phase à seuil d'écoulement vis à vis du cisaillement. Dans le cadre du dSFA, la contrainte de cisaillement est donnée, en fonction de la vitesse \dot{D} , de la distance radiale r et de la distance locale entre les surfaces z , par les équations (précédemment exposées section 2.1) suivantes :

$$\sigma_{rz} = \eta \frac{\partial v(r, z)}{\partial z} = -\frac{3\eta r \dot{D}}{z^2} \quad (7.3)$$

Pour des distances entre les surfaces de 50 nm, la force visqueuse de dérive exerce une contrainte de cisaillement maximale de 7.2 Pa ($\dot{D} = 7$ nm/s, cf figure 7.12). Dans les mêmes conditions, l'oscillation dynamique à 220 Hz induit une contrainte de cisaillement maximale de 3300 Pa ($\dot{D} = h_0 \omega \sim 1400$ nm/s). Ainsi une contrainte limite en cisaillement de l'ordre de 100 Pa pourraient expliquer le phénomène observé : un fluide à seuil vis-à-vis du cisaillement², formant un film de prémouillage uniformément sur les surfaces métalliques, s'écoule pour une sollicitation dynamique à 220 Hz mais ne s'écoule pas pour la sollicitation sous force visqueuse de dérive.

Le solide est un film épais. La phase solide se forme selon un film significativement plus épais que 50 nm (25 nm sur chaque surface). Le zéro hydrodynamique mesuré par l'amortissement ne correspond pas à une interface liquide ionique/métal mais phase solide/phase liquide du composé ionique. Sous cette hypothèse, les mesures dynamiques et

2. Bureau *et al.* ont montré que [Bmim][PF6] présentait sous confinement un comportement de fluide à seuil en cisaillement [40], ce qui appuie cette interprétation.

quasi-statique mettraient en écoulement une portion différente du film solide formé, selon la fréquence ou l'amplitude de sollicitation.

Si on suppose par ailleurs ce film plus épais que $10 \mu\text{m}$, on peut alors appliquer la théorie de l'élasto-hydrodynamique pour ce substrat sans avoir à prendre en compte les propriétés du pyrex. La figure 7.17 expose l'admittance présentée précédemment avec le modèle élasto-hydrodynamique dans lequel on a incorporé un nouveau module d'Young.

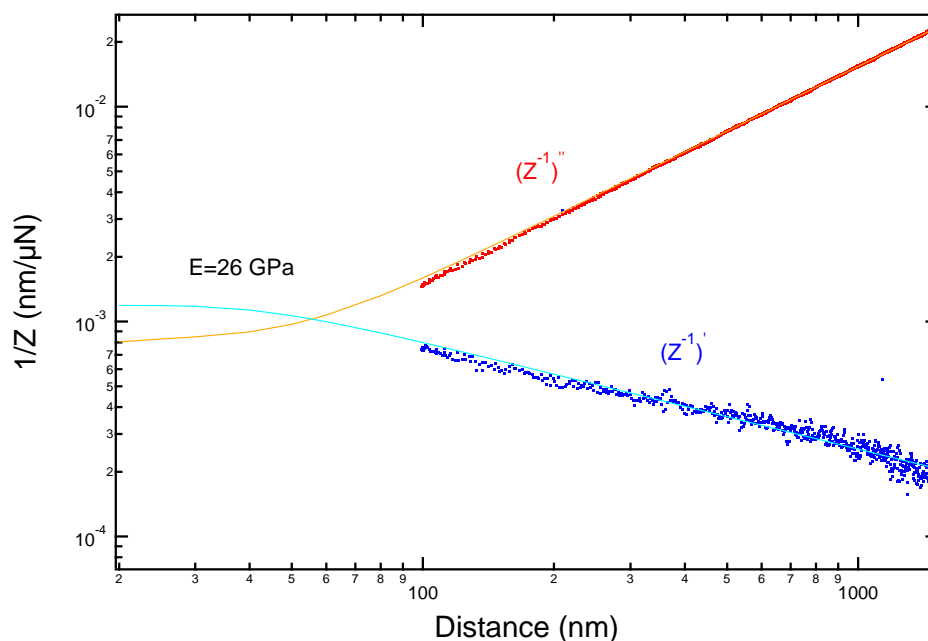


FIGURE 7.17 – Admittance hydrodynamique. Points : données expérimentales. Lignes : Modèle élasto-hydrodynamique en prenant un module d'Young pour le substrat de 26 GPa

Une valeur pour le module d'Young de 26 GPa permet d'ajuster parfaitement les données expérimentales. Cette valeur est comparable à celle du module d'Young d'un cristal ionique de chlorure de sodium ($E_{NaCl} = 40 \text{ GPa}$). Ce scénario présente l'inconvénient de nécessiter une taille minimale de substrat de la dizaine de micromètres. En effet, si le film est plus mince, la théorie de l'élasto-hydrodynamique prédit alors une dépendance, pour la partie réelle de l'admittance, différente du comportement $D^{-0.5}$ observé.

Ainsi, l'interprétation d'un film épais permettrait d'expliquer à la fois l'écart des zéros et la variation de la raideur. Les tailles caractéristiques en jeu sont cependant très importantes et ce modèle reste peu vraisemblable.

Conclusion

Nous avons montré que, sur des surfaces non conductrices, les liquides ioniques présentent une rhéologie identique à un fluide newtonien de même viscosité.

Sous champ électrique, ces propriétés rhéologiques ne sont pas affectées en volume. En revanche la présence de surfaces métalliques conduit à un comportement solide sur plus d'une vingtaine de nanomètres sous faible sollicitation externe. Ce n'est donc pas tant la polarisation que la nature des surfaces qui a joué.

Des expériences complémentaires, jouant notamment sur la vitesse d'approche et une étude jusqu'au contact des surfaces sont nécessaires. De plus une étude électrique, sondant les propriétés de surfaces pourrait aider à la compréhension des phénomènes en jeu. Nous avons déjà entrepris une analyse en spectroscopie d'impédance du système. Les résultats préliminaires sont présentés annexe A.2

BILAN

- Confinés par des surfaces de pyrex, les liquides ioniques se comportent exactement comme des fluides newtoniens.
- La polarisation électrique transverse n'influe pas sur la viscosité de films macroscopiques de [Bmim][PF6].
- L'interface liquide ionique/surface métallique présente un comportement complexe mettant en jeu la formation d'une phase solide épaisse de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette phase n'influe pas sur les propriétés hydrodynamique du système à 220 Hz. En revanche, la raideur du système semble impactée par la présence de cette phase solide.
- Des expériences complémentaires à faibles vitesses sont nécessaires. De même une étude en fréquence pourrait renseigner davantage sur les propriétés de cette phase solide. Enfin une étude de spectroscopie électrique permettrait d'obtenir des informations complémentaires sur ce solide.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés rhéologiques des électrolytes confinés. Bien que jouant un rôle majeur dans de nombreux domaines, comme la conversion d'énergie, la désalinisation, ou encore l'utilisation des colloïdes, les propriétés rhéologiques des électrolytes confinés ont été peu étudiées.

Afin de pouvoir caractériser les électrolytes confinés, nous avons construit un appareil à forces de surfaces dynamique. Ce dispositif confine un fluide d'intérêt entre une sphère et un plan macroscopique afin de caractériser les interactions fluide/surfaces. Nous avons montré que ce dispositif permet d'étudier simultanément les propriétés d'équilibre des fluides confinés et leurs propriétés dynamiques. La construction intégrale de l'appareil à forces de surfaces dynamique développé pendant cette thèse a permis d'en caractériser tous les aspects. Nous avons ainsi présenté non seulement les éléments physiques, tels que l'optique, la mécanique ou l'électronique, mais également les corrections nécessaires pour interpréter les signaux bruts. Nous avons alors mis ces connaissances en relief en calibrant le dSFA avec une expérience de référence : le confinement d'un film d'hexadécane entre deux surfaces de pyrex. Cette expérience a montré que le dSFA était capable de mesurer des forces d'équilibre avec une résolution en confinement de 0.1 nm et en force de 0.1 μN . Ces résolutions ont ainsi permis de mesurer des propriétés d'interaction hexadécane/pyrex telle que la constante de Hamaker. Nous avons également présenté les possibilités de l'appareil concernant les propriétés dynamiques et notamment l'introduction de la notion d'impédance hydrodynamique, réponse du système global à une sollicitation harmonique imposée. Grâce à cette grandeur mesurée, en fonction de la distance, sur de nombreuses décades (5×5), nous avons réétabli les résultats trouvés d'abord par Leroy *et al.* [126] puis par Villey *et al.* [84] et décrits par la théorie de l'élastohydrodynamique. Ainsi cet appareil est suffisamment précis pour mesurer la déformation d'un solide, aussi rigide que le pyrex, induite par le confinement d'un fluide seulement trois fois plus visqueux que l'eau.

Nous avons alors utilisé ce dispositif très sensible afin tout d'abord d'étudier les électrolytes dilués confinés. Les mesures d'équilibre de forces ont corroboré les résultats déjà acquis par la communauté et notamment la validité de la théorie de Poisson-Boltzmann.

Mais ce sont les mesures dynamiques qui se sont révélées riches en enseignements. Les mesures rhéologiques reposent d'une part sur la raideur du système et d'autre part sur sa dissipation. Nous avons montré que la raideur d'un électrolyte confiné dépend fortement de la fréquence à laquelle on le sollicite. À basses fréquences, la dynamique est lente et le système atteint successivement des états d'équilibre. La raideur correspond alors à la dérivée de la force d'équilibre. En revanche, à hautes fréquences les ions n'ont plus le temps de relaxer et d'atteindre un état d'équilibre. On s'attend alors à ce que la raideur

présente un comportement différent de la dérivée de la force statique. Expérimentalement, nous avons retrouvé ces deux comportements : à 30 Hz, la dérivée de la force statique se superpose parfaitement à la raideur, alors qu'à 220 Hz, la raideur mesurée est supérieure d'un facteur au moins 6 sur la dérivée de la force statique. La transition des phénomènes de relaxation des ions semble donc s'effectuer avec des temps caractéristiques de la dizaine de millisecondes.

Dans le même temps, la dissipation du système a été mesurée. Si on compare la dissipation obtenue avec celle du fluide newtonien de même viscosité, on observe une surdissipation pour l'électrolyte. Contrairement à la raideur, aucune dépendance en fréquence ne semble à l'œuvre, mais des expériences complémentaires seront nécessaires pour pouvoir l'affirmer avec certitude. Nous avons avancé des arguments basés sur les phénomènes électrocinétiques pour expliquer cette surdissipation. Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu, nous avons voulu établir une théorie plus poussée. Cette théorie s'appuie sur les équations de diffusio-convection de type Poisson-Nernst-Planck. En se basant sur le comportement de la raideur à 30 Hz, nous avons fait l'hypothèse que le système restait localement électroneutre et que l'écart à l'équilibre de la densité ionique respectait l'équilibre de Poisson-Boltzmann, *i.e.* suivait à chaque instant un état d'équilibre. Cette approche a révélé une divergence dans la résolution numérique. Cette divergence semble la signature de l'hypothèse précédente. Un modèle plus complet, instationnaire, dans lequel l'équilibre à tout instant n'est plus respecté, est en cours d'établissement afin de pouvoir comparer la théorie aux résultats expérimentaux.

Enfin nous avons voulu étudier des électrolytes confinés particuliers : les liquides ioniques, fluides aux nombreuses applications industrielles et notamment dans les milieux confinés pour les applications de stockage de l'énergie. Les propriétés d'équilibre de ces liquides composés uniquement d'ions, confinés entre des surfaces de pyrex, sont décrites par une force qui décroît exponentiellement sur une distance caractéristique de 7 Å. Ce résultat s'avère en incohérence avec les travaux de Gebbie et de Perkin mais en accord avec les travaux de Uralcan *et al.*[123]. On remarque que les résultats obtenus sont à interpréter avec précaution : les effets de la force visqueuse de dérive sont importants dans ces systèmes visqueux et peuvent devenir prédominants.

Les applications des liquides ioniques impliquant de forts champs électriques, nous avons inclus une étude sous champs électriques. Contrairement à notre intuition, la rhéologie n'a pas été affectée par des changements de polarisation mais par la présence même d'une interface métallique conductrice. Ainsi, nous avons observé la présence d'une couche de fluide solide à faible sollicitation qui semble s'écouler à fortes sollicitations (*i.e.* à 220 Hz). Ce système de couche à l'interface n'a pas encore été théoriquement expliqué.

Nous présentons maintenant des perspectives possibles pour affiner nos résultats ou étudier de nouveaux systèmes d'intérêt.

Afin de mieux quantifier la dépendance en fréquence sur la dissipation et pouvoir ou non affirmer que la surdissipation possède, à l'instar de la raideur, une réponse fréquentielle, des expériences complémentaires sur le carbonate de propylène sont nécessaires. D'autres études à l'eau sont également envisageables pour corroborer ces résultats.

Au vu des résultats obtenus sur les liquides ioniques, acquérir de nouvelles données semble judicieux pour pouvoir faire une étude mécanique fréquentielle sur la couche de

liquide solidifiée à l'interface. Une approche mécanique jusqu'au contact semble également nécessaire pour pouvoir interpréter pleinement ces résultats.

Il semblerait pertinent d'étudier la réponse fréquentielle des doubles couches électrostatiques sous cisaillement. La présence au sein du laboratoire du SFA de Lionel Bureau pourrait s'avérer profitable pour cette étude.

Enfin, il serait possible d'étudier des liquides plus complexes comme les polyélectrolytes, si possible peu visqueux et non viscoélastiques, afin de mesurer uniquement l'effet de la présence de plusieurs charges au sein d'une même espèce chimique.

D'un point de vue expérimental, un contrôle plus poussé de l'environnement serait nécessaire pour pouvoir contrôler l'humidité et le taux de dioxyde de carbone dans l'enceinte, et ceci afin de choisir la concentration en ions présents lors des expériences. Ces travaux ont déjà commencé avec l'achat d'une enceinte thermorégulée et étanche. Afin de pouvoir adapter les mesures interférométriques sur cette enceinte, nous avons conçu un nouvel interféromètre, plus compact afin de réduire le bruit éventuel lors des chemins optiques entre les miroirs et les photodiodes.

Annexe A

Résultats complémentaires

Les résultats présentés ici complètent ceux développés aux chapitres 5 et 7. Nous traiterons tout d'abord de l'influence de la fréquence d'excitation sur la force statique mesurée. Ensuite, nous aborderons l'aspect forces oscillantes déjà discuté dans le chapitre sur les liquides ioniques. Enfin, nous exposerons les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance sur les liquides ioniques afin de sonder les propriétés électriques de l'interface.

Ces résultats ne sont pas nécessairement compris ou interprétés pour l'instant.

A.1 Influence de la fréquence d'excitation sur le statique

Nous aborderons dans ce paragraphe l'influence de l'excitation dynamique sur les mesures statiques dans le cadre des électrolytes dilués.

Les mesures statiques sont en effet réalisées simultanément aux mesures dynamiques afin de pouvoir les comparer. Mais l'excitation dynamique influe-elle sur les mesures statiques ? La figure A.1 représente une force statique associée à une excitation dynamique à 220 Hz. Les points verts correspondent aux données toutes corrections effectuées. Or, ces corrections restent valables sur une certaine gamme de modifications. La question se pose donc de savoir si la courbe exposée est significative. Sur cette même figure, les courbes en traits pointillés représentent les mêmes données en ayant modifié les corrections en allant à l'extrême limite de la plage acceptable. Dans les trois cas, la position du zéro mécanique a été fixée au point de force le plus bas.

L'écart entre ces deux courbes en traits pointillés représente la plage sur laquelle les données peuvent être considérées comme valables. L'influence de l'amplitude des oscillations et de la fréquence d'oscillation est représentée figure A.2. On observe deux groupes de courbes distincts : un groupe avec des données obtenues sans oscillation ou à 30 Hz (avec le même traitement réalisé sur la plage de fréquences) et un groupe obtenu lors d'expériences avec des oscillations à 220 Hz. Toutes ces données ont été obtenues sur le même échantillon dans les mêmes conditions expérimentales (l'origine mécanique étant notamment fixée selon le même critère). Suite à la discussion précédente sur la plage de validité des données, ces deux groupes sont considérés comme distincts car les plages de validité ne se recoupent pas.

Le jeu de courbes à 220 Hz a été réalisé avec différentes amplitudes d'oscillation (de

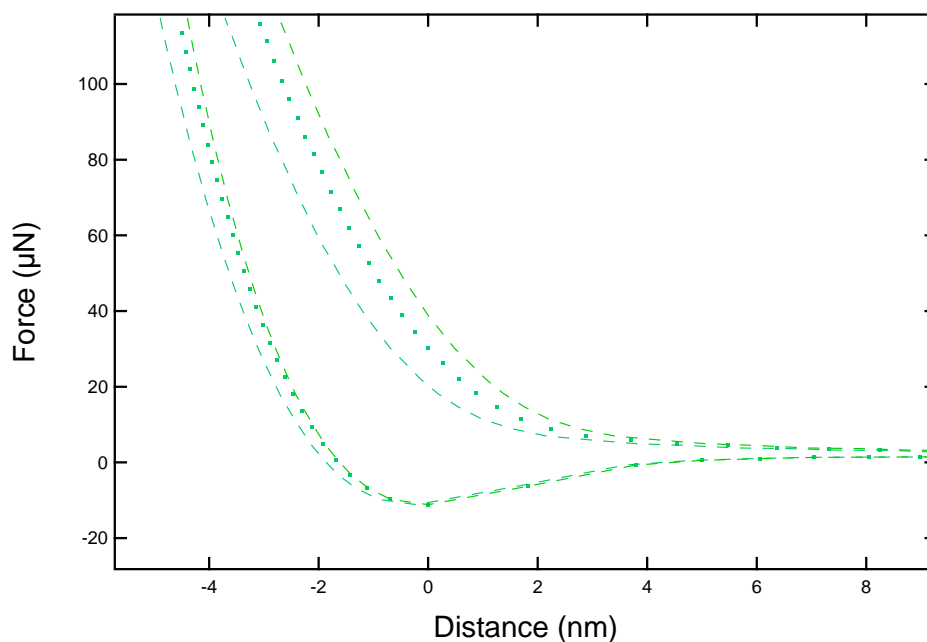


FIGURE A.1 – Effet des corrections de dérive lorsqu'on parcourt toute la plage admissible. Les traits pointillés correspondent aux valeurs obtenues aux limites de la plage acceptable pour la dérive. L'origine des distances est fixée grâce au point d'adhésion.

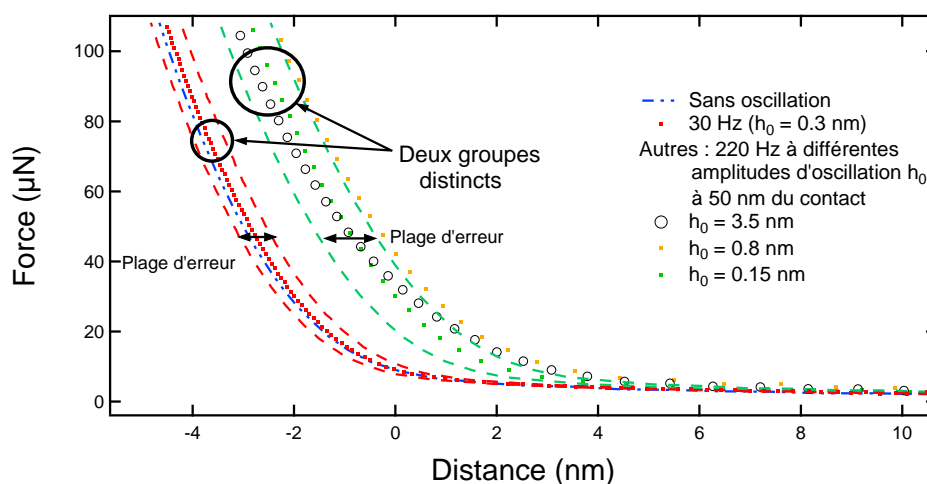


FIGURE A.2 – Effet de la fréquence sur les courbes statiques. Deux groupes distincts d'expériences émergent en fonction de la fréquence : les expériences réalisées à 220 Hz et les expériences réalisées en statiques et à 30 Hz. Ces deux groupes ne se recouvrent pas même en prenant des valeurs limites de dérive de déplacement.

0.15 nm à 3.5 nm). D'après ce graphe, nos données ne permettent pas de conclure quant à l'influence de l'amplitude d'oscillation sur les forces statiques. En revanche, la fréquence d'oscillation semble intervenir sur les données statiques.

