THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

M. SYLVAIN FRANIATTE

le jeudi 12 octobre 2023

Titre :

Dynamique de la ligne de contact à l'échelle nanoscopique

École doctorale :

Mécanique, Énergétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)

Directeur(s) de Thèse :

M. THIERRY ONDARCUHU

M. PHILIPPE TORDJEMAN

Rapporteurs :

M. BENOIT COASNE, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

MME LAURENCE TALINI, CNRS

Membre(s) du jury :

M. THOMAS BICKEL, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, Président

MME CHRISTINA VILLENEUVE, TOULOUSE INP, Membre

M. PHILIPPE TORDJEMAN, TOULOUSE INP, Membre

M. THIERRY ONDARCUHU, TOULOUSE INP, Membre

Résumé

Lorsqu'une goutte est déposée sur une surface, les trois phases solide, liquide et air se rejoignent au niveau d'une ligne : la ligne de contact. La physique de cette ligne est un problème multi-échelle complexe qui nécessite de coupler effets hydrodynamiques et mécanismes moléculaires. La composition chimique de la surface et les défauts de surface au niveau de la ligne de contact ont ainsi un impact sur le comportement macroscopique de la goutte. L'étude de la dynamique de la ligne à l'échelle du nanomètre prend alors tout son sens. Pour aborder ce sujet, nous utilisons un montage expérimental basé sur le trempage à une interface liquide d'un nanocylindre dont le diamètre varie de 15 à 1000 nm selon les expériences. Cette nanofibre est manipulée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Cette thèse s'articule ainsi autour de l'utilisation de deux modes de cet outil : le mode contact pour la mesure de la force capillaire et le mode modulation de fréquence (FM) pour la mesure de la dissipation. Des simulations numériques mises en œuvre à l'aide du logiciel libre Surface Evolver permettent une meilleure interprétation des données expérimentales.

De expériences réalisées en mode contact ont permis de mettre en évidence un nouveau phénomène physique de désorption moléculaire. Nous avons montré que l'énergie de surface d'une nanofibre évolue en fonction du nombre de trempages successifs dans un liquide, alors que la topographie reste strictement inchangée. Une évolution contraire est observée lorsque la fibre est laissée à l'air libre. La réalisation d'un grand nombre d'expériences permet de proposer un mécanisme basé sur l'adsorption sur la pointe de contaminants moléculaires atmosphériques et de leur désorption par trempage dans le liquide. Des expériences spécifiques ont démontré que seules les zones balayées par la ligne de contact sont nettoyées. La désorption moléculaire a donc lieu au passage de la ligne de contact, ce qui est justifié par le fait que les distorsions de la ligne de contact à l'échelle nanométrique génèrent une énergie capillaire du même ordre de grandeur que l'énergie d'adsorption des polluants. Une désorption de polluants atmosphérique est alors effective après une quinzaine de trempages. Ce nombre caractéristique de trempage dépend des molécules adsorbées et pas du liquide utilisé ni de la vitesse de la ligne de contact, ce qui est compatible avec le mécanisme capillaire proposé. Cependant, ce mécanisme reste à être précisé, notamment par la réalisation d'expériences en atmosphère contrôlée et de simulations de dynamique moléculaire. D'autre part, ce nouveau type de désorption moléculaire ouvre de nouvelles perspectives pour le nettoyage à l'échelle moléculaire.

D'autres expériences utilisant le mode FM ont permis de comprendre l'impact d'un défaut topographique sur le déplacement d'une ligne de contact. En effet, la présence d'un défaut génère une signature particulière sur les courbes de force obtenues en mode contact et un pic caractéristique sur les courbes de dissipation au-delà d'une amplitude d'oscillation seuil. L'énergie dissipée dépend des tensions de surfaces des différentes interfaces et de la topographie des défauts. Une observation importante est que l'énergie dissipée ne dépend pas de la vitesse de la ligne de contact et donc de mécanismes visqueux comme suggéré par des modèles. Ainsi, un mécanisme de dissipation indépendant de la viscosité a été mis en évidence. Parallèlement, les simulations numériques ont permis d'estimer la taille des défauts présents sur la nanofibre utilisée.

L'utilisation d'un microscope AFM dans le cadre de cette thèse a permis de mieux comprendre les interactions de la ligne de contact avec des défauts de surface ou les molécules qui y sont adsorbées. Ces études à l'échelle nanométrique apportent ainsi un éclairage nouveau sur la dynamique de la ligne de contact et peuvent amener à revisiter sa description.

Abstract

When a drop is deposited on a surface, the three phases - solid, liquid and air - meet at a line : the contact line. The physics of this line is a complex multi-scale problem that requires the coupling of hydrodynamic effects and molecular mechanisms. The chemical composition of the surface and surface defects at the contact line have an impact on the macroscopic behaviour of the drop. The study of the dynamics of the line at the nanometre scale therefore takes on its full meaning. To tackle this subject, we are using an experimental set-up based on dipping a nanocylinder, the diameter of which varies from 15 to 1000 nm depending on the experiment, in a liquid interface. This nanofibre is manipulated using an atomic force microscope (AFM). This thesis focuses on the use of two modes of this tool : contact mode for measuring capillary force and frequency modulation (FM) mode for measuring dissipation. Numerical simulations using the free Surface Evolver software were used to better interpret the experimental data.

Experiments carried out in contact mode revealed a new physical phenomenon of molecular desorption. We have shown that the surface energy of a nanofibre changes as a function of the number of successive dipping cycles in a liquid, while the topography remains strictly unchanged. The opposite trend is observed when the fibre is left in the open air. A large number of experiments have been carried out, enabling us to propose a mechanism based on the adsorption of atmospheric molecular contaminants on the tip and their desorption by soaking in the liquid. Specific experiments have shown that only the areas swept by the contact line are cleaned. Molecular desorption therefore takes place as the contact line passes, which is justified by the fact that the distortions of the contact line on a nanometric scale generate a capillary energy of the same order of magnitude as the adsorption energy of the pollutants. Desorption of atmospheric pollutants is therefore effective after about fifteen dipping cycles. This characteristic number of dips depends on the molecules adsorbed and not on the liquid used or the speed of the contact line, which is compatible with the proposed capillary mechanism. However, this mechanism remains to be clarified, in particular by carrying out experiments in a controlled atmosphere and molecular dynamics simulations. On the other hand, this new type of molecular desorption opens up new prospects for cleaning on a molecular scale.

Other experiments using the FM mode have enabled us to understand the impact of a topographical defect on the displacement of a contact line. The presence of a defect generates a particular signature on the force curves obtained in contact mode and a characteristic peak on the dissipation curves above a threshold oscillation amplitude. The energy dissipated depends on the surface tensions of the various interfaces and the topography of the defects. An important observation is that the dissipated energy does not depend on the speed of the contact line and therefore on viscous mechanisms as suggested by models. A dissipation mechanism independent of viscosity has therefore been demonstrated. At the same time, numerical simulations were used to estimate the size of the defects present on the nanofibre used.

The use of an AFM microscope as part of this thesis has enabled a better understanding of the interactions of the contact line with surface defects or the molecules adsorbed onto them. These studies at the nanometric scale shed new light on the dynamics of the contact line and may lead us to revisit its description.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Laurence Talini et Benoît Coasne d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Leur relecture a en effet permis de soulever des questions scientifiques intéressantes. Merci également à Christina Villeneuve et Thomas Bickel d'avoir pris part au jury et de l'avoir présidé. Leurs questions ont permis d'alimenter une discussion scientifique fournie.

Je souhaite aussi remercier Thierry Ondarçuhu et Philippe Tordjeman d'avoir été mes directeur et co-directeur de thèse. Ils m'ont en effet permis d'avoir une grande liberté dans mes travaux de recherche tout en étant souvent présents et accessibles. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas. J'ai aussi eu la chance de pouvoir marcher à leurs côtés lors de nombreuses manifestations contre la réforme des retraites.

Je remercie chaleureusement Antoine Afflard d'avoir partagé mon bureau. Nous nous sommes d'ailleurs rencontrés à l'enseeiht. Ce fut l'un des premiers étudiant de ma promotion que j'ai pu rencontré en arrivant à Toulouse. Il a ainsi participé pleinement à la beauté de ces 7 années toulousaines. Il m'a aussi permis de pouvoir sortir souvent de mon sujet lors de nombreux échanges sur sa thèse portant sur la détection de bulles dans un métal liquide. Il y a eu aussi de nombreuses discussions politiques ou portant sur l'énergie et notre utilisation souvent excessive de celle-ci. Nous avons aussi pu passer de bons moments lors de randonnées (entre autres) dans le Pays Basque, les Pyrénées, les Alpes ou lors de soirées à Toulouse ensemble avec Rémi Macadré et d'autres amis. Ce furent de belles bouffées d'oxygène. Rémi a d'ailleurs aussi commencé une thèse peu de temps après Antoine. Cette thèse porte porte sur l'étude d'émulsions avec un montage expérimental peu courant. Elle s'effectue entre l'IMFT et le LGC à Labège. Il n'était donc pas tout le temps là mais sa présence m'a malgré tout apporté du soutien.

Plus globalement, je tiens à remercier les doctorant·e·s et autres chercheur·euse·s du groupes Interfaces et de l'IMFT en général. Les thématiques de recherche y sont en effet très variées et permettent ainsi d'avoir des discussions scientifiques intéressantes et multiples. Rien que dans le couloir, on pouvait passer de la détection de bulles de gaz dans un métal liquide à l'optimisation du fonctionnement d'une imprimante 3D de cellules vivantes ou encore l'étude de largages par canadaires pour la lutte contre les feux de forêt. Ces travaux de thèse étant menés par Gautier Dussuyer et Corentin Calbrix. Malgré l'éloignement de nos sujets, nous avons tout de même pu échanger sur des questions techniques comme l'utilisation de Python, entre autres. Tout cela a permis d'entretenir une très bonne et stimulante ambiance de travail.

Je désire aussi remercier mes parents qui m'ont permis de pouvoir faire des études supérieures dans de bonnes conditions. Ce fut en effet un investissement important de leur part aussi bien financier que temporel lors de ma prépa. Je leur en serai toujours reconnaissant.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma copine Justine Andrieux pour sa joie de vivre et pour sa présence à mes côtés malgré des moments difficiles. Je sais pouvoir compter sur elle pour toute sortes d'aventures comme des randonnées-bivouac ou des voyages à vélo et pour vivre des moments improbables.

Table des matières

Résumé iii

Abstract v

Remerciements vii

Introduction 1

I Introduction aux méthodes expérimentales 9

1 Étude de nanoménisque par AFM 11
1.1 Le pont de Wilhelmy . . . 11
1.2 La méthode de la fibre pendante . . . 12
1.3 Conclusion . . . 15

2 Le microscope à force atomique 19
2.1 Le mode contact . . . 20
2.2 Le mode modulation d'amplitude (AM) . . . 22
2.3 Le mode modulation de fréquence (FM) . . . 24
2.3.1 Excitation d'une poutre encastrée . . . 25
2.3.2 Le modèle masse-ressort . . . 27
2.3.3 Fonctionnement des asservissements . . . 30
2.4 Calibration sans contact du microscope AFM . . . 32
2.5 Conclusion . . . 33

II Théorie, calculs et simulations numériques 41

3 Le modèle d'une fibre axisymétrique et quelques calculs 43
3.1 Impact des défauts sur la force capillaire . . . 43
3.2 Modélisation axisymétrique de la fibre . . . 45
3.2.1 Profil d'un ménisque . . . 45
3.2.2 Raideur du ménisque . . . 48
3.2.3 Calcul théorique d'une courbe de force . . . 48
3.2.4 Méthodes de calcul des angles de contact . . . 52
3.2.5 Reconstruction de la topographie . . . 55
3.3 Conclusion . . . 59

4 Simulation numérique de notre expérience avec Surface Evolver 61
4.1 Présentation de Surface Evolver . . . 61
4.1.1 La méthode des éléments finis . . . 61
4.1.2 Calcul de la force et de l'énergie capillaire . . . 62
4.1.3 Minimisation de l'énergie . . . 62

4.2 Mise en place . . . 63
4.2.1 Géométrie et conditions aux limites . . . 63
4.2.2 Maillage de la géométrie . . . 64
4.2.3 Calcul de la force capillaire . . . 69
4.2.4 Schéma global du fonctionnement du code . . . 69
4.2.5 Calcul en parallèle . . . 72
4.3 Comparaison avec le modèle axisymétrique . . . 72
4.3.1 Validation du code avec un défaut axisymétrique . . . 72
4.3.2 Résultats obtenus sur un défaut ponctuel . . . 74
4.3.3 Déformation de l'interface générée par une ligne de contact sinusoïdale . . . 80
4.4 Conclusion . . . 81

III Expériences avec l'AFM 83

5 Désorption moléculaire par le déplacement d'une ligne de contact 85
5.1 Introduction . . . 85
5.2 Section Expérimentale . . . 85
5.3 Modèle de force capillaire pour un cylindre avec des défauts topographiques . . . 88
5.4 Résultats expérimentaux . . . 91
5.5 Mécanisme de désorption . . . 96
5.6 Conclusion . . . 105

6 Étude de la dissipation au niveau de la ligne de contact induite par la présence d'un défaut topographique 109
6.1 Introduction . . . 109
6.2 Méthode expérimentale . . . 109
6.3 Résultats . . . 110
6.3.1 Des pics de dissipation liés aux cycles d'hystérésis . . . 110
6.3.2 Dissipation d'un défaut isolé . . . 114
6.3.3 Le régime inertiel . . . 118
6.4 Calcul de la taille des défauts . . . 120
6.5 Conclusion . . . 123

Conclusion 127

Bibliographie 130

Publications 141

Introduction

Le déplacement d'une goutte d'eau sur un substrat quelconque est facilement observable mais difficilement prédictible. Les jours de pluies, il est courant de voir des gouttes s'accumuler sur certaines parois verticales alors que la gravité exerce une force sur celles-ci. Sur d'autres surfaces aucune goutte ne se forme. Ces surfaces deviennent alors simplement humide au toucher en raison de la formation d'un film. Lorsqu'une goutte est en mouvement, elle est souvent amenée à s'arrêter pour finir par repartir quelque temps plus tard quand il n'y a pas une bifurcation inopinée. Ces phénomènes dits de mouillage largement connus peuvent être expliqués qualitativement.

Prenons une surface de chimie homogène et parfaitement plate. Au contact de cette surface, un liquide prendra la forme d'un film ou d'une goutte. La forme est alors déterminée par les énergies de surface des différentes interfaces : γ pour l'interface liquide-vapeur, γ_{SV} pour l'interface solide-vapeur et γ_{SL} pour l'interface solide-liquide. À l'aide de ces énergies, on définit alors un paramètre d'étalement $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma)$. Si $S \geqslant 0$, un film se forme. On dit que le mouillage est total. Le film correspond alors à la situation où l'énergie est minimisée puisque l'énergie de surface sèche (γ_{SV}) est plus importante que l'énergie de surface humide ($\gamma_{SL} + \gamma$) [1]. En revanche, si $S < 0$, une goutte se forme. Le mouillage est partiel. Cette goutte est alors entourée par une ligne où se rejoignent les trois phases du problème : le solide, le liquide et la vapeur. Cet endroit est appelé la ligne de contact et est caractérisé par l'angle de contact : l'angle formé entre la surface du solide et l'interface liquide-vapeur. Sur une surface idéale, cet angle d'équilibre thermodynamique θ_Y est donné par la loi d'Young, illustrée par la figure 1, en fonction des énergies de surface des trois interfaces [1, 2] :

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \tag{1}$$

Lorsque l'angle de contact θ_Y a une valeur comprise entre 0° et 90°, la surface est dite hydrophile. La surface est dite non mouillante ou hydrophobe lorsque l'angle de contact θ_Y est supérieur à 90°. Cependant, cette loi est donnée pour une surface de chimie homogène et parfaitement plate.

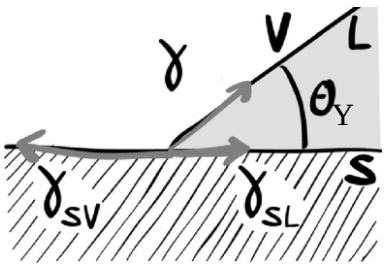

FIGURE 1 – Schéma de principe de la loi d'Young [2].

Quelque soit la surface considérée, celle-ci comportera toujours des défauts. Ils peuvent être de deux natures différentes : chimique (les molécules de la surface diffèrent localement) ou topographique (il y a une bosse, ou un creux,...). Ces défauts changent localement l'angle de

contact d'équilibre. Ces défauts peuvent avoir une taille descendant jusqu'au nanomètre, rendant difficile leur caractérisation. La ligne de contact est alors distordue par de nombreux défauts sur toute sa longueur, ce qui change l'angle de contact d'équilibre.

Pour calculer un angle de contact d'équilibre en tenant compte de l'hétérogénéité des surfaces réelles, il existe entre autre deux formulations selon le cas de figure rencontré [3, 4]. Lorsque la chimie de surface est hétérogène, il existe le modèle de Cassie pour traiter le problème. L'idée est ici de considérer que la surface du solide est hétérogène et possède donc deux domaines distincts avec des énergies de surface différentes. Ces domaines sont de nature chimique différente. L'angle de contact est alors différent pour chaque domaine. Pour une surface donnée, il y a donc un domaine 1 qui avec un angle θ_1 associé et un domaine 2 avec un angle θ_2 associé. Ces deux domaines occupent chacun une fraction de la surface. On définit donc deux fractions surfaciques ϕ_1 et ϕ_2. Il suffit ensuite simplement de faire une moyenne pondérée par les fractions surfaciques des fonctions cosinus des angles de contact d'équilibres :

$$\cos\theta_{eq} = \phi_1 \cos\theta_1 + \phi_2 \cos\theta_2, \tag{2}$$

avec $\phi_1 + \phi_2 = 1$ (la surface considérée n'est constituée que des domaines 1 et 2). Lorsque la surface est considérée comme chimiquement homogène mais qu'elle comporte des défauts topographiques, il existe l'approche de Wenzel [3, 4]. Cette approche consiste à considérer que l'interface solide-liquide épouse parfaitement la topographie de la surface solide. La surface réelle A du solide est alors plus grande que la surface projetée A_0 du solide (correspondant à celle que l'on mesure macroscopiquement). L'angle de contact d'équilibre θ_{eq} devient alors :

$$\cos\theta_{eq} = \frac{A}{A_0}\cos\theta_Y. \tag{3}$$

Étant donné que $A > A_0$, la rugosité $r = A/A_0$ a donc pour effet de rendre la surface plus mouillante lorsque le mouillage est partiel ($0° < \theta_Y < 90°$). Ce cas correspond à un liquide qui s'infiltre dans toutes les infractuosités de la surface solide. Cependant, ce n'est pas toujours le cas. Lorsque le liquide reste au sommet les défauts topographiques, il est possible d'utiliser le modèle de Cassie en considérant un domaine pour les poches de vapeur et un autre pour le contact solide-liquide. Toutefois, ces lois sont phénoménologiques et ne donnent pas d'explication précise sur les mécanismes en jeu aux petites échelles.

La présence de défauts a aussi pour effet de créer une hystérésis de l'angle de contact θ_M mesuré macroscopiquement. Ainsi, l'angle de contact n'est pas le même lorsque la ligne de contact avance ou recule. La figure 2 montre une évolution qualitative du phénomène. Quelque soit la vitesse V de la ligne de contact à l'avancée ou à la reculée, une hystérésis est toujours observée. Certaines études ont cherché à annuler cette hystérésis en faisant vibrer la surface [5, 6] quand d'autres ont cherché à étudier les effets de la vitesse et de la viscosité [7, 8].

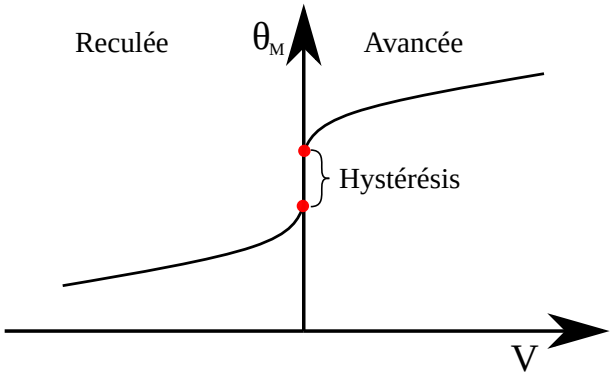

FIGURE 2 – Schéma de l'évolution de l'angle de contact apparent θ_M en fonction de la vitesse V de la ligne de contact.

Lorsque la ligne de contact se déplace, il y a toujours un écoulement dans la goutte qui l'accompagne. Cet écoulement est laminaire et se fait dans un coin de liquide. En notant u la composante de vitesse du liquide parallèle à la surface et y l'axe orthogonal la surface, la contrainte visqueuse est alors dépendante de $\frac{\partial u}{\partial y}$. Ce gradient est inversement proportionnelle à la hauteur du coin de liquide. Or, la hauteur, pouvant être de l'ordre de quelques millimètre (au milieu d'une goutte par exemple), est nulle au niveau de la ligne de contact, ce qui impliquerait une contrainte visqueuse infinie. Pour éviter cette divergence de la contrainte visqueuse, il faut procéder à une renormalisation. En dessous d'une certaine distance (de l'ordre du nanomètre) à la ligne de contact, la condition de non glissement à la paroi est donc remplacée par une condition de glissement définie à l'aide de la longueur de Navier l_g :

$$u = l_g \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| . \tag{4}$$

La longueur l_g est de l'ordre de 1 à 10 nm [9]. Tout comme la contrainte visqueuse, l'angle de contact évolue en fonction de la distance à la ligne de contact. À l'aide de raccordements successifs entre les échelles microscopiques, intermédiaires et macroscopiques, il est possible d'aboutir à l'équation de Cox-Voïnov (ici approximée) [3, 4, 10, 11] :

$$\theta_M^3 = \theta_\mu^3 + 9 \ln \left(\frac{l_M}{l_\mu} \right) \mathrm{Ca}, \tag{5}$$

avec θ_M l'angle de contact macroscopique, θ_μ l'angle de contact microscopique, l_μ une longueur microscopique, l_M une longueur caractéristique macroscopique et $\mathrm{Ca} = \mu V/\gamma$ le nombre capillaire où μ est la viscosité, γ la tension de surface et V la vitesse de la ligne de contact. Cette expression est importante puisqu'elle montre que l'angle de contact apparent, que l'on peut voir aux échelles macroscopique n'est pas nécessairement le même que celui qui existe à l'échelle moléculaire. Il faut donc bien souvent comprendre la dynamique de l'angle de contact microscopique pour pouvoir prédire celle de l'ensemble. Or, il n'y a pas de modèle pour expliquer la dépendance de cet angle de contact microscopique θ_μ avec la vitesse de la ligne de contact. L'approche hydrodynamique marche donc bien pour de faibles nombres capillaires tant que l'angle de contact microscopique reste indépendant de la vitesse [3].

Étant donné que le voisinage de la ligne de contact représente une zone étendue sur quelques nanomètres au maximum, le mécanisme peut être modélisé d'une autre façon. Ainsi, le modèle MKT (Molecular kinetic theory) propose de modéliser le déplacement de la ligne de contact à l'aide d'une théorie de cinétique moléculaire pour expliquer la variation de l'angle de contact macroscopique θ_M [3, 4, 12]. En raison de l'agitation thermique des molécules, celles-ci vibrent à une fréquence ν_0 donnée par :

$$\nu_0 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{N_A k_B T}}, \tag{6}$$

où k_B et h sont les constantes de Boltzmann et de Planck, N_A est le nombre d'Avogadro, T la température et ΔG l'énergie d'activation des oscillations. La vitesse V de la ligne de contact est ensuite dépendante de la fréquence nette $\nu = \nu^+ - \nu^-$ d'oscillation des molécules. La fréquence ν^+ correspond à la fréquence de déplacement des molécules vers l'avant et la fréquence ν^- la fréquence de déplacement vers l'arrière. La force d'Young hors équilibre $\gamma(\cos\theta_{eq} - \cos\theta_M)$ modifie ensuite la hauteur de la barrière de potentiel ΔG qui devient $\Delta G \pm 0.5\gamma(\cos\theta_{eq} - \cos\theta_M)\lambda^2$. Le paramètre λ correspond à la distance entre deux sites d'adsorption. La vitesse V de la ligne de contact est donc définie par :

$$V = \lambda\nu = \lambda(\nu^+ - \nu^-) = 2\lambda\nu_0 \sinh \left(\frac{\gamma(\cos\theta_{eq} - \cos\theta_M)\lambda^2}{2k_B T} \right). \tag{7}$$

Cependant, l'expression de ν_0 peut prendre différentes formes et la définition de ΔG n'est que qualitative [3, 4]. Malgré ce flou, ce modèle a l'avantage d'être simple et d'expliquer certaines

dynamiques observées. Il propose ainsi que le déplacement de la ligne de contact peut être un processus thermiquement activé. Certains auteurs suggèrent que le déplacement décrit pourrait finalement correspondre au désancrage de la ligne de contact au niveau des défauts de la surface solide mais cela reste une question ouverte. Globalement, les valeurs pour λ, qui caractérise aussi la rugosité de surface, sont de l'ordre du nanomètre dans la littérature [3]. Cette rugosité de surface génère ainsi une distorsion de la ligne de contact à l'échelle du nanomètre. Le modèle MKT permet ainsi d'expliquer des régimes observés à très basse vitesse, là où les modèles hydrodynamiques n'y arrivent pas. Cependant, les modèles hydrodynamiques redeviennent plus performants aux régimes de plus hautes vitesses.

Dans l'état actuel des connaissances, nous avons donc des modèles hydrodynamiques dans lesquels la viscosité des liquides est responsable de la variation de l'angle de contact avec la vitesse de la ligne de contact. Or, ce postulat ne fonctionne plus à des vitesses trop élevées puisque l'évolution inexpliquée de l'angle de contact microscopique θ_μ devient significative. Ces modèles sont aussi mis en défaut à des vitesses trop faibles. Le modèle MKT permet alors de reproduire des tendances mais il introduit des énergies d'activation qui sont floues. Le problème fondamental est qu'il reste à comprendre l'interaction de la ligne de contact avec des défauts topographiques ou chimiques. Quel est le mécanisme précis responsable de la dissipation au niveau de la ligne de contact lorsque celle-ci franchit un défaut ? Les effets visqueux interviennent-ils dans ce mécanisme ?