Cet effet pourrait s'expliquer par un effet redressé : à basses fréquences ou sans oscillation, le système relaxe suffisamment rapidement pour obtenir un succession d'états d'équilibre. En revanche, à plus hautes fréquences lors de l'oscillation, le système n'a

pas le temps de se réorganiser et l'électronneutralité locale n'est potentiellement plus respectée. Ainsi lors de l'oscillation les cations sont chassés, que l'on soit dans une phase de compression ou de décompression du film liquide. Une force supplémentaire due à la surconcentration des ions existe alors et peut expliquer l'effet de l'oscillation dynamique sur la force statique pour des excitations à 220 Hz.

A.2 Spectroscopie d'impédance

Nous traiterons dans ce paragraphe des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées sur les liquides ioniques afin de sonder électriquement l'interface.

En effet, les champs électriques ayant, dans la limite de résolution de nos expériences, une influence nulle sur la rhéologie des liquides ioniques, les interactions principales entre liquides ioniques et environnement extérieur se situent à l'interface liquide ionique/Platine. Afin de sonder les propriétés de l'interface, nous avons procédé à des mesures de spectroscopie d'impédance.

A.2.1 Principe de la mesure

La métallisation des surfaces rend possible l'étude du système en le sondant électriquement à différentes fréquences afin de réaliser une spectroscopie d'impédance électrique. Le but est de déterminer l'impédance électrique complexe du système électrode/électrolyte.

Nous calculons le lien entre l'impédance mesurée $Z_{e,m}$ et l'impédance Z_e de notre système, en prenant en compte un câble coaxial. Le schéma équivalent est représenté figure A.3

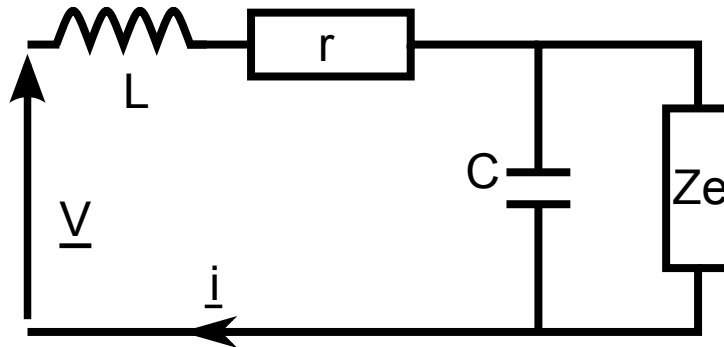


FIGURE A.3 – Schéma électrique de la mesure d'impédance : on veut mesurer l'impédance électrique Z_e . Le câble coaxial a été modélisé par les composants r , L , C .

On veut exprimer Z_e en fonction de $Z_{e,m}$:

$$Z_{e,m} = \frac{V}{i} = r + jL\omega + \frac{1}{jC\omega + 1/Z_e} \quad (\text{A.1})$$

$$Z_e = \frac{Z_{e,m} - r - jL\omega}{1 - jC\omega(Z_{e,m} - r - jL\omega)}$$

On dissocie les parties réelle et imaginaire : $Z_{e,m} = \Re(Z_{e,m}) + i\Im(Z_{e,m})$.

$$Z_e = \frac{(\Re(Z_{e,m}) - r + j(\Im(Z_{e,m}) - L\omega))(1 + C\omega\Im(Z_{e,m}) - LC\omega^2 - j(rC\omega - C\omega\Re(Z_{e,m})))}{(1 + C\omega\Im(Z_{e,m}) - LC\omega^2)^2 + (rC\omega - C\omega\Re(Z_{e,m}))^2}$$

On a finalement :

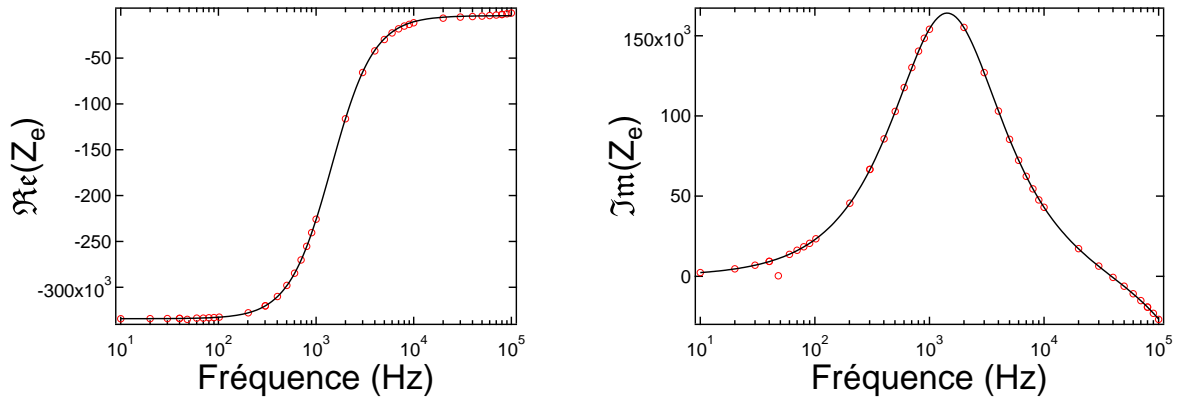
$$\Re(Z_e) = \frac{(\Re(Z_{e,m}) - r)}{(1 + C\omega\Im(Z_{e,m}) - LC\omega^2)^2 + C^2\omega^2(r - \Re(Z_{e,m}))^2} \quad (\text{A.2})$$

et

$$\Im(Z_e) = \frac{(\Im(Z_{e,m}) - L\omega) + C\omega[(\Im(Z_{e,m}) - L\omega)^2 + (\Re(Z_{e,m}) - r)^2]}{(1 + C\omega\Im(Z_{e,m}) - LC\omega^2)^2 + C^2\omega^2(r - \Re(Z_{e,m}))^2} \quad (\text{A.3})$$

Avant de pouvoir effectuer des mesures sur un système d'intérêt, une calibration des paramètres du modèle doit être entreprise. Les valeurs de r , L et C sont nécessaires pour pouvoir ensuite déterminer $Z_{e,re}$ et $Z_{e,im}$ en fonction de l'impédance mesurée.

Une mesure préliminaire avec un Ohmmètre (multimètre FLUKE 115) montrant que la résistance attendue est de $330 \text{ k}\Omega$, nous avons calibré le modèle en l'appliquant à la mesure d'une résistance de $R=330 \text{ k}\Omega$. Les figures A.6a et A.6b présentent les données obtenues.



(a) Mesure de la partie réelle de l'impédance

(b) Mesure de la partie imaginaire de l'impédance

FIGURE A.4 – Mesures obtenues pour une résistance de $330 \text{ k}\Omega$ et corrections faites via le modèle présenté précédemment. Les paramètres obtenus pour le modèle électrique sont : $r=3743 \pm 226 \text{ }\Omega$, $C=336 \pm 2 \text{ pF}$, $L=0.050 \text{ H}$.

Les ajustements (courbes noires) ont été tracés suivant l'équation A.1 avec Z un nombre réel. Ils fournissent bien une résistance $R=331 \text{ k}\Omega$ et des valeurs pour les paramètres du modèle de : $r=3743 \text{ }\Omega$, $C=336 \text{ pF}$, $L=0.050 \text{ H}$. La valeur de L est peu importante et ne semble pas avoir d'influence sur le résultat. De plus, ce modèle rend bien compte du comportement uniquement jusqu'à 1000 Hz . Nous arrêterons donc les interprétations à cette fréquence.

La phase du dipôle recherché est tracée figure A.5

Nous pouvons vérifier que le modèle rend bien compte d'un comportement résistif (à 0.01 degré près) jusqu'à 1000 Hz . Nous utiliserons ce modèle pour interpréter les mesures réalisées sur les liquides ioniques.

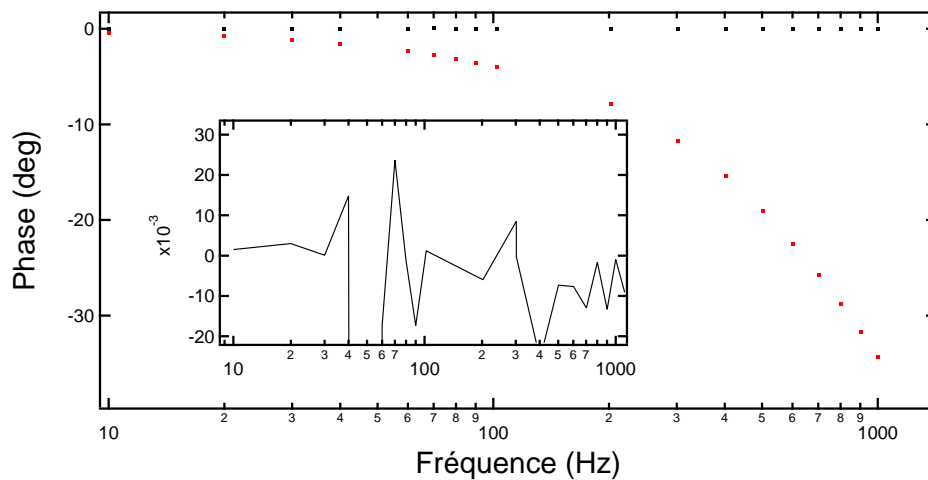
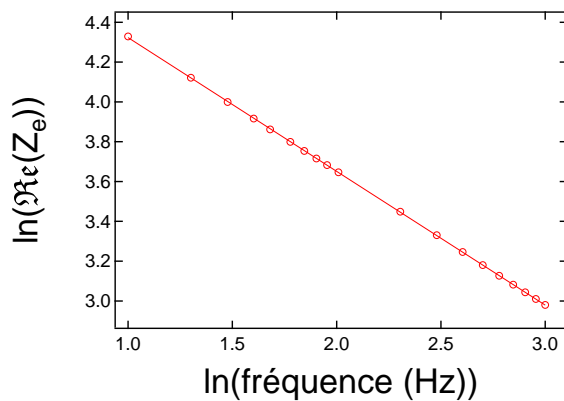


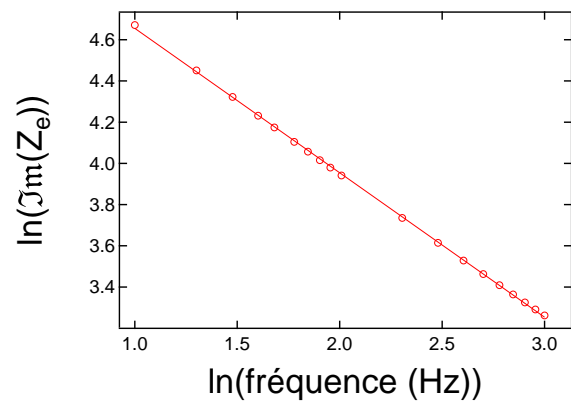
FIGURE A.5 – Courbe rouge : phase mesurée en degré. Courbe noire : phase obtenue après correction par le modèle décrit précédemment, en degré. Encart : Zoom sur la phase corrigée : hormis à 50 Hz, la phase est nulle à $20 \cdot 10^{-3}$ degré près.

A.2.2 CPE et conductivité

Les parties réelle et imaginaire de Z_e sont tracées figure A.6 en fonction de la fréquence, à l'aide du modèle précédemment établi.



(a) logarithme de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence



(b) logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence

FIGURE A.6 – Mesure de la décroissance de l'impédance en fonction de la fréquence. La décroissance donne une pente dans les deux cas de 0.69 ± 0.02

On trouve un coefficient similaire pour la décroissance en fréquence pour la partie réelle et la partie imaginaire, ce qui invite à tracer le diagramme de Nyquist de l'impédance obtenue. Le diagramme de Nyquist (figure A.7) permet de visualiser la partie imaginaire de l'impédance électrique en fonction de sa partie réelle.

Les symboles ronds correspondent à une mesure réalisée proche du contact (quelques dizaines de nanomètres) alors que les croix bleues ont été obtenues en réalisant l'expérience à 4 micromètres du contact. Cette observation nous renseigne sur l'origine physique du

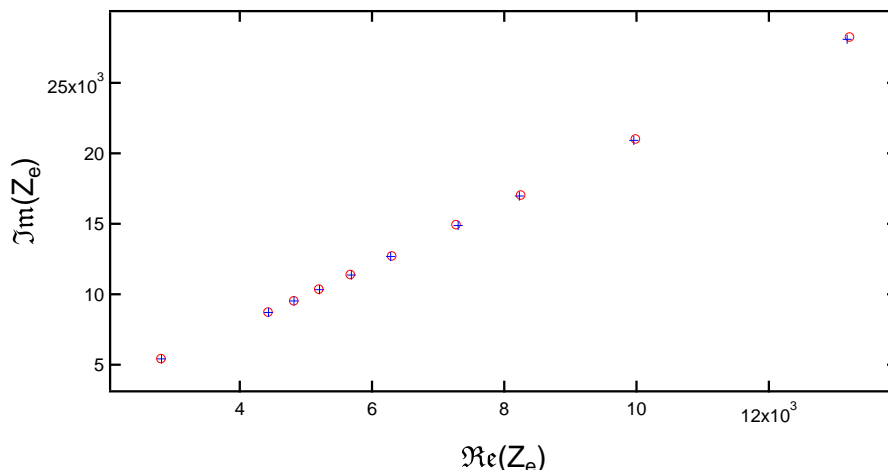


FIGURE A.7 – Diagramme de Nyquist de l'impédance électrique. On obtient une phase constante entre la partie imaginaire et la partie réelle de l'impédance : on modélise donc ce système par un Constant Phase Element (CPE). Les ronds rouges correspondent à une mesure réalisée à quelques dizaines de nanomètres du contact alors que les croix bleues correspondent à une mesure réalisée à 4 μm du contact.

comportement observé : ce sont bien les propriétés de l'interface qui sont sondées car un changement de distance change uniquement les propriétés de volume.

L'allure du diagramme de Nyquist suggère une phase constante entre les parties réelle et imaginaire de l'impédance électrique. Ce comportement est rendu par l'impédance, dites Constant Phase Element, Z_{CPE} suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{A}{(i\omega)^\alpha} \quad (\text{A.4})$$

avec ω la pulsation. Les données amènent ici $\alpha=0.69$. Sur une électrode Ag/AgCl, Lockett [134] obtient un exposant de CPE $\alpha=0.87$ avec le liquide ionique [Bmim][Cl].

Les CPE sont usuellement bornés entre deux valeurs : $\alpha=0$ pour un comportement purement résistif (auquel cas, $A=R$) et $\alpha=1$ pour un comportement purement capacitif (auquel cas $A=1/C$, l'inverse de la capacité). Un cas intermédiaire constitue l'impédance de Warburg, induite par une limite de diffusion des ions arrivant à l'électrode et qui fournit une impédance $Z_W = A/(i\omega)^{0.5}$. L'impédance de Warburg a été largement théorisée [135, 136, 137]. En revanche, l'obtention d'une impédance CPE est sujette à davantage d'interprétations. Pajkossy [138, 139] a ainsi théorisé les impédances CPE en supposant une interface rugueuse. Sapoval & al [140] ont quant à eux utilisé un modèle d'électrode poreuse et fractale. Une interface rugueuse ou poreuse étant à même d'expliquer un tel exposant, la présence d'une couche de liquide ionique sous forme solide pourrait rendre compte de ce comportement de Constant Phase Element. Néanmoins, rien ne permet d'affirmer avec certitude qu'un tel comportement est bien le résultat d'une couche de liquide ionique solidifié par des effets de surface ou de confinement.

A.3 Forces oscillantes sur les liquides ioniques

Nous traiterons ici de l'observation des forces oscillantes sur les liquides ioniques, résultats de la mise en couche des liquides ioniques sous confinement. Ces forces oscillantes ont été déjà observées par Bureau *et al.* [40] et Perkin *et al.* [42] par exemple.

Comme on l'observe figure A.8, lors du retrait, la courbe de force subit des paliers sur des distances sub-nanométriques.

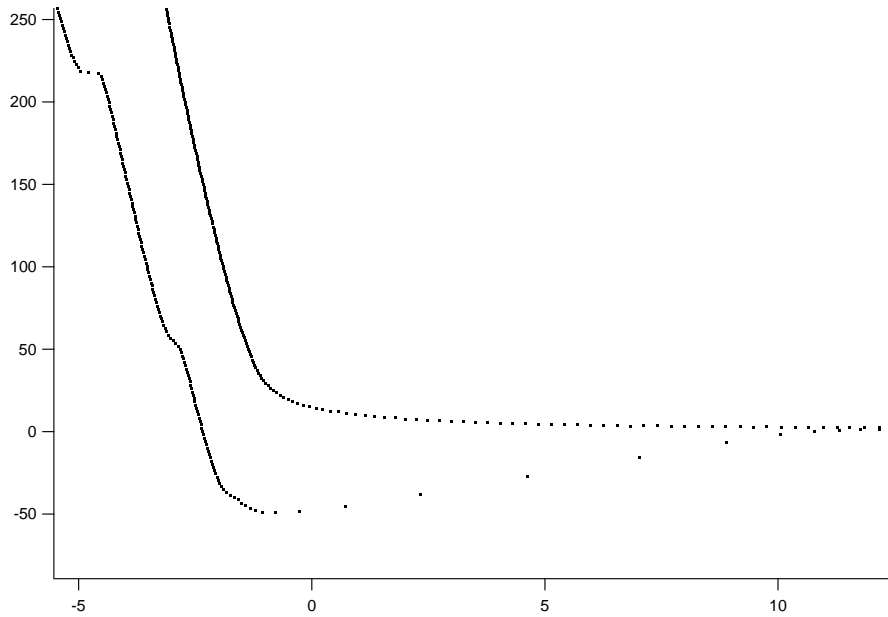


FIGURE A.8 – Force statique obtenue pour un liquide ionique [Bmim][PF6] confiné entre des surfaces de pyrex.

Ces paliers, dont la taille est reproductible sur différentes expériences peuvent être interprétés par l'insertion d'une couche de liquides ioniques. Il est important de noter que contrairement à ce qui est vu dans la littérature [40], les paliers ne sont visibles qu'au cours du retrait et non pendant la phase d'approche. Arrêtons-nous sur l'étude de ces forces oscillantes pour comprendre d'où peut venir cette différence.

Tout d'abord, à notre connaissance, personne n'a jamais observé de forces oscillantes sur une autre surface que du mica. Israelachvili, pourtant familier des ce type de mesures, n'a pu les observer sur l'or [43]. De même, Mugele n'a pu les voir sur des surfaces de verre [141]. Le principal argument avancé pour expliquer cette «suprématie» du mica concerne la rugosité de surface. En effet il est connu que les surfaces de mica clivées présentent une rugosité atomique, *ie* de l'ordre de un à deux Angström. Cependant, les surfaces de verres fondus peuvent présenter une rugosité tout aussi faible, comme nous l'avons mesuré précédemment (paragraphe 4.3.1). Nous proposons deux arguments pour expliquer cette différence :

- Les forces oscillantes sont dûes à un arrangement spécifique des molécules (ici de Bmim PF6). Or le mica est une surface très structurée et présente en deux dimensions une structure hexagonale. Une structuration à deux dimensions peut-elle entraîner une structuration sur quelques couches moléculaires dans la direction perpendiculaire aux surfaces ? Un premier élément de réponse vient des simulations

réalisées par Capozza [121]. Il semble mettre en évidence une structuration latérale des trois premières couches moléculaires de liquide. Un tel couplage structure 2D-structure 3D pourrait expliquer pourquoi les forces oscillantes sont pour l'instant uniquement observées sur des surfaces cristallines.

- Dès lors qu'on s'intéresse à la mécanique du substrat, les feuilles de mica clivées présentent un inconvénient majeur : elles sont collées sur des lentilles de verre. Or la colle utilisée possède un module d'Young faible (1 GPa) devant celle du verre (65 GPa) et du mica (170 GPa). Les feuilles de mica étant très minces (quelques micromètres), elles se déforment aisément et la contrainte sollicite directement la colle. Dans les expériences de cylindres croisés sous forte contrainte, les liquides ioniques se trouvent pris entre deux plans de mica, les cylindres ont été localement aplatis. L'expulsion des couches de fluides est alors brutale et est fortement ressentie par la mesure de force.