En plus d'être sensible aux défauts de surface, l'angle de contact peut être modulé à l'aide de traitements de surface. Il a été démontré qu'une monocouche de molécules [13, 14] ou un revêtement d'épaisseur atomique [15] modifie la mouillabilité du substrat sous-jacent, tandis que des aspérités nanométriques peuvent rendre une surface super-hydrophile ou super-hydrophobe [16, 17]. La contamination par des particules ou des espèces chimiques provenant du liquide ou de l'atmosphère régit également les propriétés de mouillage dans de nombreux systèmes naturels et industriels [18-20]. Les principaux polluants atmosphériques sont connus comme étant des hydrocarbures à chaîne courte entre autre [21, 22]. Leur énergie d'adsorption est globalement proche des $10k_BT$ [23, 24]. Or l'énergie capillaire venant de la distorsion de la ligne de contact est du même ordre de grandeur [25]. Une action possible de la ligne de contact sur la surface, à l'échelle moléculaire, nécessite donc une grande attention. D'autre part, il est connu que la force capillaire à la ligne de contact peut déplacer des particules [26-28], aligner de l'ADN [29] ou des nanotubes de carbone [30]. Le passage d'une ligne de contact peut-il désorber des molécules ?

Afin d'étudier les problématiques énoncées dans les deux derniers paragraphes, nous avons utilisé un montage expérimental reposant sur l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM). Cet outil permet l'étude de la dynamique de la ligne de contact à l'échelle nanoscopique. Il est alors possible de mesurer précisément la force capillaire s'exerçant sur cette fibre tout en réalisant un grand nombre de trempage. Une évolution précise de la force est donc possible. L'ajout d'une vibration à la fréquence de résonance de la pointe permet d'autre part de mesurer précisément la dissipation et notamment celle de la ligne de contact. Enfin, l'utilisation de nanocylindre dont le diamètre atteint les 15 nm permet de s'assurer que la ligne de contact franchit un très petit nombre de défauts à la fois.

Cette thèse s'articule en trois parties.

La première partie présente les méthodes expérimentales en deux chapitres. De précédentes expériences utilisant le même montage que le nôtre sont évoquées au cours du premier chapitre. Celles-ci montrent que le microscope AFM est un outil performant et prometteur pour la caractérisation de petites quantités de liquides. Le deuxième chapitre détaille le fonctionnement de l'AFM et la polyvalence de cet outil. Le fonctionnement des différents modes est détaillé ainsi que leurs apports.

La deuxième partie regroupe les développements réalisés à partir d'un modèle analytique simple et des simulations numériques. Le chapitre 3 présente ainsi une modélisation basée sur l'hypothèse que la fibre est axisymétrique. Cette hypothèse permet de s'affranchir d'une dépendance de la position angulaire. La ligne de contact peut alors être réduite à un point dans un repère 2D axisymétrique. Cela nous permet de proposer des méthodes simples de calcul d'angle de contact ou de reconstruction topographique à partir de courbes de force. La physique du problème est donc qualitativement expliquée mais cette hypothèse de fibre axisymétrique n'est que rarement vérifiée. La réalisation de simulations numériques au chapitre 4 permet de s'affranchir de l'hypothèse d'une fibre axisymétrique. L'analyse des résultats des simulations permet de comprendre l'effet d'un passage d'un défaut axisymétrique à un défaut ponctuel. Un modèle simple permet ainsi de modéliser des défauts non axisymétrique en fonction de leur largeur orthoradiale. Ce modèle permet ainsi de calculer la taille et la largeurs des défauts en analysant précisément une courbe de force.

La troisième partie rassemble les résultats de nos expériences réalisées avec notre microscope AFM. Le chapitre 5 détaille la désorption moléculaire consécutive au passage de la ligne de contact. Cette analyse se base sur l'évolution des courbes de force en fonction du nombre de trempage. La réalisation de plusieurs séries de 100 trempages espacés d'un temps de pause variable permettent de montrer que la surface du nanocylindre est rapidement recontaminée par des polluants atmosphériques. Enfin, le dernier chapitre traite du problème fondamental de la dissipation au niveau de la ligne de contact lorsque celle-ci franchit un défaut. Nous pouvons ainsi montrer que l'énergie dissipée est indépendante de la vitesse de déplacement de la ligne de contact. Ce travail permet ainsi de caractériser précisément un mécanisme de dissipation indépendant de la viscosité au niveau de la ligne de contact. D'autre part, les tailles des défauts de notre nanofibre ont pu être calculés à partir de l'analyse des courbes de force.

Bibliographie

[1] Pierre Gilles De Gennes, David Quere et Francoise Brochard-Wyart. *Capillary and wetting phenomena : Drops, bubble, pearls, waves, pringer*. Springer, 2004 (cf. p. 1).

[2] Antonin Marchand et al. "Why is surface tension a force parallel to the interface ?" In : *American Journal of Physics* 79.10 (2011), p. 999-1008 (cf. p. 1).

[3] Melanie Ramiasa et al. "The influence of topography on dynamic wetting". In : *Advances in colloid and interface science* 206 (2014), p. 275-293 (cf. p. 2-4, 13, 15, 119).

[4] Daniel Bonn et al. "Wetting and spreading". In : *Reviews of modern physics* 81.2 (2009), p. 739 (cf. p. 2, 3, 11).

[5] Claire Andrieu, Cecile Sykes et Francoise Brochard. "Average spreading parameter on heterogeneous surfaces". In : *Langmuir* 10.7 (1994), p. 2077-2080 (cf. p. 2).

[6] Tammar S Meiron, Abraham Marmur et I Sam Saguy. "Contact angle measurement on rough surfaces". In : *Journal of colloid and interface science* 274.2 (2004), p. 637-644 (cf. p. 2).

[7] Robert A Hayes et John Ralston. "Forced liquid movement on low energy surfaces". In : *Journal of colloid and interface science* 159.2 (1993), p. 429-438 (cf. p. 2).

[8] Jordan G Petrov et al. "Dynamics of partial wetting and dewetting in well-defined systems". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.7 (2003), p. 1634-1645 (cf. p. 2).

[9] Lydéric Bocquet et Elisabeth Charlaix. "Nanofluidics, from bulk to interfaces". In : *Chemical Society Reviews* 39.3 (2010), p. 1073-1095 (cf. p. 3).

[10] RG Cox. "The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow". In : *Journal of fluid mechanics* 168 (1986), p. 169-194 (cf. p. 3, 119).

[11] OV Voinov. "Hydrodynamics of wetting". In : *Fluid dynamics* 11.5 (1976), p. 714-721 (cf. p. 3, 119).

[12] TD Blake et JM Haynes. "Kinetics of liquidliquid displacement". In : *Journal of colloid and interface science* 30.3 (1969), p. 421-423 (cf. p. 3, 13, 99, 119).

[13] P Silberzan et al. "Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers". In : *Langmuir* 7.8 (1991), p. 1647-1651 (cf. p. 4).

[14] Sang Chul Lim et al. "Surface-treatment effects on organic thin-film transistors". In : *Synthetic Metals* 148.1 (2005), p. 75-79 (cf. p. 4).

[15] Thierry Ondarçuhu et al. "Wettability of partially suspended graphene". In : *Sci. Rep.* 6 (2016), p. 24237. issn : 2045-2322 (cf. p. 4).

[16] Antonio Checco, Atikur Rahman et Charles T Black. "Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly". In : *Adv. Mat.* 26.6 (2014), p. 886-891 (cf. p. 4).

[17] Jikang Yuan et al. "Superwetting nanowire membranes for selective absorption". In : *Nature nanotechnology* 3.6 (2008), p. 332-336 (cf. p. 4).

[18] Harald F Okorn-Schmidt et al. “Particle cleaning technologies to meet advanced semiconductor device process requirements”. In : *ECS J. S. State Sci. Technol.* 3.1 (2013), N3069 (cf. p. 4).

[19] Zhiting Li et al. “Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite”. In : *Nature materials* 12.10 (2013), p. 925-931 (cf. p. 4, 96).

[20] Eric Forrest et al. “Influence of surface contamination on the wettability of heat transfer surfaces”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 91 (2015), p. 311-317 (cf. p. 4).

[21] Youssef Belmabkhout, Rodrigo Serna-Guerrero et Abdelhamid Sayari. “Adsorption of CO2 from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1 : Pure CO2 adsorption”. In : *Chem. Engin. Sci.* 64.17 (2009), p. 3721-3728 (cf. p. 4, 99).

[22] Dylan B Millet et al. “Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study : Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions”. In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 110.D7 (2005) (cf. p. 4, 97, 99).

[23] S. Funk, J. Goering et U. Burghaus. “Adsorption kinetics and dynamics of small organic molecules on a silica wafer : Butane, pentane, nonane, thiophene, and methanol adsorption on SiO2/Si(111)”. In : *Appl. Surf. Sci.* 254.16 (2008), p. 5271-5275. issn : 0169-4332. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208003073 (cf. p. 4, 99).

[24] Yi Zhao et al. “Carbon dioxide adsorption on polyacrylamide-impregnated silica gel and breakthrough modeling”. In : *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012), p. 708-716 (cf. p. 4, 99).

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[26] Prabhakar Sharma, Markus Flury et Jun Zhou. “Detachment of colloids from a solid surface by a moving air–water interface”. In : *J. Colloid Interf. Sci.* 326.1 (2008), p. 143-150 (cf. p. 4).

[27] Surachet Aramrak, Markus Flury et James B Harsh. “Detachment of deposited colloids by advancing and receding air–water interfaces”. In : *Langmuir* 27.16 (2011), p. 9985-9993 (cf. p. 4).

[28] Abhinav Naga et al. “How a water drop removes a particle from a hydrophobic surface”. In : *Soft Matt.* 17.7 (2021), p. 1746-1755 (cf. p. 4).

[29] D. Bensimon et al. “Stretching DNA with a Receding Meniscus : Experiments and Models”. In : *Phys. Rev. Lett.* 74 (23 1995), p. 4754-4757. doi : 10.1103/PhysRevLett.74.4754. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.4754 (cf. p. 4).

[30] Gerdes, S. et al. “Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction”. In : *Europhys. Lett.* 48.3 (1999), p. 292-298. doi : 10.1209/epl/i1999-00480-8. url : https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00480-8 (cf. p. 4).

Première partie

Introduction aux méthodes expérimentales

Chapitre 1

Étude de nanoménisque par AFM

Dans ce chapitre, nous présentons le principe du pont de Wilhelmy. Il s'agit d'un montage expérimental dans lequel on va tremper une plaque dans un bain de liquide. Nous discutons ensuite des limites de ce montage puis nous présentons une évolution de ce montage : la méthode de la fibre pendante. La plaque du premier montage est remplacé par une fibre. Quelques expériences sont présentées montrant les possibilités offertes par ce montage expérimental.

1.1 Le pont de Wilhelmy

Initialement, le pont de Wilhelmy est un montage expérimental où une plaque est partiellement immergée dans un bain de liquide et où un tensiomètre est utilisé pour mesurer la force capillaire du liquide sur la plaque [32]. Ce montage a ensuite légèrement varié en remplaçant le tensiomètre par des méthodes optiques de mesure de l'angle de contact en estimant la hauteur du ménisque par exemple [4, 31, 33, 34]. Il est aussi possible de translater la plaque pour y mesurer des angles de contact dynamiques voire une épaisseur de liquide lorsque la plaque est

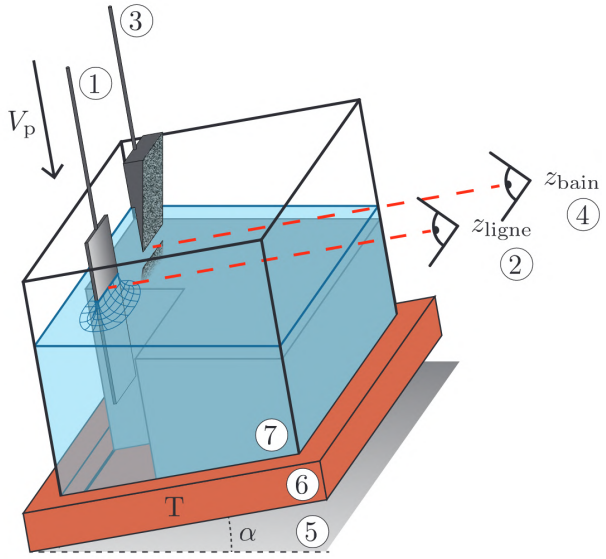

FIGURE 1.1 – Schéma du montage expérimental : une plaque à étudier est plongée dans un bain de liquide à une vitesse V_p (1), la hauteur de la ligne de contact z_{ligne} est suivie à d'une caméra (2), la réflexion d'une pointe en inox (3) à la surface du liquide permet de mesurer le niveau du bain z_{bain} à l'aide d'une autre caméra (4). L'ensemble du bain est incliné pour ne pas être gêné par le ménisque sur la paroi vitré (5) et la température est contrôlée (6). Un bloc en inox doublé d'un système de stabilisation active (non repésentée) permettent d'amortir les vibrations de la surface du liquide (7) [31].

retirée suffisamment vite pour induire la formation d'un film [35, 36].

Ce montage expérimental peut être très précis et peut permettre de descendre à des nombres capillaire $Ca = \mu V_p/\gamma$ (avec μ la viscosité, γ la tension de surface du liquide et V_p la vitesse de la plaque) très faibles. Un schéma du montage expérimental est donné en figure 1.1. La hauteur de la ligne de contact z_{ligne} ainsi que celle du bain z_{bain} sont mesurées à l'aide de deux caméras. Ce montage expérimental permet en effet de descendre à des vitesses de déplacement de 1 nm/s. Le développement d'un algorithme a aussi permis le calcul de l'angle de contact microscopique θ_μ à partir de la mesure de l'ascension capillaire $z = z_{ligne} - z_{bain}$ [31]. C'est le seul travail, à notre connaissance, qui résout l'hydrodynamique de manière à calculer l'angle microscopique θ_μ. Cela permet donc de bien voir les évolutions des angles macroscopique θ_M et microscopiques θ_μ comme illustrées par la figure 1.2. Cette figure permet ainsi de voir à partir de quel valeurs du nombre capillaire Ca la dissipation est d'origine visqueuse. En effet, ce n'est que pour $Ca > 10^{-4}$ que les angles macroscopique et microscopiques sont différents, montrant que la dissipation visqueuse devient importante. Pour des nombres capillaires plus faibles, l'évolution de $\cos\theta_M$ ou $\cos\theta_\mu$ suit bien un régime thermiquement activé [31].

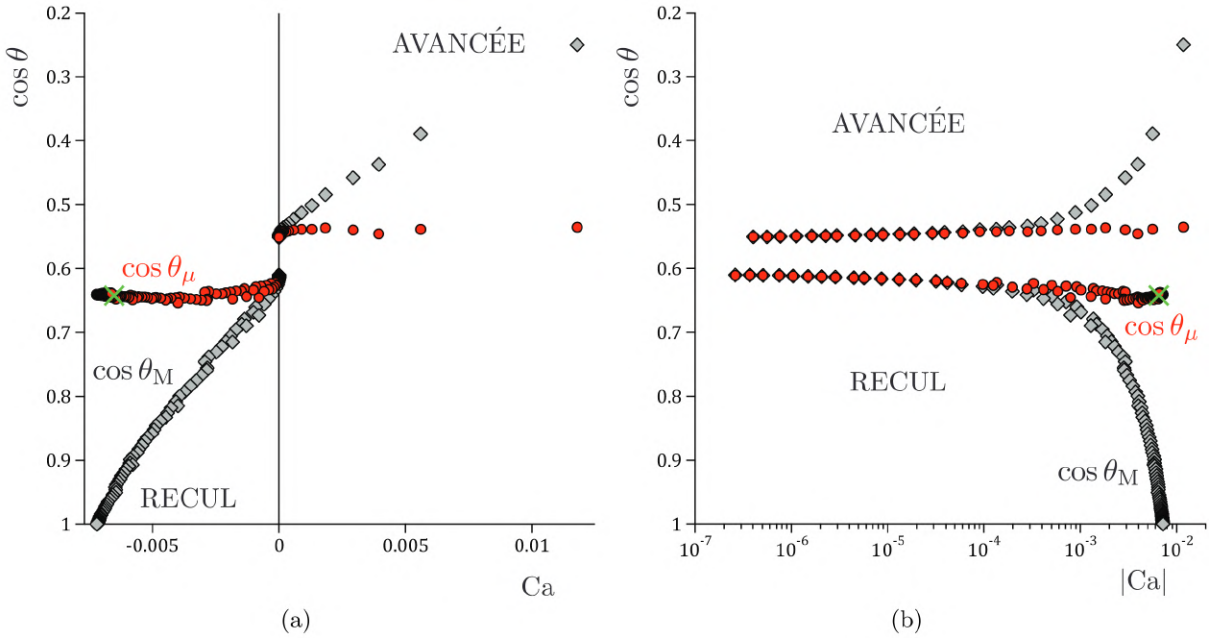

FIGURE 1.2 – Évolution des angles de contact macroscopique θ_M (losanges gris) et microscopique θ_μ (cercles rouges) avec une échelle linéaire (a) ou semi-logarithmique (b) [31].

Les progrès dans la fabrication de surfaces texturées ont permis la réalisation de surface dont la rugosité est bien mieux contrôlée [37]. Cependant, l'étude de la distorsion de la ligne de contact sur une plaque pose des limites. L'utilisation de méthodes optiques pour suivre la distorsion empêche de descendre jusqu'à l'échelle moléculaire. De plus, le fait de conserver une géométrie plane empêche d'avoir une ligne de contact ancrée sur un petit nombre de défauts. La méthode de la fibre pendante permet de s'affranchir de ces limites.

1.2 La méthode de la fibre pendante

Le principe de la méthode de la fibre pendante est donc de tremper un cylindre ayant un diamètre très petit (de quelques micromètres à une dizaine de nanomètres) dans du liquide comme le montre la figure 1.3.

Lorsque l'on trempe le cylindre simplement, celui-ci est soumis essentiellement à la force capillaire de manière générale en négligeant la dissipation visqueuse due à la translation du

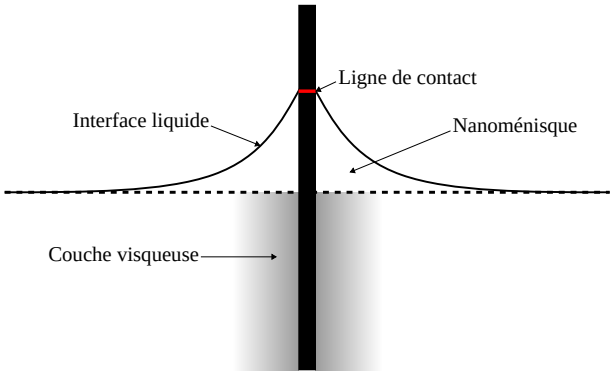

FIGURE 1.3 – Schéma de principe de la méthode de la fibre pendante

cylindre et la poussée d'Archimède. L'expression de cette force verticale F_{cap} est dépendante de l'angle de l'interface pris par rapport à la verticale au niveau de la surface de la pointe θ_V et du rayon de la pointe R :

$$F_{cap} = 2\pi R\gamma \cos(\theta_V), \tag{1.1}$$

où γ est la tension de surface du liquide et R le rayon de la fibre. Lorsque la chimie de surface est homogène, l'expression précise de θ_V est dépendante des variations du rayon R :

$$\theta_V = \theta_0 - \frac{\partial R}{\partial x} \tag{1.2}$$

où θ_0 correspond à l'angle d'avancée ou de reculée pris sur une portion où le rayon R est constant et où x correspond à la position verticale sur la pointe. Ainsi, la présence de défauts à la surface de la pointe provoque l'apparition de pics caractéristiques sur les courbes de force. Pour un défauts topographique correspondant à une petite bosse, cela se traduit par la présence d'un pic de force à l'avancée et à la reculée alignée sur une droite. La signature d'un défaut sur une courbe de force est donc facilement reconnaissable (voir chapitre 3). La figure 1.4b montre une courbe de force obtenue obtenue en trempant un nanotube de carbone monté situé à l'extrémité d'un cône de carbone amorphe [38]. La tendance globale de la courbe de force suit les variations de taille du rayon de la fibre et il est possible de voir plusieurs petits pics de force. Ces petits pics sont dus à la présence de défauts topographiques qui sont tellement petits qu'on les distingue à peine sur l'image de la pointe obtenue au microscope électronique à balayage 1.4a. La forme caractéristique de ces petits pics avait été prédite en 1984 [25]. D'autres études ont aussi utilisé cette méthode la dynamique du déplacement de la ligne de contact en étudiant l'effet de la vitesse de déplacement de la fibre ou encore la relaxation de la ligne de contcact après un arrêt brutal du déplacement de la pointe [39, 40]. L'utilisation du modèle MKT [12] mène au même conclusion que le reste de la littérature à ce sujet, à savoir une rugosité de surface autour de 1 nanomètre [3].

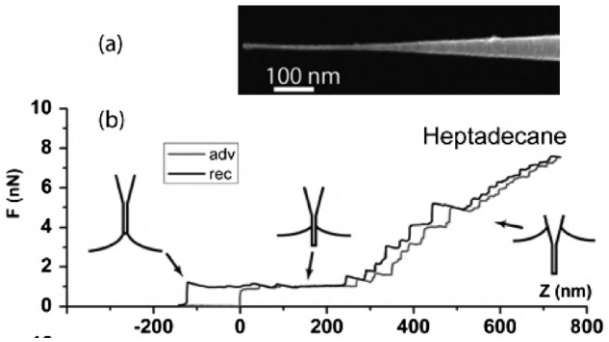

FIGURE 1.4 – (a) Image au microscope électronique à balayage de la pointe utilisée. (b) Courbe de force en fonction de la hauteur immergée dans le liquide [38].

Sur la figure 1.5a, la force est nulle lorsque la fibre ne touche pas le liquide et devient subitement non nulle au moment de la formation du ménisque. La courbe en bleu claire correspond à la force mesurée à l'avancée lorsque la fibre est enfoncée dans le liquide et la courbe en bleu foncé correspond à celle mesurée à la reculée lorsque la fibre est retirée du liquide. Il s'agit d'une pointe comportant plusieurs gros défauts topographiques montrés en figure 1.5c dont 3 sont visibles sur la courbe de force. Les défauts topographiques sont en effet reconnaissables par la présence d'un pic de force à l'avancée et à la reculée alignée sur une droite. Ce résultat découle du fait qu'un défaut topographique peut être modélisé par une succession d'un défaut mouillant et non mouillant (voir chapitre 3). Ainsi, les courbes de force permettent de détecter des défauts sur la pointe et de connaître leur nature (topographique ou chimique). D'autre part, il est aussi possible de mettre en place un asservissement pour toujours faire vibrer la pointe à sa fréquence de résonance. C'est le principe du mode FM (Frequency Modulation) présenté au chapitre 2 à la section 2.3. Ce mode permet de mesurer directement la dissipation tout en balayant la surface de la pointe comme le montre la figure 1.5b. Le suivi de la dissipation d'un ménisque ancré sur un défaut est ainsi possible. Un modèle hydrodynamique permet d'interpréter les pics de dissipation obtenus au niveau des gros défauts axisymétriques [41].

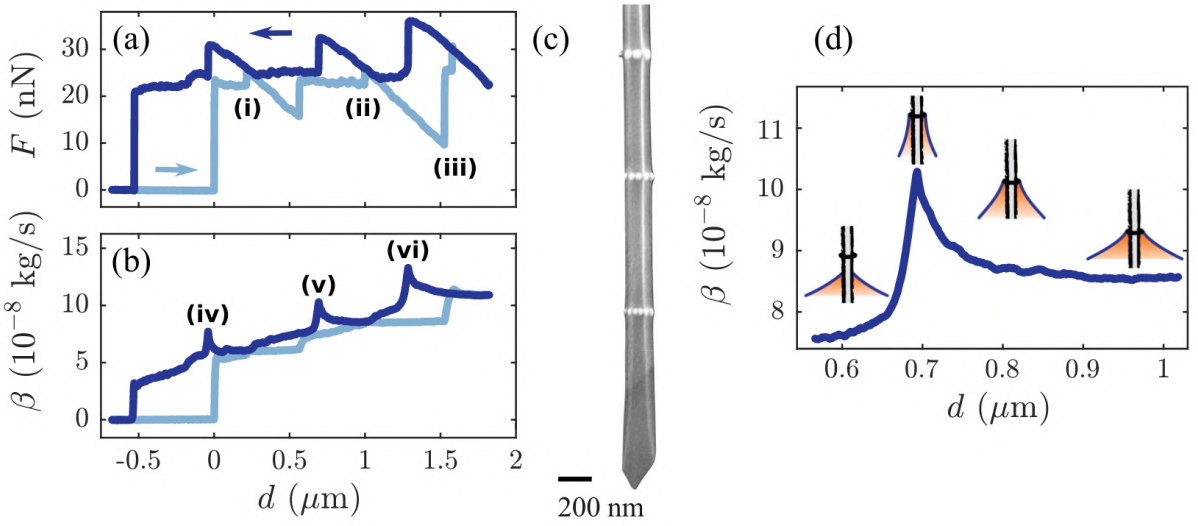

FIGURE 1.5 – Courbes de force (a) et de dissipation (b). (c) Image au microscope électronique à balayage de la pointe utilisée. (d) Zoom au niveau d'un pic de dissipation [41].

Il est aussi possible de mesurer les fluctuations dues au bruit thermique de celle-ci. La figure 1.6 montre des spectres de densités de puissance obtenus à partir de mesures du bruit thermique. Ainsi, la simple comparaison des spectres de densité de puissance réalisés avec la fibre à l'air libre et partiellement immergée à des profondeurs précises permet d'accéder à la dissipation visqueuse [42-45]. Ce montage expérimental peut ainsi faire office de rhéomètre en utilisant de petites quantités de liquides avec une incertitude de mesure pouvant descendre jusqu'à 5% [42].

Les progrès en fabrication à l'échelle du nanomètre permettent donc de mieux contrôler la taille des cylindres voire d'y ajouter volontairement des défauts dessus [41, 46-48]. La taille réduite de la fibre que l'on trempe comporte deux principaux avantages dans l'étude de la ligne de contact. La dissipation visqueuse engendrée par le bout de la fibre et la couche est négligeable devant la force capillaire. Plusieurs études l'ont montré en faisant vibrer des fibres de différentes tailles et natures [41-43, 45, 49]. L'autre avantage de ce montage est d'avoir une ligne de contact très courte. Cela permet d'avoir un faible nombre de défauts responsables de la distorsion de la ligne de contact. L'ancrage de la ligne de contact sur les défauts de la fibre est donc nettement plus visible sur les courbes de force par rapoort au montage du pont de whilelmy [38, 41]. Cependant, la taille réduite des fibres utilisées pose une difficulté : il n'est pas possible de voir

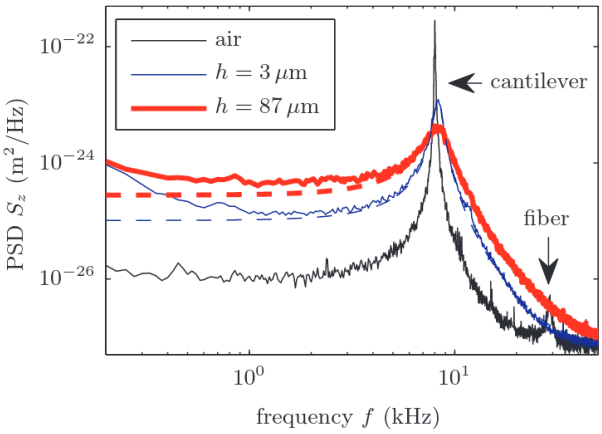

FIGURE 1.6 – Comparaison des spectres de densité de puissance (PSD pour Power Spectrum Density) pour différente hauteur h immergée dans le liquide [42]. Plus la hauteur immergée est grande et plus le pic de résonance est amorti par le liquide.

précisément les pointes que l'on utilise. L'usage d'un microscope électronique à balayage est nécessaire mais il n'est pas suffisamment précis pour donner une image nette et précise de tous les défauts que l'on peut détecter grâce à une courbe de force comme le montre la figure 1.7. En effet, la précision du microscope électronique à balayage dont on dispose au CEMES est de l'ordre de plusieurs nanomètre, soit plus que la distance typique entre deux sites d'adsorption évoquée en introduction avec le modèle MKT [3]. L'estimation de la taille des défauts à partir des courbes de force par exemple est donc nécessaire pour relier une mesure de dissipation à une taille précise de défaut.