Annexe B

Expérience sous champ électrique

Cette annexe présente les aspects électriques du SFA. Nous présenterons tout d'abord la machine à dépôts métalliques que j'ai conçue avec l'aide de Jérôme Giraud, Cyril Picard, Benjamin Cross et Élisabeth Charlaix, et qui a ensuite été assemblée et testée par Cyril Picard et Michaël Betton. Ces dépôts permettront ensuite de réaliser des mesures électriques. Nous présenterons alors un capteur de distance électrique.

B.1 Machine à dépôts

Comme nous l'avons vu à la section 4.1.2, pour certaines expériences, il est nécessaire de métalliser les surfaces utilisées dans le dSFA. Ces dépôts métalliques doivent cependant répondre à certaines exigences :

- Le dépôt doit être lisse avec une rugosité maximale inférieure au nanomètre.
- Aucune poussière ne doit être présente sur la zone de travail (cf section 4.1).
- La surface doit être aussi chimiquement inerte que possible.

Afin de réaliser de tels dépôts, nous avons élaboré, conçu et construit au cours de ma thèse une expérience, dite machine à dépôts, qui permet de déposer plusieurs types de métaux avec une vitesse de quelques Angströms par seconde.

B.1.1 Principe du dépôt

La machine à dépôt utilise une méthode dite de pulvérisation cathodique. Elle s'inspire du prototype réalisé à l'Institut Lumière Matière de Villeurbanne par Agnès Piednoir. Cette technique utilise une pastille métallique (dite cible) du métal à pulvériser. Une différence de potentiel (Puissance 80 W) entre la cible et les parois de l'ensemble du dispositif dans une atmosphère raréfiée (quelques 10^{-3} mbar) permet la création d'un plasma froid d'argon. Sous l'effet du champ électrique, les cations du plasma sont attirés à grande vitesse vers la cathode, à savoir la cible métallique. Leur grande énergie cinétique permet aux ions d'arracher les atomes de la cible qui sont alors éjectés à grande vitesse. Les atomes suivent alors une trajectoire balistique et recouvrent toutes les surfaces présentes au-dessus de la cible, dont les échantillons.

Pour éviter la présence de particules adsorbées dans la machine et qui pourraient polluer le dépôt, un vide préalable plus poussé est réalisé. Ainsi une pression de 10^{-7} mbar est atteinte avant d'introduire de l'argon qui permet l'obtention de la pression de

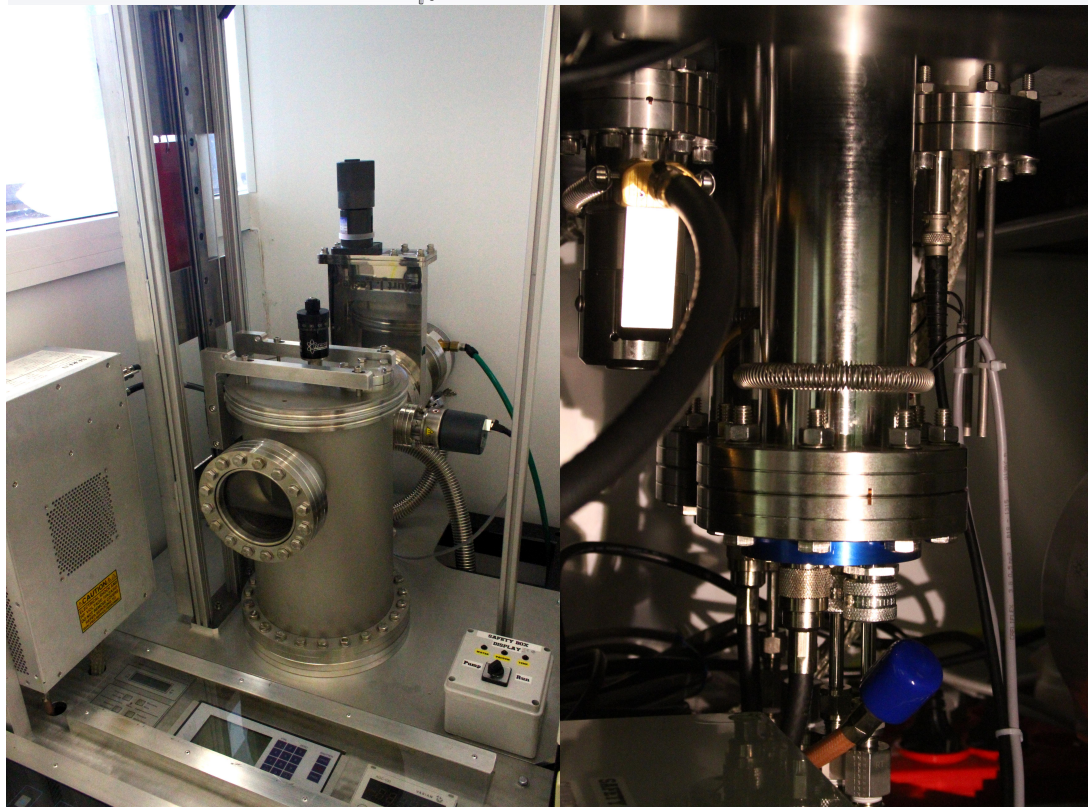
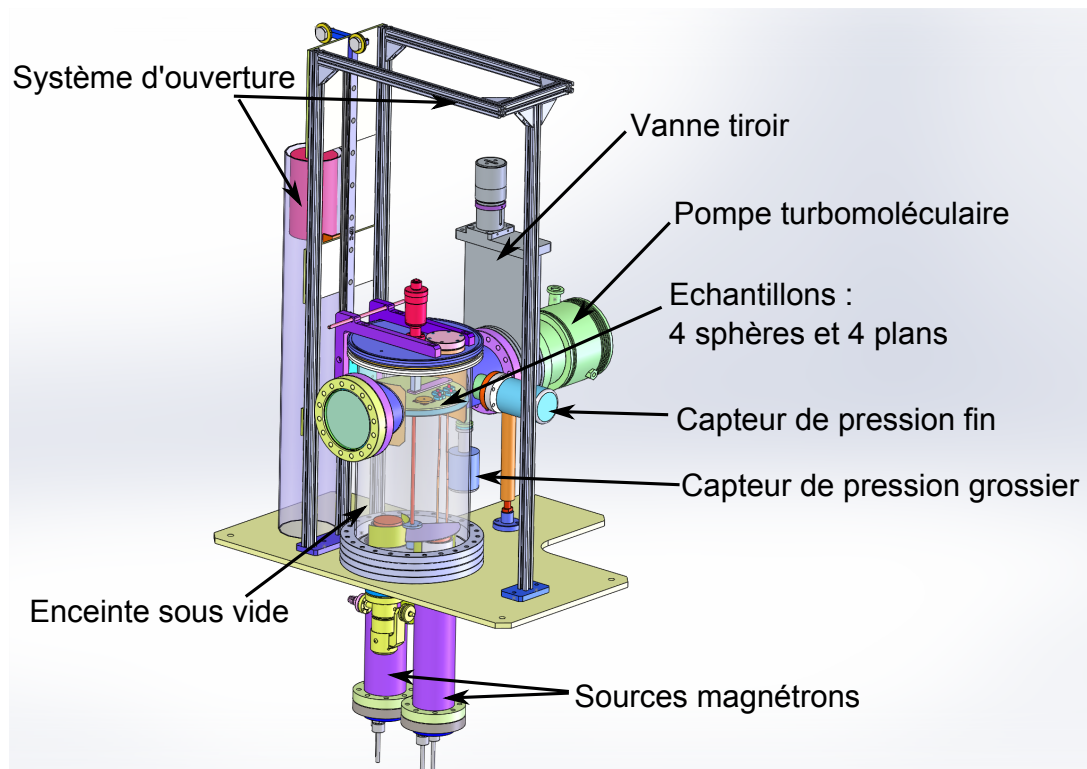


FIGURE B.1 – Machine à dépôts représentée sous solidworks et photographies associées. La photographie de droite représente un zoom sur les sources magnétrons.

travail. Pour atteindre une telle pression, deux pompes sont utilisées : une pré-pompe et une pompe turbomoléculaire. La pulvérisation étant isotrope, il est également nécessaire de protéger les pompes des particules métalliques éjectées. Il a donc fallu totalement concevoir l'expérience en tenant compte de ces paramètres. De plus, lors d'un unique dépôt, plusieurs échantillons doivent être métallisés (dans notre cas, 4 plans et 4 sphères sont métallisés simultanément). Pour avoir un dépôt le plus homogène possible et sur autant d'échantillons, ceux-ci sont placés à 20 cm de la cible. La machine à dépôt est représentée figure B.1.

Afin de pouvoir travailler avec du platine, chimiquement inerte, une pré-couche de chrome est déposée pour mieux faire adhérer le platine sur le verre. Les couches déposées dépendent du temps d'exposition et de la pression, comme le montre la figure B.2

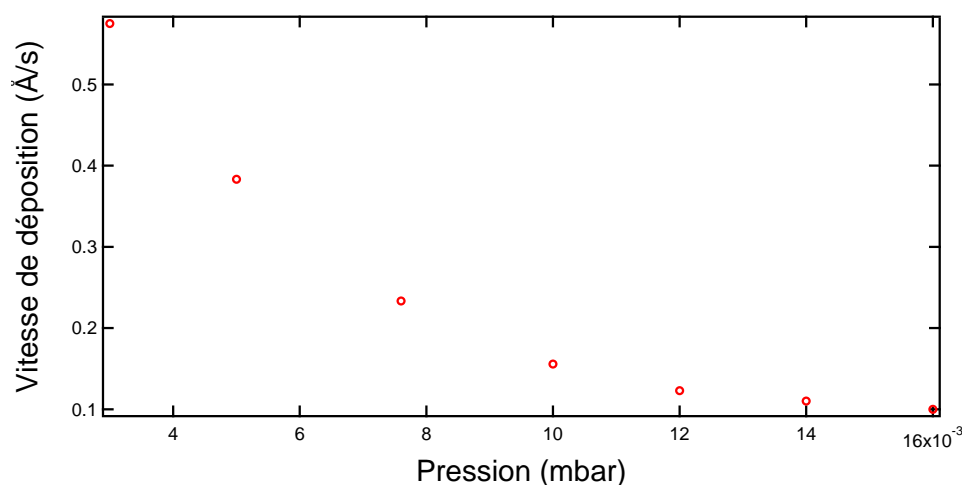


FIGURE B.2 – Vitesse de dépôt mesurée par une balance à quartz pour du chrome à une puissance pour la création du plasma de 80 W.

Une balance à quartz permet de mesurer la vitesse de dépôt. Deux capteurs de pression permettent de réaliser des expériences reproductibles : un capteur grossier permettant de balayer toute la plage de pressions et un capteur très précis autour de $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, pression à laquelle les dépôts sont réalisés.

B.1.2 Analyse des surfaces

Les surfaces sont ensuite analysées en AFM. La rugosité des surfaces est de l'ordre de 4 Angströms RMS (cf figure B.3) soit trois fois plus rugueuse que les surfaces de pyrex nues.

Une photographie de ces surfaces est représentée figure B.4.

B.1.3 Contact électrique

Pour finaliser la métallisation, il faut alors relier les dépôts avec des fils électriques. Le contact électrique avec le plan est réalisé grâce au mors en PEEK. Ce composant isolant permet de mettre en contact par simple pincement un fil fin de cuivre et le plan métallisé.

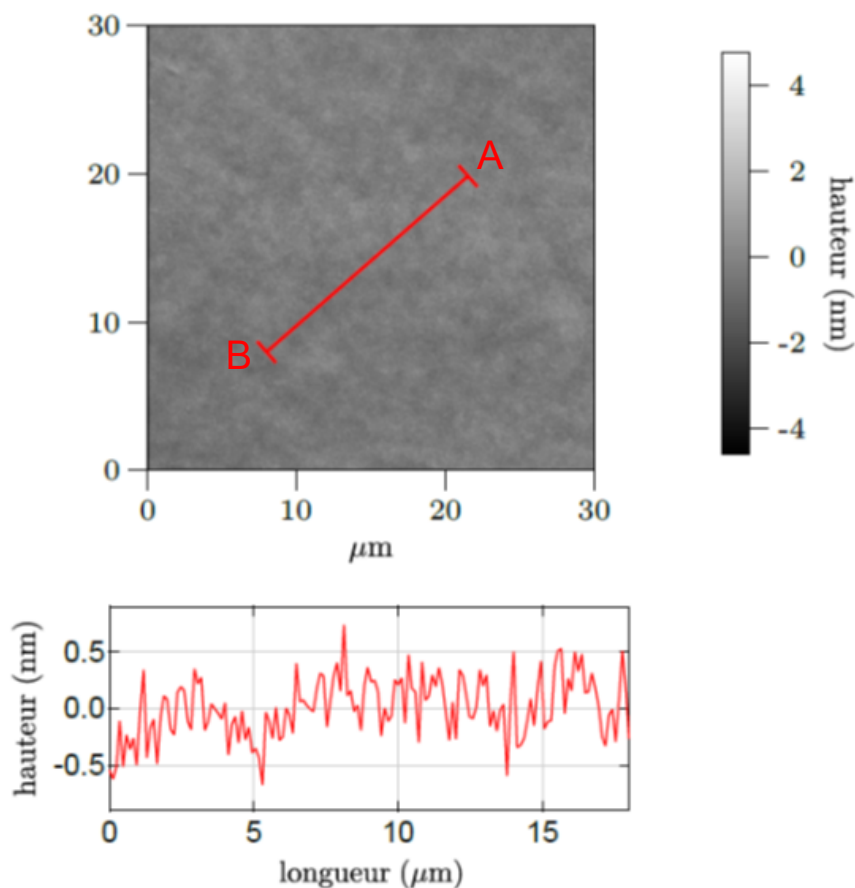


FIGURE B.3 – Image AFM d’un plan de borosilicate flotté recouvert par une double couche de chrome+platine (6 nm de Chrome et 35 nm de Platine) avec la machine à dépôts développée au laboratoire au cours de ma thèse. La rugosité est de l’ordre de 4 Angströms RMS : le plan métallisé est donc légèrement plus rugueux que le pyrex nu.

Pour connecter le dépôt sur la sphère, un fil de cuivre (200 microns d’épaisseur pour éviter tout effort sur la sphère) est enroulé puis collé avec une colle conductrice (de marque ITW Chemtronics) sur le barreau, comme le montre la figure B.4.

On pourra finalement noter que les surfaces métalliques ont tendance à davantage attirer les poussières présentes dans l’atmosphère que les surfaces nues. Afin d’enrayer la contamination, la machine à dépôts a été placée sous un flux laminaire et à côté d’une hotte à flux laminaire afin de pouvoir protéger les échantillons dès leur sortie de la machine.

B.2 Capteur capacitif de distance

Lors de la réalisation du dSFA, nous avons également souhaité implémenter les différentes améliorations apportées au SFA initial développé à l’ILM. Parmi elles, le capteur de distance capacitif sphère-plan représente une option technologique très utile pour les mesures de distances. Comme nous le verrons, les mesures de distances peuvent s’avérer difficiles et pourtant cruciales (chapitre 4). Ce capteur permet ainsi une nouvelle mesure de distance



FIGURE B.4 – Photographie de la sphère et du plan métallisés. On observe la colle époxy conductrice qui permet de relier le fil de cuivre fin à la sphère.

entre des surfaces métallisées. Nous expliciterons la mesure de distance dans le cas où le fluide est un diélectrique et la polarisation appliquée constante.

B.2.1 Principe de la mesure

Pour réaliser cette expérience, les surfaces sont métallisées (cf. ci-dessus). Les surfaces confinantes, métallisées jouent alors le rôle d'armatures d'un condensateur de géométrie sphère-plan. La capacité C d'une telle géométrie est alors exprimée en fonction de la distance entre les surfaces métalliques, dite distance électrique $D_{el}(t)$ selon [142] :

$$C = 4\pi\epsilon R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{\sinh(n\alpha)} \quad \text{avec} \quad \cosh(\alpha) = 1 + \frac{D_{el}(t)}{R} \quad (\text{B.1})$$

Si $D_{el} \ll R$, cette expression se simplifie en [143] :

$$C \sim 2\pi\epsilon R \left(\ln\left(\frac{2R}{D}\right) + \frac{23}{20} + \frac{\kappa}{63} \right) \quad \text{avec} \quad \kappa \in [0, 1] \text{ une constante} \quad (\text{B.2})$$

Dans le cas de l'expérience présentée ici, le liquide utilisé est une huile silicone de permittivité relative 2.5. Pour des distances entre 1 nm et 10 μm , avec un rayon de sphère de 3 mm, la capacité sphère-plan vaut typiquement 1 à 10 pF. Cette valeur très faible est donc susceptible d'être impactée par toute capacité parasite du circuit électrique utilisé. De plus, sa variation en $\ln(D_{el})$ s'avère trop lente pour l'utiliser comme mesure de distance lors de l'approche sphère-plan.

Pour mesurer la distance électrique nous allons nous inspirer de la méthode proposée par André Tonck [36, 144] dans laquelle il mesure non pas la capacité mais sa dérivée par rapport à la distance électrique. On pourra noter que cette méthode a été utilisée dans des mesures de forces de Casimir par AFM à sonde colloïdale [145, 146]. Pour mesurer la dérivée de la capacité, on utilise l'oscillation du plan $h_{dyn} = h_0 \cos(\omega t)$ qui induit une variation harmonique sur la distance électrique. Cette variation se répercute sur la capacité sphère-plan. En polarisant les surfaces métallisées sous tension constante V , on obtient une

charge $q=CV$ entre les surfaces métallisées. L'intensité du courant $I(t)$ résultant s'exprime alors :

$$I(t) = \frac{dq}{dt} = V \frac{dC}{dt} = I_0 + I_{dyn} \quad (\text{B.3})$$

avec I_0 la composante lentement variable du courant et I_{dyn} l'amplitude complexe du courant à la pulsation ω . L'expression de I_{dyn} est alors donnée par :

$$\tilde{I}_{dyn} = -j\omega \frac{2\pi\epsilon}{Rh_{dyn}VD_{él}} \quad \text{pour } (h_0 \ll D_{él}) \quad (\text{B.4})$$

Ce courant, théoriquement en quadrature de phase avec la sollicitation en déplacement, est mesuré par un détection synchrone SR830 comme le montre le schéma de principe figure B.5.

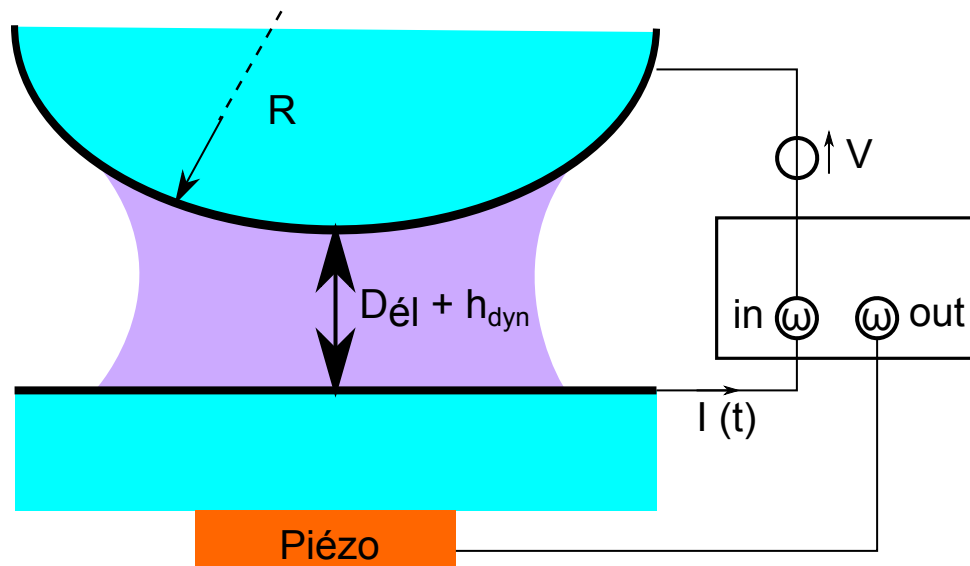


FIGURE B.5 – Schéma des contacts électriques réalisés lors de la mise en place de l'expérience de mesure de distances par capteur capacitif.

Pour une polarisation de 1 V, un rapport $|h_{dyn}|/D_{él}$ d'environ 2 %, et une excitation de sphère à la fréquence de 30 Hz, le module de la partie oscillante du courant est de l'ordre de 1 pA, courant mesurable par une détection synchrone SR830.

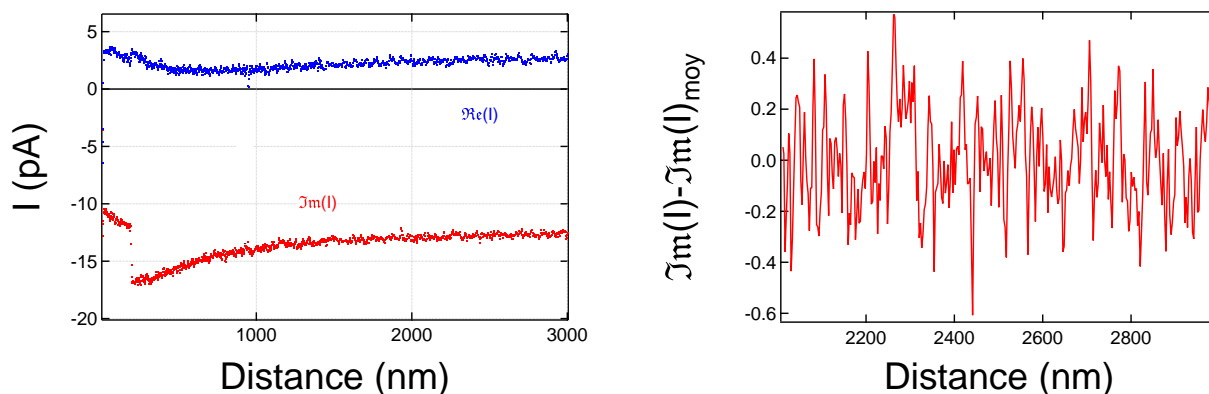
La relation B.4 suggère alors d'introduire l'impédance électro-mécanique Z_{em} du système métal/liquide, décrite par l'expression :

$$Z_{em}(\omega, D_{él}) = \frac{I_{dyn}}{h_{dyn}} = -j\omega \frac{2\pi\epsilon RV}{D_{él}} = jZ''_{em}(\omega, D_{él}) \quad (\text{B.5})$$

De même que le tracé de l'inverse de la dissipation mécanique $1/Z''$ nous permet de définir une origine des distances hydrodynamique (voir section 2.1), le tracé de l'inverse de l'impédance électro-mécanique nous renseignera sur la distance effective entre les plans métallisés $D_{él}$. On peut alors définir un « zéro électrique » correspondant à la position $D_{él}=0$.

B.2.2 Réalisation

La figure B.6a présente le courant obtenu sous une polarisation de 2 V imposée aux surfaces électriques.



(a) Partie réelle et imaginaire du courant. Les sauts correspondent à des changements dans l'amplitude d'oscillation h_0

(b) Bruit obtenu sur la partie imaginaire du courant. La valeur RMS du bruit est de 200 fA, soit un rapport signal sur bruit de 60.

FIGURE B.6 – Mesures du courant obtenu sous une polarisation de 2 V pour une oscillation à 220 Hz

On remarque que le courant est essentiellement en quadrature de phase avec le déplacement mais qu'il subsiste une valeur réelle, contrairement à ce qui est attendu d'après la relation B.4. Cette observation n'est pas critique : en effet le plan n'oscille pas nécessairement en phase avec le signal fourni par la détection synchrone, ce qui induit l'écart de phase observé. La figure B.6b présente le bruit associé à une telle mesure de courant. La valeur RMS du bruit, de 200 fA est bien supérieur au bruit intrinsèque de mesure de la détection synchrone (de l'ordre de quelques fA). Cet écart provient probablement d'une mauvaise connexion électrique au niveau du plan, de la sphère ou du lien entre la paire torsadée blindée et les connecteurs reliant les fils de cuivre aux surfaces.

Avant de pouvoir mesurer la distance électrique en utilisant les mesures d'impédance, il convient de traiter les données brutes. En effet, comme le laisse supposer la figure B.6, les courants mesurés lorsque les surfaces sont éloignées ont une valeur non nulle. Cette observation nous laissant suspicieux lors de l'expérience (la relation B.4 amenant un courant nulle à grandes distances), nous avons réalisé une expérience complémentaire : en éloignant les surfaces l'une de l'autre de plus d'un millimètre, nous avons mesuré un courant résiduel de 2 pA pour la partie réelle et de -6 pA pour la partie imaginaire du courant. il est donc nécessaire de mesurer ce courant dit courant résiduel avant d'effectuer une mesure de distance.

B.2.3 Distance électrique et polarisation effective

La mesure de la distance électrique est alors déterminée en traçant l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance électro-mécanique en fonction de la distance hydrodynamique,

donnée par l'inverse de la dissipation. La figure B.7 présente $1/Z''_{em}$ en fonction de la distance pour différentes polarisations.

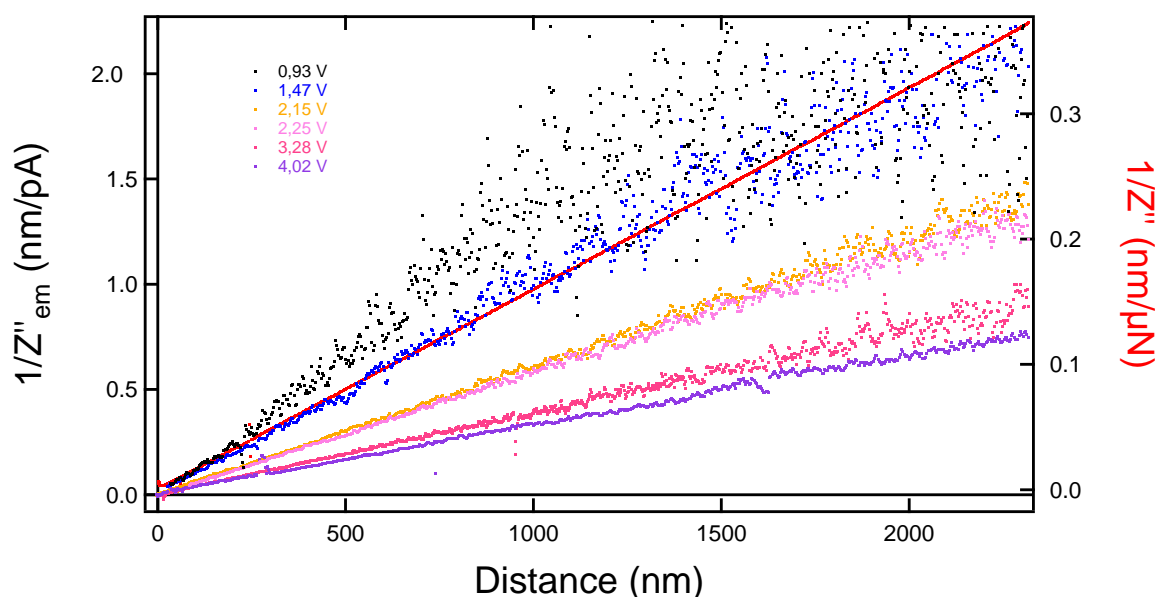


FIGURE B.7 – Inverse de l'impédance électro-mécanique en fonction de la distance sur l'axe de gauche. À droite est représenté l'inverse de l'amortissement qui permet de fixer l'origine des distances. Les différentes courbes ont été réalisées à différentes polarisations constantes.

Sur l'axe de droite est représentée l'inverse de la dissipation qui permet de fixer le zéro mécanique. À polarisation fixée, le zéro électrique correspond à l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses. On remarque qu'aux faibles polarisations (à 0,93 V et 1,47 V), les signaux sont très bruités. Hormis ces deux courbes, les zéros électriques obtenus diffèrent du zéro hydrodynamique d'au plus 3 nm. Cette précision, obtenue avec des ajustements réalisés sur plus de 3 μm pourrait même être atteinte pour des distances sphère-plan de plusieurs dizaines de micromètres en augmentant la polarisation, le courant étant proportionnel à V/D_{el} . Cette incertitude sur la position du zéro électrique reste pour l'instant supérieure à celle obtenue sur le zéro hydrodynamique. Des améliorations sur le signal, et notamment la réduction du bruit sur le courant permettra notamment de diminuer cette imprécision afin d'obtenir une incertitude comparable voire plus faible que l'incertitude sur le zéro hydrodynamique.

Lors des ajustements réalisés afin de mesurer les positions de zéros électriques, la pente de l'ajustement fournit la polarisation effective ressentie le fluide. Les valeurs des polarisations effectives ainsi que les erreurs sur le zéro électrique sont présentées dans le tableau B.1.

Les polarisations effectives mesurées diffèrent des polarisations appliquées par la détection synchrone. Les polarisations effectives sont, contrairement à ce que l'intuition pourrait suggérer, plus élevées que les polarisations appliquées. Nous soupçonnons un court-circuit important dans le circuit de polarisation des surfaces conductrices, que nous n'avons pas localisé à l'heure actuelle.

Cet écart sera à prendre en compte lors de l'étude précise de l'influence de la polari-

Polarisation effective des surfaces	Position du zéro électrique
0.93 ± 0.08 V	-14.7 ± 15 nm
1.47 ± 0.06 V	13.8 ± 12 nm
2.15 ± 0.05 V	0.4 ± 0.3 nm
2.25 ± 0.05 V	2.2 ± 0.5 nm
3.28 ± 0.02 V	2.9 ± 0.6 nm
4.02 ± 0.02 V	-2.2 ± 0.5 nm

TABLE B.1 – Polarisation effective des surfaces métallisées et position du zéro électrique par rapport au zéro hydrodynamique. La polarisation effective a été obtenue par la pente de l’ajustement de $1/Z''_{em}(D)$. Le zéro électrique a été obtenu à partir de l’intersection entre l’ajustement linéaire des courbes et l’axe des abscisses. L’incertitude pour le zéro est pour les expériences les moins bruitées de 2 nm et de 10 nm pour les deux expériences à 0.93 V et 1.47 V. L’incertitude pour la polarisation correspond à l’incertitude sur la pente de l’ajustement.

sation sur les comportements des liquides sondés.

B.2.4 Effets sur les autres grandeurs d’intérêt

L’application d’une polarisation entre les surfaces métallisées va également engendrer une force électrostatique supplémentaire $F_{el}(t)$. Cet effet a été mis en évidence par Villey [84]. Cette force se calcule selon :

$$F_{el}(t) = -\frac{d}{dD_{el}} \left(\frac{1}{2} CV^2 \right) = -\frac{\pi \epsilon R V^2}{D_{el}(t)} \quad (\text{B.6})$$

La figure B.8 présente trois forces statiques à différentes polarisations.

Les ajustements (lignes continues) rendent bien compte du comportement prédit. Les polarisations mesurées via la force confirment l’observation selon laquelle la polarisation mesurée est différente de la polarisation appliquée.

On note également qu’on n’observe aucun effet sur l’impédance élastohydrodynamique. L’inverse de l’amortissement n’est notamment pas affecté, ce qui indique une viscosité indépendante de la polarisation. De plus, la raideur ne présente pas la signature de la force électrostatique contrairement à ce que Villey a observé.

B.2.5 Évolution vers des liquides conducteurs

Afin de pouvoir utiliser ce capteur avec les systèmes physiques qui nous intéressent, à savoir les électrolytes, il est nécessaire d’adapter ce principe à un liquide conducteur. Une idée avancée consiste à réaliser une modulation d’amplitude. La porteuse, de grande fréquence permettrait de conserver les ions fixes d’un point de vue électrique : à fréquence suffisamment élevée un électrolyte se comporte comme un isolant. Et la présence des battements à la fréquence d’oscillation du plan, permettrait de reprendre ce qui vient d’être décrit. L’utilisation de la modulation éviterait le problème délicat d’une possible électrolyse sous polarisation constante. Des premiers tests de modulation et démodulation

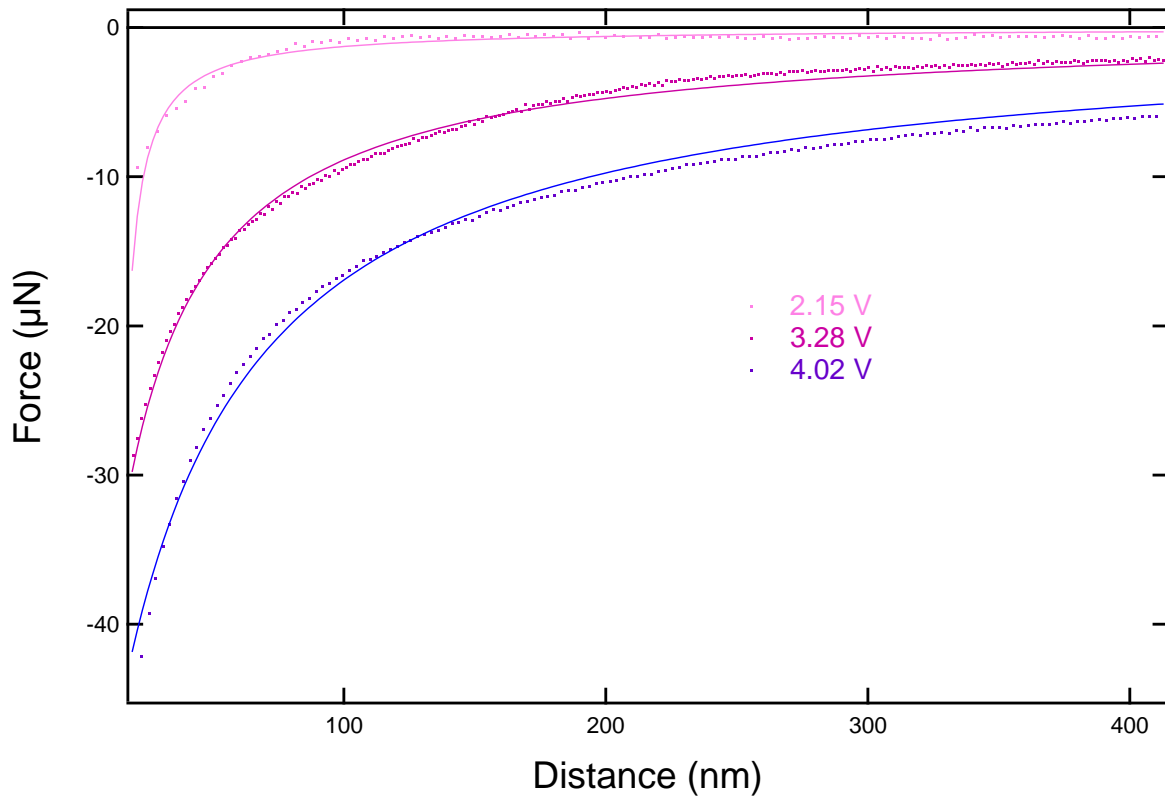


FIGURE B.8 – Forces statiques (points) mesurées à trois polarisations différentes. Les courbes pleines correspondent à la force électrostatique due à la polarisation d’après la relation B.6.

d’amplitude ont été réalisés. De plus amples essais sont nécessaires pour mettre au point ce capteur.

B.2.6 Conclusion sur le capteur de distance capacitif

Ce capteur permet la mesure d’un zéro électrique comme l’avait démontré Villey [84] pour un fluide isolant. Il permet par ailleurs de mesurer précisément la polarisation appliquée entre les surfaces métallisées. Ce capteur pourra être étendu à des liquides conducteurs via des modifications. Le bruit du capteur nécessite également d’être amélioré, ce qui implique la reprise des connexions électriques du système.

Annexe C

Apports expérimentaux

Dans cette annexe, nous présenterons les détails expérimentaux nécessaires à la réalisation d'une expérience de dSFA. Nous verrons ainsi comment fixer les échantillons lors des expériences et comment régler l'interféromètre. Nous verrons également quel système a été mis en place pour pouvoir travailler sur différentes zones afin d'éviter la présence de poussières. Nous présenterons également une détermination optique du rayon de la sphère à l'apex, ce qui présente un avantage par rapport aux mesures au palmer ou au pied à coulisse qui ne réalisent pas une mesure locale. Nous exposerons ensuite le modèle thermique représentatif du comportement de la boîte thermique active qui entourait l'expérience en début de thèse. Enfin, nous exposerons dans cette annexe les schémas électriques utilisés dans l'expérience pour traiter les données.

C.1 Montage des échantillons

Lorsque toutes les surfaces ont bien été nettoyées, elles sont transportées dans des boîtes hermétiques et lavées à l'isopropanol jusqu'au SFA, un étage en-dessous. Sur le SFA, on éloigne au maximum les pièces, *i.e.* on descend la platine de translation M126 au maximum. Le joint de flexion est alors vissé au bâti. Cette étape est cruciale car en plus de devoir bien visser le joint de flexion, il faut bien l'orienter pour faire un pré réglage de l'optique géométrique. On pose ensuite le plan sur le porte-plan et on met en place le mors qui tient le plan. Ensuite on remonte la platine M126 jusqu'à être à quelques centaines de microns (il faut toujours voir un espace entre les deux surfaces). On met alors le fluide que l'on veut caractériser, ce qui protège le contact des poussières de l'environnement extérieur qui restent piégées à l'interface liquide/air. Le fluide est injecté dans le système à l'aide d'une seringue munie d'un filtre dont la taille des pores est de 200 nm, ce qui évite d'introduire des poussières proches des surfaces.

C.2 Réglage des miroirs

Une fois le joint de flexion positionné, il faut régler tous les miroirs. Seul le miroir situé sur le piézoélectrique (le bleu clair sur le graphe 3.1) ne peut être orienté, ce sera le miroir de référence. Le faisceau incident de l'interféromètre de déplacement est orienté de manière à être perpendiculaire au miroir de référence (les faisceaux aller et retour sont

superposés). Ensuite on oriente grâce à deux moteurs (M230 de Physik Instrument) le joint de flexion de manière à avoir les deux faisceaux de retour superposés et obtenir des franges. Les franges sont visibles lorsqu'on projette les faisceaux superposés sur un mur par exemple. Mais pour obtenir un meilleur contraste, le joint de flexion est excité par le système bobine-aimant, ce qui déplace les miroirs l'un par rapport à l'autre et donc fait défiler les franges. Le système de détection (photodiodes puis boîtier électronique) permet alors de récupérer un signal oscillant, qui correspond au contraste. Lorsqu'on utilise les moteurs, le miroir bleu foncé sur le graphe 3.1 est lui aussi orienté et les extremum du contraste varient. En jouant sur les moteurs, on maximise le contraste. On arrête le processus lorsque les extrema dépassent en valeur absolue 9 V.

Il faut alors régler l'interféromètre de force (miroirs vert et rose de la figure 3.1). Le miroir vert sert ici de miroir de référence et deux moteurs (M129 de chez Physik Instrument) permettent d'orienter une platine de rotation Ultima (Newport U-300) qui porte le miroir rose. On procède ensuite comme précédemment.

C.3 Approche

Les interféromètres étant réglés, les surfaces doivent être approchées à quelques micromètres l'une de l'autre. Elles sont initialement espacées de plusieurs centaines de micromètres. Le bloc de déplacement est constitué d'une platine de translation M126 et du piézoélectrique. Le piézoélectrique est limité à des déplacements de l'ordre de la dizaine de micromètres. Il effectue d'abord un aller lent, puis lorsque sa limite de déplacement a été atteinte, un retour rapide. Puis la M126 refait le même déplacement très rapidement. On est donc certain à ce stade de ne pas avoir mis les surfaces en contact. Ces mouvements d'approche retrait sont ainsi réalisés jusqu'à obtenir un signal sur l'inverse de l'impédance complexe qui nous indiquera à ce moment-là où se trouve le zéro hydrodynamique (cf. paragraphe 2.1)

Un dernier moteur dont nous disposons est une platine de translation (VP 25X de chez Newport) qui permet de déplacer horizontalement la sphère par rapport au plan. Cette platine permet au cas où le contact s'effectuerait sur une poussière de déplacer légèrement la zone d'intérêt et donc d'éliminer la présence de la poussière (cf. paragraphe C.4).

Lorsque le système est ainsi monté, il faut alors attendre plusieurs heures pour que les contraintes relaxent et que les dérives thermiques se stabilisent.

C.4 Chasse à la poussière

Éviter les poussières représente un des enjeux de la préparation des échantillons. En effet, la rhéologie d'une poussière présentant peu d'intérêt, il est nécessaire pour mener à bien les expériences de s'assurer qu'aucune poussière n'est présente dans la zone d'étude entre les surfaces. Nous avons vu que la pression s'applique essentiellement sur une zone d'aire caractéristique πRD qui vaut de l'ordre de $100 \mu m^2$. Nous considérons les surfaces comme propres s'il ne subsistent pas plus d'une poussière de quelques nanomètres de rayon (les poussières étant supposées sphériques) sur cette surface. Malheureusement, malgré le protocole de préparation des surfaces très contrôlé (cf paragraphe 4.1) et des conditions de nettoyage drastiques, les déplacements entre salles et les éventuelles poussières résiduelles

de l'air, des poussières peuvent induire la présence de poussières non souhaitées. Ces poussières qui se trouvent alors dans le fluide d'étude migrent et sont en général piégées aux interfaces par effet de tension de surface. La présence de poussières est heureusement facilement décelable. En effet, comme nous l'avons vu, nous pouvons comparer les zéros mécanique et hydrodynamique. La présence d'une poussière se traduit par un zéro mécanique bien en amont du zéro hydrodynamique comme le montre la figure C.1.