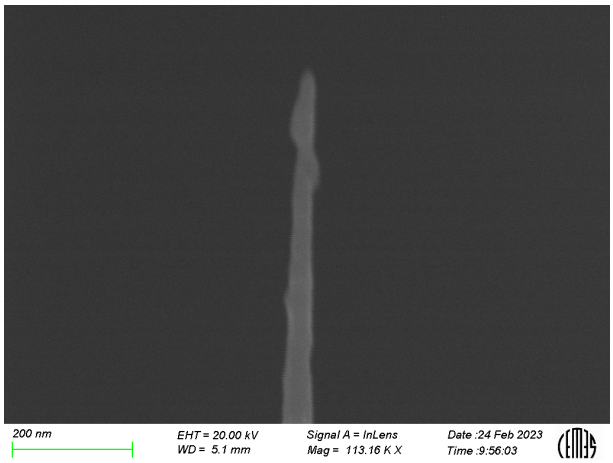

FIGURE 1.7 – Image au microscope électronique à balayage d'une pointe.

1.3 Conclusion

Dans le but de minimiser la longueur de la ligne de contact et la dissipation visqueuse, la méthode de la fibre pendante a été retenue dans le cadre de cette thèse. Ce montage nécessite l'utilisation d'un microscope AFM mais permet de sonder précisément des liquides aux petites échelles. La petite taille de la ligne de contact permet à celle-ci de s'ancrer sur un petit nombre de défauts à la fois et donc d'interpréter plus finement les fluctuations sur les courbes de force. En effet, les défauts topographiques laissent une signature caractéristique sur les courbes de force. Connaissant l'expression de la force capillaire mais aussi celle de la hauteur du ménisque, l'interprétation de ces signatures doit permettre de remonter à une taille de défauts difficilement

visibles sur les images données par le microscope électronique à balayage. Ces défauts sont en effet du même ordre de grandeur que la précision de cet appareil.

Bibliographie

[3] Melanie Ramiasa et al. “The influence of topography on dynamic wetting”. In : *Advances in colloid and interface science* 206 (2014), p. 275-293 (cf. p. 2-4, 13, 15, 119).

[4] Daniel Bonn et al. “Wetting and spreading”. In : *Reviews of modern physics* 81.2 (2009), p. 739 (cf. p. 2, 3, 11).

[12] TD Blake et JM Haynes. “Kinetics of liquidliquid displacement”. In : *Journal of colloid and interface science* 30.3 (1969), p. 421-423 (cf. p. 3, 13, 99, 119).

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[31] Romain Lhermerout et al. “A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers”. In : *Nature communications* 7.1 (2016), p. 12545 (cf. p. 11, 12).

[32] Claudio Della Volpe et Stefano Siboni. “The Wilhelmy method : a critical and practical review”. In : *Surface Innovations* 6.3 (2018), p. 120-132 (cf. p. 11).

[33] Hugo Perrin et al. “Defects at the nanoscale impact contact line motion at all scales”. In : *Physical review letters* 116.18 (2016), p. 184502 (cf. p. 11).

[34] Jacco H Snoeijer et al. “Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full-scale hydrodynamic calculation”. In : *Journal of Fluid Mechanics* 579 (2007), p. 63-83 (cf. p. 11).

[35] Levich Landau et B Levich. “Dragging of a liquid by a moving plate”. In : *Dynamics of curved fronts*. Elsevier, 1988, p. 141-153 (cf. p. 12).

[36] BVCR Derjaguin. “On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying”. In : *Progress in Surface Science* 43.1-4 (1993), p. 134-137 (cf. p. 12).

[37] Melanie N MacGregor-Ramiasa et Krasimir Vasilev. “Questions and answers on the wettability of nano-engineered surfaces”. In : *Advanced Materials Interfaces* 4.16 (2017), p. 1700381 (cf. p. 12).

[38] Mathieu Delmas, Marc Monthioux et Thierry Ondarçuhu. “Contact angle hysteresis at the nanometer scale”. In : *Physical review letters* 106.13 (2011), p. 136102 (cf. p. 13, 14, 57, 58, 87, 109).

[39] Dongshi Guan et al. “Simultaneous observation of asymmetric speed-dependent capillary force hysteresis and slow relaxation of a suddenly stopped moving contact line”. In : *Physical Review E* 94.4 (2016), p. 042802 (cf. p. 13).

[40] Dongshi Guan et al. “Asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis and relaxation of a suddenly stopped moving contact line”. In : *Physical review letters* 116.6 (2016), p. 066102 (cf. p. 13, 99).

[41] Caroline Mortagne et al. “Dynamics of anchored oscillating nanomenisci”. In : *Physical Review Fluids* 2.10 (2017), p. 102201 (cf. p. 14, 87, 111, 115).

[42] Clemence Devailly et al. “Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 106.5 (2014), p. 54005 (cf. p. 14, 15).

[43] Xiaomin Xiong et al. “Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology”. In : *Physical Review E* 80.6 (2009), p. 061604 (cf. p. 14).

[44] Shuo Guo et al. “Direct measurement of friction of a fluctuating contact line”. In : *Physical review letters* 111.2 (2013), p. 026101 (cf. p. 14).

[45] Mehdi M Yazdanpanah et al. “Micro-Wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes”. In : *langmuir* 24.23 (2008), p. 13753-13764 (cf. p. 14).

[46] Mehdi M Yazdanpanah et al. “Selective self-assembly at room temperature of individual freestanding Ag 2 Ga alloy nanoneedles”. In : *Journal of Applied Physics* 98.7 (2005), p. 073510 (cf. p. 14).

[47] Hatem Allouche, Marc Monthioux et Ronald L Jacobsen. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes : Part 1. Synthesis and morphology”. In : *Carbon* 41.15 (2003), p. 2897-2912 (cf. p. 14, 109).

[48] Hatem Allouche et Marc Monthioux. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 2. Texture and structure”. In : *Carbon* 43.6 (2005), p. 1265-1278 (cf. p. 14, 109).

[49] Julien Dupré de Baubigny et al. “AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers”. In : *Physical Review Fluids* 1.4 (2016), p. 044104 (cf. p. 14, 91, 111).

Chapitre 2

Le microscope à force atomique

La microscopie à l'échelle du nanomètre a connu un fabuleux essor dans les années 1980. En effet, le microscope à effet tunnel (souvent désigné par le cigle STM pour Scanning Tunneling Microscope) conçu par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1981 a permis d'atteindre la résolution atomique pour des matériaux conducteurs puis semi-conducteurs en 1982 [50] puis en 1983 [51]. L'inconvénient du microscope à effet tunnel est qu'il ne peut être utilisé que sur des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Ce problème est contourné dès 1985 avec la création du premier microscope AFM (Atomic Force Microscope) permettant d'atteindre la résolution atomique pour tout type de matériaux rigides [52].

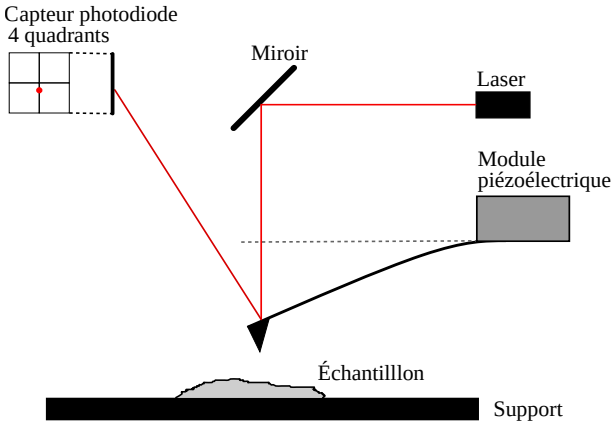

FIGURE 2.1 – Schéma de principe d'un microscope AFM

Un microscope AFM est ainsi muni d'une sonde fixée à un module piézoélectrique qui permet de la bouger verticalement (figure 2.1). Cette sonde est composée d'un micro-levier avec une pointe à son extrémité comme le montre la figure 2.2. Le micro-levier se fléchit ensuite plus ou moins en fonction des forces provenant de l'échantillon, posé sur support pouvant translater horizontalement, s'exerçant sur la pointe. Il y a donc un système qui permet de suivre la position verticale de la pointe. Dans notre cas (le Nanowizard 3 de JPK), il s'agit d'un laser se réfléchissant à l'extrémité du levier et impactant sur une photodiode comme le montre la figure 2.1. Ce système à l'avantage d'être très simple d'utilisation et polyvalent puisqu'on peut facilement changer de sonde et qu'il suffit de bien positionner le laser au centre du capteur photodiode avant de commencer les mesures mais ce n'est pas le plus performant. Le premier microscope AFM utilisait un microscope à effet tunnel pour suivre la position de la pointe [52] mais ce montage est très complexe et a été rapidement abandonné. D'autres systèmes de mesure de la déflexion plus ou moins polyvalents, chers, précis, complexes ont été développés reposant sur une mesure capacitive [53], l'utilisation d'un diapason en quartz [54], d'interféromètre [55] ou encore des systèmes piézorésistifs [56] ou piézoélectriques [57].

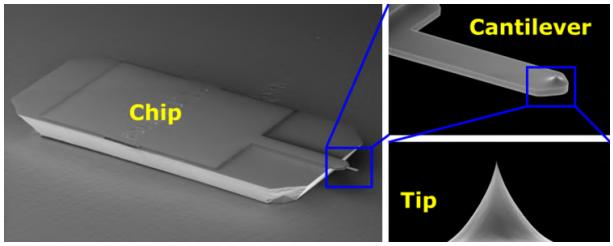

FIGURE 2.2 – Images d'une sonde entière à fixer sur le module piézoélectrique à gauche, du levier en haut à droite et de la pointe en bas à droite [58].

Le micro-levier muni d'une pointe est un élément crucial et commun à tous les microscopes AFM. L'ensemble est généralement constitué de nitrure de silicium ou de cristal de silicium monolithique [59, 60]. Cependant les caractéristiques de celui-ci peuvent beaucoup varier selon les besoins et le microscope AFM utilisé. Ainsi, les leviers utilisés pour le mode contact sont souples avec une raideur variant entre 0.01 et 1 N/m puisque une plus grande amplitude apporte une meilleure précision alors que les leviers utilisés pour les modes dynamiques ont une raideur plus élevée comprise entre 1 et 50 N/m dans le but d'avoir un meilleur facteur de qualité (voir section 2.3.2). De plus il existe plusieurs géométries de levier : certains sont assimilables à de simple poutre (figure 2.2) alors que d'autre sont en forme de V (figure 2.3). Une caractéristique est cependant commune à tous les levier : le rapport entre la largeur et l'épaisseur est très important le but de minimiser les mouvements de torsion. Enfin, il existe un grand nombre de pointes différentes. En effet, certaines sont très pointues (avec un rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres) dans le but de sonder finement une surface, d'autres sont sphériques alors que celles qu'on utilise dans le cadre de cette thèse correspondent plutôt à des cylindres avec un important rapport d'aspect (une longueur de quelques μm pour un diamètre compris entre 100 et 200 nm).

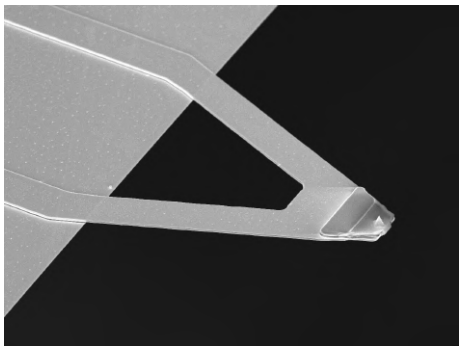

FIGURE 2.3 – Levier en forme de V d'une sonde pour microscope AFM [61].

2.1 Le mode contact

Le but du mode contact est de mesurer une force en mettant en contact la pointe et l'échantillon. Pour mesurer la force, on mesure la délfexion du levier δ. En connaissant la raideur du levier k_0, on remonte facilement à la force F puisqu'il s'agit d'une force élastique : $F = k_0\delta$ (avec k_0 la raideur du levier et δ sa déflexion).

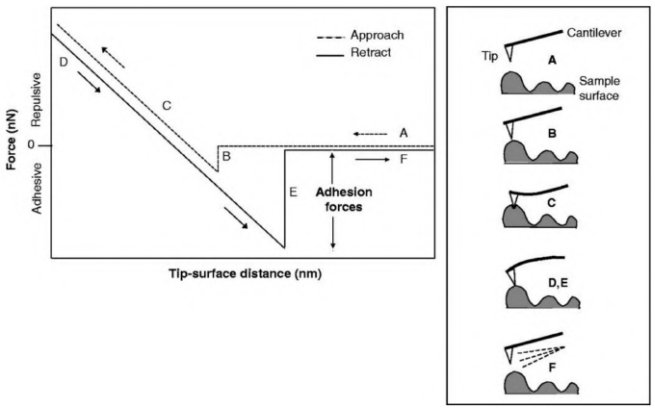

FIGURE 2.4 – Schéma explicatif d'une courbe de spectroscopie de force sur une surface rigide [62]. On approche la pointe (A). Les forces attractives augmentent à mesure que la pointe se rapproche, forçant d'un coup le contact entre la pointe et la surface (B). Les forces deviennent ensuite progressivement répulsives (C). Au retour (D), la force mesurée suit celle mesurée à l'aller jusqu'au moment où il y a eu contact. Le contact est alors prolongé par diverses forces (E).

La figure 2.4 schématise une courbe de spectroscopie de force sur une surface rigide. Lorsque l'on approche la pointe, la déflexion reste constante dans un premier temps (A) avant que la pointe se mette à rentrer subitement en contact avec l'échantillon (B)[63]. Cette instabilité appelée *snap-in* se produit lorsque la dérivée des forces attractives (qui augmentent à mesure que la pointe se rapproche) devient supérieure à la raideur du levier. La nature des forces attractives peut changer d'un matériau à l'autre mais il y aura toujours les forces de London (il s'agit d'un type de forces de van der Waals) dans le lot, auxquelles peuvent s'ajouter des forces électrostatiques [64]. Les forces de London proviennent du nuage électronique des atomes dont les électrons créent un champ électronique instantané mais de moyenne nulle. L'interaction des nuages électroniques font des atomes des dipôles électriques (appelé dipôles induits), ce qui crée cette force d'attraction qui augmente à mesure que la distance diminue [65, 66]. Une fois que la pointe est en contact avec l'échantillon, la courte distance entre la pointe et l'échantillon, de l'ordre de 0.1 nm, rend possible l'établissement de liaisons hydrogène ou chimiques. Alors que la base du levier continue de descendre, la force devient répulsive (C). Au retrait (D), la mesure est d'abord identique avant de différer à l'endroit où la pointe a plongé (E). La pointe est en effet retenue par des forces attractives majoritairement d'origine capillaire (lorsque la mesure se fait dans l'air)[67, 68]. En effet, lorsque la mesure est effectuée dans l'air, un ménisque peut se former au niveau de la pointe en contact avec l'échantillon comme le montre la figure 2.5. L'apparition de ce ménisque est due à la présence d'un film d'eau adsorbé à la surface de la pointe et de l'échantillon [69, 70] et peut être décrit à l'aide du rayon de Kelvin lorsqu'il n'y a pas ou peu d'impuretés et lorsque les rayons de courbure du ménisque sont supérieurs à 4 nm [71, 72]. Lorsque la force d'adhésion est battue, le levier revient à sa position initiale (F).

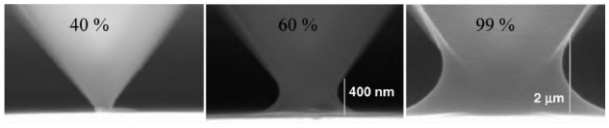

FIGURE 2.5 – Image réalisée au microscope électronique à balayage environnemental de la formation spontanée d'un ménisque lorsqu'une pointe touche une surface [73]. Les pourcentages correspondent aux taux d'humidité.

Le mode contact a ainsi l'avantage d'être facile à mettre en œuvre puisqu'il ne comporte pas d'asservissement mais la nécessité d'établir un contact est limitante. En effet, pour peu

que la surface à analyser soit molle, la topographie renvoyée sera erronée et si au contraire la surface est très rigide, c'est la pointe qui risque de s'émousser [74]. Il faudrait donc réussir à mesurer les forces attractives sans effectuer de contact. Or, l'instabilité appelée *snap-in* évoquée précédemment complique les choses puisqu'une pointe immobile plongera toujours quelle que soit la raideur du levier puisque la dérivée des forces attractives est strictement croissante. De plus, si la surface est déformable, une autre instabilité appelée le *jump to contact* se produit [75-77]. La solution est ainsi de faire osciller la pointe d'une amplitude A puisqu'en faisant cela, on crée une force de rappel élastique qui vient s'opposer aux forces attractives venant de l'échantillon, permettant d'éviter le contact et la dégradation de l'échantillon ou de la pointe [78]. Il suffit d'avoir : $k_0 A > F_{attractives}$ [79].

2.2 Le mode modulation d'amplitude (AM)

Le principe du mode modulation d'amplitude est de faire osciller la pointe près de l'échantillon [78, 80]. La fréquence est fixée mais pas l'amplitude d'oscillation lors d'une spectroscopie de force. L'amplitude peut aussi être fixée lors d'une imagerie de la surface d'un échantillon. L'amplitude d'oscillation est alors maintenue constante en faisant varier la position verticale du levier. Les positions verticales successives du levier permettent ensuite de reconstruire la topographie de l'échantillon. La présence de l'échantillon et donc la variation de ses forces attractives provoquent une variation de l'amplitude et du déphasage observable entre l'oscillation du module piézoélectrique transmise au levier et l'oscillation de la pointe. Ainsi, on récupère deux grandeurs en sortie : l'amplitude d'oscillation du module piézoélectrique et le déphasage. Finalement, l'oscillation peut se faire sans aucun contact ou avec un contact intermittent (mode *tapping*) en imagerie. Le mode sans contact permet d'obtenir de meilleurs contrastes mais est plus compliqué à mettre en œuvre que le mode *tapping* [81].

Permettant d'imager des échantillons altérables en raison du contact réduit voir absent, le mode AM a été utilisé dans le cadre d'études très variées telles que l'imagerie de membranes de protéines [82-84], de polymères et copolymères[85, 86], de nanoménisques [87], de nanobulles [88], de nanogouttes [89] et l'étude de la stratification de liquide au voisinage d'une surface solide [90, 91].

Alors que c'est l'amplitude qui est asservie en mode imagerie (via une variation de la position verticale du levier), la mesure du déphasage permettant d'obtenir l'image de phase (carte du déphasage mesuré) se révèle être la plus intéressante dans bien des cas. En effet, cette mesure s'est révélée être sensible à la viscoélasticité d'échantillons [85, 92], la force d'adhésion évoquée précédemment [89, 93, 94] mais aussi du mouillage [95]. Enfin, l'image de phase apporte aussi qualitativement plus de détails que l'image topographique (obtenue en bougeant verticalement la sonde dans le but de garder la même amplitude d'oscillation de la pointe alors que l'on balaie la surface de l'échantillon) comme le montre la figure 2.6. Le but de cet article [96], était alors d'observer la cristallisation d'un copolymère dibloc, le poly(butadiene-b-ethyleneoxide) hydrogéné (PB_h-b-PEO). Cette différence trouve son explication dans la nature locale de la surface de l'échantillon. Le film de copolymère observé au microscope AFM est très hétérogène puisqu'il comporte une partie qui peut cristalliser et une partie qui ne cristallise pas. Ainsi, les propriétés viscoélastiques de la surface observée sont elles aussi hétérogènes. Or, puisque ces variations de propriétés viscoélastiques ne correspondent pas nécessairement à une grande variation de hauteur et que l'image de phase permet de remonter qualitativement à des variations de propriétés viscoélastiques, on récupère une carte plus détaillée. L'image de phase permet donc de mieux suivre la cristallisation en recueillant les variations de viscoélasticités locales de l'échantillon plutôt que sa topographie. Plus globalement, alors que l'image topographique permet d'obtenir le relief de l'échantillon, l'image de phase permet de récupérer qualitativement les variations locales des propriétés mécaniques (la viscoélasticité, la force d'adhésion) ce qui peut permettre de voir des détails supplémentaires comme le montre d'autres articles encore [97, 98]. Certains travaux ont tenté d'établir un lien quantitatif théorique en rattachant le signal de phase

et d'amplitude à la dissipation [99] mais cela reste très compliqué d'établir des liens quantitatifs étant donné qu'une contribution peut se retrouver à la fois dans la variation d'amplitude et dans la variation de phase.

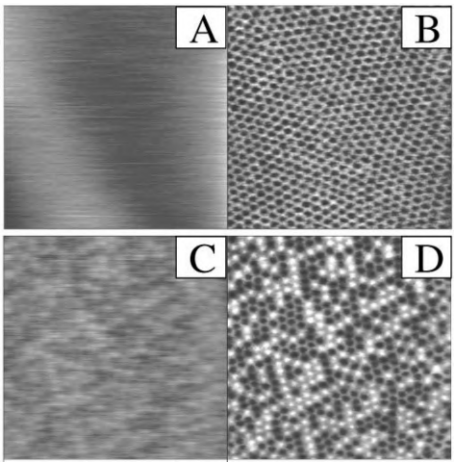

FIGURE 2.6 – Images topographiques (A et C) et de phase (B et D) d'un copolymère dibloc réalisées avant (A et B) et après (C et D) la cristallisation partielle [96].

Le mode AM permet aussi l'étude du ménisque formé lorsque la pointe s'approche suffisamment (figure 2.5) que ce soit l'expression analytique des forces capillaires [69, 70], la dissipation qu'elles induisent [70, 100], la manipulation du ménisque via un champ électrique [101] ou encore la mesure de la raideur du ménisque [87]. Cette dernière étude a notamment permis de mettre en valeur, en mesurant la raideur du ménisque, un glissement par palier (aussi appelé *stick-slip*) à l'échelle atomique lorsque le taux d'humidité n'est ni trop faible, ni trop élevé comme le montre la figure 2.7.

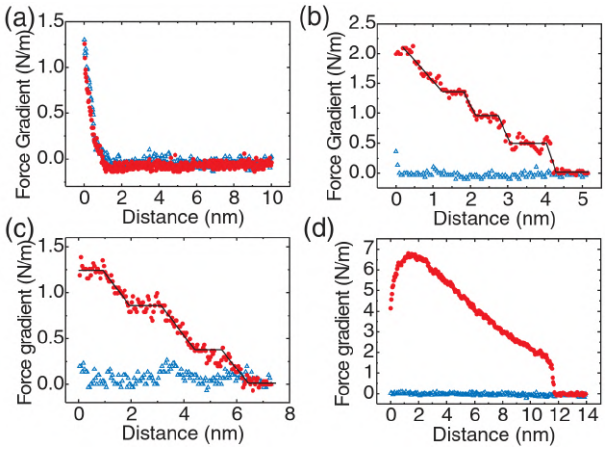

FIGURE 2.7 – Mesures de gradient de force pour différents taux d'humidité : 2% (a), 15% (b), 31% (c) et 45% (d). Les courbes bleues correspondent aux courbes d'approches et les courbes rouges aux courbes de retrait [87].

Enfin, il peut être intéressant de réaliser des mesures en immergeant la sonde dans un liquide, permettant d'éviter la formation d'un ménisque au niveau de la pointe et ainsi s'affranchir des forces capillaires. Aussi, certains processus biologique ont lieu en phase liquide. Les mesures *in situ* sont ainsi rendues possible [82, 102]. De plus, d'un point de vue plus fondamental, les mesures en milieu liquide permettent d'observer la stratification au voisinage d'une surface solide [90, 91]. La stratification étant mise en valeur par une oscillation de la raideur de l'interaction mesurée (autrement dit, la dérivée des forces d'interaction) et de la dissipation totale comme le

montre la figure 2.8.

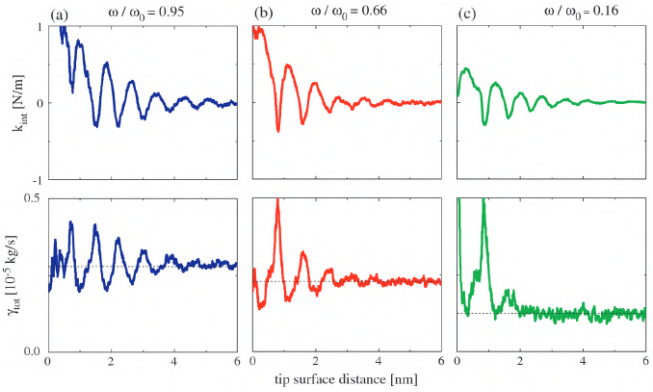

FIGURE 2.8 – Évaluations de la raideur de l'interaction k_{int} et de la dissipation totale γ_{tot} en fonction de la distance pointe surface solide. Les lignes en pointillés correspondent à la dissipation du levier et ω_0 correspond à la fréquence de résonance du levier [90].

En conclusion, le mode AM est polyvalent puisqu'il permet de sonder des matériaux fragiles qui seraient altérés par l'utilisation du mode contact et beaucoup plus d'informations en renvoyant deux grandeurs au lieu d'une, ce qui permet d'étudier de nouveaux échantillons et de sonder de nouvelles caractéristiques. Cependant, l'interprétation des images de phase est parfois délicate et restent encore qualitative puisque les sources de variation de la phase sont multiples et difficilement discernables.

2.3 Le mode modulation de fréquence (FM)

L'idée du mode modulation de fréquence est de faire osciller le levier à sa fréquence de résonance et à amplitude constante quelles que soient les interactions pointe échantillon alors que celles-ci modifient la fréquence de résonance et le facteur de qualité de l'ensemble du système oscillant [102, 103]. Pour ce faire, le microscope AFM est alors équipé de deux asservissements (voir section 2.3.3) : un qui va s'occuper de fixer l'amplitude d'oscillation de la pointe (l'AGC, comme avec le mode AM) et un autre qui va permettre de toujours garder le même déphasage entre l'oscillation de la base du levier et l'oscillation de la pointe. Les grandeurs retournées sont alors le décalage en fréquence et l'amplitude d'excitation ou la dissipation. Les évolutions de ces deux grandeurs ont globalement des origines différentes et renvoient à l'évolution de la dissipation pour la mesure de l'amplitude et à la dérivée des forces de l'échantillon (raideur de l'interaction) pour le décalage en fréquence en faisant quelques hypothèses (voir section 2.3.2). Le gros avantage du mode FM est ainsi de pouvoir faire des mesures quantitatives simultanées de la dissipation et de la raideur de l'interaction.

Le mode FM a initialement été conçu pour améliorer la résolution des microscopes AFM sous ultra-vide. Ce mode a d'abord été utilisé avec microscope à effet tunnel pour la mesure de la déflexion du levier [104-106] (la résolution atteignit alors 0.1 Å). Son utilisation s'est ensuite démocratisée en utilisant d'autres moyens de mesure de la déflexion qui sont plus faciles à mettre en œuvre. La résolution atomique a ainsi été atteinte sans l'utilisation de microscope à effet tunnel en 1995 en utilisant une mesure optique semblable au système utilisé dans le cadre de cette thèse [107] ou un interféromètre [108]. L'utilisation du mode FM s'est ensuite répandue pour l'observation de matériaux organiques ou altérables comme des polymères [109], des films ferroélectriques [110], des molécules auto-assemblées [111, 112], des molécules d'ADN [81]. Les observations ne se font donc plus uniquement dans l'ultra-vide mais peuvent aussi se faire dans les liquides [113-117] où la résolution atomique a été atteinte en 2005 [118]. La stratification de molécules à proximité de la surface solide a aussi pu être imagée comme le montre la figure 2.9 [119]. Les interactions électrostatiques en solutions salées ont aussi été étudiées [120].

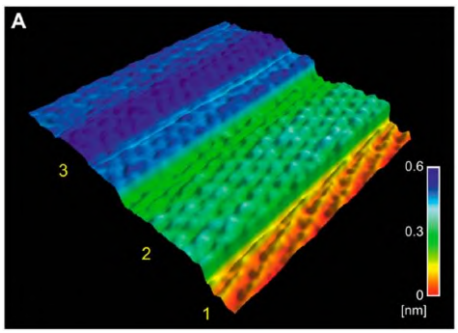

FIGURE 2.9 – Image topographique (en gardant le décalage en fréquence constant) d'une bicouche de DPPC dans une solution de PBS (8 nm × 8 nm)[119].

Le mode FM permet donc d'étudier les mêmes choses que le mode AM tout en apportant une meilleure résolution et en retournant deux grandeurs qui permettent toutes deux des interprétations quantitatives et indépendantes l'une de l'autre sur la dissipation et la raideur des forces d'interaction.

2.3.1 Excitation d'une poutre encastrée

La pointe au bout du levier étant très petite par rapport aux autres dimensions du levier, il est possible de la négliger.

Soit une poutre de longueur L, d'épaisseur e et de largeur w encastrée en $x = 0$ (voir figure 2.10).

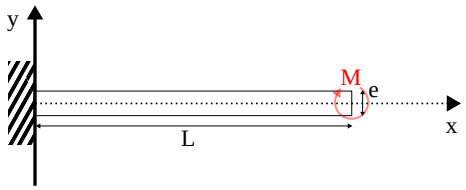

FIGURE 2.10 – Notations

Cette poutre est soumise à un moment en $x = L$. Du fait de l'encastrement, un autre moment apparaît en $x = 0$ de même intensité M et de même direction (selon l'axe z) mais de sens opposé. Le problème étant plan et symétrique selon l'axe x, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \frac{M}{I_z} y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

Avec $I_z = \frac{we^3}{12}$ le moment quadratique. Ensuite, en utilisant la loi de Hooke, on obtient le tenseur des déformations :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \frac{M}{EI_z} y & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\nu M}{EI_z} y & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\nu M}{EI_z} y \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

En calculant la rotation de la section de la poutre α_z aux petits angles, on a [121] :

$$\tan \alpha_z = \alpha_z = -\frac{\epsilon_{xx}}{y} = \frac{M}{EI_z} \tag{2.3}$$

D'où, sachant que $\frac{\partial \xi_y}{\partial x} = 0$ en $x = 0$ (avec ξ_y le déplacement selon l'axe y) :

$$\frac{\partial^2 \xi_y}{\partial x^2} = \alpha_z = -\frac{M}{EI_z} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \xi_y}{\partial x} = -\frac{M}{EI_z} x} \quad \Rightarrow \quad \xi_y = -\frac{M}{2EI_z} x^2 \tag{2.4}$$

Notre microscope AFM utilise une photodiode pour détecter la déflexion du levier. Plutôt que de mesurer directement le déplacement vertical de l'extrémité du levier, la photodiode mesure la pente de celle-ci. Cependant, cette pente est proportionnelle au déplacement vertical. En effet, la pente α_{int} à l'extrémité du levier correspond à l'intégrale de la rotation de la section sur toute la longueur L du levier. D'où, d'après les equations 2.3 et 2.4 :

$$\alpha_{int} = \int_0^L \alpha_z = \left.\frac{\partial \xi_y}{\partial x}\right|_{x=L} = \frac{\xi_y(x=L)}{2L} = \frac{\delta}{2L} \tag{2.5}$$

Avec δ la déflexion verticale évoquée en section 2.3.2.

On soumet maintenant cette poutre à une excitation parallèle à l'axe y. Le mouvement résultant de cette excitation est une translation selon l'axe y notée $\xi_y(x,t)$ doublée d'une rotation $\omega_z(x,t)$. En appliquant le principe fondamental de la dynamique et le théorème du moment cinétique à une tranche dx de la poutre, on a [122] :

$$\begin{cases} \rho e w \frac{\partial^2 \xi_y}{\partial t^2} = \frac{dT_y}{dx} \\ \rho I_z \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial t^2} = \frac{\partial M_z}{\partial x} + T_y + \frac{dT_y}{dx} dx \end{cases} \tag{2.6}$$

En supposant que l'inertie angulaire est négligeable et en considérant que dx est infiniment petit, on obtient :

$$\begin{cases} \rho e w \frac{\partial^2 \xi_y}{\partial t^2} = \frac{dT_y}{dx} \\ \frac{M_z}{dx} = -T_y \end{cases} \tag{2.7}$$

Avec ρ la masse volumique de la poutre, T_y l'effort tangent à la section de la poutre (selon l'axe y) et M_z le moment local selon l'axe z.

En utilisant les équations 2.4 et 2.7 et en dérivant $\frac{\partial M_z}{\partial x}$, on arrive à :

$$\frac{\partial^2 \xi_y}{\partial t^2} + \frac{E I_z}{\rho e w} \frac{\partial^4 \xi_y}{\partial x^4} = 0 \tag{2.8}$$

On cherche ensuite les modes propres sous la forme :

$$\xi_y(x,t) = f(x) g(t) e^{ikx} e^{i\omega t},\ k, \omega \in \mathbb{C} \tag{2.9}$$

En injectant le tout dans l'équation 2.8, on trouve :

$$\omega^2 = \frac{E I_z}{\rho e w} k^4,\ k = \sqrt[4]{\frac{\omega^2 \rho e w}{E I_z}} e^{im\frac{\pi}{4}} = K e^{im\frac{\pi}{4}},\ m \in [\![0;3]\!] \tag{2.10}$$

D'où :

$$g(x) = A \cos Kx + B \sin Kx + C \cosh Kx + D \sinh Kx \tag{2.11}$$

Il reste à rajouter les conditions aux limites [77, 122, 123]. En $x = 0$, la poutre est encastrée ce qui empêche les tout déplacement et toute rotation. En $x = L$, la section est libre de toute contrainte. D'où :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \begin{cases} y(0,t) = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x}(0,t) = 0 \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}(L,t) = 0 \\ \frac{\partial^3 y}{\partial x^3}(L,t) = 0 \end{cases} \tag{2.12}$$

Connaissant la forme de la solution, ces conditions aux limites peuvent aussi être écrites sous la forme du système linéaire suivant :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ \sin KL & -\cos KL & \sinh KL & \cosh KL \\ \cos KL & -\sin KL & \cosh KL & \sinh KL \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

Étant donné qu'une solution non nulle est recherchée, le déterminant de la matrice carrée doit être non nul. Sachant que ce déterminant vaut $-2\cos KL\cosh KL-2$, il faut résoudre cette équation :

$$\cos KL\cosh KL+1=0 \tag{2.14}$$

Les solutions en KL sont ainsi : $K_0L=1.875$, $K_1L=4.694$ puis $K_nL\approx(2n+1)\pi/2)$ pour $n\geq 2$.

Une fois ces solutions obtenues, il est possible de remonter à la fréquence f_n du $n^{\text{ième}}$ mode et d'y associé une raideur effective k_n :

$$\frac{f_n}{f_0}=\left(\frac{K_nL}{K_0L}\right)^2,\quad \frac{k_n}{k_0}=\left(\frac{K_nL}{K_0L}\right)^4 \tag{2.15}$$

k_0 correspondant à la raideur d'une poutre encastrée à laquelle on applique une force verticale (comme sur la figure 2.10 mais où le moment M est remplacé par une force F tangentielle parallèle à l'axe y). Le tenseur des contraintes s'écrit alors de cette façon :

$$\underline{\underline{\sigma}}=\begin{pmatrix}\frac{F}{I_z}y(L-x) & \frac{F}{2I_z}\left(y^2-\frac{e^2}{4}\right)\\ \frac{F}{2I_z}\left(y^2-\frac{e^2}{4}\right) & 0\end{pmatrix} \tag{2.16}$$

En réalisant les mêmes calculs qu'aux équations 2.2,2.3 et 2.4, on trouve :

$$\xi_y(x=L)=\frac{4FL^3}{Ewe^3} \tag{2.17}$$

Puis, par définition de la raideur :

$$k_0=\frac{\partial F}{\partial \xi_y}=\frac{Ewe^3}{4L^3} \tag{2.18}$$

Pour relier la fréquence f_0 du premier mode à la raideur k_0, on utilise l'équation 2.10 :

$$\frac{(2\pi f_0)^2\rho ewL^4}{E\frac{we^3}{12}}=(K_0L)^4\ \Rightarrow\ f_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(K_0L)^4k_0}{3M_p}} \tag{2.19}$$

Où $M_p=\rho ewL$ est la masse de la poutre. Cela permet ensuite d'introduire la masse effective m_{eff} de la poutre, ce qui nous permettra de modéliser l'oscillation de cette poutre par celle d'une masse ponctuelle accrochée à un ressort. Cette masse effective est ainsi définie de cette façon :

$$f_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{k_0}{m_{eff}}}\ \Rightarrow\ m_{eff}=\frac{3M_p}{(K_0L)^4} \tag{2.20}$$

Ainsi, on obtient $m_{eff}=0.24M_p$. Si on avait fait le même travail pour des leviers en forme de V, on aurait trouvé $m_{eff}\in[0.14;0.2]M_p$ [124].

En conclusion, les outils de la mécanique des milieux continus permettent de montrer qu'une poutre encastrée soumise à une excitation sinusoïdale possèdent des modes propres différents d'un oscillateur harmonique. Cependant, en définissant une masse effective m_{eff} et une raideur effective k_0, il est possible de ramener le problème à un système masse-ressort.

2.3.2 Le modèle masse-ressort

Ayant défini une masse effective m_{eff} ainsi que la raideur de la poutre k_0, il est maintenant possible de simplifier le problème en remplaçant la poutre vibrante par un système masse-ressort comme expliqué en figure 2.11.

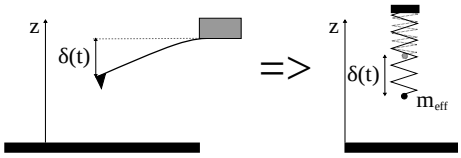

FIGURE 2.11 – Schéma explicatif de la simplification opérée

Lorsque le système est soumis à une excitation verticale sinusoïdale d'amplitude A_{ex} et de pulsation ω selon l'axe z, la masse ponctuelle se met à osciller autour de sa position d'équilibre. Cette masse est aussi ralentie par les dissipations β_0 causées par l'air. Enfin, l'échantillon analysé exerce une force $F(z)$ sur la masse. Ainsi, en considérant le référentiel de la base du ressort oscillant par rapport au référentiel galiléen du laboratoire, on retrouve l'équation d'un oscillateur harmonique amorti :

$$m_{eff}\ddot{\delta} = -\beta_0\dot{\delta} - k_0\delta + F(z) + m_{eff}A_{ex}\omega^2\cos(\omega t) \tag{2.21}$$

Le dernier terme de cette équation correspond ainsi à l'accélération d'entraînement du référentiel de la base du ressort. Cette équation est valable uniquement dans l'air (ou tout autre fluide a peu près aussi léger) puisqu'on a pas rajouté de masse ajoutée qui devient significative lorsque la masse volumique du fluide ($1.2\,kg/m^3$ à 20 °) n'est plus négligeable par rapport à celle du levier ($2330\,kg/m^3$ à 20 °). Cette équation s'écrit aussi sous une forme canonique :

$$\ddot{\delta} + \frac{\omega_p}{Q}\dot{\delta} + \omega_p^2\delta = F(z)/m_{eff} + A_{ex}\omega^2\cos(\omega t) \tag{2.22}$$

Avec $\omega_p = \sqrt{k_0/m_{eff}}$ appelée pulsation propre du système et qui correspond à la pulsation du système sans dissipation ($\beta_0 = 0$). On définit aussi le facteur de qualité Q :

$$Q = \frac{k_0}{\omega_p\beta_0} \tag{2.23}$$

Contrairement à la pulsation propre, le facteur de qualité Q dépend de la dissipation β_0 et donc de l'environnement. Il est donc important de savoir l'estimer. Là où ça se complique, c'est que le levier n'est pas de section circulaire et on ne dispose donc pas d'expression analytique au premier abord. Cependant, à l'aide de l'expression analytique d'une poutre de section circulaire d'une part et de simulations numériques d'autre part, il est possible de donner une approximation analytique de la dissipation [125, 126]. Ainsi, en introduisant $\delta_L = \sqrt{\frac{2\mu}{\rho_f\omega}}$ (avec ρ_f la masse volumique du fluide environnant, μ sa viscosité et ω la pulsation du levier) l'épaisseur de la couche limite de l'écoulement autour du levier, il est possible de donner une expression de la dissipation β_0 :

$$\beta_0 = \frac{\pi}{4}\rho_f w^2 L\omega\left(b_1\frac{\delta_L}{w} + b_2\left(\frac{\delta_L}{w}\right)^2\right) \tag{2.24}$$

Avec $b_1 = 3.8018$ et $b_2 = 2.7364$. Les leviers utilisés ont une longueur L de 240 μm pour une largeur w de 40 μm et leur fréquence de résonance est d'environ 70 kHz. Sachant que la viscosité μ de l'air est de $1.8 \times 10^{-5}\,Pa.s$ et que sa masse volumique est de $1.2\,kg/m^3$, l'épaisseur de la couche limite est : $\delta_L = 21\,\mu m$. Cela donne ainsi la dissipation : $\beta_0 = 6.8 \times 10^{-8}$. Enfin, sachant que la raideur des leviers utilisés est comprise entre environ 0.5 N/m et 3.5 N/m (la raideur n'est pas connue précisément, il s'agit de la raideur annoncée par le fabricant), le facteur de qualité Q est donc compris entre 100 et 700.

Oscillation loin de l'échantillon

On reprend l'équation 2.22 lorsque le levier est loin de l'échantillon et on le fait osciller. La force d'interaction est donc nulle ($F = 0$) et on pose $\delta^* = A^*(\omega)e^{j\omega t}$ (j tel que $j^2 = -1$) la

délexion complexe. D'où :

$$-\omega^2 A^*(\omega) + j\omega\frac{\omega_p}{Q}A^*(\omega) + \omega_p^2 A^*(\omega) = A_{ex}\omega^2 \tag{2.25}$$

Puis :

$$A^*(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 A_{ex}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 + j\frac{1}{Q}\frac{\omega}{\omega_p}} \tag{2.26}$$

Il est ensuite possible de remonter à l'amplitude réel A du levier et au déphasage ϕ de l'oscillation du levier par rapport à l'oscillation de le module piézoélectrique :

$$\begin{aligned} A(\omega) &= |A^*(\omega)| = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 A_{ex}}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{Q^2}\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}} \\ \phi(\omega) &= \arctan\left(\frac{\mathrm{Im}(A^*(\omega))}{\mathrm{Re}(A^*(\omega))}\right) \\ \phi(\omega) &= \begin{cases} \arctan\left(\frac{\omega/\omega_p}{Q\left(\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 - 1\right)}\right) & \text{si } \omega < \omega_p \\ -\frac{\pi}{2} & \text{si } \omega = \omega_p \\ \arctan\left(\frac{\omega/\omega_p}{Q\left(\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 - 1\right)}\right) - \pi & \text{sinon} \end{cases} \end{aligned} \tag{2.27}$$

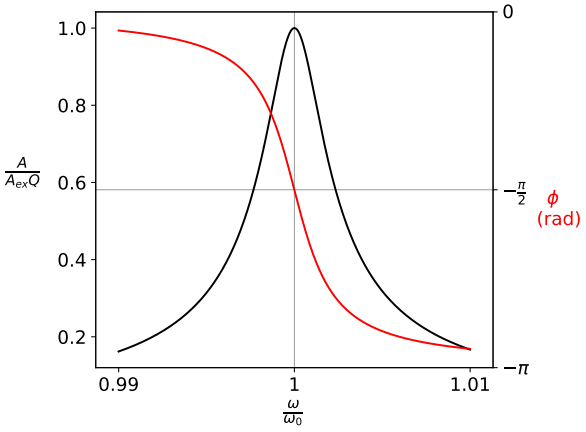

FIGURE 2.12 – Courbes d'amplitude normalisée et de phase en fonction de la pulsation normalisée pour un facteur de qualité $Q = 300$.

Ce résultat, montré par la figure 2.12, permet de voir que l'amplitude d'oscillation du levier dépend de la fréquence d'oscillation. Ainsi, à la pulsation de résonance ω_0, l'amplitude est maximale. D'où :

$$\frac{\partial A}{\partial \omega}(\omega_0) = 0 \Rightarrow \omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}} \tag{2.28}$$

La pulsation de résonance est donc égale à la pulsation propre du système lorsque le facteur de qualité Q est grand (l'écart relatif est inférieur à 0,025% lorsque $Q > 10$). D'où :

$$A(\omega_0) = A_{ex}Q \quad \text{et} \quad \phi(\omega_0) = -\frac{\pi}{2} \tag{2.29}$$

Ces résultats montrent ainsi l'intérêt d'avoir un facteur de qualité élevé (le levier oscille plus facilement) et comment suivre le pic de résonance (il suffit de conserver un déphasage égal à $-\pi/2$).

Oscillation à proximité de l'échantillon

Lorsque la pointe se rapproche de l'échantillon, la force F devient non nulle. Cette force peut être conservative lorsque les forces de van der Waals sont perceptibles ou dissipative lorsque la pointe entre en contact avec du liquide par exemple. Bien que ces forces ne sont généralement pas linéaires en fonction de z ou de $\dot{z}$, on pourra toujours les linéariser autour du point où le levier oscille. De plus, si la pointe se met à toucher un échantillon liquide, il faut rajouter un terme de masse ajoutée m_a puisque la masse volumique du fluide mis en mouvement n'est alors plus négligeable par rapport à celle du levier. Ainsi, il est possible de modéliser ces forces par un ajout de raideur k_{int} et un ajout de dissipation β au système masse-ressort décrit précédemment. On a alors :

$$\begin{cases} \omega_{p,int} = \sqrt{\frac{k_0+k_{int}}{m_{eff}+m_a}} \\ Q_{int} = \frac{k_0+k_{int}}{\omega_{p,int}(\beta_0+\beta)} \\ A = A_{ex,int}Q_{int} \end{cases} \tag{2.30}$$

Étant donné qu'en mode FM, il y a deux asservissements pour garder un déphasage constant (égal à $-\pi/2$) et une amplitude d'oscillation du levier constante, le déphasage est inchangé contrairement à l'amplitude d'excitation fournie par le module piézoélectrique. À partir de là, il est possible de voir ce qu'on peut obtenir des mesures de décalage en fréquence et d'évolution de la dissipation. On a alors, en supposant que le facteur de qualité Q_{int} reste supérieur à 10 :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\omega_{p,int} - \omega_p}{\omega_p} = \sqrt{\frac{m_{eff}}{m_{eff}+m_a}}\sqrt{1+\frac{k_{int}}{k_0}} - 1 \tag{2.31}$$

Puis lorsque $k_{int} \ll k_0$ et $m_a \ll m_{eff}$:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{2}\frac{k_{int}}{k} - \frac{1}{2}\frac{m_a}{m_{eff}} \tag{2.32}$$

Le décalage en fréquence permet ainsi de remonter directement au terme conservatif lorsque la pointe ne touche pas d'échantillon liquide ($m_a = 0$) ou de remonter au terme de masse ajoutée lorsque l'on trempe une pointe dans un liquide [76]. La mesure de k_{int} est intéressante puisque celle-ci augmente à mesure que la pointe se rapproche de l'échantillon, ce qui permet d'estimer à quelle distance de l'échantillon se trouve la pointe ou d'établir des cartes topographiques [119].

Quant à l'amplitude d'oscillation A du levier :

$$A = A_{ex,int}Q_{int} = A_{ex}Q \Rightarrow A_{ex,int} = A_{ex}\frac{Q}{Q_{int}} \tag{2.33}$$

Soit, en supposant $k_{int} \ll k_0$ et $m_a \ll m_{eff} \Rightarrow \omega_{p,int} \approx \omega_p$:

$$A_{ex,int} = A_{ex}\frac{Q}{k_0}\omega_p(\beta_0+\beta) \Rightarrow A_{ex,int} = A_{ex}\left(1+\frac{\beta}{\beta_0}\right) \tag{2.34}$$

La mesure de l'amplitude d'excitation permet ainsi de remonter à la dissipation.

En conclusion, le mode FM permet donc de remonter de manière indépendante et simultanément aux parties conservative et dissipative de la force F provenant de l'échantillon sous réserve d'avoir un levier ayant une raideur suffisamment élevée. Ici, étant donné que nos échantillons seront des liquides, k_{int} sera de l'ordre de grandeur de la tension de surface des différents liquides [127]. Les leviers choisis ayant une raideur de l'ordre du N/m soit plus de deux décades au-dessus des tensions superficielles des liquides, le critère est respecté.

2.3.3 Fonctionnement des asservissements

Le mode modulation de fréquence repose sur le fonctionnement de deux asservissement (voir figure 2.13) :

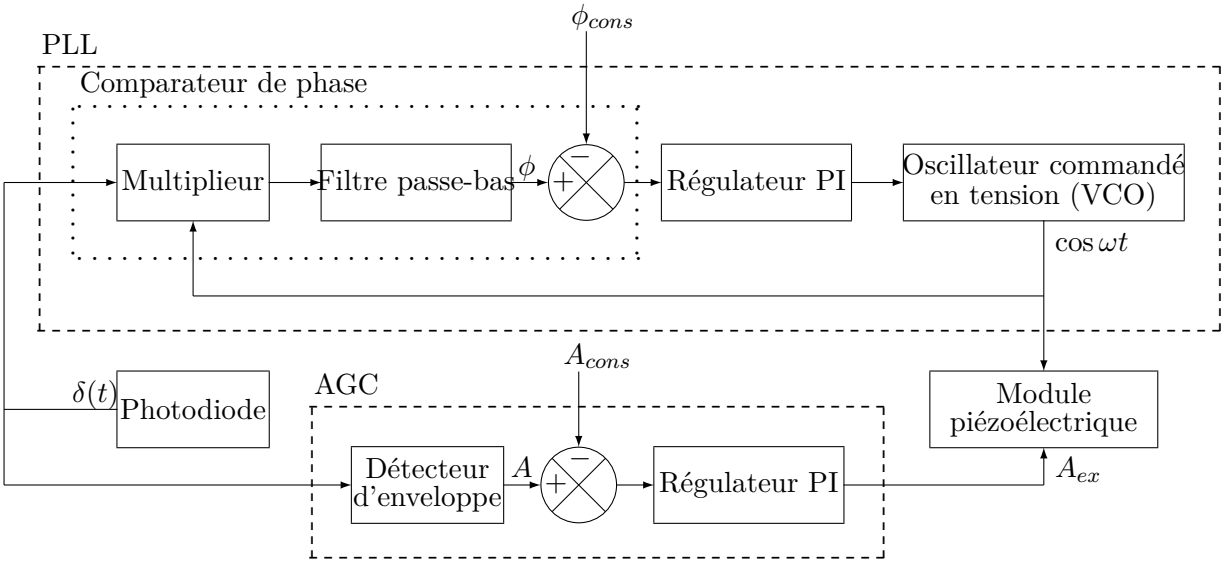

FIGURE 2.13 – Schéma fonctionnel de l'AFM.

- une boucle à verrouillage de phase (PLL pour Phase-locked Loop) qui permet de suivre l'évolution de la fréquence de résonance du système,
- un contrôle automatique du gain (AGC pour Automatic Gain Control) qui permet de moduler l'amplitude du module piézoélectrique pour que l'amplitude d'oscillation de la pointe reste constante.

La boucle à verrouillage de phase (PLL)

La boucle à verrouillage de phase est très utilisée en détection synchrone puisqu'elle permet d'extraire un signal de fréquence connue noyé dans un bruit important, c'est ce qu'on cherche à faire en contrôlant le déphasage pour suivre l'évolution de la fréquence de résonance. La PLL est donc constituée de trois éléments principaux :

- le comparateur de phase : il mesure le déphasage de l'oscillation de la pointe et le compare avec la valeur visée ($\phi_{cons} = -\pi/2$ sur la figure 2.13),
- le régulateur PI (Proportionnel-Intégral) : il permet d'améliorer la précision et la rapidité de l'asservissement,
- l'oscillateur commandé en tension (VCO pour Voltage Controlled Oscillator) : il délivre un signal sinusoïdal dont la fréquence varie linéairement en fonction de la tension appliquée qui est proportionnelle à l'écart à la consigne fourni par le comparateur et corrigé par le régulateur.

Il existe différents types de comparateur de phase : analogique, numérique... Un comparateur de phase analogique est constitué de deux éléments : un multiplieur et un filtre passe-bas. Le multiplieur permet de faire apparaître une composante continue qui sera ensuite récupérée grâce au filtre passe-bas. En effet :

$$\begin{aligned} \delta(t) \times \cos \omega t &= A_{ex} \cos(\omega t + \phi) \cos \omega t \\ &= \tfrac{A_{ex}}{2} (\cos(2\omega t + \phi) + \cos \phi) \end{aligned} \tag{2.35}$$

Le filtre passe-bas ayant une pulsation de coupure inférieure à 2ω va ensuite éliminer la composante haute fréquence et il ne restera donc plus que la composante fonction du déphasage ϕ à qui on soustrait le déphasage souhaité ϕ_{cons}.