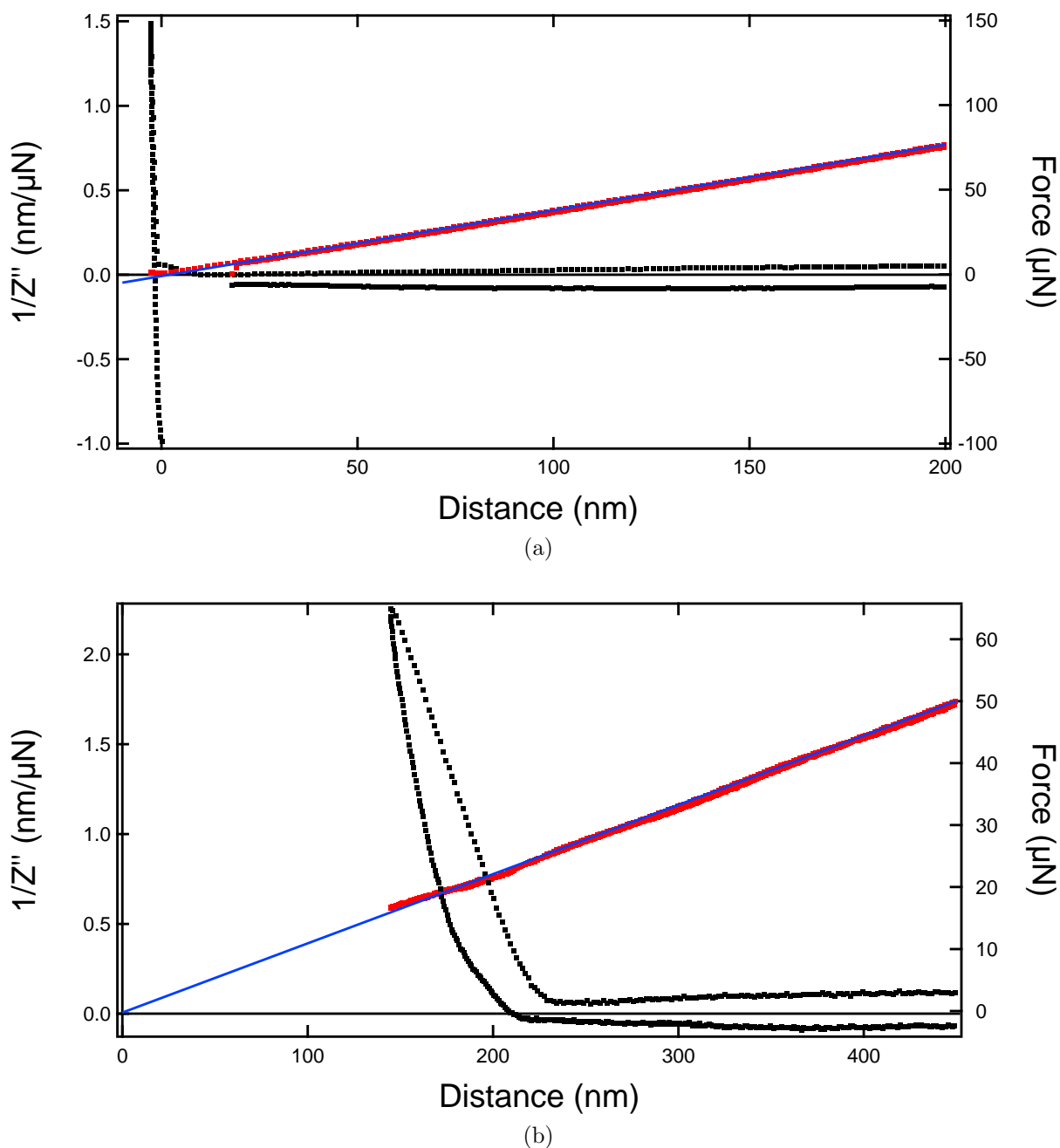


FIGURE C.1 – a) Courbe sans poussière où le zéro hydrodynamique et le zéro mécanique sont superposés. b) Décalage entre le zéro hydrodynamique et le zéro mécanique, révélateur de la présence d'une poussière.

Lors de la conception de l'appareil à force de surfaces dynamique, nous avons anticipé ce problème. Afin de pouvoir éliminer les poussières, nous avons inclus une platine de translation supplémentaire (dite platine X, de référence VP 25X de chez Newport) qui permet de translater le plan par rapport à la sphère. Ainsi la zone du plan sondée par la sphère peut être changée. Ceci permet en plus de chasser les poussières de pouvoir dans le cadre d'un contact sans poussière étudier différentes zones du plan. Nous pouvons remarquer ici que l'on ne peut chasser une poussière que si celle-ci se trouve sur le plan. Une poussière présente sur la sphère ne peut être éliminée de cette manière et alors, il faut démonter le contact et refaire tout le protocole de préparation et de montage des échantillons, ce qui peut être long.

Ainsi lorsqu'une poussière est rencontrée les deux surfaces sont éloignées l'une de l'autre via un mouvement de cristal piézoélectrique puis la platine X effectue un déplacement de 10 à 100 μm . Ensuite l'approche a de nouveau lieu avec le cristal piézoélectrique jusqu'au contact. Généralement, on retouche la poussière. Cependant à ce stade on sait deux choses :

- Si la distance entre le zéro mécanique et le zéro hydrodynamique est inchangé, la poussière a de grande chance de se trouver sur la sphère.
- Si la distance entre les deux zéros a varié, on sait si on s'est déplacé dans le bon sens (*ie* le bord de la poussière) ou au contraire vers l'apex de la poussière, si les zéros sont davantage éloignés qu'à l'approche précédente.

On répète (figure C.2) cette manœuvre jusqu'à obtenir des zéros identiques (dans le cas où on cherche effectivement une position commune, *ie* lorsqu'il n'y a pas de glissement).

On peut observer sur ce graphe que, initialement, on détecte lors du premier aller-retour une poussière sur une des surfaces. L'écart entre les zéros mécanique et hydrodynamique (symbolisé par une flèche) diminuant lors de l'aller-retour suivant, nous renseigne doublement : 1) la poussière est sur le plan et non sur la sphère. 2) on a déplacé la platine X dans le bon sens et le contact sphère plan sortira au cours des aller-retours suivants de la zone d'influence de la poussière.

Une observation rassurante quant à la présence ou non de la poussière provient de la forme de la courbe de force elle-même. En effet, lors du contact, on peut remarquer que lors du dernier aller-retour la pente du contact est beaucoup plus importante. Ceci s'explique par le grand module d'Young (65 GPa) du pyrex, alors que les poussières sont en générale assez molles, d'où une augmentation plus progressive de la force statique. De plus lors du dernier aller-retour, on observe une forte adhésion. Cet effet ne peut se produire qu'en l'absence de poussières, qui lorsqu'elles sont présentes éliminent toute adhésion.

Un effet intéressant consiste à voir (comme le montre la figure C.2) que les différentes droites hydrodynamiques sont décalées d'une phase d'approche-retrait à une autre. Ceci indique que le système n'est pas totalement horizontal. En effet un tel décalage signifie que la translation de la platine X a une influence sur la position relative des miroirs.

C.5 Mesure du rayon de la sphère

Alors que les mesures de distance effectuées sont de l'ordre du nanomètre, une des erreurs faites lors d'expérience de SFA ou d'AFM est étrangement due à une mesure macroscopique : la taille du rayon de la sonde, que ce soit le rayon de la sphère ou le rayon d'un cylindre dans le cas d'étude avec des feuilles de mica (qui sont majoritairement utilisés

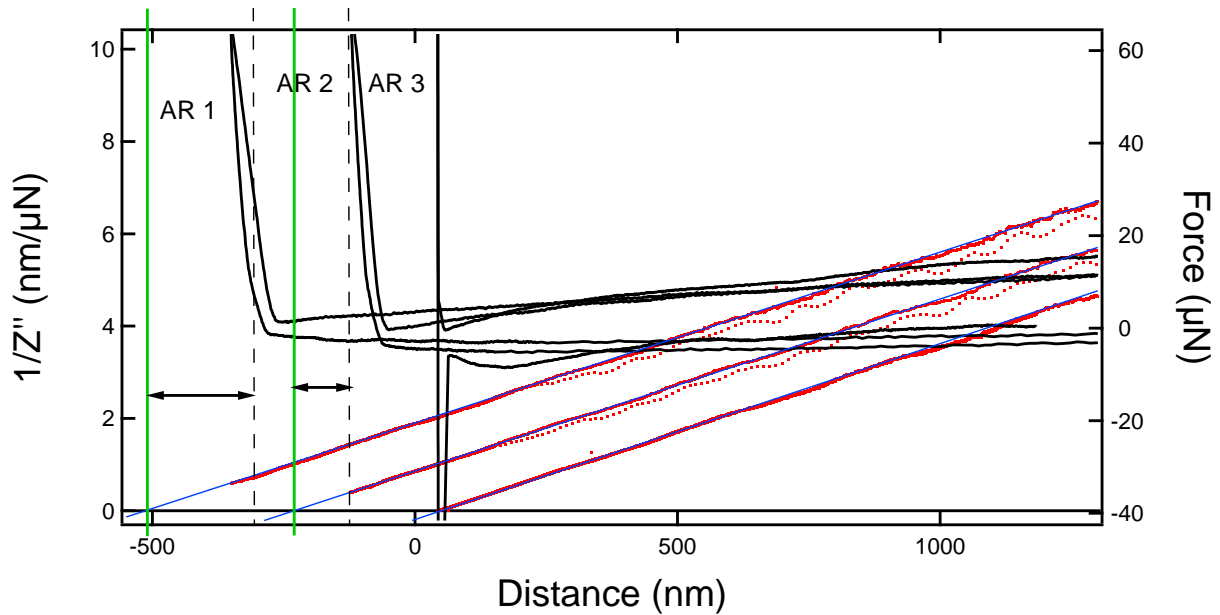


FIGURE C.2 – Série de droites hydrodynamiques $1/Z''$ (en rouge), décalées les unes par rapport aux autres suite à un déplacement de la platine X. De même les courbes de forces (en noir) ont été décalées. Les courbes bleues correspondent à un ajustement linéaire des droites hydrodynamiques. Les traits verticaux pleins verts marquent les deux premiers zéros hydrodynamiques obtenus. Les traits verticaux pointillés noirs marquent les zéros mécaniques. On observe que l'écart (symbolisé par les flèches) représentant l'écart entre les zéros diminue entre les aller-retours 1 (AR1) et 2 (AR2). Lors du troisième aller-retour, les deux zéros sont confondus (pour des raisons de lisibilité, ils n'ont pas été indiqués pour le dernier aller-retour). Ce graphe est très bruité : lors de la « chasse à la poussière » les vitesses sont importantes et certaines calibrations ne tiennent plus. Cependant cela reste suffisant pour se placer sur une zone d'analyse propice. Les dérives de forces, ainsi que le placement du zéro n'ont pas été effectués.

dans les SFA dits à cylindres croisés, initié par Israelachvili et repris par la majorité de la communauté SFA). Cette erreur, parfois de 10%, peut engendrer un biais conséquent, notamment lors des mesures dynamiques où le rayon de la sphère intervient au carré d'après la formule :

$$Z'' = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{D}$$

Précédemment, les rayons des sphères étaient mesurés au pied à coulisse ou au palmer. Dans cette annexe, nous montrerons en quoi cette mesure consistait en une importante approximation et comment s'en affranchir.

C.5.1 Mesure optique

Afin de mesurer le rayon de courbure locale à l'apex de la sphère nous avons mis au point une méthode optique simple permettant d'obtenir le profil complet en deux dimensions de la sphère. À l'aide d'une caméra (optem 29-50-10 munie d'un zoom 70 XL),

nous avons imagé la sphère (figure C.3a). Un traitement sous imageJ permet ensuite de reconstituer le profil de la sphère (figure C.3b).

De ce profil deux paramètres peuvent être récupérés :

- La conversion pixel-cm, grâce à la taille du barreau, parfaitement calibré, de diamètre 5.00 ± 0.01 mm mesuré au pied à coulisse. Sur l'image précédente (figure C.3b), on obtient une conversion 574 pixels pour 5 mm.
- La mesure du rayon où on le souhaite. Un ajustement par l'équation d'un cercle du type :

$$y(x) = \sqrt{R_1^2 - (x - x_0)^2} + y_0 \quad (\text{C.1})$$

donne directement accès au rayon $R_1 = 380$ pixels et aux coordonnées du centre du cercle x_0 et y_0 . Dans le cas présent, le rayon obtenu est de 3.31 mm.

Pour obtenir le rayon de courbure, il est alors nécessaire de réitérer le processus en tournant le sphère de 90° afin d'obtenir un deuxième rayon R_2 . Le rayon de courbure R effectif vaut alors en fonction des deux rayons R_1 et R_2 obtenus :

$$R = \frac{2R_1R_2}{R_1 + R_2} \quad (\text{C.2})$$

Cette méthode présente ainsi l'avantage d'avoir la vraie courbure sans approximation. Ici le rayon obtenu est 3.30 mm.

C.5.2 Comparaison avec la mesure au palmer

Il est grâce à cette méthode possible de comparer le résultat obtenu par imagerie et celui obtenu grâce à un palmer. En effet le profil étant décrit, on peut alors prendre la valeur du diamètre au niveau de l'équateur de la sphère, ce qui correspond à la mesure réalisée au palmer (figure C.4).

Dans le cas particulier présenté ici, la mesure à l'équateur donne $R_{eq}=3.242$ mm contre $R_{palmer} = 3.239$ mm, mesuré au palmer. Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles. Cependant cela prouve que la mesure au palmer ne mesure pas ce qui nous intéresse. En effet, lors de cette mesure, on fait l'énorme approximation suivante : le rayon à l'équateur correspond au rayon local à l'apex de la sphère. Or ceci est faux avec 2 % d'erreur d'après ce qui précède. Ceci s'explique par la méthode de fabrication de la sphère : lorsqu'on fond le barreau de verre, la gravité a tendance à aplatir la sphère au niveau de l'apex, ce qui donnera systématiquement des rayons de sphères locaux à l'apex plus grand que ceux mesurés au palmer. Cette différence sera d'autant plus importante que la sphère est grosse, pouvant atteindre des erreurs relatives de presque 10 %.

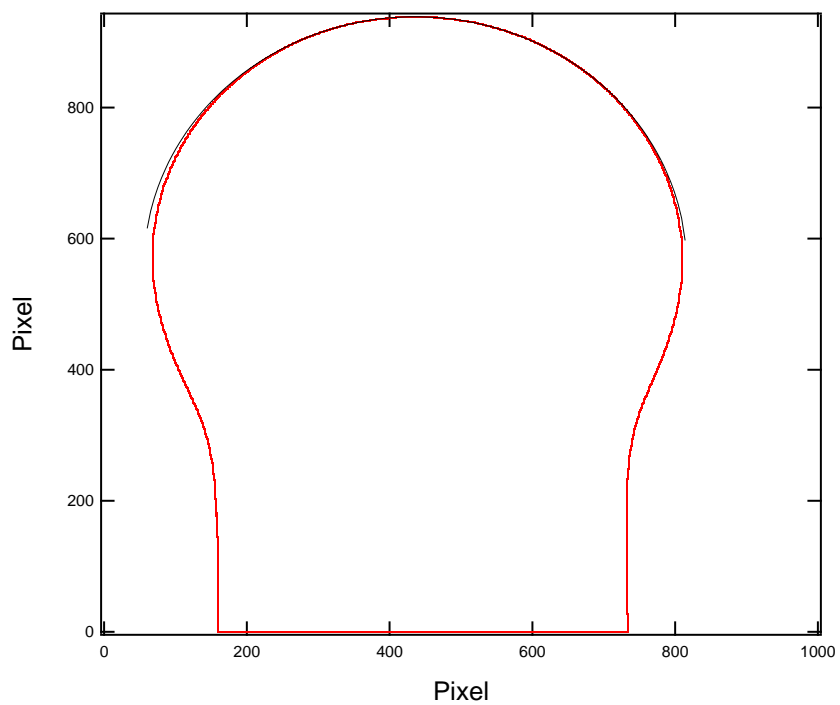
C.6 Boîte thermique

Je présente ici l'approche permettant de modéliser la boîte thermique en vue d'améliorer la boîte thermique passive existante. Cette annexe établit le modèle présenté dans la section 3.5.3.

Une température isotherme oscillante d'amplitude d'oscillations T_0 est imposée à gauche d'une paroi isolante d'épaisseur e_p et de surface d'échange S . L'amplitude de la température à droite de la paroi est notée T_p . Cette paroi est en interaction avec une masse



(a) Image réalisée par une caméra optem



(b) Profil après traitement sous imageJ et ajustement (en noir) par un cercle.

FIGURE C.3 – Profil de la sphère

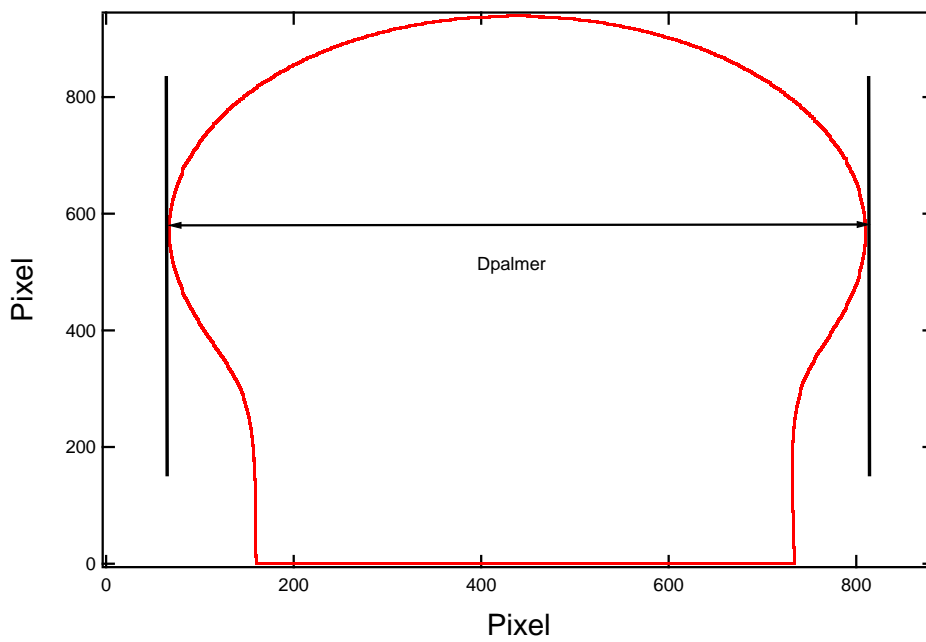


FIGURE C.4 – Mesure sur le profil après traitement par iamgeJ équivalent à une mesure au palmer.

thermique composée d’acier et d’aluminium. On suppose que cette masse thermique est composée d’un matériau suffisamment conducteur pour que l’amplitude d’oscillation de sa température T_m soit uniforme (voir schéma figure C.5).