Le régulateur PI possède une fonction de transfert H qui s'écrit de la façon suivante dans le

domaine de Laplace :

$$H = P + \frac{1}{\tau p} \tag{2.36}$$

Où P correspond au gain et τ à la constante d'intégration [128]. Le signal (qui correspond à l'écart à la consigne donné par le comparateur de phase) est donc multiplié par une constante et moyenné sur un temps τ. La multiplication par un gain permet d'augmenter la sensibilité aux fluctuations et donc la précision au temps court et la rapidité au détriment de la stabilité alors que moyenner le signal permet d'améliorer la précision au temps long mais dégrade la rapidité et la stabilité. P et τ sont donc les deux paramètres de la PLL à régler manuellement dont les réglages peuvent changer d'une sonde à une autre. Étant donné que le contrôle automatique de gain n'a pas encore été réglé, l'amplitude de l'oscillateur commandé en tension varie. Le réglage est donc bon lorsque la fréquence de résonance est maintenue.

Le contrôle automatique de gain (AGC)

Le contrôle automatique de gain se compose d'un détecteur d'enveloppe, d'un comparateur et d'un régulateur PI. Le détecteur d'enveloppe extrait l'amplitude d'oscillation de la pointe sur le levier qui est ensuite comparée avec la valeur souhaitée A_{cons}. Le tout est ensuite envoyé au régulateur PI qui possède lui aussi deux paramètres à régler (comme avec la PLL). Le réglage se fait manuellement en fonction de la réponse à un échelon d'amplitude. Il est satisfaisant lorsque le régime transitoire n'est plus visible et que la valeur finale correspond bien à celle de l'échelon. Toutefois, il subsiste toujours un temps de réponse de l'ordre de quelques millisecondes. Or, dans le cadre de nos expériences, la dissipation du système (composé d'un nano-cylindre et d'un ménisque) la dissipation peut grandement varier sur un temps plus court (voir chapitre 6). Ainsi, l'amplitude d'oscillation réelle peut ainsi être réduite de 0.5 à 1 nm par rapport à l'amplitude consigne A_{cons} d'après nos données.

2.4 Calibration sans contact du microscope AFM

Pour pouvoir mesurer précisément des forces en Newton, il est donc nécessaire de calibrer le microscope pour déterminer deux constante : la raideur du levier de la sonde et la constante de sensibilité optique (aussi appelée *deflection sensitivity*). En effet, la photodiode envoie un signal en volt proportionnel au déplacement du levier. La constante de sensibilité permet de faire le lien entre le déplacement vertical du levier et le signal de la photodiode. La raideur du levier permet ensuite de passer en Newton.

Pour mesurer ces deux grandeurs, il y a plusieurs solutions. La constante de sensibilité optique peut être obtenue en réalisant une courbe de spectroscopie de force sur une surface rigide comme montrée en figure 2.4. Il suffit alors de calculer la pente de la courbe obtenue à l'endroit où la force devient répulsive (au niveau des lettres D et C sur la figure 2.4). Le souci de cette méthode est qu'elle nécessite un contact avec une surface rigide qui risque de déformer voire casser nos fibres. Cette méthode a donc été écartée. Il est en effet possible de calculer cette constante sans risquer de détériorer la pointe en analysant la densité spectrale de puissance de la pointe lorsque celle-ci n'est soumise qu'au bruit thermique. Pour calculer la raideur du levier, il y a également plusieurs méthodes différentes [129]. L'idée est donc d'en utiliser deux et de faire correspondre les deux raideurs obtenues en jouant sur la constante de sensibilité optique.

Ainsi, la méthode de Sader et celle de Hutter & Bechhoefer sont utilisées [126, 130, 131]. La méthode de Sader donne directement l'expression de la raideur k du levier en connaissant le facteur de qualité Q, la pulsation de résonance ω_0, la longueur L et la largeur w du levier ainsi que la densité ρ_f et la viscosité μ_f du fluide environnant [130] :

$$k = 0.1906 \rho_f w^2 L Q \Gamma_i(Re) \omega_0^2 \tag{2.37}$$

Où Γ_i est la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique Γ [126]. Le nombre de Reynolds est défini par $Re = \rho_f \omega_0 w^2/(4\mu_f)$. L'idée de la méthode de Hutter & Bechhoefer est de relier

l'énergie potentielle due à la déflexion δ du levier à celle de l'agitation thermique k_BT. La déflexion est nulle en moyenne mais son écart-type ne l'est pas. De plus, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie totale k_BT se répartit en moyenne à parts égales entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. D'où :

$$\frac{1}{2}k_BT = \frac{1}{2}k\left\langle\delta^2\right\rangle \Rightarrow k = k_BT/\left\langle\delta^2\right\rangle \tag{2.38}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. Pour évaluer l'écart-type de la déflexion $\left\langle\delta^2\right\rangle$, il suffit de tracer la densité spectrale de puissance et de calculer l'aire sous la courbe [131]. Pour se faire, il est possible d'interpoler le nuage de points obtenus en utilisant le modèle masse-ressort. Cependant, l'agitation thermique est considérée comme un bruit blanc. Une propriété du bruit blanc est que sa densité spectrale est une constante. Ainsi, l'équation 2.21 n'est donc pas tout à fait la même et le dernier terme $m_{eff}A_{ex}\omega^2\cos(\omega t)$ doit être remplacé par $F_{bb}\cos(\omega t)$ pour que la puissance de cette force soit indépendante de la pulsation ω. Ainsi, l'équation 2.26 devient :

$$A^*(\omega) = \frac{A_{bb}}{1-\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 + j\frac{1}{Q}\frac{\omega}{\omega_p}} \tag{2.39}$$

Avec la déflexion complexe $\delta^* = A^*(\omega)e^{j\omega t}$. En prenant ΔT le temps d'acquisition, la densité spectrale Γ est définie par [132] :

$$\Gamma = \frac{|\widehat{\delta^*}|^2}{\Delta T} \tag{2.40}$$

Avec $\widehat{\delta^*}$ la transformée de Fourier de δ^*. D'où [133] :

$$\Gamma = \frac{A_{bb}^2}{\left(1-\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{Q^2}\frac{\omega^2}{\omega_p^2}}\frac{1}{\Delta T 4\omega^2} \tag{2.41}$$

En restant dans la zone $\omega \approx \omega_p$ et en retranchant la densité spectrale de puissance P_{inc} due aux incertitudes de mesures et aux autres modes de vibrations (avec l'hypothèse qu'il s'agit d'un bruit blanc), on a :

$$\Gamma \cong P_{inc} + \frac{P_{bb}}{\left(1-\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{Q^2}\frac{\omega^2}{\omega_p^2}} \tag{2.42}$$

Avec $P_{bb} = A_{bb}^2/(4\Delta T\omega_p^2)$ [134]. Cette interpolation permet ainsi de calculer l'aire sous la courbe et déterminer la fréquence propre et le facteur de qualité. L'incertitude de ces deux méthodes à été estimée à environ 10 à 20% dans le pire des cas [129].

2.5 Conclusion

En résumé, le microscope AFM qui a été mis au point il y a un peu moins d'une quarantaine d'années a permis d'atteindre la résolution atomique pour tout type de matériaux. Il existe trois modes différents : le mode contact contact, le mode AM et le mode FM. Le mode contact est le plus simple des trois et ne renvoie qu'une courbe de force. Cependant, l'instabilité du *snap-in* empêche de réaliser une imagerie topographique précise de la surface sans contact. Avec le mode AM, on fait osciller la pointe à une fréquence fixée proche de la fréquence de résonance. Ce mode ne nécessite pas d'asservissement et permet d'approcher de façon périodique la pointe plus près de la surface qu'avec le mode contact sans subir l'instabilité du *snap-in*. Cela ouvre la voie à une imagerie topographique non invasive de la surface. Cependant, l'interprétation des courbes ou des images de phase n'est pas évidente. Le troisième mode est le mode FM qui nécessite deux asservissements pour maintenir une oscillation avec une amplitude fixée et une fréquence qui suit la fréquence de résonance du système. Ce mode a l'avantage de renvoyer des grandeurs plus facilement interprétables : la force, la dissipation et la fréquence d'oscillation. Un

décalage de la fréquence d'oscillation est en effet lié à un changement de la raideur du système. Ce mode permet donc d'obtenir la force mais aussi les parties dissipatives et conservatives de celle-ci. Cependant, l'utilisation de boucles d'asservissement engendre nécessairement un temps de réponse de celles-ci. L'utilisation du mode FM n'est donc pas compatible avec un déplacement rapide de la pointe. Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons donc le mode contact et le mode FM.

Bibliographie

[50] Gerd Binnig et al. “Surface studies by scanning tunneling microscopy”. In : *Physical review letters* 49.1 (1982), p. 57 (cf. p. 19).

[51] Gerd Binnig et al. “7× 7 reconstruction on Si (111) resolved in real space”. In : *Physical review letters* 50.2 (1983), p. 120 (cf. p. 19).

[52] CF Quate, Ch Gerber et C Binnig. “Atomic force microscope”. In : *Phys. Rev. Lett* 56.9 (1986), p. 930-933 (cf. p. 19).

[53] Th Göddenhenrich et al. “Force microscope with capacitive displacement detection”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 8.1 (1990), p. 383-387 (cf. p. 19).

[54] Franz J Giessibl. “High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork”. In : *Applied Physics Letters* 73.26 (1998), p. 3956-3958 (cf. p. 19).

[55] Pierdomenico Paolino, Felipe A Aguilar Sandoval et Ludovic Bellon. “Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy”. In : *Review of Scientific Instruments* 84.9 (2013), p. 095001 (cf. p. 19).

[56] Franz J Giessibl et Brian M Trafas. “Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum”. In : *Review of scientific instruments* 65.6 (1994), p. 1923-1929 (cf. p. 19).

[57] Chengkuo Lee, Toshihiro Itoh et Tadatomo Suga. “Self-excited piezoelectric PZT microcantilevers for dynamic SFM—with inherent sensing and actuating capabilities”. In : *Sensors and Actuators A : Physical* 72.2 (1999), p. 179-188 (cf. p. 19).

[58] `https://nunano.squarespace.com/blog/tag/AFM+tips` (cf. p. 20).

[59] B Bhushan. “Springer handbook of nanotechnology Springer–Verlag”. In : *Heidelberg, Germany, third edition, ISBN* (2004), p. 978-3 (cf. p. 20).

[60] TR Albrecht et al. “Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 8.4 (1990), p. 3386-3396 (cf. p. 20).

[61] `http://www.appnano.com/product/category/silicon-nitride-probes` (cf. p. 20).

[62] Victor Shahin et al. “Glucocorticoids remodel nuclear envelope structure and permeability”. In : *Journal of cell science* 118.13 (2005), p. 2881-2889 (cf. p. 21).

[63] Nancy A Burnham et Richard J Colton. “Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 7.4 (1989), p. 2906-2913 (cf. p. 21).

[64] Brunero Cappella et Giovanni Dietler. “Force-distance curves by atomic force microscopy”. In : *Surface science reports* 34.1-3 (1999), p. 1-104 (cf. p. 21).

[65] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011 (cf. p. 21).

[66] David Tabor et RHS Winterton. "The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces". In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 312.1511 (1969), p. 435-450 (cf. p. 21).

[67] Dana L Sedin et Kathy L Rowlen. "Adhesion forces measured by atomic force microscopy in humid air". In : *Analytical chemistry* 72.10 (2000), p. 2183-2189 (cf. p. 21).

[68] L Bocquet et al. "Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation". In : *Nature* 396.6713 (1998), p. 735-737 (cf. p. 21).

[69] Victor Barcons et al. "Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 116.14 (2012), p. 7757-7766 (cf. p. 21, 23).

[70] Lothar Zitzler, Stephan Herminghaus et Frieder Mugele. "Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy". In : *Physical Review B* 66.15 (2002), p. 155436 (cf. p. 21, 23).

[71] Joonkyung Jang, George C Schatz et Mark A Ratner. "How narrow can a meniscus be ?" In : *Physical review letters* 92.8 (2004), p. 085504 (cf. p. 21).

[72] Leonard R Fisher et Jacob N Israelachvili. "Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 80.2 (1981), p. 528-541 (cf. p. 21).

[73] Brandon L Weeks, Mark W Vaughn et James J DeYoreo. "Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy". In : *Langmuir* 21.18 (2005), p. 8096-8098 (cf. p. 21).

[74] Maria Holmberg et al. "Nanobubble trouble on gold surfaces". In : *Langmuir* 19.25 (2003), p. 10510-10513 (cf. p. 22).

[75] Caroline Mortagne et al. "Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy". In : *Physical Review E* 96.1 (2017), p. 012802 (cf. p. 22).

[76] Caroline Mortagne. "Etude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale". Thèse de doct. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2017 (cf. p. 22, 30, 110, 111, 115).

[77] Véronique Chireux. "Coalescence de gouttes dans l'air : du millimètre au nanomètre". Thèse de doct. Université de Toulouse, l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2017 (cf. p. 22, 26).

[78] Q Zhong et al. "Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy". In : *Surface science* 290.1-2 (1993), p. L688-L692 (cf. p. 22).

[79] Franz J Giessibl. "Advances in atomic force microscopy". In : *Reviews of modern physics* 75.3 (2003), p. 949 (cf. p. 22).

[80] Yves Martin, Clayton C Williams et H Kumar Wickramasinghe. "Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale". In : *Journal of Applied Physics* 61.10 (1987), p. 4723-4729 (cf. p. 22).

[81] Y Maeda, T Matsumoto et T Kawai. "Observation of single-and double-stranded DNA using non-contact atomic force microscopy". In : *Applied surface science* 140.3-4 (1999), p. 400-405 (cf. p. 22, 24).

[82] Thierry Ondarçuhu et Jean-Pierre Aimé. *Nanoscale liquid interfaces : Wetting, patterning and force microscopy at the molecular scale*. CRC Press, 2013 (cf. p. 22, 23).

[83] Clemens Möller et al. "Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces". In : *Biophysical journal* 77.2 (1999), p. 1150-1158 (cf. p. 22).

[84] Rui Pedro Gonçalves et Simon Scheuring. "Manipulating and imaging individual membrane proteins by AFM". In : *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 38.11 (2006), p. 1413-1418 (cf. p. 22).

[85] F Dubourg et al. "Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip". In : *The European Physical Journal E* 6.1 (2001), p. 387-397 (cf. p. 22).

[86] B Anczykowski, LF Chi et H Fuchs. "Atomic force microscopy investigations on polymer latex films". In : *Surface and interface analysis* 23.6 (1995), p. 416-425 (cf. p. 22).

[87] H Choe et al. "Formation, manipulation, and elasticity measurement of a nanometric column of water molecules". In : *Physical review letters* 95.18 (2005), p. 187801 (cf. p. 22, 23).

[88] Bharat Bhushan, Yuliang Wang et Abdelhamid Maali. "Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode AFM and tip–bubble interaction analysis". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.48 (2008), p. 485004 (cf. p. 22).

[89] Antonio Checco et al. "High resolution non-contact AFM imaging of liquids condensed onto chemically nanopatterned surfaces". In : *Ultramicroscopy* 106.8-9 (2006), p. 703-708 (cf. p. 22).

[90] Sissi De Beer, Dirk Van den Ende et Frieder Mugele. "Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy". In : *Nanotechnology* 21.32 (2010), p. 325703 (cf. p. 22-24).

[91] Abdelhamid Maali et al. "Oscillatory dissipation of a simple confined liquid". In : *Physical review letters* 96.8 (2006), p. 086105 (cf. p. 22, 23).

[92] Javier Tamayo et García Ricardo. "Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy". In : *Applied Physics Letters* 71.16 (1997), p. 2394-2396 (cf. p. 22).

[93] Aleksandr Noy et al. "Chemically-sensitive imaging in tapping mode by chemical force microscopy : relationship between phase lag and adhesion". In : *Langmuir* 14.7 (1998), p. 1508-1511 (cf. p. 22).

[94] S John T Van Noort et al. "Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion". In : *Ultramicroscopy* 69.2 (1997), p. 117-127 (cf. p. 22).

[95] A Gil et al. "Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy". In : *Langmuir* 16.11 (2000), p. 5086-5092 (cf. p. 22).

[96] Günter Reiter et al. "Direct Visualization of Random Crystallization and Melting in Arrays of Nanometer-Size Polymer Crystals". In : *Phys. Rev. Lett.* 87 (22 nov. 2001), p. 226101. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.226101. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.226101 (cf. p. 22, 23).

[97] Martin Stark et al. "From images to interactions : high-resolution phase imaging in tapping-mode atomic force microscopy". In : *Biophysical Journal* 80.6 (2001), p. 3009-3018 (cf. p. 22).

[98] R Garcia et al. "Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy". In : *Applied Physics A* 66.1 (1998), S309-S312 (cf. p. 22).

[99] JP Cleveland et al. "Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy". In : *Applied Physics Letters* 72.20 (1998), p. 2613-2615 (cf. p. 23).

[100] Enrique Sahagún et al. "Energy dissipation due to capillary interactions : hydrophobicity maps in force microscopy". In : *Physical review letters* 98.17 (2007), p. 176106 (cf. p. 23).

[101] Sacha Gómez-Monivas et al. "Field-induced formation of nanometer-sized water bridges". In : *Physical review letters* 91.5 (2003), p. 056101 (cf. p. 23).

[102] Ricardo Garcia et Ruben Perez. "Dynamic atomic force microscopy methods". In : *Surface science reports* 47.6-8 (2002), p. 197-301 (cf. p. 23, 24).

[103] Franz J Giessibl. "Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy". In : *Physical Review B* 56.24 (1997), p. 16010 (cf. p. 24).

[104] TR Albrecht et al. "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity". In : *Journal of applied physics* 69.2 (1991), p. 668-673 (cf. p. 24).

[105] U Dürig, O Züger et A Stalder. "Interaction force detection in scanning probe microscopy : Methods and applications". In : *Journal of Applied Physics* 72.5 (1992), p. 1778-1798 (cf. p. 24).

[106] Franz J Giessibl. "Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy". In : *Science* 267.5194 (1995), p. 68-71 (cf. p. 24).

[107] Shin-ichi Kitamura et Masashi Iwatsuki. "Observation of 7× 7 reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscopy". In : *Japanese journal of applied physics* 34.1B (1995), p. L145 (cf. p. 24).

[108] Yasuhiro Sugawara et al. "Defect motion on an InP (110) surface observed with noncontact atomic force microscopy". In : *Science* 270.5242 (1995), p. 1646-1648 (cf. p. 24).

[109] Takashi Ichii et al. "Molecular-scale investigations of semi-insulating polymer single crystals by noncontact atomic force microscopy". In : *Nanotechnology* 16.3 (2005), S22 (cf. p. 24).

[110] T Fukuma et al. "Molecular-scale non-contact AFM studies of ferroelectric organic thin films epitaxially grown on alkali halides". In : *Surface science* 516.1-2 (2002), p. 103-108 (cf. p. 24).

[111] T Fukuma et al. "Alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111) surfaces investigated by non-contact AFM". In : *Applied Physics A* 72.1 (2001), S109-S112 (cf. p. 24).

[112] AM Sweetman et al. "Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly". In : *Nature communications* 5.1 (2014), p. 1-7 (cf. p. 24).

[113] Takeshi Fukuma. "Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy". In : *Science and technology of advanced materials* 11.3 (2010), p. 033003 (cf. p. 24).

[114] Takeshi Fukuma et al. "Revealing molecular-level surface structure of amyloid fibrils in liquid by means of frequency modulation atomic force microscopy". In : *Nanotechnology* 19.38 (2008), p. 384010 (cf. p. 24).

[115] Takeshi Fukuma et al. "Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy". In : *Physical Review Letters* 104.1 (2010), p. 016101 (cf. p. 24).

[116] Michael J Higgins et al. "Frequency modulation atomic force microscopy : a dynamic measurement technique for biological systems". In : *Nanotechnology* 16.3 (2005), S85 (cf. p. 24).

[117] SP Jarvis et al. "Frequency modulation detection atomic force microscopy in the liquid environment". In : *Applied Physics A* 72.1 (2001), S129-S132 (cf. p. 24).

[118] Takeshi Fukuma et al. "True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy". In : *Applied Physics Letters* 87.3 (2005), p. 034101 (cf. p. 24).

[119] Takeshi Fukuma, Michael J Higgins et Suzanne P Jarvis. "Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Ångstrom resolution". In : *Biophysical Journal* 92.10 (2007), p. 3603-3609 (cf. p. 24, 25, 30).

[120] Daniel Ebeling, Dirk Van den Ende et Frieder Mugele. "Electrostatic interaction forces in aqueous salt solutions of variable concentration and valency". In : *Nanotechnology* 22.30 (2011), p. 305706 (cf. p. 24).

[121] Jean-Pierre Dalmont Jean-Michel Génevaux. *Mécanique et théorie des poutres droites.* `https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00697806v1/document` (cf. p. 25).

[122] *Résonnance d'une poutre en vibration.* `https://blog.espci.fr/mecaflu/files/2019/02/vibrations.pdf` (cf. p. 26).

[123] H-J Butt et Manfred Jaschke. "Calculation of thermal noise in atomic force microscopy". In : *Nanotechnology* 6.1 (1995), p. 1 (cf. p. 26).

[124] GY Chen et al. "Resonance response of scanning force microscopy cantilevers". In : *Review of Scientific Instruments* 65.8 (1994), p. 2532-2537 (cf. p. 27).

[125] Abdelhamid Maali et al. "Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids". In : *Journal of Applied Physics* 97.7 (2005), p. 074907 (cf. p. 28).

[126] John Elie Sader. "Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope". In : *Journal of applied physics* 84.1 (1998), p. 64-76 (cf. p. 28, 32).

[127] Julien Dupré de Baubigny et al. "Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : Finite size effects". In : *Langmuir* 31.36 (2015), p. 9790-9798 (cf. p. 30, 48, 86, 87).

[128] Hansruedi Bühler. *Electronique de réglage et de commande.* T. 16. PPUR Presses polytechniques, 1979 (cf. p. 32).

[129] NA Burnham et al. "Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers". In : *Nanotechnology* 14.1 (2002), p. 1 (cf. p. 32, 33).

[130] John E Sader, James WM Chon et Paul Mulvaney. "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers". In : *Review of scientific instruments* 70.10 (1999), p. 3967-3969 (cf. p. 32).

[131] Jeffrey L Hutter et John Bechhoefer. "Calibration of atomic-force microscope tips". In : *Review of scientific instruments* 64.7 (1993), p. 1868-1873 (cf. p. 32, 33).

[132] Wikipedia. `https://fr.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A9_spectrale_de_puissance` (cf. p. 33).

[133] Wikipedia. `https://fr.wikipedia.org/wiki/Transformation_de_Fourier#Tables_des_principales_transform%C3%A9es_de_Fourier` (cf. p. 33).

[134] MJ Higgins et al. "Noninvasive determination of optical lever sensitivity in atomic force microscopy". In : *Review of Scientific Instruments* 77.1 (2006), p. 013701 (cf. p. 33).

Deuxième partie

Théorie, calculs et simulations numériques

Chapitre 3

Le modèle d'une fibre axisymétrique et quelques calculs

Dans ce chapitre, les deux types de défauts sont présentés : chimique ou topographique. La fibre est ensuite considérée comme étant axisymétrique. L'utilisation de ce modèle simple permet de comprendre la physique du problème : forme de la signature en force, lien entre forme de la signature et taille d'un défaut. La simplicité de ce modèle permet aussi de remonter à la forme de la fibre à partir d'une courbe de force ou encore de calculer un angle de contact sous certaines conditions.

3.1 Impact des défauts sur la force capillaire

Un défaut correspond à un changement local de l'angle de contact d'équilibre θ_0. Cette différence peut être positive s'il s'agit d'un défaut non mouillant (ou hydrophobe pour l'eau) ou négative s'il s'agit d'un défaut mouillant (hydrophile pour l'eau). La nature du défaut présente deux types distincts : chimique ou topographique. Un défaut chimique induit un changement d'angle de contact d'équilibre θ_0 en raison d'un changement local des énergies de surface. L'angle de contact varie ainsi en fonction des propriétés conjointes du liquide et du solide. Dans le cas d'un défaut topographique, les énergies de surface restent inchangées mais la topographie change localement. La taille typique des défauts non contrôlés est bien souvent petite devant les autres dimensions de la surface solide, il est d'usage de considérer qu'un défaut topographique change l'angle de contact apparent. Cet angle correspond alors à l'angle formé par l'interface et la position moyenne de la surface comme illustré par la figure 3.1. Ainsi, en notant y la position verticale et x la position horizontale, l'angle de contact θ d'une goutte sessile est donné par [25] :

$$\theta = \theta_0 - \arctan\left(\frac{dy}{dx}\right). \tag{3.1}$$

Cette relation permet de traiter un défaut topographique de la même façon qu'un défaut chimique : l'angle de contact apparent θ n'est pas constant mais varie en fonction de la position.

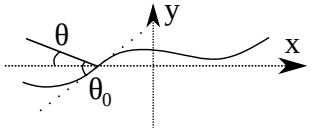

FIGURE 3.1 – Impact de la topographie sur la mesure de l'angle de contact.

La modification de l'angle θ au cours du déplacement d'une ligne de contact peut être continue ou discontinue. Une évolution continue de l'angle de contact θ est due à une absence de position instable pour la ligne de contact. Les défauts responsables de cette évolution sont appelés faibles. L'existence de positions instables est caractéristique des défauts forts. En présence de défauts

forts, la ligne de contact avance alors par sauts d'une position stable à une autre. Pour savoir si un défaut est faible ou fort, il faut tracer la force capillaire $\gamma \cos\theta$ en fonction de la position x. Cette force possède une raideur k positive. Dans le cas d'une surface plane avec un défaut ponctuel de largeur d petit devant la longueur L de la ligne de contact, cette raideur a pour expression [25] :

$$k = \frac{\pi\gamma\theta_0^2}{\ln(L/d)}. \tag{3.2}$$

Pour chaque position x, une petite variation de l'angle de contact fait déplacer le point considéré selon une droite de pente k. La figure 3.2 montre l'exemple d'un défaut mouillant (l'angle de contact θ est localement plus faible). Sur la figure 3.2a, le gradient de $\cos\theta$ est systématiquement plus faible que la raideur k : toutes les positions sont stables et le défaut est faible. Les courbes de force à l'avancée et à la reculée sont ainsi confondues : il n'y a pas d'hystérésis. Sur la figure 3.2b, il existe toute une plage de positions instables : le défaut est fort. Concrètement, une ligne de contact qui avance se déplace de gauche à droite sur la figure 3.2 et de droite à gauche lorsqu'elle recule. La position est stable tant que le gradient de $\cos\theta$ est inférieur à k. Cette condition est remplie tant que la ligne de contact n'a pas atteint la position (i) à l'avancée ou la position (ii) à la reculée sur la figure 3.2.

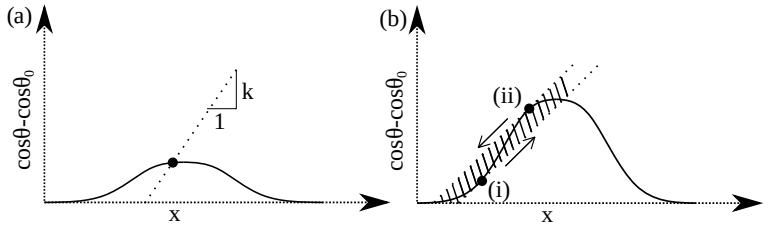

FIGURE 3.2 – Représentation d'un défaut mouillant faible (a) et fort (b). La partie hachurée correspond aux positions instables.

La figure 3.2 peut correspondre à un défaut chimique mouillant ou à une marche montante dans le cas d'un défaut topographique. Le cas d'un défaut topographique ayant la forme d'une bosse est représenté en figure 3.3. Dans le cas d'une bosse à l'avancée, le gradient de $\cos\theta$ est positif puis négatif. Cela correspond à une succession d'un défaut chimique mouillant et d'un autre non mouillant. Ces défauts laissent donc une signature caractéristique à l'avancée et à la reculée. Enfin, une succession de défauts topographiques forts peut ainsi engendrer une hystérésis de l'angle de contact : la ligne de contact allant d'une zone non mouillante à une autre à l'avancée et d'une zone mouillante à une autre à la reculée.

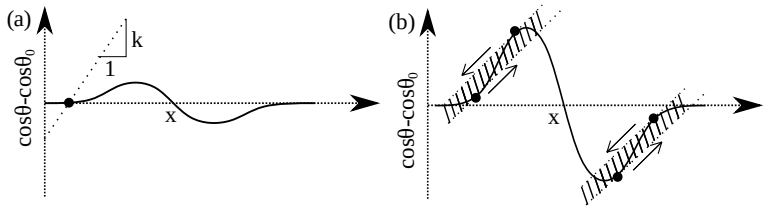

FIGURE 3.3 – Représentation d'une bosse correspondant à un défaut faible (a) et fort (b). Les parties hachurées correspondent aux positions instables.

Dans le cadre de nos expériences, nous n'avons pas accès directement à la position de la ligne de contact sur la fibre x. La force est mesurée en fonction de la position verticale de la fibre h. Pour connaître la position de la ligne de contact, il faut connaître la hauteur du ménisque H sachant que $x = h + H$. L'impact de ce changement est illustré en figure 3.4. Le passage d'une représentation à l'autre se fait en cisaillant la courbe en première approximation.

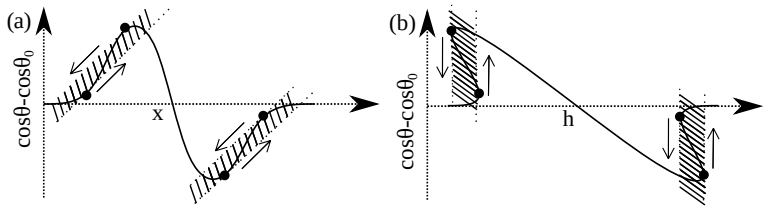

FIGURE 3.4 – Représentation d'une bosse correspondant en fonction de la position de la ligne de contact x (a) et en fonction de la hauteur de la fibre h (b). Les parties hachurées correspondent aux positions instables.

3.2 Modélisation axisymétrique de la fibre

3.2.1 Profil d'un ménisque

Soit un cylindre de rayon R partiellement immergé et immobile dans un liquide de masse volumique ρ, de tension de surface γ et s'étalant infiniment latéralement. Le liquide va former un ménisque au niveau du cylindre comme le montre la figure 3.5. Les coordonnées cylindriques sont utilisées avec r la position radiale et z la position verticale. θ_V correspond à l'angle de l'interface pris par rapport à la verticale.

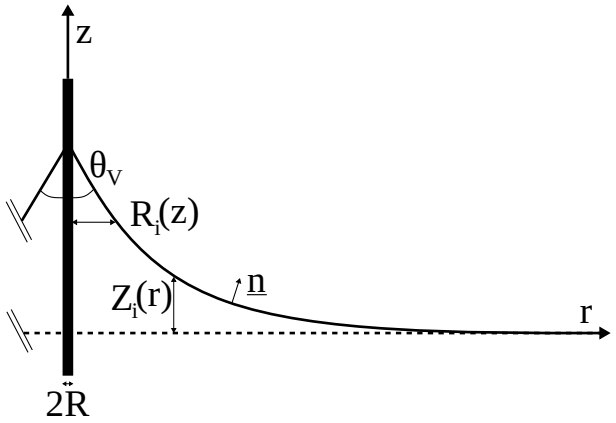

FIGURE 3.5 – Schéma du ménisque et notations.

Dans cette situation, un équilibre de pression s'établit entre la pression hydrostatique et la pression capillaire. Cet équilibre des pressions est décrit par l'équation de Laplace :

$$\gamma\kappa = \rho g Z_i, \tag{3.3}$$

où κ correspond à la courbure de l'interface et Z_i à la hauteur de l'interface par rapport à son niveau infiniment loin du cylindre. La courbure de l'interface est définie à partir du vecteur unitaire normal à la surface (voir figure 3.5) : $\kappa = \underline{\nabla}.\underline{n}$. Le vecteur $\underline{n}$ est ensuite exprimé à partir de Z_i :

$$\underline{n} = \frac{\underline{\nabla}.Z_i}{\|\underline{\nabla}.Z_i\|} = \frac{Z_i'\underline{e_r} + \underline{e_z}}{\sqrt{1+Z_i'^2}}. \tag{3.4}$$

D'où :

$$\kappa = \frac{Z_i''}{\left(1+Z_i'^2\right)^{3/2}} + \frac{Z_i'}{r\sqrt{1+Z_i'^2}}. \tag{3.5}$$

L'équation 3.3 se réécrit donc comme cela :

$$\frac{Z_i''}{\left(1+Z_i'^2\right)^{3/2}} + \frac{Z_i'}{r\sqrt{1+Z_i'^2}} = l_c^{-2} Z_i \tag{3.6}$$

Où $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire. Cette longueur est généralement de l'ordre de 2 mm. La solution doit aussi respecter les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} Z_i'(r = R) = -\frac{1}{\tan\theta_V} \\ Z_i(r \to \infty) = 0 \end{cases} . \tag{3.7}$$

Cette équation n'ayant pas de solution analytique, on la résout à proximité du cylindre et puis loin du cylindre. Le raccordement des deux solutions permet d'avoir une valeur particulière et donc achever la résolution [135].

Ainsi, à proximité du cylindre, on néglige les effets de la gravité. D'où :

$$\frac{Z_i''}{\left(1 + Z_i'^2\right)^{3/2}} + \frac{Z_i'}{r\sqrt{1 + Z_i'^2}} = 0. \tag{3.8}$$

Cette équation indique ainsi que la courbure de l'interface est nulle (et donc aussi que le saut de pression est nul). Un moyen simple de résoudre cette équation est d'écrire l'équation de la réciproque de Z_i, à savoir : R_i. En effet, la normale $\underline{n}$ peut aussi s'écrire en fonction de R_i :

$$\underline{n} = \frac{\underline{\nabla}.R_i}{\|\underline{\nabla}.R_i\|} = \frac{\underline{e_r} + R_i'\underline{e_z}}{\sqrt{1 + R_i'^2}}. \tag{3.9}$$

L'équation 3.8 devient donc :

$$\frac{R_i''}{\left(1 + R_i'^2\right)} + \frac{R_i'}{r} = 0. \tag{3.10}$$

En faisant l'approximation $r \approx R$, la solution de l'équation $R_{i,proche}$ est donnée par :

$$R_{i,proche}(z) = R\cos\theta_V \cosh\left(\ln\left(\frac{1 + \sin\theta_V}{\cos\theta_V}\right) + \frac{H - z}{R\cos\theta_V}\right), \tag{3.11}$$

où H correspond à la hauteur du ménisque. Il s'agit de l'expression d'une caténoïde ou d'un profil en chaînette. La fonction réciproque de $R_{i,proche}(z)$ est ainsi la solution $Z_{i,proche}(r)$ de l'équation 3.8. D'où [135] :

$$Z_{i,proche}(r) = A - R\cos\theta_V \ln\left(r + \sqrt{r^2 - R^2\cos^2\theta_V}\right), \tag{3.12}$$

où A est une constante à déterminer.

Loin du cylindre, on considère que $Z_i' \ll 1$. L'équation 3.6 devient donc :

$$Z_i'' + \frac{Z_i'}{r} - l_c^{-2} Z_i = 0. \tag{3.13}$$

La solution de cette équation est connue :

$$Z_{i,loin}(r) = BK_0\left(\frac{r}{l_c}\right), \tag{3.14}$$

où K_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre 0.

Le raccordement effectué à partir des développements asymptotiques de $Z_{i,loin}$ et $Z_{i,proche}$ permet de trouver les valeurs des constantes A et B [135] :

$$\begin{cases} A = R\cos\theta_V(\ln(4l_c) - \gamma_E) \\ B = R\cos\theta_V \end{cases} , \tag{3.15}$$

où $\gamma_E \approx 0.577$ correspond à la constante d'Euler. Les solutions sont donc :

$$\begin{cases} Z_{i,proche}(r) = R\cos\theta_V\left(\ln\left(\frac{4l_c}{r + \sqrt{r^2 - R^2\cos^2\theta_V}}\right) - \gamma_E\right) \\ Z_{i,loin}(r) = R\cos\theta_V K_0\left(\frac{r}{l_c}\right) \end{cases} . \tag{3.16}$$

La hauteur du ménisque H est ainsi donnée par $Z_{i,proche}(r = R)$:

$$H = R\cos\theta_V \left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V)} \right) - \gamma_E \right). \tag{3.17}$$

Il est intéressant de noter que même si la surface liquide est supposée plate et le cylindre bien vertical en théorie, l'expression trouvée au voisinage du cylindre ($Z_{i,proche}$) reste valide lorsque l'on s'intéresse au cas d'un nano-cylindre partiellement immergé dans une goutte et pas strictement vertical comme le montre la figure 3.6.

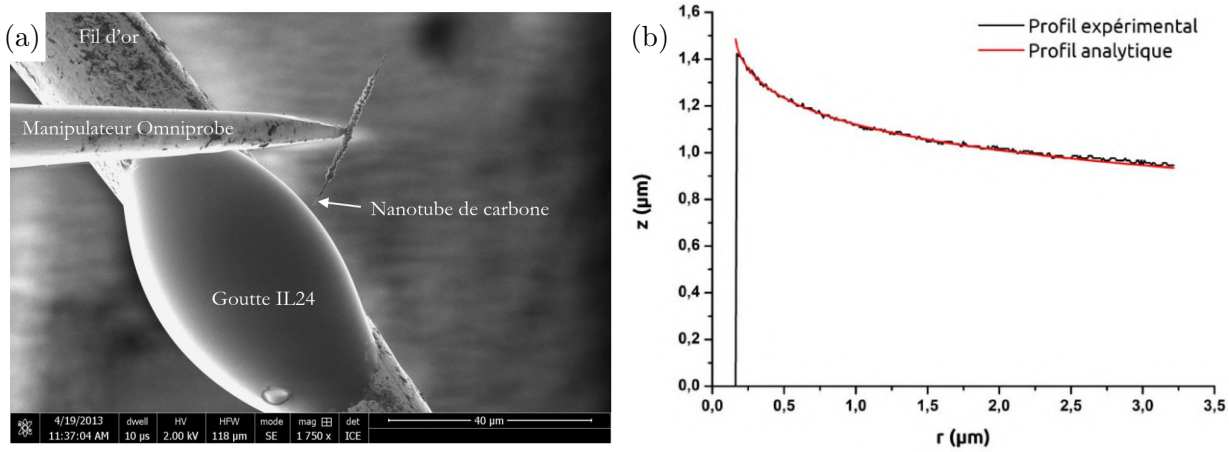

FIGURE 3.6 – Image obtenue au microscope électronique à balayage d'un ménisque (a) et profil du ménisque associé observé au microscope électronique à balayage (b) [136].

Il y a donc deux solutions approchées pour décrire le profil du ménisque. La question est de savoir quels sont plus précisément les domaines de validité de ces solutions. Pour répondre à cette question, les solutions sont comparées avec la solution de l'équation 3.6 calculée numériquement pour deux nombres de Bond $Bo = R^2/l_c^2$ différents comme illustré par la figure 3.7. Dans le cas de nos expériences, avec un nombre de Bond $Bo \sim 10^{-10}$ ($R \sim 10$ nm), la solution proche de la fibre se confond avec la solution numérique et est quasiment confondue avec celle loin de la fibre dès que $r > 3R$. Dans le cas d'un nombre de Bond supérieur ($R \sim 100$ μm), les solutions proche et loin de la fibre s'intersectent pour $r < 3R$. La solution loin de la fibre est quasiment confondue avec la solution numérique pour $r > 3R$. Ainsi, la solution loin de la fibre est une bonne approximation pour $r > 3R$ avec une erreur de l'ordre de quelques pourcents au plus.

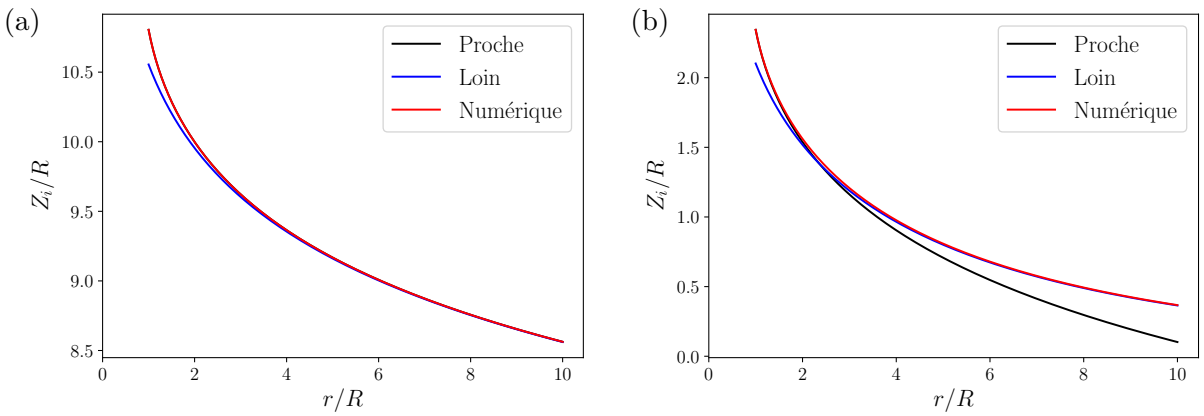

FIGURE 3.7 – Solutions proche et loin de la fibre d'un profil de ménisque avec un nombre de Bond $Bo \sim 10^{-10}$ proche de celui de nos expériences (a) et avec un nombre de $Bo \sim 10^{-2}$ (b).

3.2.2 Raideur du ménisque

La force capillaire est définie par :

$$F_{cap} = 2\pi R\gamma\cos(\theta_V) \tag{3.18}$$

Avec R le rayon du cylindre, γ la tension superficielle du liquide et θ_V l'angle de contact. On définit la raideur du ménisque k_m par :

$$k_m = \frac{\mathrm{d}F_{cap}}{\mathrm{d}H} \tag{3.19}$$

Où $H = Z_{i,proche}(r = R)$ (voir section 3.2.1) correspond à la hauteur du ménisque. En utilisant l'expression de la force capillaire, il vient :

$$k_m = -2\pi R\sin\theta_V\frac{\mathrm{d}\theta_V}{\mathrm{d}H} \tag{3.20}$$

Puis avec l'équation 3.16, il vient :

$$k_m = \frac{2\pi\gamma}{\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V)}\right) + \frac{1}{\sin\theta_V} - \gamma_E - 1} \tag{3.21}$$

Cette raideur a été mesurée expérimentalement pour de grands angles de contact à l'aide du mode FM d'un microscope AFM en mesurant le décalage en fréquence comme le montre la figure 3.8. Les résultats expérimentaux confirme ainsi l'ordre de grandeur donné par le calcul théorique mais les incertitudes de mesures ne permettent pas de valider pleinement l'évolution théorique.L'expression de cette raideur peut également être modifiée par un confinement latéral du système [127].

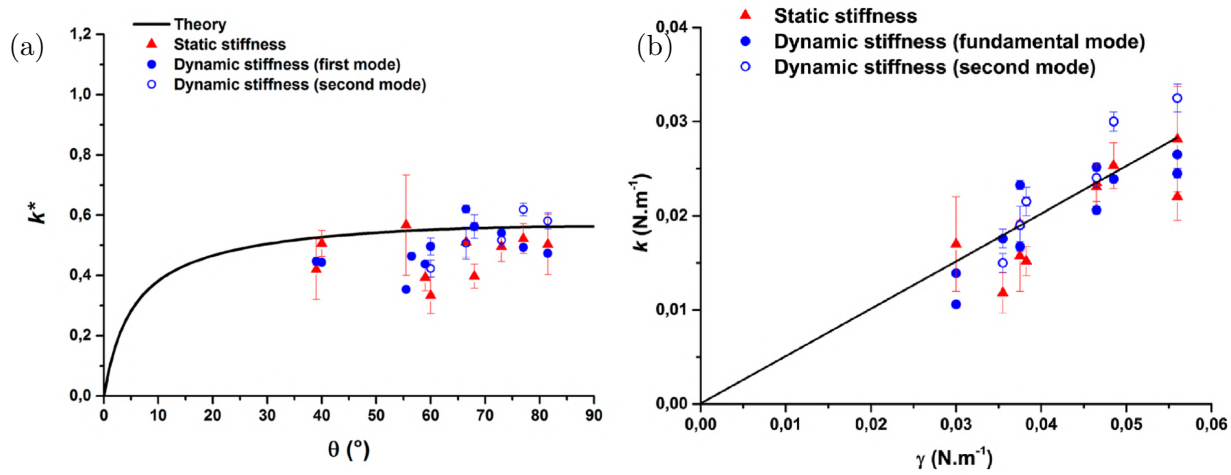

FIGURE 3.8 – Raideur de l'interface adimensionnée par la tension de surface (a) et raideur en fonction de la tension de surface (b) [127].

3.2.3 Calcul théorique d'une courbe de force

Les notations utilisées sont illustrées en figure 3.9. Pour calculer théoriquement une courbe de force réalisée avec une fibre de composition chimique homogène (θ_0 est constant) ayant un rayon variable $R(x)$, il suffit de résoudre ce système d'équation [137] :

$$\begin{cases} F(x) = 2\pi\gamma R(x)\cos(\theta_V(x)) \\ \theta_V(x) = \theta_0 - \arctan(R_x) \\ h(x) = x - H(x) \\ H(x) = R(x)\cos\theta_V(x)\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(x)(1+\sin\theta_V(x))}\right) - \gamma_E\right) \end{cases}, \tag{3.22}$$

où h correspond à la position de l'extrémité de la pointe par rapport l'interface liquide-air lorsque la fibre ne la touche pas. Dans ce modèle, on considère donc tous les défauts comme étant topographiques.

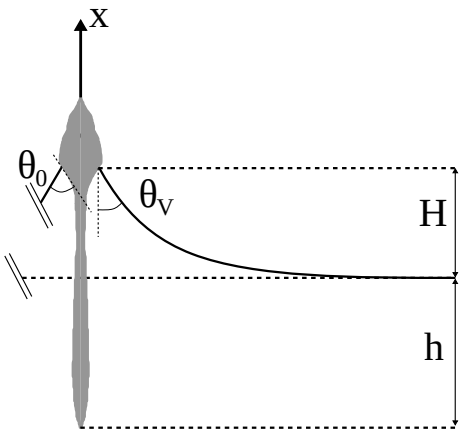

FIGURE 3.9 – Schéma des notations.

Il reste à construire une fibre avec un rayon $R(x)$ variable. Classiquement, on choisit une gaussienne pour ajouter des défauts topographiques à la fibre :

$$R(x) = R_0 + \Delta R e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} + b\cos(2\pi x/\lambda), \tag{3.23}$$

où R_0 est le rayon de la fibre en dehors du défaut, x_0 est la position du sommet du défaut, ΔR sa hauteur et σ sa distribution de hauteur. Le dernier terme $b\cos(2\pi x/\lambda)$ sert à simuler la rugosité à petite échelle de la pointe. Cette rugosité a une hauteur b et une longueur d'onde λ. La figure 3.10 à gauche montre un exemple de courbe de force sans rugosité. Pour obtenir cette courbe de force, la force F est calculée pour toutes les positions x de même que la position h. Ce calcul nous donne l'ensemble des positions d'équilibre stables et instables. Il faut donc enlever les positions d'équilibre instable notées en pointillés rouges sur la figure 3.10a. En effet, au cours de nos expériences, la variation de la position verticale h est monotone. La ligne de contact saute donc dès que $\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} = 0$. La position h ne varie pas au cours du saut puisque la vitesse de déplacement vertical de la fibre est négligeable devant la vitesse de la ligne de contact. Cette figure diffère principalement de celles montrée en section 3.1 par le fait que la force est affichée en fonction de h et non pas de x et aussi parce que les positions instables ne sont pas affichées. Une dernière différence mineur est qu'on simule l'entièreté d'un aller-retour vertical de la pointe et qu'il y a donc une toute une partie où la force est nulle et qui correspond au moment où la pointe n'est pas en contact avec le liquide. Ainsi, on retrouve bien la signature d'un défaut fort telle qu'évoqué précédemment. La figure 3.10b montre que l'ajout d'une rugosité donne naissance à une hystérésis de l'angle de contact avec un angle plus important que l'angle θ_0 à l'avancée et un angle plus faible à la reculée. Il est à souligner que la force force évolue linéairement entre deux sauts avec presque la même pente que ce soit à l'avancée ou à la reculée et avec ou sans hystérésis. Cette pente d'environ $-k_m$ (k_m étant la raideur donnée par l'équation 3.21) signifie que la ligne de contact est ancrée sur le défaut.

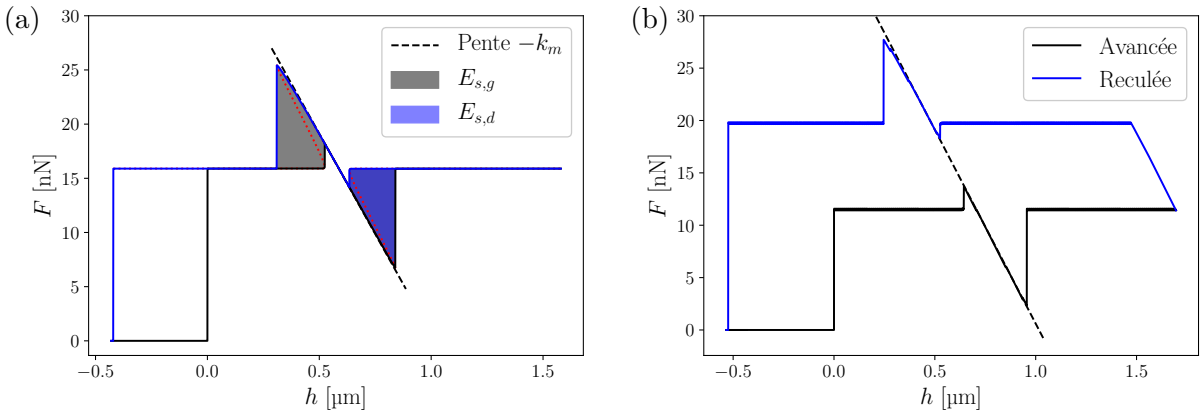

FIGURE 3.10 – Exemples de courbes de force simulées avec une fibre de rayon R de 70 nm comportant une bosse de hauteur ΔR de 10 nm et une distribution σ de 15 nm sans rugosité (a) et avec une rugosité ayant une hauteur b de 1.5 Å et une longueur d'onde λ de 5 nm (b). Le liquide considéré est le glycérol avec un angle de contact de 55°.

Cette modélisation permet aussi de produire des courbes de force qui se rapprochent des courbes de force expérimentales comme le montre la figure 3.11. Cette courbe a été obtenue en reprenant la même rugosité que précédemment mais en ajoutant plusieurs bosses de hauteurs $\Delta R_i = 20, 30, 2, 2, 2, 5$ nm, de distribution $\sigma_i = 80, 80, 10, 10, 10, 10$ nm en $x_{0,i} = 350, 900, 1100, 1200, 1300, 1450$ nm respectivement. Ce modèle permet donc de reproduire qualitativement des courbes expérimentales mais ce n'est pas sont seul intérêt.

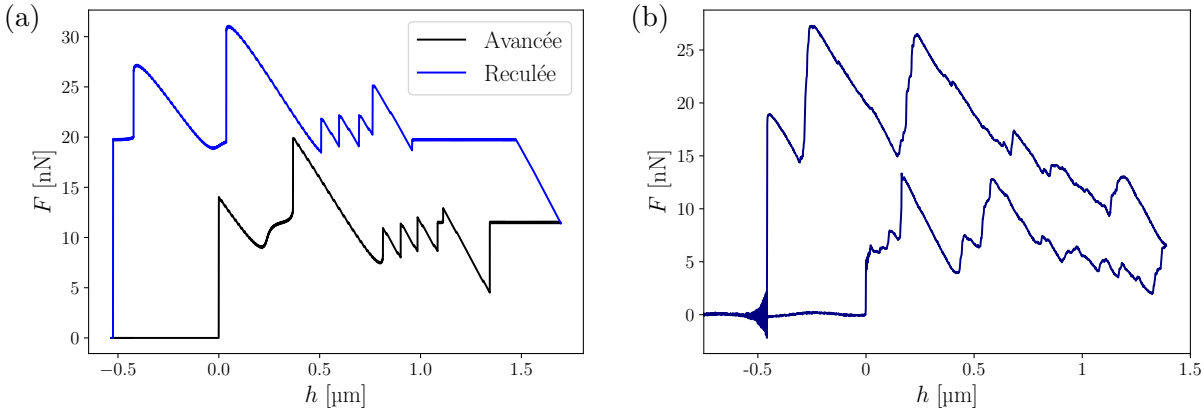

FIGURE 3.11 – Courbe de force simulée (a) et courbe de force expérimentale (b).