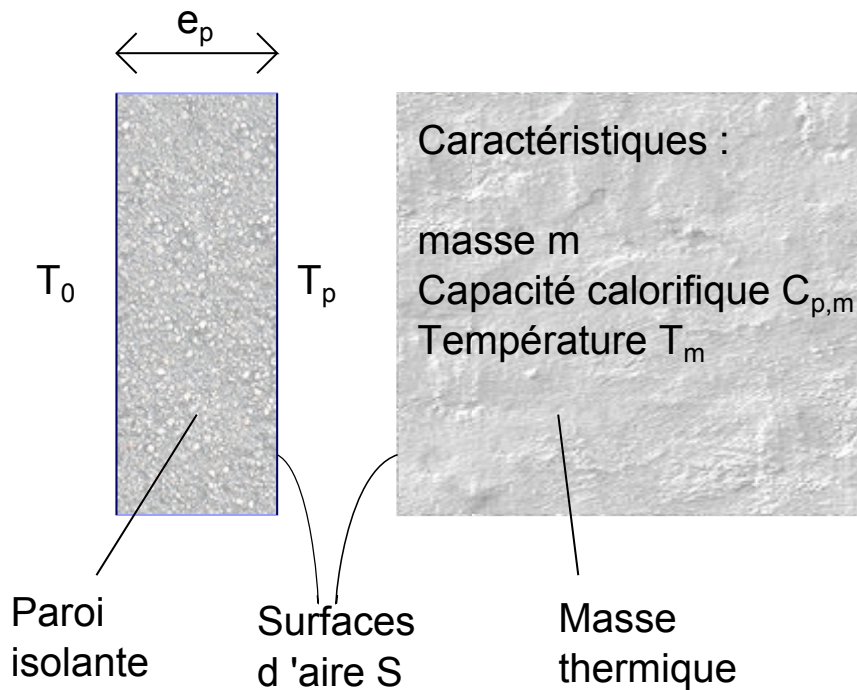


FIGURE C.5 – Modélisation de la boîte isolante en interaction avec la masse thermique.

On note e_p l’épaisseur de la paroi d’isolant, ω la fréquence des oscillations imposées à T_0 , α la diffusivité thermique, k le coefficient de transfert thermique surfacique, λ_p la

conductivité thermique de l'isolant et S la surface d'échange. On a $\alpha = \frac{\lambda_p}{\rho_p C_{p,p}}$ avec ρ_p la masse volumique de l'isolant et $C_{p,p}$ sa capacité thermique massique. Pour la masse thermique on définit également sa capacité thermique massique C_p et sa masse m .

Le but de ce modèle est de relier T_0 à T_m pour établir la fonction de transfert thermique de la boîte. On suppose que l'interaction entre la masse et la paroi s'effectue via de la conduction et de la convection. On a donc un flux :

$$\lambda_p \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{xp} = kS(T_m - T_p) \quad (\text{C.3})$$

Ce flux servant à mettre en température la masse thermique, on a également :

$$kS(T_m - T_p) = -mC_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{C.4})$$

Afin d'établir l'expression de la température au sein de la paroi, on utilise l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{C.5})$$

Ici T est la partie oscillante d'une température d'équilibre T_{eq} supposée uniforme : $T_{eq} = T_{moyen} + T e^{i\omega t}$. On obtient donc :

$$i\omega T = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$\Leftrightarrow T(x) = A \cosh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} x \right) + B \sinh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} x \right) \quad (\text{C.6})$$

Or on a $T(x=0) = T_0 \Leftrightarrow A = T_0$

De plus les équations C.3 et C.4 nous donnent la condition aux limites :

$$\lambda_p \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{xp} = -\frac{mC_{p,m}}{S} i\omega T_m$$

On obtient donc :

$$\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} \left[A \sinh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p \right) + B \cosh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p \right) \right] = -\frac{mC_p}{\lambda_p S} i\omega T_m$$

Finalement l'expression pour la température est :

$$T(x) = \frac{1}{\cosh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p \right)} \left[-T_m \frac{mC_p}{\lambda_p S} \sqrt{\alpha \omega i} \sinh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} x \right) + T_0 \cosh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} (x - e_p) \right) \right] \quad (\text{C.7})$$

On en déduit l'expression de la température au niveau de la paroi interne de la boîte thermique $T_p = T(x = e_p)$:

$$T_p = \frac{1}{\cosh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p \right)} \left[-T_m \frac{mC_p}{\lambda_p S} \sqrt{\alpha \omega i} \sinh \left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p \right) + T_0 \right] \quad (\text{C.8})$$

Il reste maintenant à relier T_p à T_m pour avoir une relation entre T_0 et T_m . Ceci est obtenu à l'aide de la relation C.4 :

$$kS(T_m - T_p) = -mC_p \frac{\partial T}{\partial t} \Leftrightarrow T_m(1 + iNB_i\epsilon^2) = T_p$$

où on a défini les nombres adimensionnés :

$$N = \frac{mC_p}{\rho_p S e_p C_{p,p}} \quad B_i = \frac{\lambda_p}{k e_p}, \text{ le nombre de biot} \quad \epsilon = e_p \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}$$

On a donc

$$T_m(1 + iNB_i\epsilon^2) \cosh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p\right) = -T_m \frac{mC_p}{\lambda_p S} \sqrt{\alpha\omega i} \sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} e_p\right) + T_0$$

Finalement on obtient :

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{1}{(1 + iNB_i\epsilon^2) \cosh(\sqrt{i}\epsilon) + N\epsilon\sqrt{i} \sinh(\sqrt{i}\epsilon)} \quad (\text{C.9})$$

Comme vu dans précédemment, ce modèle est cohérent avec les mesures effectuées et le seul paramètre d'ajustement, à savoir le nombre de Biot, est sensiblement le même pour les solides (eau ou métal). On peut ainsi estimer correctement le comportement qu'a notre expérience au sein de cette boîte thermique.

C.7 Schémas électriques

Les schémas électriques présentés dans les sections 3.3.2 et 3.4 étaient des schémas de principe. Afin de pouvoir réaliser un nouveau boîtier électronique, voici les plans complets pour le boîtier correspondant au capteur de force (figure C.6) et celui correspondant au capteur de déplacement (figure C.7).

Ces boîtiers ont été conçus avec l'aide de Jean-Luc Mocellin à l'institut Néel et réalisés par Bruno Travers.

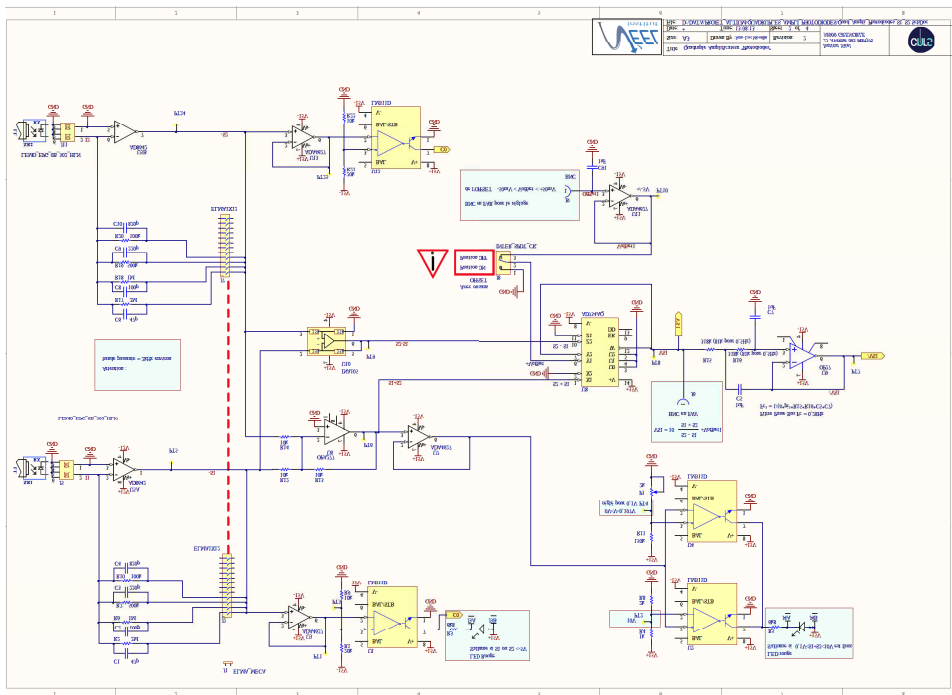
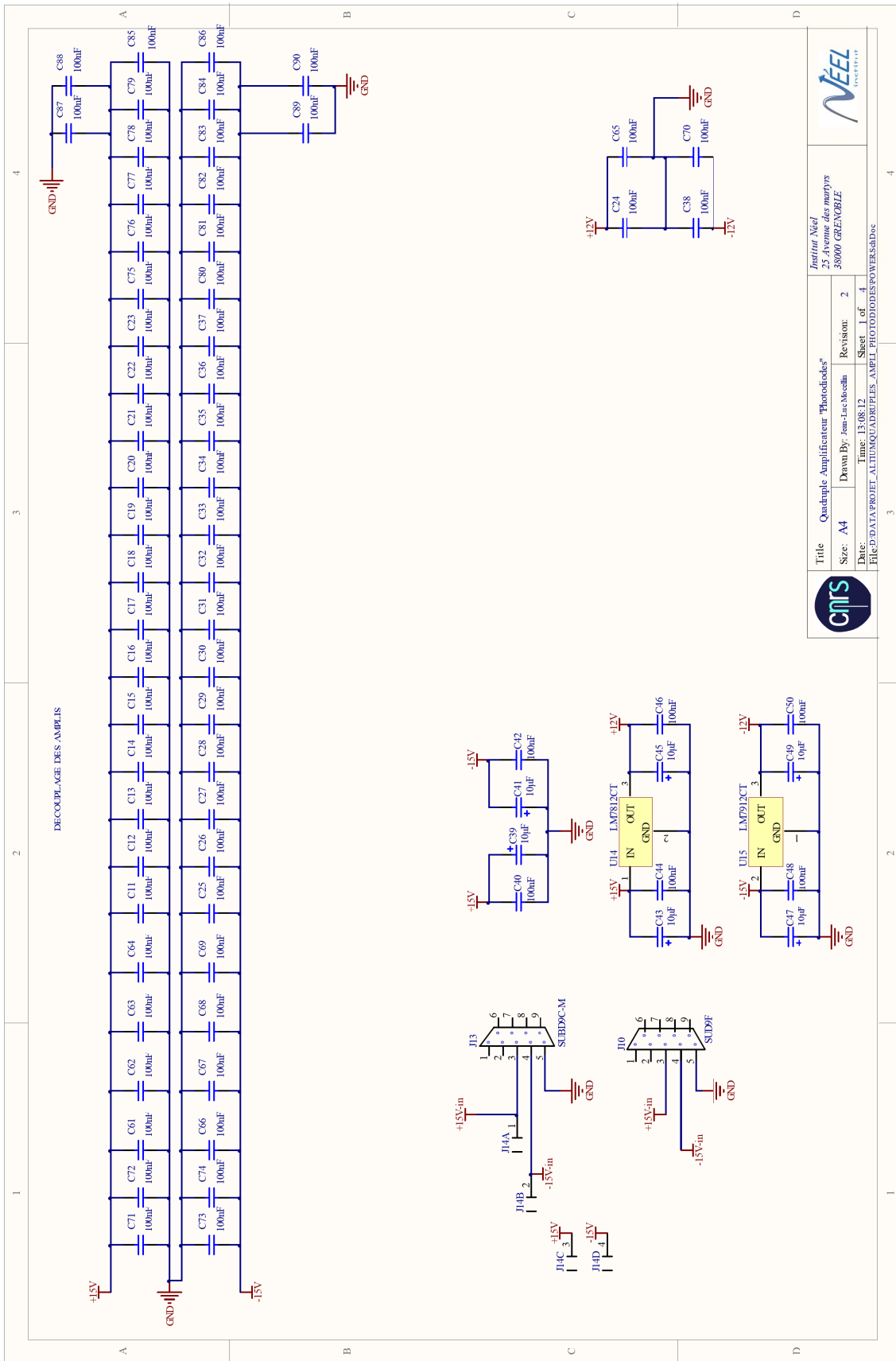
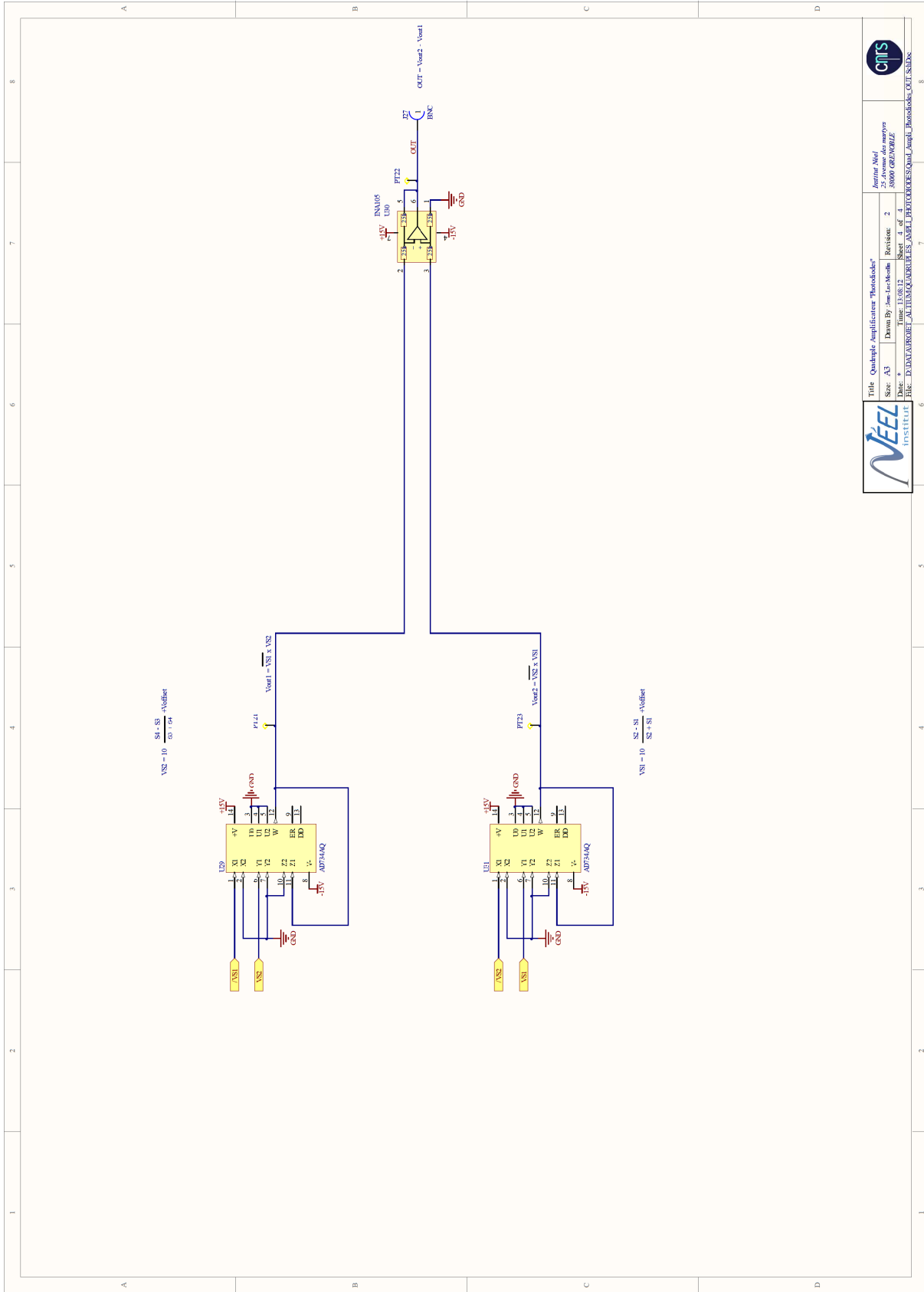


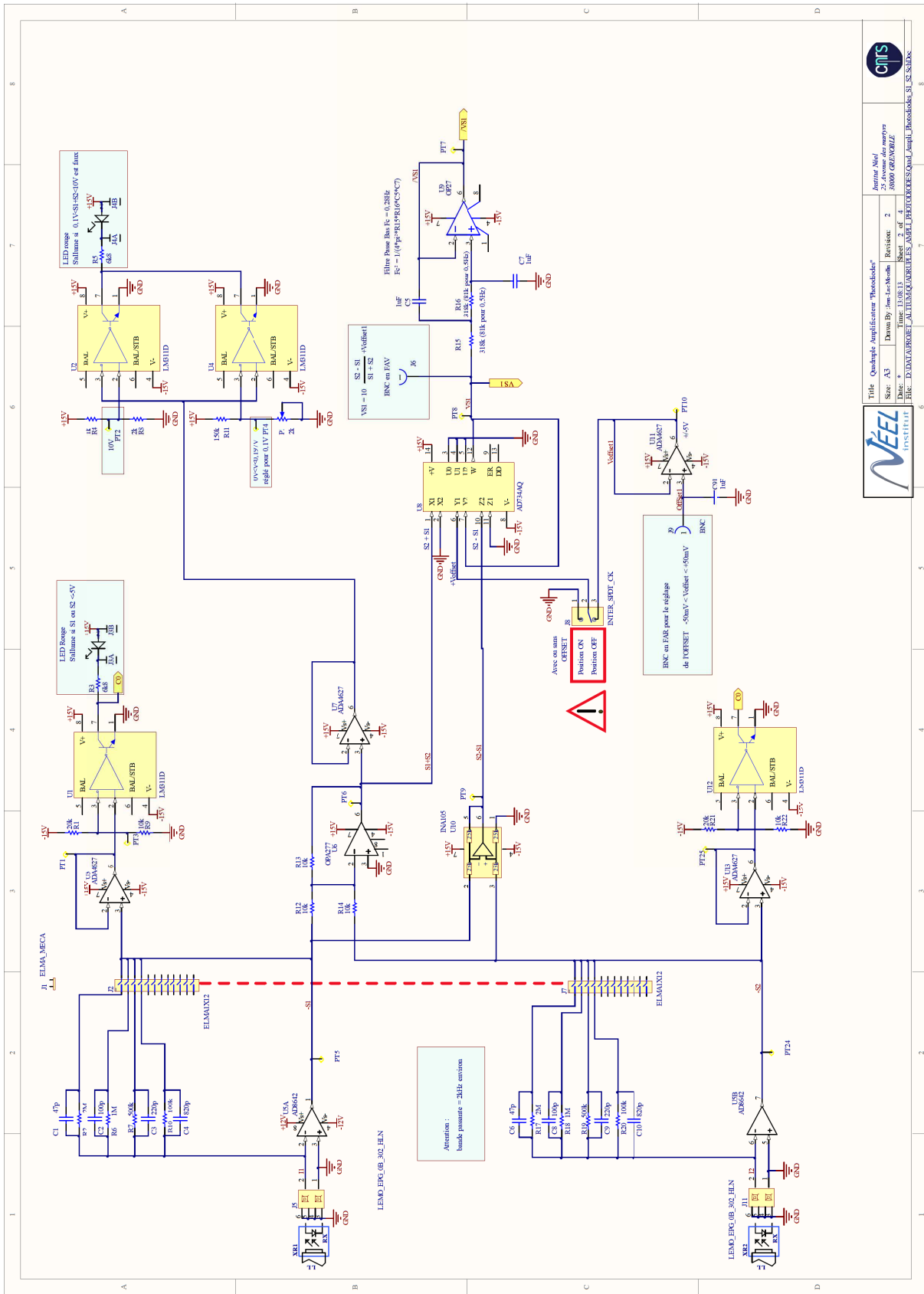


FIGURE C.6 – Schéma électrique traitant le contraste pour le capteur de force.





			
Title: Quadripole Amplificateur "Photodiodes"			
Size: A3	Drawn By: Jean-Luc-Mohr	Revision: 2	Insert: Néel 20 novembre 2019 09:09:40:42Z
Date: *	Time: 13.08.12	Sheet: 4 of 4	
FILE: D:\DATA\PROJET_ALTIMO\CORRIGES_ARELI_PHOTO\PROJETS\Qual_Bonodeste_OUT.SCHDOC			





 Title : Quadripôle Amplificateur "monocouche"

 Size : A3

 Date : *

 Time : 13.08.13

 Revision : 2

 Sheet : 2 of 4

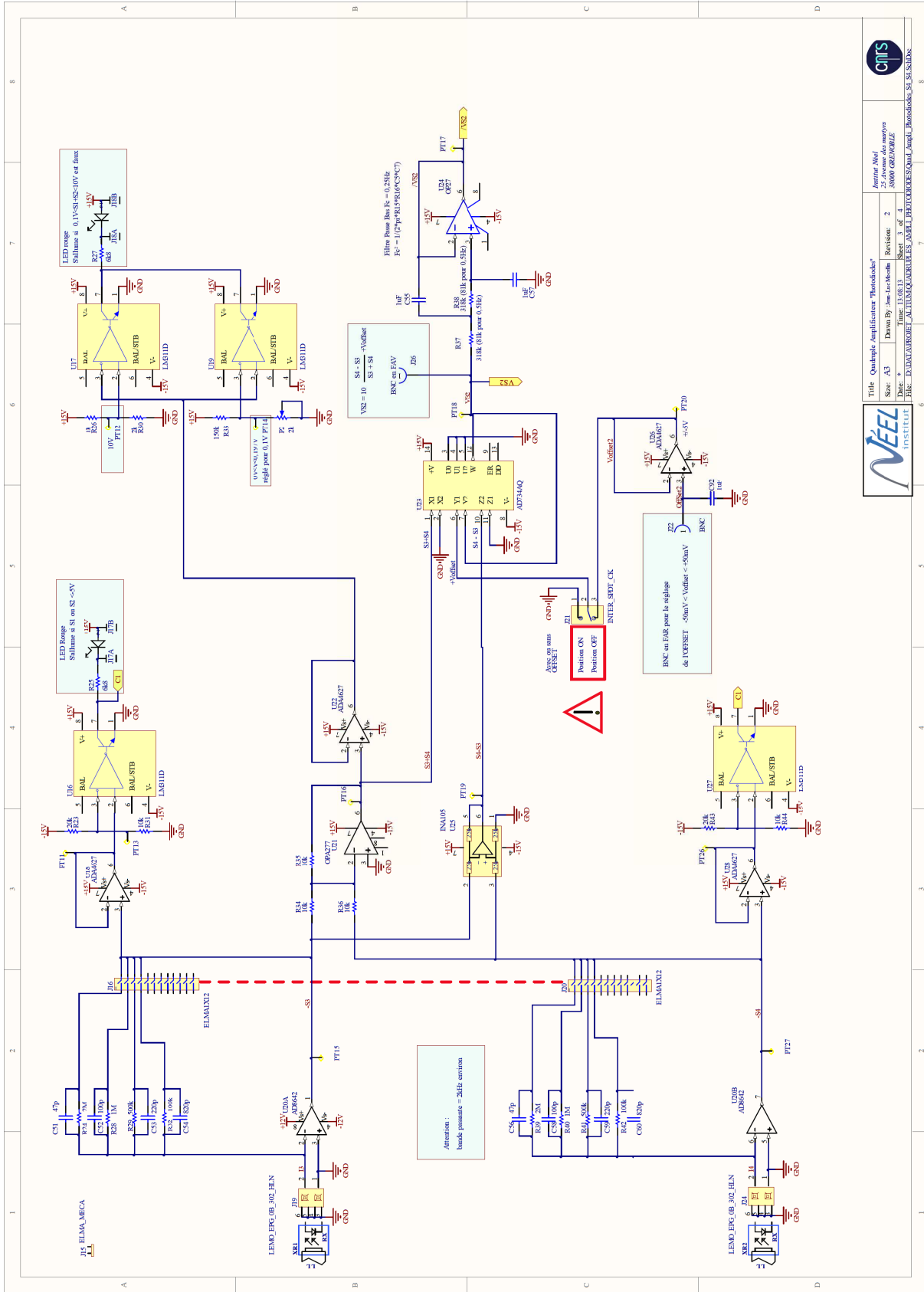
 Drawn By : Jean-Luc Akéche

 Drawn Date : 13.08.13

 Drawn By : Jean-Luc Akéche

 Drawn Date : 13.08.13

 File : D:\DATA\PROJET_ALTIMO\GOUVERNEUR\LES_ARELI\PROJETS\Qual_Compil_Bonodeste_S1_S2_S3.doc



NEEL
INSTITUT

Title : Quadruple Amplificateur "Photodiode"
 Size : A3
 Drawn By : Jean-Luc-Moche
 Date : *
 Time : 13.08.13
 Revision : 2
 Sheet : 3 of 4
 File : D:\DATA\PROJET_ALTIMO\PROJETS\AMEL_PHOTO\PROJETS\Qual_Compil_Bonadeleki_SJ_SJ.SchDoc

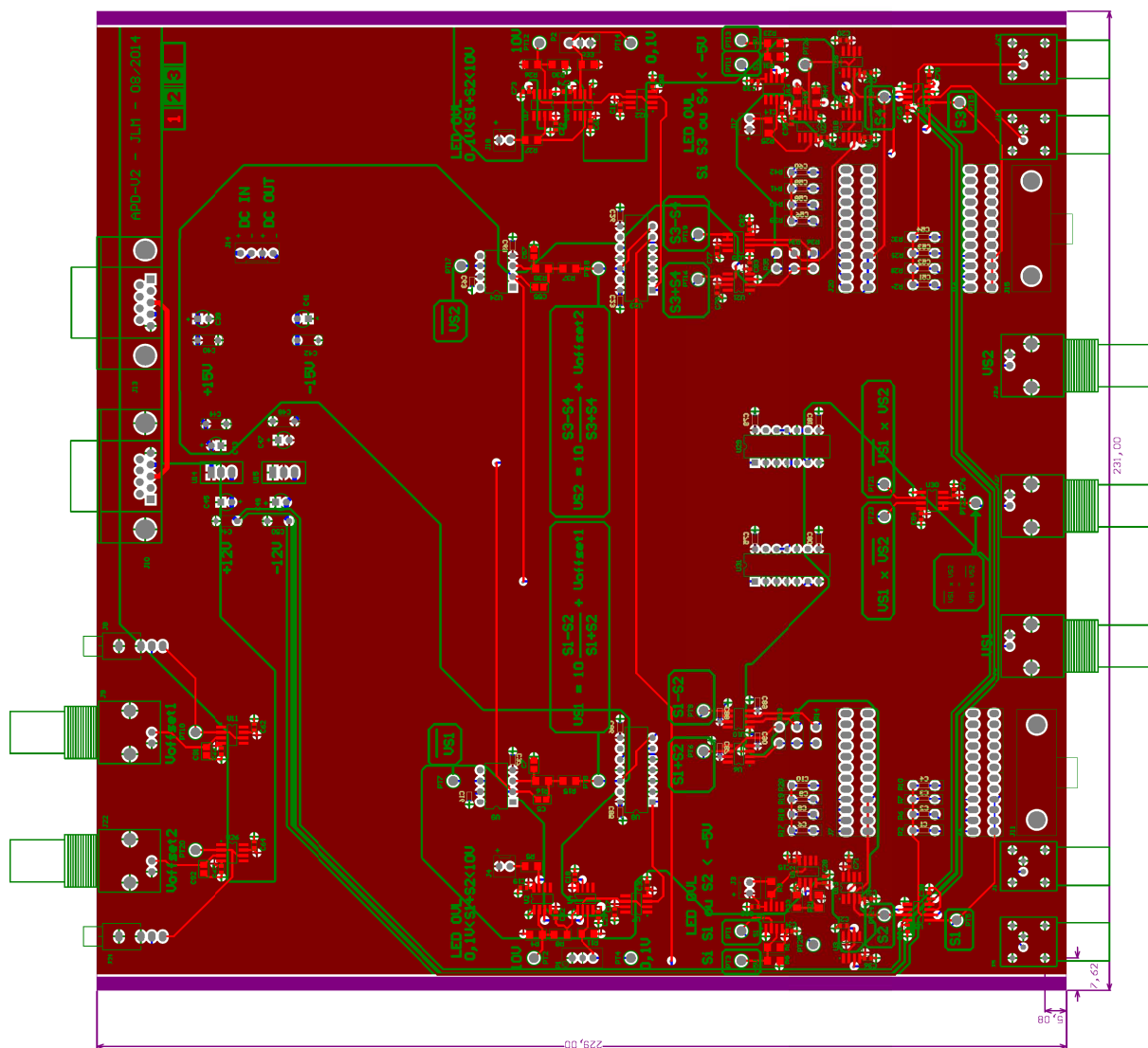


FIGURE C.7 – Schéma électrique et carte électronique permettant de réaliser le boîtier électronique traitant le capteur de déplacement (statique et dynamique).

Annexe D

Apports sur les effets électrocinétiques

Dans cet annexe, nous décrivons les calculs et la résolution numérique réalisés afin de tracer la force DLVO (en considérant l'interaction de Van der Waals nulle) en fonction de la distance D entre deux plaques chargées séparées par un électrolyte. Ce modèle est utilisé dans le chapitre 5 et a été réalisé dans le cadre de la thèse de Marie-Charlotte Audry [70].

Nous travaillerons avec les variables adimensionnées du potentiel, de la charge de surface et de la pression osmotique sous les formes suivantes :

$$\Psi = \frac{eV}{k_B T} \quad \Sigma = \frac{e\sigma}{\epsilon k_B T} = \frac{2}{b} \quad \kappa^2 = \frac{2n_0 e^2}{\epsilon k_B T} \quad P_d = \frac{\Pi_d}{n_0 k_B T}$$

avec b la longueur de Gouy-Chapman : $b = e/2\pi\sigma l_B$ où l_B est la longueur de Bjerrum. La longueur de Gouy-Chapman correspond à la dérivée du potentiel électrostatique à la surface (relation 1.15)

L'intégration de l'équation de Poisson-Boltzmann adimensionnée donne la relation 1.16 :

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)^2 = \frac{1}{\lambda_D^2}(\cosh(\Psi) - \cosh(\Psi_c)) \quad (\text{D.1})$$

où Ψ_c est le potentiel où la dérivée s'annule, ce qui dans notre cas s'avère être le point équidistant des deux surfaces. Or, pour le système symétrique que l'on considèrera ici, la pression correspond à la pression osmotique au centre du canal, et s'écrit dans les variables adimensionnées :

$$P_d(D) = 2(\cosh(\Psi_c) - 1) \quad (\text{D.2})$$

Le but de la résolution numérique est donc de calculer Ψ_c qui donnera la pression osmotique entre les surfaces et donc l'énergie par unité de surface pour approcher les surfaces depuis une distance infinie à une distance D via la relation :

$$W = -n_0 k_B T \int_{\infty}^D P_d(D) dD \quad (\text{D.3})$$

On introduit la constante $C = \cos(\Psi_c)$ et Ψ_s le potentiel électrostatique adimensionné sur les surfaces. Le système étant symétrique, le potentiel décroît de la surface jusqu'au centre puis croît de manière symétrique.

Sur une taille Δx du canal où le signe de la dérivée du potentiel est constant, on peut écrire :

$$\frac{d\Psi}{dx} = \pm \frac{1}{\lambda} \sqrt{2 \cosh(\Psi) - C}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\Delta x}{\lambda} = \pm \int_{\Psi_i}^{\Psi_f} \frac{d\Psi}{\sqrt{2 \cosh(\Psi) - C}}$$

En faisant le changement de variable $m = e^{\Psi/2}$, on obtient :

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = \pm \int_{m_i}^{m_f} \frac{ds}{\sqrt{(m^2 - a^2)(m^2 - b^2)}} \quad (\text{D.4})$$

$$\text{avec } a^2 = \frac{C + \sqrt{C^2 - 4}}{2} = e^{V_c} \quad \text{et} \quad b^2 = \frac{C - \sqrt{C^2 - 4}}{2} = e^{V_c}$$

Si nous appliquons l'équation D.4 sur le domaine $[0, D]$, on obtient :

$$\frac{D}{\lambda} = 4 \int_a^{m_s} \frac{ds}{\sqrt{(m^2 - a^2)(m^2 - b^2)}} \quad (\text{D.5})$$

avec $m_s = e^{\Psi_s/2}$. L'expression D.5 peut alors s'écrire à l'aide des intégrales elliptiques incomplètes du premier ordre $F(\phi_s, k)$ conduisant à la relation suivante :

$$\frac{4}{a} F(\phi_s, k) = \frac{D}{\lambda} \quad (\text{D.6})$$

$$\text{où } F(\phi, k) = a \int_a^s \frac{dt}{\sqrt{(t^2 - a^2)(t^2 - b^2)}} \quad \text{avec } k = \frac{b}{a} < 1$$

$$\text{et } \sin^2(\phi) = \frac{s^2 - a^2}{s^2 - b^2} \quad ; \quad \cos^2(\phi) = \frac{a^2 - b^2}{s^2 - b^2}$$

Pour calculer les valeurs des intégrales elliptiques, nous utilisons l'algorithme R_F de Carlson [147] qui donne une valeur d'erreur relative inférieure à 3×10^{-4} :

$$F(\phi, k) = \sin(\phi) R_F(\cos^2(\phi), 1 - k^2 \sin^2(\phi), 1) \quad (\text{D.7})$$

Lors de ces calculs, on distingue deux types de paramètres : ceux qui dépendent directement du potentiel au centre du canal, à savoir a et b et ceux qui dépendent des conditions aux limites, à savoir $m_s = e^{\Psi_s/2}$. Nous résolvons donc l'équation D.6 dans les deux cas extrêmes de conditions aux limites possibles :

- Condition limite à potentiel constant : le potentiel Ψ_s est imposé et fixe pour toutes les distances, imposant alors la variable m_s .

- Condition limite à densité surfacique de charges constante. On s'appuie alors sur la condition à la limite suivante :

$$\frac{1}{\lambda^2}(2 \cosh(\Psi_s) - C) = \frac{4}{l_g} \quad (\text{D.8})$$

faisant intervenir la longueur de Gouy : $l_g = \frac{2\epsilon kT}{e\sigma}$. Ici la longueur de Gouy est imposée et il faut alors déterminer le potentiel de surface indispensable à la résolution de l'équation D.6 en utilisant la relation D.8. En posant $x_s = e^{\Psi_s}$, cette équation conduit à :

$$x_s^2 - \left(C + \frac{4\lambda_D^2}{l_g^2} \right) x_s + 1 = 0 \quad (\text{D.9})$$

La résolution de cette équation amène une unique solution positive :

$$e^{\Psi_s} = \delta_s + \sqrt{\delta_s^2 - 1} \quad ; \quad \delta_s = \frac{1}{2} \left(e^{\Psi_c} + e^{-\Psi_c} + \frac{4\lambda_D^2}{l_g^2} \right) \quad (\text{D.10})$$

De façon plus concrète, le calcul d'une courbe de force électrostatique entre une sphère et un plan est implémenté sous Igor résolvant l'équation D.6 pour un ensemble de distances régulièrement espacées et s'étendant jusqu'à dix fois la longueur de Debye. Pour chaque pas de distance, la pression de disjonction normalisée est calculée puis intégrée numériquement pour obtenir l'énergie par unité de surface. La force électrostatique est alors accessible grâce à l'approximation de Derjaguin.

Bibliographie

- [1] E. J. W. Verwey. The Electrical Double Layer and the Stability of Lyophobic Colloids. *Chemical Reviews*, 16(3) :363–415, 1935.
- [2] Arne Tiselius. A new apparatus for electrophoretic analysis of colloidal mixtures. *Transactions of the Faraday Society*, 33 :524–531, 1937.
- [3] Ryan T. Turgeon and Michael T. Bowser. Micro free-flow electrophoresis : theory and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(1) :187–198, May 2009.
- [4] P. A. Varotsos, N. V. Sarlis, and E. S. Skordas. Electric Fields that ”Arrive” before the Time Derivative of the Magnetic Field prior to Major Earthquakes. *Physical Review Letters*, 91(14), October 2003.
- [5] Paul WJ Glover and Matthew D. Jackson. Borehole electrokinetics. *The Leading Edge*, 29(6) :724–728, 2010.
- [6] H.A. Stone, A.D. Stroock, and A. Ajdari. ENGINEERING FLOWS IN SMALL DEVICES. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36(1) :381–411, January 2004.
- [7] Todd M. Squires and Stephen R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of modern physics*, 77(3) :977, 2005.
- [8] Octave Levenspiel and Noel de Nevers. The osmotic pump. *Science*, 183(4121) :157–160, 1974.
- [9] T Humplik, J Lee, S C O ?Hern, B A Fellman, M A Baig, S F Hassan, M A Atieh, F Rahman, T Laoui, R Karnik, and E N Wang. Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 22(29) :292001, July 2011.
- [10] Richard S Norman. Water salination : a source of energy. *Science*, 186(4161) :350–352, 1974.
- [11] John N Weinstein and Frank B Leitz. Electric power from differences in salinity : the dialytic battery. *Science*, 191(4227) :557–559, 1976.
- [12] Statkraft halts osmotic power investments | Statkraft. <http://www.statkraft.com/media/news/News-archive/2013/Statkraft-halts-osmotic-power-investments>.
- [13] Bruce E. Logan and Menachem Elimelech. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature*, 488(7411) :313–319, August 2012.
- [14] Alessandro Siria, Philippe Poncharal, Anne-Laure Bianco, R ?my Fulcrand, Xavier Blase, Stephen T. Purcell, and Lyd ?ric Bocquet. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438) :455–458, February 2013.

- [15] Derek Stein, Maarten Kruithof, and Cees Dekker. Surface-Charge-Governed Ion Transport in Nanofluidic Channels. *Physical Review Letters*, 93(3), July 2004.
- [16] Douwe Jan Bonthuis and Roland R. Netz. Unraveling the Combined Effects of Dielectric and Viscosity Profiles on Surface Capacitance, Electro-Osmotic Mobility, and Electric Surface Conductivity. *Langmuir*, 28(46) :16049–16059, November 2012.
- [17] Alice Sze, David Erickson, Liqing Ren, and Dongqing Li. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2) :402–410, May 2003.
- [18] Frank H. J. van der Heyden, Derek Stein, and Cees Dekker. Streaming Currents in a Single Nanofluidic Channel. *Physical Review Letters*, 95(11), September 2005.
- [19] Frank H. J. van der Heyden, Douwe Jan Bonthuis, Derek Stein, Christine Meyer, and Cees Dekker. Power Generation by Pressure-Driven Transport of Ions in Nanofluidic Channels. *Nano Letters*, 7(4) :1022–1025, April 2007.
- [20] A. G. Van der Put and B. H. Bijsterbosch. Electrokinetic measurements on concentrated polystyrene dispersions and their theoretical interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2) :499–507, 1983.
- [21] R. W. O'Brien and W. T. Perrins. The electrical conductivity of a porous plug. *Journal of colloid and interface science*, 99(1) :20–31, 1984.
- [22] C.F Zukoski and D.A Saville. The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer : I. the dynamic model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 114(1) :32–44, November 1986.
- [23] C.F Zukoski and D.A Saville. The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer : II comparisons between theory and experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 114(1) :45–53, November 1986.
- [24] J. Lyklema. On the slip process in electrokinetics. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 92(1-2) :41–49, 1994.
- [25] Hiroyuki Ohno. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2011.
- [26] Alan B. McEwen, Stephen F. McDevitt, and Victor R. Koch. Nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors : imidazolium cations and inorganic fluorides with organic carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4) :L84–L86, 1997.
- [27] A Lewandowski and M Galiński. Carbon-ion liquid double-layer capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3) :281–286, March 2004.
- [28] Ye Song, Xufei Zhu, Xinlong Wang, and Mingjie Wang. Characteristics of ionic liquid-based electrolytes for chip type aluminum electrolytic capacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1) :610–615, June 2006.
- [29] Kanako Yuyama, Gen Masuda, Hiroshi Yoshida, and Takaya Sato. Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications. *Journal of Power Sources*, 162(2) :1401–1408, November 2006.

- [30] Marisa C Buzzeo, Russell G Evans, and Richard G Compton. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry? A review. *ChemPhysChem*, 5(8) :1106–1120, 2004.
- [31] Frank Endres. Ionic liquids : solvents for the electrodeposition of metals and semi-conductors. *ChemPhysChem*, 3(2) :144–154, 2002.
- [32] Jacob N Israelachvili. Measurement of the viscosity of liquids in very thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 110(1) :263–271, March 1986.
- [33] Richard M Pashley and Jacob N Israelachvili. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 101(2) :511–523, October 1984.
- [34] Tim J. Senden, Calum J. Drummond, and Patrick Kekicheff. Atomic Force Microscopy : Imaging with Electrical Double Layer Interactions. *Langmuir*, 10(2) :358–362, February 1994.
- [35] William A. Ducker, Tim J. Senden, and Richard M. Pashley. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, 353(6341) :239–241, September 1991.
- [36] Andr ? Tonck. *D ?veloppement d’un appareil de mesure de forces de surface et de nanorh ?ologie*. PhD thesis, Ecole centrale Lyon, 1989.
- [37] Fr ?d ?ric Restagno, J ?r ?me Crassous, Elisabeth Charlaix, C ?cile Cottin-Bizonne, and Michel Monchanin. A new surface forces apparatus for nanorheology. *Review of Scientific Instruments*, 73(6) :2292, 2002.
- [38] B. Cross and J. Crassous. Rheological properties of a highly confined film of a lyotropic lamellar phase. *The European Physical Journal E*, 14(3) :249–257, July 2004.
- [39] A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, and E. Charlaix. Nanoscale Flow on a Bubble Mattress : Effect of Surface Elasticity. *Physical Review Letters*, 100(13), March 2008.
- [40] Ibrahim Bou-Malham and Lionel Bureau. Nanoconfined ionic liquids : effect of surface charges on flow and molecular layering. *Soft Matter*, 6(17) :4062, 2010.
- [41] Susan Perkin. Ionic liquids in confined geometries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15) :5052, 2012.
- [42] Alexander M. Smith, Kevin R. J. Lovelock, Nitya Nand Gosvami, Peter Licence, Andrew Dolan, Tom Welton, and Susan Perkin. Monolayer to Bilayer Structural Transition in Confined Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(3) :378–382, February 2013.
- [43] Matthew A. Gebbie, Markus Valtiner, Xavier Banquy, Eric T. Fox, Wesley A. Henderson, and Jacob N. Israelachvili. Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(24) :9674–9679, 2013.
- [44] Susan Perkin, Mathieu Salanne, Paul Madden, and Ruth Lynden-Bell. Is a Stern and diffuse layer model appropriate to ionic liquids at surfaces? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44) :E4121–E4121, 2013.