Il permet aussi d'avoir des résultats quantitatifs. Si on reprend la figure 3.10a, on peut voir qu'il y a deux zones à gauche et à droite du défaut où les forces à l'avancée et à la reculée ne se superposent pas. Ces zones appelées "cycles d'hystérésis" (gauche ou droite) sont représentées en figure 3.10 et sont désignées par $E_{s,g}$ et $E_{s,d}$. Leur largeurs sont notées D_g et D_d respectivement. Ces cycles d'hystérésis sont dépendants de la hauteur ΔR, de la distribution σ et de l'angle de contact θ_0. La surface d'un cycle d'hystérésis correspond à l'énergie dissipée E_s lorsque que la ligne de contact passe de part et d'autre du cycle considéré. La figure 3.12 donne les évolutions de toutes ces grandeurs caractéristiques dans le cas d'une pointe ayant un rayon R de 10 nm avec un défaut d'une hauteur ΔR de 10 nm et sans rugosité. Ces dimensions correspondent à celle de la pointe utilisée dans le chapitre 6. Ces cartes d'évolutions sont riches : pour un défaut d'une hauteur donnée, il est possible de se rendre compte de l'impact de l'angle de contact θ_0 et de la distribution σ. Une grandeur caractéristique nulle signifie que le cycle d'hystérésis considéré n'existe pas. Ces cartes montrent donc qu'il y a toute une plage où le cycle d'hystérésis droite

disparaît alors que celui de gauche est présent. Cela s'explique par l'évolution de la raideur du ménisque. Lorsque la ligne de contact avance sur un défaut, l'angle de contact θ_V verra sa valeur diminuer alors que si la ligne de contact recule sur un défaut, l'angle θ_V verra d'abord sa valeur augmenter. Or, la transition entre un défaut fort et un défaut faible est fixée par la raideur du ménisque. Sachant que la raideur diminue aux petits angles, le seuil d'apparition du cycle d'hystérésis est donc abaissé à gauche. L'énergie dissipée E_s ou encore de la largeur du cycle D évolue globalement de la même façon : ces grandeurs diminuent lorsque l'angle de contact θ_0 diminue avec σ fixé ou lorsque σ augmente avec θ_0 fixé.

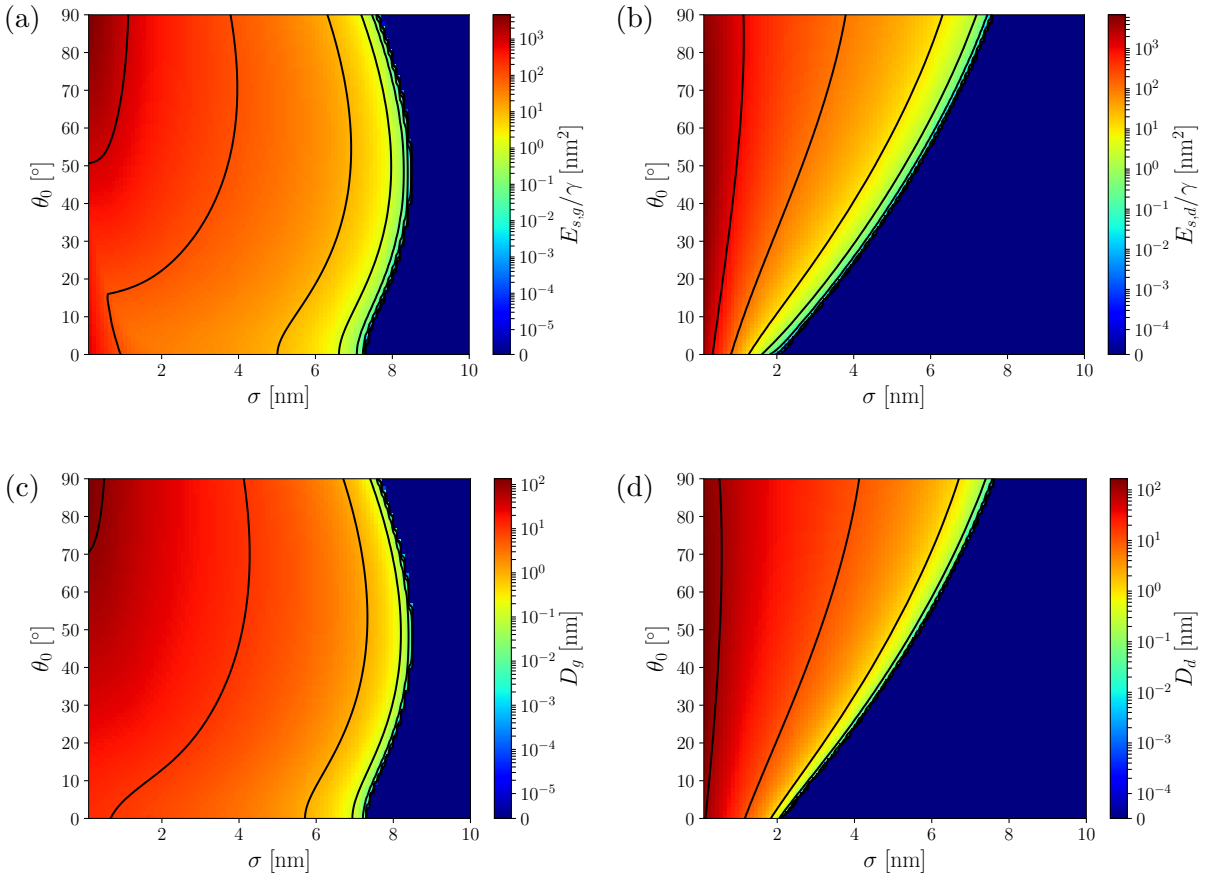

FIGURE 3.12 – Cartes d'évolution des grandeurs caractéristiques des cycles d'hystérésis gauche et droite pour une pointe de ayant un rayon R de 10 nm avec un défaut d'une hauteur ΔR de 10 nm : énergie dissipée à gauche $E_{s,g}$ (a) et à droite $E_{s,d}$ (b) et largeurs gauche D_g (c) et droite D_d (d). Les lignes noires correspondent aux isolignes (une par ordre de grandeur).

Un dernier apport de ce modèle de fibre axisymétrique est l'estimation rapide de la distribution σ à partir d'une courbe de force. L'estimation se fait à partir de la largeur interne L de la signature en force d'un défaut topographique ayant la forme d'une bosse. Cette largeur correspond à la distance entre le premier saut à l'avancée et le premier saut à la reculée lorsque la ligne de contact aborde le défaut avant de s'ancrer sur le défaut. Lorsque le défaut est faible, la largeur interne correspond à la distance entre les deux extremums de la dérivée de F par rapport à h. Comme précédemment, il est possible de réaliser une carte d'évolution illustrée par la figure 3.13. Ainsi, cette largeur interne L varie peu en fonction de θ_0. De plus, dans le cadre de nos expériences, on observe essentiellement des défauts forts avec une distribution σ classiquement supérieur à 1 nm. Il est donc possible d'approximer la largeur interne par :

$$L \approx 6\sigma, \tag{3.24}$$

avec une erreur d'environ 30% dans le pire des cas. Cette approximation est aussi utilisable

lorsqu'il y a de une hystérésis de l'angle de contact θ_V. Il suffit de translater par exemple la courbe de force à l'avancée en suivant une droite de pente $-k_m$ jusqu'à ce que les courbes de force à l'avancée et à la reculée à gauche et à droite de la signature en force se superposent. Toutefois, la nécessité d'avoir une signature en force discernable et donc relativement isolée réduit l'application de cette méthode.

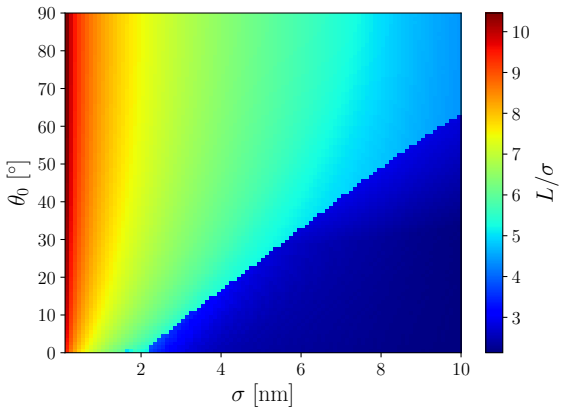

FIGURE 3.13 – Carte d'évolution de la largeur interne L de la signature en force d'un défaut topographique pour la même hauteur de défaut ΔR et le même rayon R qu'en figure 3.12.

3.2.4 Méthodes de calcul des angles de contact

La façon la plus simple de calculer un angle de contact est de revenir à la définition de la force capillaire :

$$F = 2\pi R\gamma \cos\theta_V. \tag{3.25}$$

Après calibration du microscope AFM, toutes les grandeurs à l'exception de θ_V sont connues. Le rayon R étant estimé à partir d'images réalisées avec un microscope électronique à balayage.

Le problème de cette façon de faire est que la calibration n'est précise qu'à 10 à 20% près. Cette incertitude peut ainsi conduire à une erreur importante sur le résultat du calcul de l'angle de contact, surtout aux petits angles de contact θ_0. Il faut donc avoir une méthode dont le résultat est indépendant de la calibration pour gagner en précision. L'idée est donc de calculer avec des rapports de force : toutes les constantes se simplifient et il ne reste que le produit $R\cos\theta_V$. Le problème ensuite est qu'on a alors deux valeurs d'angles à déterminer. La solution est donc de rajouter une équation : la variation de la hauteur du ménisque en fonction de θ_V. Cette variation de la hauteur du ménisque est directement lisible sur une courbe de force lorsque la pointe se déplace verticalement alors que la ligne de contact reste immobile sur la fibre. Ce cas de figure se produit au niveau des signatures en force d'un défaut topographique. Ainsi, en choisissant deux points notés de coordonnées (h_1, F_1) et (h_2, F_2) sur la pente qui relie les cycles d'hystérésis gauche et droite, il est possible de créer un système de deux équations à deux inconnus :

$$\begin{cases} \frac{F_1}{F_2} = \frac{R\cos\theta_{V1}}{R\cos\theta_{V2}} \\ h_1 - h_2 = H(\theta_{V2}) - H(\theta_{V1}) \end{cases}, \tag{3.26}$$

où H correspond à la hauteur du ménisque donnée par l'équation 3.17. Les seules hypothèses faites étant que la ligne de contact soit ancrée et que $\Delta R/2 \ll R$. Cette méthode est utilisée de la façon suivante. On choisit un point de référence qui va servir à calculer le rapport des forces F_i et la différence des hauteurs h_i avec tous les autres points de la pente. Ce point de référence est pris à l'opposé de l'endroit où la ligne de contact quitte le défaut à l'avancée et à la reculée. Ce choix sert à minimiser le bruit sur les valeurs de θ_V au moment où la ligne de contact quitte le défaut.

Une autre façon de calculer l'angle θ_V à partir de ces hypothèses (ligne de contact ancrée et $\Delta R/2 \ll R$) est d'exprimer la dérivée de la force au niveau de l'ancrage. Il faut alors s'intéresser au rapport k_m/F en chaque point :

$$\frac{k_m}{F} = \frac{1}{R\cos\theta_V\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V)}\right) - \gamma_E - 1\right) + \frac{R}{\tan\theta_V}}. \tag{3.27}$$

La figure 3.14 montre l'évolution théorique de ce rapport en fonction de θ_V. On peut voir que ce rapport tend vers l'infini lorsque θ_V approche les 90° alors que la dérivée est faible autour de 15 à 40°. Cette méthode doit donc être bien plus efficace aux grands angle θ_V plutôt qu'au petits angles. Contrairement à la première méthode, cette deuxième méthode nécessite d'approximer les données par une fonction polynomiale pour éviter que le bruit ne vienne fausser le résultat. Cette méthode est censée être moins sensible que la précédente aux légers déplacements de la ligne de contact puisqu'il n'est pas nécessaire que la ligne de contact soit fixe sur toute la pente. Un décrochage ponctuel affecte localement la pente mais n'a que peu d'incidence sur la pente un peu plus loin contrairement à la méthode précédente qui considère des différences de hauteurs qui vont cumuler ces sources d'erreur sur θ_V.

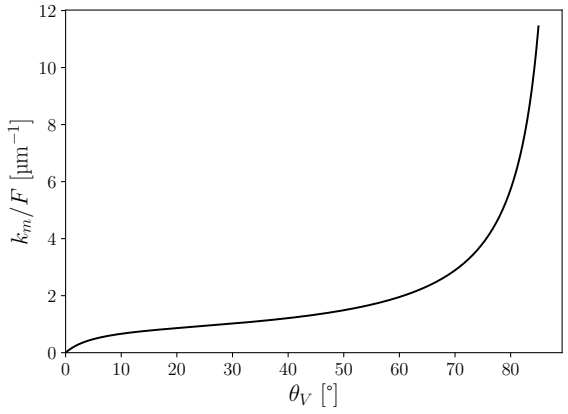

FIGURE 3.14 – Rapport ménisque sur force en fonction de l'angle (pour le glycérol avec R=70nm)

Ces méthodes peuvent être testée sur des courbes de force simulées. L'avantage étant qu'on connaît déjà l'angle θ_V. En cherchant à calculer l'angle θ_V au niveau de l'ancrage à partir des données de la figure 3.10 à droite, on obtient la figure 3.15. Le rayon R étant celui au niveau du défaut. Les deux méthodes donnent ainsi un résultat proche de l'angle θ_V réel à l'avancée bien que l'angle θ_V soit légèrement sous-estimé. L'erreur à la reculée est plus importante, notamment pour la méthode 2. Cette différence entre l'avancée et la reculée s'explique d'une part par l'évolution de la fonction cosinus et d'autre part par la validité de l'hypothèse que la ligne de contact est ancrée et donc immobile sur le défaut. Aux petits angles, puisque la fonction cosinus varie peu, une variation d'angle aura moins d'impact. La hauteur du ménisque et la force varient donc très peu aux petits angles. D'autre part, l'hypothèse d'ancrage n'est pas tout à fait juste. La ligne de contact se déplace légèrement. Ce léger déplacement a pour conséquence que la raideur k_m est sous-estimé. L'angle θ_V est alors sous-estimé.

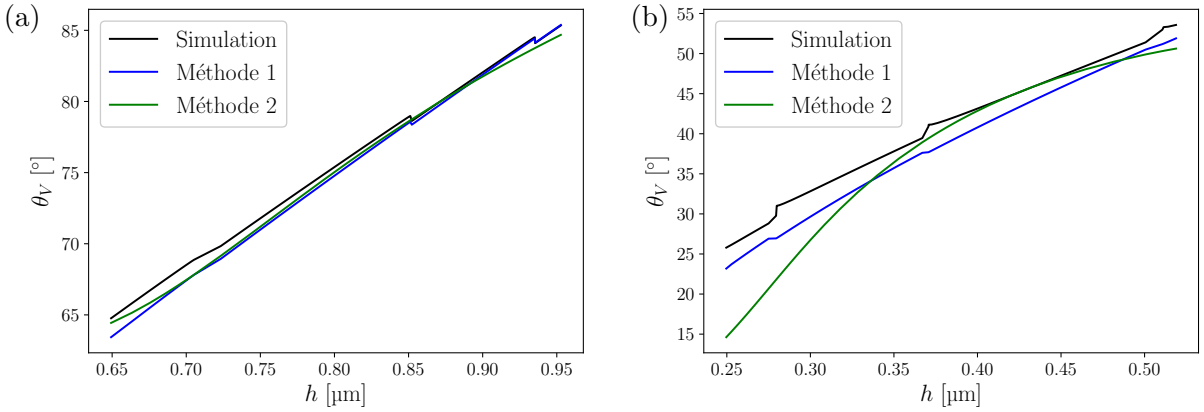

FIGURE 3.15 – Comparaison entre l'angle θ_V réel et l'angle θ_V calculé par méthodes 1 et 2 à l'avancée (a) et à la reculée (b).

Pour tester ces méthodes à partir de données expérimentales, nous utilisons les données issues de la courbe de force illustrées par la figure 3.16. Cette pointe n'est a priori pas axisymétrique mais il y a un ancrage situé entre $h = -0.25$ μm et $h = 0.5$ μm qui semble générer une importante variation de l'angle θ_V avec une force qui varie environ de 27 à 5 nN. Sachant que le rayon est estimé à environ 70 nm, une première approximation à partir de la formule 3.25 donne un angle qui varie de 13° à 80°. Une telle variation d'angle moyen ne peut s'envisager qu'avec une deformation de l'ensemble du ménisque, validant une hypothèse de défaut axisymétrique.

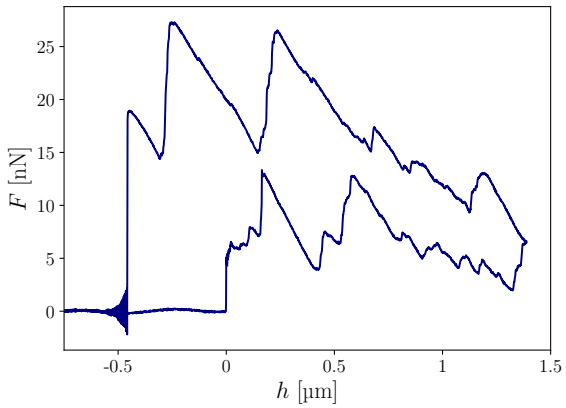

FIGURE 3.16 – Courbe de force obtenue avec la pointe Si3 (voir chapitre 5) sur le glycérol.

La figure 3.17 présente les valeurs de θ_V obtenues en utilisant les deux méthodes présentées ci-dessus. On peut voir que les résultats obtenus sont proches de l'approximation réalisée ci-dessus. L'écart aux petits angles étant plus grande en raison de la faible variation de la fonction cosinus dans cette gamme là. Les deux méthodes décrites donnent ainsi des résultats très proches à l'avancée jusqu'à $h = 0.37$ μm avec un écart de quelques degrés à peine. Au delà, la méthode 2 donne des résultats physiquement impossibles à l'avancée. À la reculée, la tendance donnée par les deux méthodes est grossièrement semblable mais les différences sont importantes. La méthode 1 sous-estime probablement θ_V en raison des petits déplacements de la ligne de contact plus importants à la reculée qu'à l'avancée. Ceux-ci sont perceptibles sur les courbes de force par de légères ruptures de pentes. Quant à la méthode 2, l'angle de contact paraît surestimé pour $h \approx 0.1$ μm puisque θ_V y est plus grand qu'à l'avancée.

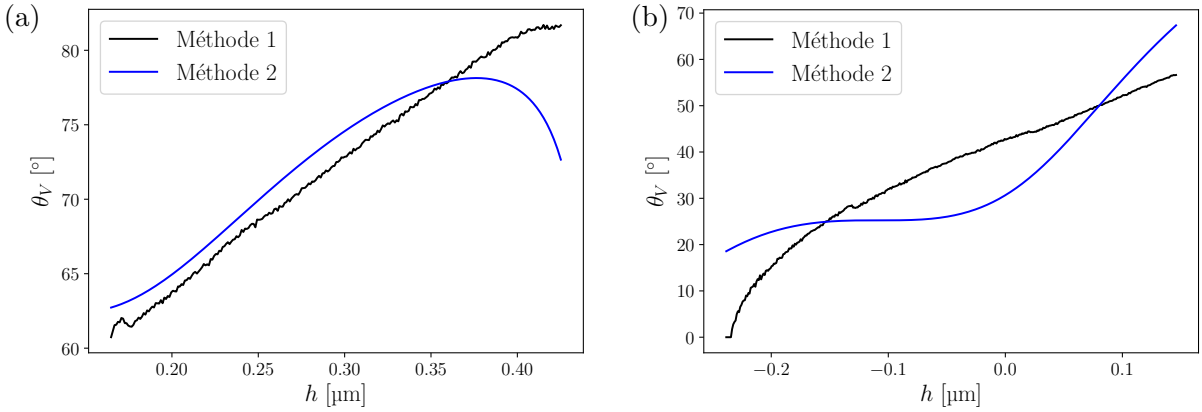

FIGURE 3.17 – Avancée (a) et reculée (b), vitesse de 50 μm/s et pour les 4 premiers trempages

Ces deux méthodes donnent donc des résultats proches de l'approximation utilisant l'équation 3.25. La différence entre ces deux méthodes peut néanmoins être importante, notamment lorsque les valeurs de θ_V sont petites. L'étape d'après pour donner une meilleure estimation de l'angle θ_V est de trouver un moyen de calculer les variations de R pour diminuer les erreurs sur θ_V.

3.2.5 Reconstruction de la topographie

L'idée est donc maintenant de trouver la fonction $R = R(x)$ qui donne le rayon de la fibre pour tout x. En utilisant les notations données par la figure 3.9, on a :

$$\begin{cases} F = 2\pi\gamma R(x)\cos(\theta_V) \\ \theta_V = \theta_0 - \arctan(R'(x)) \end{cases}. \tag{3.28}$$

Le but étant de déterminer R, il faut faire disparaître tous les termes fonction de θ_V. D'où :

$$F = 2\pi\gamma R(x)\left(\cos(\theta_0)\cos\big(\arctan\big(R'(x)\big)\big) + \sin(\theta_0)\sin\big(\arctan\big(R'(x)\big)\big)\right), \tag{3.29}$$

puisque $\cos(\arctan(x)) = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$ et $\sin(\arctan(x)) = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$:

$$F = \frac{2\pi\gamma R}{\sqrt{1+R'^2}}(\cos(\theta_0) + \sin(\theta_0)R'). \tag{3.30}$$

Cependant, cette équation 3.30 n'est pas évidente à résoudre numériquement. De plus, l'utilisation de cette équation nécessite la calibration de l'AFM et la connaissance de la tension de surface. La solution est donc de dériver cette équation. Cela donne :

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} = \frac{2\pi\gamma}{\sqrt{1+R'^2}}\left(\cos\theta_0\left(R' - \frac{RR'R''}{1+R'^2}\right) + \sin\theta_0\left(R'^2 - \frac{RR'^2R''}{1+R'^2} + RR''\right)\right). \tag{3.31}$$

Cependant, on n'est pas capable de calculer $\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}$ avec les données expérimentales. D'où :

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}h}, \tag{3.32}$$

puis :

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x - H) = 1 - \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}, \tag{3.33}$$

et :

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{1 + \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}}. \tag{3.34}$$

Pour calculer $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}$, on passe par θ_V :

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h} = \frac{\mathrm{d}\theta_V}{\mathrm{d}h}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta_V}. \tag{3.35}$$

Après quelques calculs, on a :

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}\theta_V}{\mathrm{d}h} = -\left(1+\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}\right)\frac{R''}{1+R'^2} \\ \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta_V} = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\theta_V}\cos\theta_V\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V)}\right)-\gamma_E\right) - R\sin\theta_V\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V)}\right)-\gamma_E-1\right)-R \end{cases}. \tag{3.36}$$

Sachant que :

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\theta_V} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\theta_V}R' = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta_V}+\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\theta_V}\right)R' = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta_V}-\frac{1+R'^2}{R''\left(1+\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}\right)}\right)R'. \tag{3.37}$$

D'où :

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta_V} = \frac{1}{1-D}\left(B-\frac{1+R'^2}{R''\left(1+\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h}\right)}D\right), \tag{3.38}$$

avec :

$$\begin{cases} B = -R\left(1+\sin\theta_V(x)\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V(x))}\right)-\gamma_E-1\right)\right) \\ D = R'\cos\theta_V(x)\left(\ln\left(\frac{4l_c}{R(1+\sin\theta_V(x))}\right)-\gamma_E-1\right) \end{cases}. \tag{3.39}$$

Ainsi, après quelques calculs, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}h} = \frac{1}{1-D+\frac{BR''}{1+R'^2}}-1. \tag{3.40}$$

Pour pouvoir résoudre numériquement l'équation différentielle (équation 3.31), on doit ramener le problème sous la forme $\frac{dy}{dx} = f(y,x)$. Pour cela, on doit exprimer la dérivée seconde R''. Après quelques calculs, on obtient :

$$R'' = \frac{\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}h}\frac{1}{F}\left(\frac{1}{\tan\theta_0}+R'\right)(1-D)-\frac{R'^2}{R}-\frac{R'}{R\tan\theta_0}}{1-\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}h}\frac{1}{F}\left(\frac{1}{\tan\theta_0}+R'\right)\frac{B}{1+R'^2}-\frac{R'^2}{1+R'^2}-\frac{R'}{\tan\theta_0(1+R'^2)}} \tag{3.41}$$

On peut ainsi exprimer y et $f(y,x)$:

$$\begin{cases} y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \\ R' \end{pmatrix} \\ f(y,x) = \begin{pmatrix} y_2 \\ \frac{\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}h}\frac{1}{F}\left(\frac{1}{\tan\theta_0}+y_2\right)(1-D)-\frac{y_2^2}{y_1}-\frac{y_2}{y_1\tan\theta_0}}{1-\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}h}\frac{1}{F}\left(\frac{1}{\tan\theta_0}+y_2\right)\frac{B}{1+y_2^2}-\frac{y_2^2}{1+y_2^2}-\frac{y_2}{\tan\theta_0(1+y_2^2)}} \end{pmatrix} \end{cases}. \tag{3.42}$$

Pour résoudre le tout, on utilise la fonction solve_ivp du paquet scipy.integrate. Il faudra aussi donner la valeur du rayon et la dérivée en $x = 0$ puisqu'il s'agit d'un problème de Cauchy.

L'équation 3.41 montre qu'il faut a priori une courbe de force F continue. Cette équation doit donc être utilisée sur des courbes de force obtenues avec des liquides mouillants. Ces courbes de force sont en effet quasiment continues avec des ancrages faibles. L'angle de contact est fixé arbitrairement étant donné que les méthodes de calcul des angles de contact est inefficace aux petits angles de contact avec des défauts qui ne sont pas axisymétriques.

Résultats obtenus à partir des mesures d'une pointe conique

Les données utilisées proviennent d'une précédente publication [38]. La pointe utilisée se compose donc d'un nano-cône de carbone ayant un angle de 4° au bout duquel il y a un nano-tube de 20 nm de diamètre et long d'environ 270 nm comme le montre la figure 3.18. Le fluide utilisé pour réaliser les mesures montrées ci-dessous est de l'heptadécane. Ce fluide a une tension de surface de 20.53 mN/m pour une masse volumique de 777 kg/m^3 [138]. Ce liquide étant mouillant, l'angle contact est donc fixé à $\theta_0 = 10°$. La méthode de calcul de l'angle de contact n'étant pas performante aux petits angles, cette valeur est arbitraire.

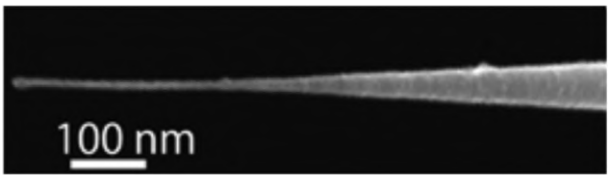

FIGURE 3.18 – Image réalisée au MEB de la pointe.

Pour simplifier les calculs, on commence par interpoler les données par la fonction ci-dessous. Le résultat du fit est montré par la figure 3.19.

$$F(h) = \begin{cases} a & \text{si } h<b \\ a + c(h-b)^2 + d(h-b)^3 & \text{sinon} \end{cases} . \tag{3.43}$$

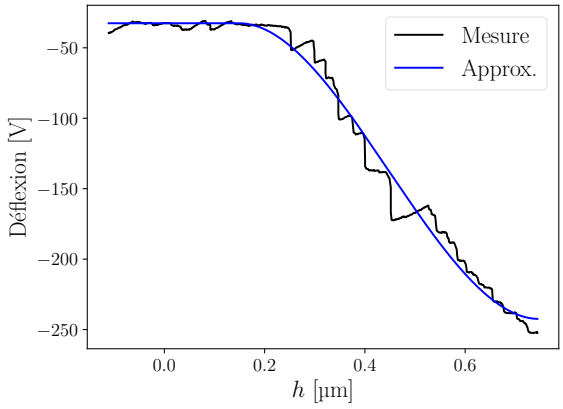

FIGURE 3.19 – Interpolation de la mesure de la déflexion à la reculée.