- [45] Matthew A. Gebbie, Markus Valtiner, Xavier Banquy, Wesley A. Henderson, and Jacob N. Israelachvili. Reply to Perkin et al. : Experimental observations demonstrate that ionic liquids form both bound (Stern) and diffuse electric double layers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110 :E4122, 2013.
- [46] Igor Siretanu, Daniel Ebeling, Martin P. Andersson, S. L. Svane Stipp, Albert Philippe, Martien Cohen Stuart, Dirk van den Ende, and Frieder Mugele. Direct observation of ionic structure at solid-liquid interfaces : a deep look into the Stern Layer. *Scientific Reports*, 4, May 2014.
- [47] Igor Siretanu, Jean-Paul Chapel, Delfi Bastos-González, and Carlos Drummond. Ions-Induced Nanostructuration : Effect of Specific Ionic Adsorption on Hydrophobic Polymer Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(22) :6814–6822, June 2013.
- [48] Frieder Mugele. Pr ?sentation r ?alis ?e ? l' ?cole des Houches "Liquides aux interfaces" en 2015.
- [49] H.K. Christenson and R.G. Horn. Direct measurement of the force between solid surfaces in a polar liquid. *Chemical Physics Letters*, 98(1) :45–48, June 1983.
- [50] Th.F. Tadros and J. Lyklema. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 17(3-4) :267–275, June 1968.
- [51] RP Abendroth. Behavior of a pyrogenic silica in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 34(4) :591–596, 1970.
- [52] Ionel Popa, Prashant Sinha, Marco Finessi, Plinio Maroni, Georg Papastavrou, and Michal Borkovec. Importance of Charge Regulation in Attractive Double-Layer Forces between Dissimilar Surfaces. *Physical Review Letters*, 104(22), June 2010.
- [53] Zhijun Jiang and Derek Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Physical Review E*, 83(3), March 2011.
- [54] Brian J. Kirby and Ernest F. Hasselbrink. Zeta potential of microfluidic substrates : 2. Data for polymers. *ELECTROPHORESIS*, 25(2) :203–213, January 2004.
- [55] Brian J. Kirby and Ernest F. Hasselbrink. Zeta potential of microfluidic substrates : 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *ELECTROPHORESIS*, 25(2) :187–202, January 2004.
- [56] John L. Anderson and Dennis C. Prieve. Diffusiophoresis caused by gradients of strongly adsorbing solutes. *Langmuir*, 7(2) :403–406, 1991.
- [57] I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert, and L. Bocquet. Dynamic Clustering in Active Colloidal Suspensions with Chemical Signaling. *Physical Review Letters*, 108(26), June 2012.
- [58] Edouard Brunet and Armand Ajdari. Generalized Onsager relations for electrokinetic effects in anisotropic and heterogeneous geometries. *Physical Review E*, 69(1), January 2004.
- [59] J. Veerman, R.M. de Jong, M. Saakes, S.J. Metz, and G.J. Harmsen. Reverse electrodialysis : Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density. *Journal of Membrane Science*, 343(1-2) :7–15, November 2009.

- [60] George A. Parks. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 65(2) :177–198, 1965.
- [61] Robert J Hunter. *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, 1993.
- [62] G Lef?vre, M Duc, and M F ?doroff. Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2) :274–282, January 2004.
- [63] C. I. Bouzigues, P. Tabeling, and L. Bocquet. Nanofluidics in the Debye Layer at Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces. *Physical Review Letters*, 101(11), September 2008.
- [64] Jacob N. Israelachvili. Measurement of forces between surfaces immersed in electrolyte solutions. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 65 :20, 1978.
- [65] P. Claesson, R. G. Horn, and R. M. Pashley. Measurement of surface forces between mica sheets immersed in aqueous quaternary ammonium ion solutions. *Journal of colloid and interface science*, 100(1) :250–263, 1984.
- [66] P. K ?kicheff, S. Marc ?elja, T. J. Senden, and V. E. Shubin. Charge reversal seen in electrical double layer interaction of surfaces immersed in 2 :1 calcium electrolyte. *The Journal of Chemical Physics*, 99(8) :6098, 1993.
- [67] B. Derjaguin. Untersuchungen ?ber die Reibung und Adh ?sion, IV : Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen. *Kolloid-Zeitschrift*, 69(2) :155–164, November 1934.
- [68] Cunlu Zhao, Daniel Ebeling, Igor Siretanu, Dirk van den Ende, and Frieder Mugele. Extracting local surface charges and charge regulation behavior from atomic force microscopy measurements at heterogeneous solid-electrolyte interfaces. *Nanoscale*, 7(39) :16298–16311, 2015.
- [69] Reto B. Schoch, Jongyoon Han, and Philippe Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80(3) :839–883, July 2008.
- [70] Marie-Charlotte Audry. *Etude par AFM ? sonde collo ?dale de l ?adh ?sion entre surfaces rugueuses en milieu aqueux et de l ?amplification du transport ?lectrocin ?tique par le glissement interfacial*. PhD thesis, 2009.
- [71] Sony Joseph and N. R. Aluru. Why Are Carbon Nanotubes Fast Transporters of Water? *Nano Letters*, 8(2) :452–458, February 2008.
- [72] D. Lis, E. H. G. Backus, J. Hunger, S. H. Parekh, and M. Bonn. Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry. *Science*, 344(6188) :1138–1142, June 2014.
- [73] D. Y. C. Chan and R. G. Horn. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 83(10) :5311, 1985.
- [74] A. Tonck, J. M. Georges, and J. L. Loubet. Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 126(1) :150–163, 1988.
- [75] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, and E. Charlaix. Nanorheology : an investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *The European Physical Journal E*, 9(1) :47–53, 2002.

- [76] Howard Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16(3-4) :242–251, December 1961.
- [77] Olga I. Vinogradova. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 11(6) :2213–2220, 1995.
- [78] Cécile Cottin-Bizonne, Audrey Steinberger, Benjamin Cross, Olivier Raccurt, and Elisabeth Charlaix. Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces ? . *Langmuir*, 24(4) :1165–1172, February 2008.
- [79] C.I Bouzigues, L Bocquet, E Charlaix, C Cottin-Bizonne, B Cross, L Joly, A Steinberger, C Ybert, and P Tabeling. Using surface force apparatus, diffusion and velocimetry to measure slip lengths. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1869) :1455–1468, April 2008.
- [80] Audrey Steinberger. *Nanorh ?ologie : ?coulement limite et friction ? l ? interface liquide-solide*. PhD thesis, Universit ? Claude Bernard Lyon I,, 2006.
- [81] Adam P. Bowles, Christopher D. F. Honig, and William A. Ducker. No-Slip Boundary Condition for Weak Solid ?Liquid Interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17) :8613–8621, May 2011.
- [82] Cécile Cottin-Bizonne. *Hydrodynamique ? l'interface solide-liquide : ?tude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique mol ?culaire*. PhD thesis, Universit ? Claude Bernard Lyon I, 2007.
- [83] Hertz. Ueber die Ber ?hrung fester elastischer K ?rper. *Journal f ?r die reine und angewandte Mathematik (Crelle's Journal)*, 1882(92), 1882.
- [84] Richard Villey. *Nanorh ?ologie des liquides confin ?s : application ? la nanom ?canique de couches minces*. PhD thesis, 2013.
- [85] S. Leroy and E. Charlaix. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics*, 674 :389–407, May 2011.
- [86] Fr ?d ?ric Restagno. *Interactions entre contacts solides et cin ?tique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques*. PhD thesis, Ecole Normale Sup ?rieure de Lyon, 2000.
- [87] S T Smith, D G Chetwynd, and D K Bowen. Design and assessment of monolithic high precision translation mechanisms. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 20(8) :977–983, August 1987.
- [88] MG Nomarski. Microinterf ?rom ?tre diff ?rentiel ? ondes polaris ?es. *Journal de Physique et le Radium*, 16 :S9–S13, 1955.
- [89] Ludovic Bellon, Sergio Ciliberto, Hatem Boubaker, and Laurent Guyon. Differential interferometry with a complex contrast. *Optics communications*, 207(1) :49–56, 2002.
- [90] C. Sch ?nenberger and S. F. Alvarado. A differential interferometer for force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 60(10) :3131, 1989.
- [91] N. Bello Gonz ?lez and F. Kneer. Narrow-band full Stokes polarimetry of small structures on the Sun with speckle methods. *Astronomy and Astrophysics*, 480(1) :265–275, March 2008.

- [92] Frédéric Restagno, Jérôme Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin. A new capacitive sensor for displacement measurement in a surface-force apparatus. *Measurement Science and Technology*, 12(1) :16, 2001.
- [93] Pierdomenico Paolino, Felipe A. Aguilar Sandoval, and Ludovic Bellon. Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 84(9) :095001, 2013.
- [94] Peter L. M. Heydemann. Determination and correction of quadrature fringe measurement errors in interferometers. *Applied Optics*, 20(19) :3382, October 1981.
- [95] Chien-ming Wu, Ching-shen Su, and Gwo-Sheng Peng. Correction of nonlinearity in one-frequency optical interferometry. *Measurement Science and Technology*, 7(4) :520, 1996.
- [96] David L. Platus. Negative-stiffness-mechanism vibration isolation systems. In *San Jose-DL tentative*, pages 44–54. International Society for Optics and Photonics, 1992.
- [97] Donnes constructeur minusK - <http://www.minusk.com/products/bm1-bench-top-vibration-isolation-platforms.html>.
- [98] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3) :1073–1095, 2010.
- [99] Chloé Barraud. *Nanorhéologie de fluides complexes aux interfaces*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [100] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Elsevier, Acad. Press, Amsterdam, 3. ed edition, 2011.
- [101] EM Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solids. 1956.
- [102] Boris V. Derjaguin, Vladimir M. Muller, and Yu P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and interface science*, 53(2) :314–326, 1975.
- [103] Richard Villey, Emmanuelle Martinot, Cécile Cottin-Bizonne, Magali Phaner-Goutorbe, Liliane Leger, Frédéric Restagno, and Elisabeth Charlaix. Effect of Surface Elasticity on the Rheology of Nanometric Liquids. *Physical Review Letters*, 111(21), November 2013.
- [104] David R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- [105] Prakash K. Muhuri and Dilip K. Hazra. Density and viscosity of propylene carbonate+ 2-methoxyethanol at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(3) :582–585, 1995.
- [106] Joseph Kestin, H Ezzat Khalifa, and Robert J Correia. Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20–150 C and the pressure range 0.1–35 MPa. *Journal of physical and chemical reference data*, 10(1) :71–88, 1981.
- [107] Hirofumi Daiguji, Peidong Yang, Andrew J. Szeri, and Arun Majumdar. Electrochemomechanical Energy Conversion in Nanofluidic Channels. *Nano Letters*, 4(12) :2315–2321, December 2004.

- [108] R. S. Eisenberg. Computing the field in proteins and channels. *Journal of Membrane Biology*, 150(1) :1–25, 1996.
- [109] Isaak Rubinstein and Boris Zaltzman. Probing the extended space charge by harmonic disturbances. *Physical Review E*, 80(2), August 2009.
- [110] Celine Merlet. *Modeling ion adsorption in carbon nanopores*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, September 2013.
- [111] Douglas R. MacFarlane, Naoki Tachikawa, Maria Forsyth, Jennifer M. Pringle, Patrick C. Howlett, Gloria D. Elliott, James H. Davis, Masayoshi Watanabe, Patrice Simon, and C. Austen Angell. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.*, 7(1) :232–250, 2014.
- [112] Alexei A. Kornyshev. Double-Layer in Ionic Liquids : Paradigm Change? *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(20) :5545–5557, May 2007.
- [113] Svyatoslav Kondrat, Peng Wu, Rui Qiao, and Alexei A. Kornyshev. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nature Materials*, 13(4) :387–393, March 2014.
- [114] Laure Timperman, Piotr Skowron, Aurelien Boisset, Herve Galiano, Daniel Lemordant, Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin, and Meriem Anouti. Triethylammonium bis(tetrafluoromethylsulfonyl)amide protic ionic liquid as an electrolyte for electrical double-layer capacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(22) :8199–8207, 2012.
- [115] Rob Atkin and Gregory G. Warr. Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13) :5162–5168, April 2007.
- [116] Kazuhide Ueno, Motohiro Kasuya, Masayoshi Watanabe, Masashi Mizukami, and Kazue Kurihara. Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(16) :4066, 2010.
- [117] Roger G. Horn. Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 75(3) :1400, 1981.
- [118] H. K. Christenson, R. G. Horn, and J. N. Israelachvili. Measurement of forces due to structure in hydrocarbon liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 88(1) :79–88, 1982.
- [119] Hugo K. Christenson. Experimental measurements of solvation forces in nonpolar liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 78(11) :6906, 1983.
- [120] R. Capozza, A. Benassi, A. Vanossi, and E. Tosatti. Electrical charging effects on the sliding friction of a model nano-confined ionic liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 143(14) :144703, October 2015.
- [121] R. Capozza, A. Vanossi, A. Benassi, and E. Tosatti. Squeezeout phenomena and boundary layer formation of a model ionic liquid under confinement and charging. *The Journal of Chemical Physics*, 142(6) :064707, February 2015.
- [122] Alexander M. Smith, Alpha A. Lee, and Susan Perkin. The Electrostatic Screening Length in Concentrated Electrolytes Increases with Concentration. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(12) :2157–2163, June 2016.
- [123] Betül Uralcan, İlhan A. Aksay, Pablo G. Debenedetti, and David T. Limmer. Concentration Fluctuations and Capacitive Response in Dense Ionic Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13) :2333–2338, 2016.

- [124] Lionel Bureau. Conversation priv ?e.
- [125] Nageshwar D Khupse, Shabana R Kurolikar, and Anil Kumar. Temperature dependent viscosity of mixtures of ionic liquids at different compositions. *Indian journal of chemistry. Section A, Inorganic, bio-inorganic, physical, theoretical & analytical chemistry*, 49(5) :727, 2010.
- [126] Samuel Leroy. *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation m'ecanique des surfaces molles*. PhD thesis, Universit'e Claude Bernard-Lyon I, 2010.
- [127] Ge-Bo Pan and Werner Freyland. 2d phase transition of PF6 adlayers at the electrified ionic liquid/Au(111) interface. *Chemical Physics Letters*, 427(1-3) :96–100, August 2006.
- [128] Aaron Elbourne, Samila McDonald, Kislon Vo ?chovsky, Frank Endres, Gregory G. Warr, and Rob Atkin. Nanostructure of the Ionic Liquid ?Graphite Stern Layer. *ACS Nano*, 9(7) :7608–7620, July 2015.
- [129] Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Jia-Wei Yan, Zhao-Bin Chen, and Bing-Wei Mao. Double Layer of Au(100)/Ionic Liquid Interface and Its Stability in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Angewandte Chemie*, 121(28) :5250–5253, June 2009.
- [130] Benjamin Rotenberg and Mathieu Salanne. Structural Transitions at Ionic Liquid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24) :4978–4985, December 2015.
- [131] Alpha A. Lee and Susan Perkin. Ion ?Image Interactions and Phase Transition at Electrolyte ?Metal Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pages 2753–2757, July 2016.
- [132] Simone Bovio, Alessandro Podest ?, Cristina Lenardi, and Paolo Milani. Evidence of Extended Solidlike Layering in [Bmim][NTf2] Ionic Liquid Thin Films at Room-Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(19) :6600–6603, May 2009.
- [133] S Bovio, A Podest ?, P Milani, P Ballone, and M G Del P ?polo. Nanometric ionic-liquid films on silica : a joint experimental and computational study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(42) :424118, October 2009.
- [134] Vera Lockett, Rossen Sedev, John Ralston, Mike Horne, and Theo Rodopoulos. Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids : Influence of Potential, Cation Size, and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(19) :7486–7495, May 2008.
- [135] Donald R Franceschetti, J Ross Macdonald, and Richard P Buck. Interpretation of Finite-Length-Warburg-Type Impedances in Supported and Unsupported Electrochemical Cells with Kinetically Reversible Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(5) :1368–1371, 1991.
- [136] M. F. Mathias and O. Haas. An alternating current impedance model including migration and redox-site interactions at polymer-modified electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(7) :3174–3182, 1992.
- [137] Hubert H Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2007. OCLC : 234780020.
- [138] Tam ?s Pajkossy and Lajos Nyikos. Impedance of fractal blocking electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(10) :2061–2064, 1986.

- [139] Tamás Pajkossy. Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1) :111–125, 1994.
- [140] B. Sapoval, J.-N. Chazalviel, and J. Peyriere. Electrical response of fractal and porous interfaces. *Physical Review A*, 38(11) :5867, 1988.
- [141] Frieder Mugele. Conversation privée.
- [142] Pierre Durand. *Électrostatique tome 2, tome 2.*. Masson, Paris, 1966. OCLC : 929662204.
- [143] L Boyer, F Houzard, A Tonck, J-L Loubet, and J-M Georges. The influence of surface roughness on the capacitance between a sphere and a plane. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27(7) :1504, 1994.
- [144] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck. Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 98(9) :7345, 1993.
- [145] G. Jourdan, A. Lambrecht, F. Comin, and J. Chevrier. Quantitative non-contact dynamic Casimir force measurements. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(3) :31001, February 2009.
- [146] S. de Man, K. Heck, R. J. Wijngaarden, and D. Iannuzzi. Contact potentials in Casimir force setups : An experimental analysis. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(3) :C4A25, 2010.
- [147] Bille C Carlson. Numerical computation of real or complex elliptic integrals. *Numerical Algorithms*, 10(1) :13–26, 1995.

Étude rhéologique des électrolytes confinés en Appareil à Forces de Surfaces dynamique

Résumé

Cette thèse de doctorat présente une étude expérimentale des propriétés rhéologiques d'électrolytes confinés et de la mécanique des doubles couches électriques.

Afin d'étudier simultanément les propriétés d'équilibre et de transport d'électrolytes confinés proches de parois électriquement chargées, nous avons développé un appareil à forces de surfaces dynamique. Cette technique combine à la fois des mesures à l'équilibre, à l'instar des appareils à forces de surfaces classiques, et des mesures dynamiques permettant de caractériser les phénomènes de transport.

Nous avons tout d'abord montré l'existence d'une sur-dissipation induite par les ions issus des électrolytes dilués par rapport à un comportement newtonien classique. De plus, nous avons mis en évidence un comportement élastique des doubles couches électriques dépendant de la fréquence. Une approche théorique vient compléter et expliquer en partie les résultats expérimentaux.

Enfin nous nous sommes intéressés à la dynamique d'électrolytes concentrés : les liquides ioniques. Nous avons étudié l'influence, sur la viscosité et les propriétés du liquide à l'interface solide-liquide, d'un champ électrique intense appliqué perpendiculairement à l'écoulement, comme rencontré dans les super-condensateurs.

Rheological behavior of confined electrolytes with dynamic surface forces apparatus.

Abstract

This thesis presents an experimental study of rheological properties of confined electrolytes and mechanics of electric double layer.

In order to study simultaneously equilibrium and transport of confined electrolytes nearby charged surfaces, we developed a dynamic surface force apparatus. This technique enables both steady state measurements, as provided by common surface forces apparatus, and dynamic measurements that allow characterizing the transport phenomena.

First, we showed the existence of an over-dissipative behavior of weak electrolytes compared to a classical newtonian fluid. Furthermore we highlighted a frequency dependence of the EDL elastic behavior. Alongside, a theoretical approach completes and explains partially the experimental observations.

Finally we studied the dynamics of ionic liquid, a type of concentrated electrolytes. We looked at the influence of a huge electric field, applied perpendicularly to the surfaces, on the viscosity and the properties of the liquid nearby the surfaces, as found in super-capacitors.