Cette fonction (équation 3.43) nous permet ainsi d'éviter tout problème de raccord au démarrage, c'est à dire de devoir donner le rayon exact du bout de la pointe de manière à avoir la bonne hauteur de ménisque et ensuite avoir la correspondance entre $x = 0$ et la mesure de la déflexion au moment du décrochage du ménisque. De plus, on a facilement la bonne dérivée en tout point et cette dérivée est continue et dérivable.

Il reste ensuite plus qu'à donner le rayon de la pointe et la dérivée de ce rayon en $x = 0$. Ici, on a donc une dérivée nulle et un rayon en $x = 0$ de 10 nm. La figure 3.20 montre le profil de la pointe calculé à partir de la courbe de force. Le résultat est ainsi proche de ce qu'on pouvait voir avec l'image obtenue au MEB montrée par la figure 3.18. L'angle du cône est proche de l'angle de 4° mentionné par les auteurs. Cependant, il y a quelques différences comme la longueur du nano-tube qui peuvent s'expliquer par l'interpolation qui s'écarte un peu de la déflexion mesurée.

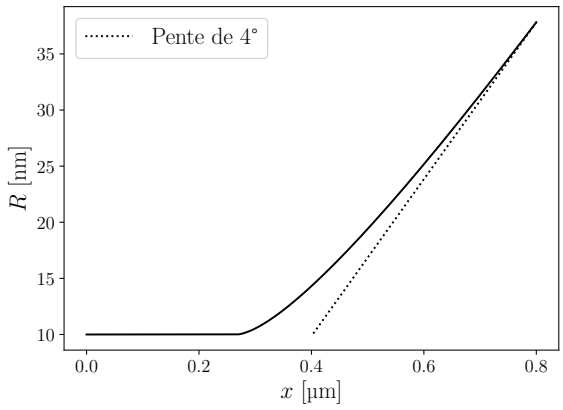

FIGURE 3.20 – Topographie obtenue avec une droite ayant une pente de 4° (l'angle du cône donné par les auteurs [38]).

Résultats obtenus à partir de la pointe Si3

Cette pointe n'est a priori pas axisymétrique mais l'idée est de tester le programme de résolution avec des données expérimentales. La prétention n'est pas de dire que l'on peut retrouver le bon profil de la pointe. Le protocole est donc d'utiliser les courbes de force obtenues avec l'undécanol puis de simuler une courbe de force à partir du résultat trouvé. Un aller-retour avec des changements devrait montrer que le calcul est correct.

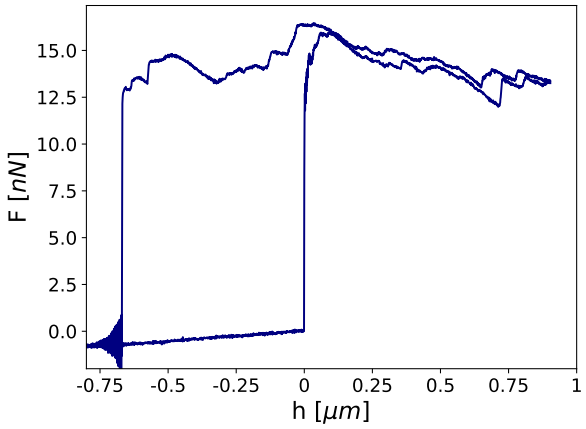

FIGURE 3.21 – Courbe de force obtenue avec la pointe Si3 sur l'undécanol.

L'undécanol dont une courbe de force est montrée en figure 3.21 est choisi parce qu'il s'agit d'un liquide mouillant dont l'angle de contact θ_0 est suffisamment faible pour limiter grandement la présence de signatures en force caractéristiques d'un défaut fort. La force F devant être continue dans l'idéal, la courbe de force de l'undécanol à la reculée remplit presque ce critère. L'angle de contact est fixé arbitrairement à $\theta_0 = 20°$.

Pour pouvoir utiliser des données expérimentales, il est nécessaire de réduire au maximum le bruit de celles-ci. Pour cela, une courbe de force moyenne est calculée. Une fois que la courbe de force moyenne est obtenue, il est nécessaire d'interpoler cette courbe de manière à construire une fonction continue. La fonction savgol_filter du module python scipy.signal est utilisée pour renvoyer une fonction continue de la force moyenne ainsi que de sa dérivée. Cette fonction interpole les données à l'aide d'une fonction polynomiale d'ordre 3 sur une fenêtre glissante dont l'étendue couvre 11 points pour l'interpolation de la force moyenne. La fonction polynomiale est d'ordre 2 pour l'interpolation de la dérivée de la force moyenne. En notant h_{min} la valeur

minimale de h sur la courbe de force moyenne et h_{max} la valeur maximale, les fonctions continues construites sont prolongées avec une dérivée et un rayon constant dès que $h < h_{min}$ ou $h > h_{max}$. Cela permet au programme de toujours donner une forcer même si h est en dehors de l'intervalle défini par les données expérimentales. Le rayon de la fibre est estimé à partir de l'angle de contact θ_0 et de la valeurs de h_{min}. Pour démarrer le calcul, il est nécessaire de donner le rayon et la dérivée du rayon en $x = 0$. Or, la dérivée de R en $x = 0$ n'est pas facilement calculable. Pour palier au problème, le calcul commence à $x = -0.05$ μm avec une dérivée nulle.

Le rayon variable en fonction de x est donc calculé puis utilisé pour simuler une courbe de force comme le montre la figure 3.22a. Ce résultat montre qu'il y a une erreur relative systématique d'environ 11%. Cette erreur est ainsi du même ordre de grandeur que l'incertitude des méthodes de calibration. Les variations ne comporte pas de décalage significatif en h. Cela montre que l'angle de contact θ_0 est du bon ordre de grandeur et que les variations de rayon sont bien calculées dans le cadre d'une modélisation axisymétrique. Ce résultat valide ainsi la méthode de reconstruction de la topographie. Il montre aussi, qu'il est peut-être possible de retrouver l'angle de contact θ_0 et le rayon R en faisant un calcul d'optimisation sur ces constantes pour arriver à reproduire le plus fidèlement possible la courbe de force expérimentale. La figure 3.22b donne le profil du rayon R de la pointe issu du calcul. La hauteur ΔR des défauts topographiques est donc de l'ordre de plusieurs nanomètres avec l'hypothèse d'une pointe axisymétrique. Or, ce n'est pas le cas de cette pointe. Cette hypothèse sous-estime probablement la hauteur et/ou les pentes (R') de ces défauts.

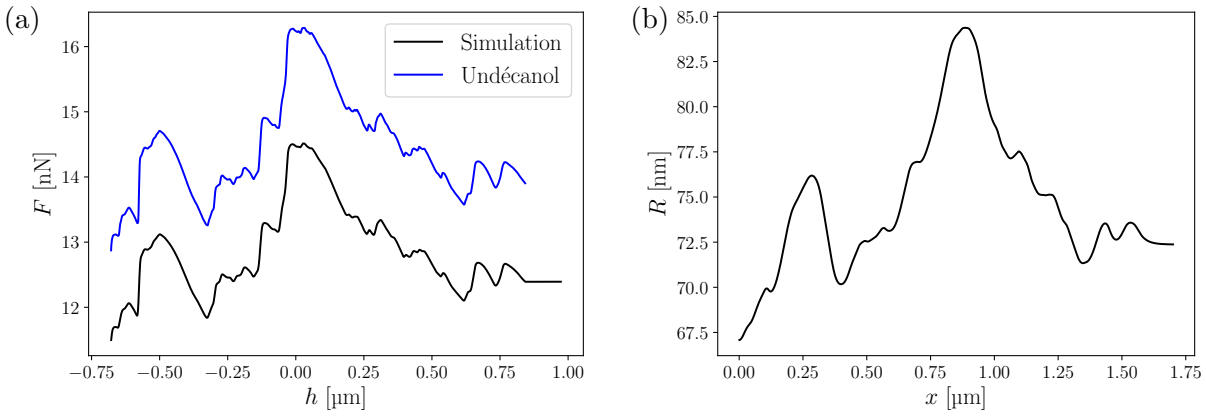

FIGURE 3.22 – Comparaison entre la courbe de force moyenne et la courbe de force simulée (a) et profil du rayon R de la fibre (b).

3.3 Conclusion

En conclusion, la modélisation de la fibre avec une géométrie axisymétrique permet d'expliquer la physique générale de nos expériences. L'évolution des cycles d'hystérésis ainsi que l'énergie dissipée par ceux-ci peuvent être calculées. Cette modélisation permet aussi d'estimer des angles de contact voire de reconstruire la topographie d'une pointe. Cependant, ces calculs possèdent une grande limitation : nos pointes sont très rarement axisymétriques. Cette modélisation n'est donc pas toujours suffisante pour avoir des résultats quantitatifs.

Bibliographie

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[38] Mathieu Delmas, Marc Monthioux et Thierry Ondarçuhu. “Contact angle hysteresis at the nanometer scale”. In : *Physical review letters* 106.13 (2011), p. 136102 (cf. p. 13, 14, 57, 58, 87, 109).

[127] Julien Dupré de Baubigny et al. “Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : Finite size effects”. In : *Langmuir* 31.36 (2015), p. 9790-9798 (cf. p. 30, 48, 86, 87).

[135] David F James. “The meniscus on the outside of a small circular cylinder”. In : *Journal of Fluid Mechanics* 63.4 (1974), p. 657-664 (cf. p. 46).

[136] Julien Dupre de Baubigny. “Etude de nanoménisques par AFM et MEB : hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l’interface et dynamique de la ligne de contact”. Thèse de doct. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse), 2014 (cf. p. 47).

[137] CA Fuentes et al. “Contact line stick-slip motion and meniscus evolution on micrometer-size wavy fibres”. In : *Journal of colloid and interface science* 540 (2019), p. 544-553 (cf. p. 48).

[138] Lara I Rolo et al. “Surface tension of heptane, decane, hexadecane, eicosane, and some of their binary mixtures”. In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 47.6 (2002), p. 1442-1445 (cf. p. 57).

Chapitre 4

Simulation numérique de notre expérience avec Surface Evolver

Les défauts topographiques présents sur nos pointes AFM étant rarement axisymétriques, nous traitons dans ce chapitres le cas de défauts ponctuels ayant des demi-largeurs verticale et orthoradiale gaussiennes. Cela nous permet ainsi de faire le lien entre défaut axisymétrique et ponctuel.

4.1 Présentation de Surface Evolver

Surface Evolver est un code de calcul qui permet de simuler la forme de surfaces en minimisant l'énergie totale d'un système par la définition de contraintes et de conditions aux limites. En plus des forces interfaciales, il est possible de simuler un grand nombre de forces conservatives différentes [139, 140].

Ce code est surtout utilisé pour calculer des positions d'interfaces lorsqu'il n'y a pas de solutions analytiques. Il peut reproduire les différent stades d'une évolution temporelle lorsque l'hypothèse d'évolution quasi statique est vérifiée (comme la formation et la chute d'une goutte depuis un film liquide). Cependant, il ne donne pas une évolution quantitative puisqu'il ne résout pas l'équation de la dynamique [141].

Il existe donc un grand nombre d'exemples d'utilisation de Surface Evolver, particulièrement pour les problèmes de microfluidiques ou la représentation de surfaces minimales [141, 142].

Le code de Surface Evolver est gratuit, libre d'accès et a été développé par Kenneth A. Brakke, professeur de mathématiques à la Susquehanna University aux États-Unis [143, 144]. Il est disponible gratuitement en téléchargement sur le site Web de l'auteur et peut être exécuté sur les systèmes d'exploitation Windows, Mac OS X et Linux [145].

4.1.1 La méthode des éléments finis

Surface Evolver repose sur la méthode des éléments finis. La géométrie considérée est donc subdivisée en un grand nombre de segments qui permettent de former des mailles triangulaires. Le maillage correspond à l'ensemble de ces mailles. Sur chacune de ces mailles, les forces sont calculées. Une solution approchée est donc calculée en chaque point. Cependant, il est important de s'assurer de la précision de cette solution. Comme dans toute méthode reposant sur un maillage, la solution obtenue sera dépendante de celui-ci. Pour s'assurer que la solution approchée ne dépende pas significativement du maillage et est proche de la solution recherchée, il est important de faire une convergence en maillage. L'idée de la convergence en maillage est de réaliser plusieurs fois le même calcul avec un maillage dont les mailles sont de plus en plus petites. Le maillage retenu est alors celui qui permet d'atteindre la précision souhaitée. Pour estimer l'imprécision venant du maillage, il est possible de calculer les différences entre les résultats obtenus avec plusieurs maillages plus ou moins grossiers ou encore de comparer le résultat

obtenu avec une solution analytique dans des cas simples. Sans parler du choix des modèles, la taille des mailles n'est pas le seul critère pour obtenir une solution approchée raisonnable. La qualité du maillage est importante. En effet, les calculs de gradients reposent sur les positions des points du maillage. Or, si ceux-ci sont mal répartis ou mal positionnés par rapport aux directions des plus forts gradients, les erreurs d'approximation peuvent être augmentées. Il est donc important d'avoir un bon maillage. Dans notre cas, cela signifie d'avoir une répartition homogène des points du maillage.

4.1.2 Calcul de la force et de l'énergie capillaire

Dans nos simulations numériques, seule la tension de surface est prise en compte. Les effets de la gravité sont négligeables étant donné que le nombre de Bond est inférieur à 10^{-6} dans toutes nos expériences. Le calcul des forces et des énergies à l'interface se réduit aux calculs de la force et de l'énergie capillaire.

Dans Surface Evolver, une maille est constituée de trois sommets (ν_0, ν_1 et ν_2) et de trois vecteurs ($\underline{s}_0$, $\underline{s}_1$ et $\underline{s}_2$) comme le montre la figure 4.1.

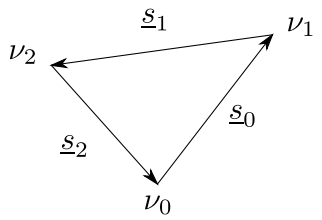

FIGURE 4.1 – Schéma d'une maille dans Surface Evolver. Une maille est généralement constituée de 3 sommets (ν_0, ν_1 et ν_2) et de trois segments orientés ($\underline{s}_0$, $\underline{s}_1$ et $\underline{s}_2$).

À l'échelle d'une maille, l'énergie capillaire E est logiquement proportionnelle à la surface de la maille :

$$E = \frac{\gamma}{2}\|\underline{s}_0 \times \underline{s}_1\|, \tag{4.1}$$

avec γ la tension de surface. L'énergie totale du système correspond ensuite à la somme de l'énergie capillaire de chacune des mailles. La minimisation de cette énergie est réalisée en déplaçant les sommets des mailles. Ce déplacement est effectué en suivant l'opposé du gradient de l'énergie. L'opposé du gradient de l'énergie capillaire correspond à la force capillaire. La force capillaire F au sommet ν_0 provenant d'une maille est donc donnée par :

$$\underline{F}(\nu_0) = \frac{\gamma}{2}\frac{\underline{s}_1 \times (\underline{s}_0 \times \underline{s}_0)}{\|\underline{s}_0 \times \underline{s}_1\|}. \tag{4.2}$$

Étant donné que cette force calculée au sommet ν_0 ne prend en compte que l'énergie capillaire d'une maille, elle ne correspond pas au gradient selon lequel le point ν_0 doit être déplacé. Pour obtenir ce gradient, il faut sommer toutes les forces issues de toutes les mailles qui se partagent ce point ν_0 [139, 140].

4.1.3 Minimisation de l'énergie

Comme expliqué à la section précédente, le minimum d'énergie est approché, entre autres, en déplaçant les points en suivant la force $\underline{F}$ calculée en chaque point. Pour déplacer les points en fonction du gradient calculé, il faut se donner une métrique. Cette métrique prend la forme d'une matrice de mobilité dans Surface Evolver. Sachant que la matrice inverse donne le tenseur de résistance. Cela peut être rapproché d'une raideur par exemple. Plusieurs métriques sont intégrées nativement et il est possible de définir sa propre métrique. Choisir une métrique plutôt qu'une autre permet de se rapprocher du problème physique modélisé. Notre choix s'est donc porté sur la métrique *Area normalization*. La force calculée y est divisée par un tiers de la

surface associée au point considéré pour obtenir le vecteur déplacement de ce point. Cette surface correspond à un tiers de la somme des surfaces des mailles se partageant ce point. La résistance est ainsi proportionnelle à la surface associée.

Une fois la métrique appliquée, on récupère donc un champ de vecteurs qui correspond au champ de déplacement calculé mais il ne correspond pas au champ de déplacement à suivre pour minimiser l'énergie de manière optimale. Pour s'approcher du champ de déplacement optimal, il y a deux options principales : suivre le champ calculé à un facteur correctif près ou utiliser une méthode de gradient conjugué. La première option a été retenue dans notre cas. La justification est donnée en section 4.2.2. Pour définir le facteur optimal, Surface Evolver réalise plusieurs déplacements avec différents facteurs correctifs et réalise une interpolation quadratique pour déterminer le facteur optimal. Un dernier déplacement est réalisé pour imposer les contraintes définies en amont du calcul. S'il y a une contrainte de volume par exemple (ce n'est pas le cas dans nos simulations), un déplacement va changer le volume total. Pour conserver le volume, tous les points non fixés vont alors suivre le gradient du volume pour retrouver la bonne valeur de volume. Cette première méthode de minimisation correspond à une utilisation de la fonction "g" dans Surface Evolver.

Une autre méthode existe dans Surface Evolver pour approcher le minimum d'énergie. Elle repose sur une approximation quadratique de l'énergie globale E. En notant $\underline{B}$ le gradient de l'énergie, $\underline{\underline{H}}$ sa matrice hessienne et $\underline{X}$ le vecteur contenant toutes les variables indépendantes, on a :

$$E = \frac{1}{2}\underline{X}^T\underline{\underline{H}}\underline{X} + \underline{B}^T\underline{X} + cste, \tag{4.3}$$

où $\underline{X}^T$ est la transposée du vecteur $\underline{X}$. La même opération est réalisée pour les contraintes. Ainsi, pour chaque contrainte i, en notant $\underline{C_i}$ le gradient de cette contrainte et $\underline{\underline{Q_i}}$ sa matrice hessienne, on a :

$$\frac{1}{2}\underline{X}^T\underline{\underline{Q_i}}\underline{X} + \underline{C_i}^T\underline{X} = F_{i0} - F_i, \tag{4.4}$$

avec F_i la valeur des contraintes et F_{i0} la valeur cible des contraintes. En notant Γ_i le multiplicateur de Lagrange de la contrainte i, minimiser l'approximation quadratique de l'énergie revient à résoudre cette équation :

$$\frac{1}{2}X^TH + B^T = \sum_i \Gamma_i \left(\frac{1}{2}X^TQ_i + C_i^T\right), \tag{4.5}$$

cette approche est donc radicalement différente de la précédente puisqu'on considère le problème dans sa globalité plutôt que de chercher à minimiser l'énergie à partir de déplacements calculés uniquement à partir de considérations locales. Cette méthode est ainsi bien plus rapide et efficace pour converger vers la solution du problème. Cela s'explique parce qu'on passe d'une approximation linéaire à une approximation quadratique de l'énergie E. Cependant, elle ne peut pas être utilisée dès le début mais seulement une fois que l'on s'est suffisamment approché de la solution. Cette méthode est indispensable pour atteindre une bonne convergence. Les fonctions natives de Surface Evolver qui permettent de l'utiliser sont *hessian* et *hessian_seek*

4.2 Mise en place

4.2.1 Géométrie et conditions aux limites

La géométrie de nos simulations numérique est présentée par la figure 4.2. L'interface est ancrée sur un anneau fixe et n'est soumise à aucune différence de pression de part et d'autre. L'angle de contact incident θ_0 est fixé en donnant les énergies de surface des interfaces : l'interface entre l'air et le liquide, l'interface entre l'air et le solide et l'interface entre le solide et le liquide. Ainsi, en fixant l'énergie de surface entre le liquide et l'air γ à 1 et en considérant que l'énergie de surface entre le solide et l'air est nulle, l'expression de l'énergie de surface entre le solide et le

liquide est : $\gamma_{SL} = -\cos\theta_0$. En effet, l'énergie de surface du liquide n'a pas d'importance en soit une fois l'angle de contact fixé donc celle-ci restera fixe à 1. De la même façon, la valeur du rayon de la fibre n'a pas d'importance en soi. Nos simulations numériques sont donc adimensionnées par le rayon de la fibre et par la tension de surface du liquide. Les paramètres pertinents sont donc : la taille du défaut (la hauteur et les demi-largeurs verticale et orhtoradiale), le rayon de l'anneau extérieur r_{ext} et l'angle de contact θ_0.

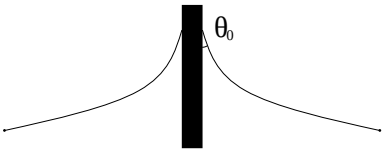

FIGURE 4.2 – Schéma de la géométrie simulée. Le ménisque repose sur un anneau extérieur fixe et l'angle de contact θ_0 est fixé.

Cette géométrie n'est pas la même que celle de nos expériences. En effet, le rayon de l'anneau est proche de celui de la fibre (le rapport entre les deux étant entre 4 et 10). Cependant, le but recherché n'est pas de reproduire nos expériences à l'identique. L'idée est simplement de comprendre comment se comporte un ménisque lorsque la ligne de contact passe sur un défaut topographique qui n'est pas axisymétrique. Dans toutes nos simulations, les défauts topographiques sont ponctuels et gaussiens. En notant ΔR la hauteur du défaut, σ_z la demi-largeur verticale, σ_r la demi-largeur orthoradiale, x_0 la position verticale du défaut et α la position angulaire, le défaut est définit par : $\Delta R e^{-\frac{x^2}{2\sigma_z^2}} e^{-\frac{\alpha^2}{2\sigma_r^2}}$.

4.2.2 Maillage de la géométrie

Il est important de bien mailler une géométrie. Dans notre cas, un maillage Lagrangien avec la méthode des éléments finis, cela implique un maillage homogène avec des mailles qui se rapprochent le plus possible de triangles équilatéraux. Ce critère de mailles peu déformées est en effet une condition suffisante pour pouvoir converger vers une solution à mesure que le maillage est raffiné [146].

Mise en place du maillage

Le processus de maillage de la géométrie s'effectue en plusieurs étapes. Tout d'abord, la fibre est maillée de manière grossière, comme illustré dans la figure 4.3. Pour ce faire, 12 points sont positionnés sur 2 cercles, puis des segments sont créés pour former deux hexagones, lesquels sont ensuite reliés par des segments verticaux. On spécifie ensuite les faces à créer, qui sont maillées avec des mailles triangulaires. L'hexagone du bas correspond au bout de la fibre, tandis que celui du haut modélise la ligne de contact. Il est important de mailler uniquement la partie immergée de la fibre, car le reste de la fibre ne joue aucun rôle dans le calcul de l'énergie avec la convention $\gamma_{SL} = -\cos\theta_0$.

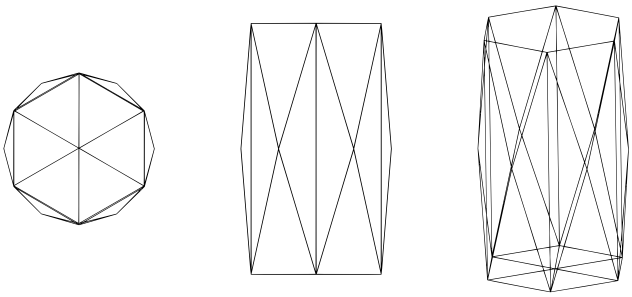

FIGURE 4.3 – Maillage initial de la partie immergée de la fibre. Le maillage est trop grossier pour que l'on puisse voir le défaut.

Pour mailler le ménisque, on procède différemment. Le maillage de la fibre ne demande pas d'attention particulière puisqu'il suffit de rajouter un petit nombre de points pour corriger un nombre inadapté de mailles. Or, ce n'est pas le cas avec le ménisque. Si on ne met que 6 points sur l'anneau extérieur, on obtiendra des mailles ayant des segments positionnés sur l'anneau extérieur bien plus grands que la taille des segments au milieu du ménisque ou au niveau de la fibre. De plus, pour faciliter le changement de la taille de l'anneau extérieur, il est nécessaire d'avoir une génération de maillage qui s'adapte automatiquement à la taille de l'anneau extérieur. Une solution est donc de mailler le ménisque en maillant successivement des anneaux concentriques comme illustré en figure 4.4. L'idée est de mailler en partant de l'hexagone représentant la ligne de contact. Pour cela, un dodécagone régulier est construit en étant inscrit dans un cercle de rayon égal au double de celui de la fibre. La portion conique entre l'hexagone et le dodécagone est ensuite maillée avec des mailles triangulaires. Le même type d'opération est ensuite répétée en partant du dodécagone pour arriver à un polygone à 18 cotés au niveau du rayon de l'anneau extérieur souhaité.

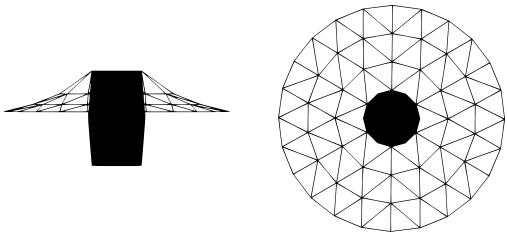

FIGURE 4.4 – Maillage initial du ménisque avec anneau extérieur de rayon 4.

Dans le but de se rapprocher au maximum du résultat, la hauteur de l'hexagone représentant la ligne de contact est donnée par l'angle de contact et la hauteur du ménisque associée en l'absence de gravité.

À partir de ce premier maillage grossier, un maillage plus précis est construit par des raffinements successifs. Ces raffinements consistent simplement à diviser chaque segment en deux segments de même longueur et à rajouter des segments de façon à n'avoir que des mailles triangulaires. Classiquement dans nos simulations, trois raffinements successifs sont réalisés en utilisant la fonction "r" de Surface Evolver. Une fois ces raffinements effectués, les mailles initialement linéaires sont transformées en mailles quadratiques. Le résultat obtenu est montré par la figure 4.5. Le passage à des mailles quadratiques signifie que les segments ne sont plus droits. Les côté d'une maille sont alors paraboliques. Un troisième point est rajouté entre les deux extrémités de chaque segment de manière à calculer la courbure donnée par une parabole. Ainsi, une maille n'est plus constituée d'un triangle mais de 6. Une maille de la figure 4.5 est donc constituée de 6 triangles. Cette façon de faire permet de gagner grandement en précision par rapport au modèle linéaire qui utilise des mailles plates. Il est aussi possible de monter encore d'un ordre ou plus mais cette possibilité n'a pas été retenue. La raison étant que certains nombre outils permettant

de corriger le maillage ne sont plus utilisables [139, 140].

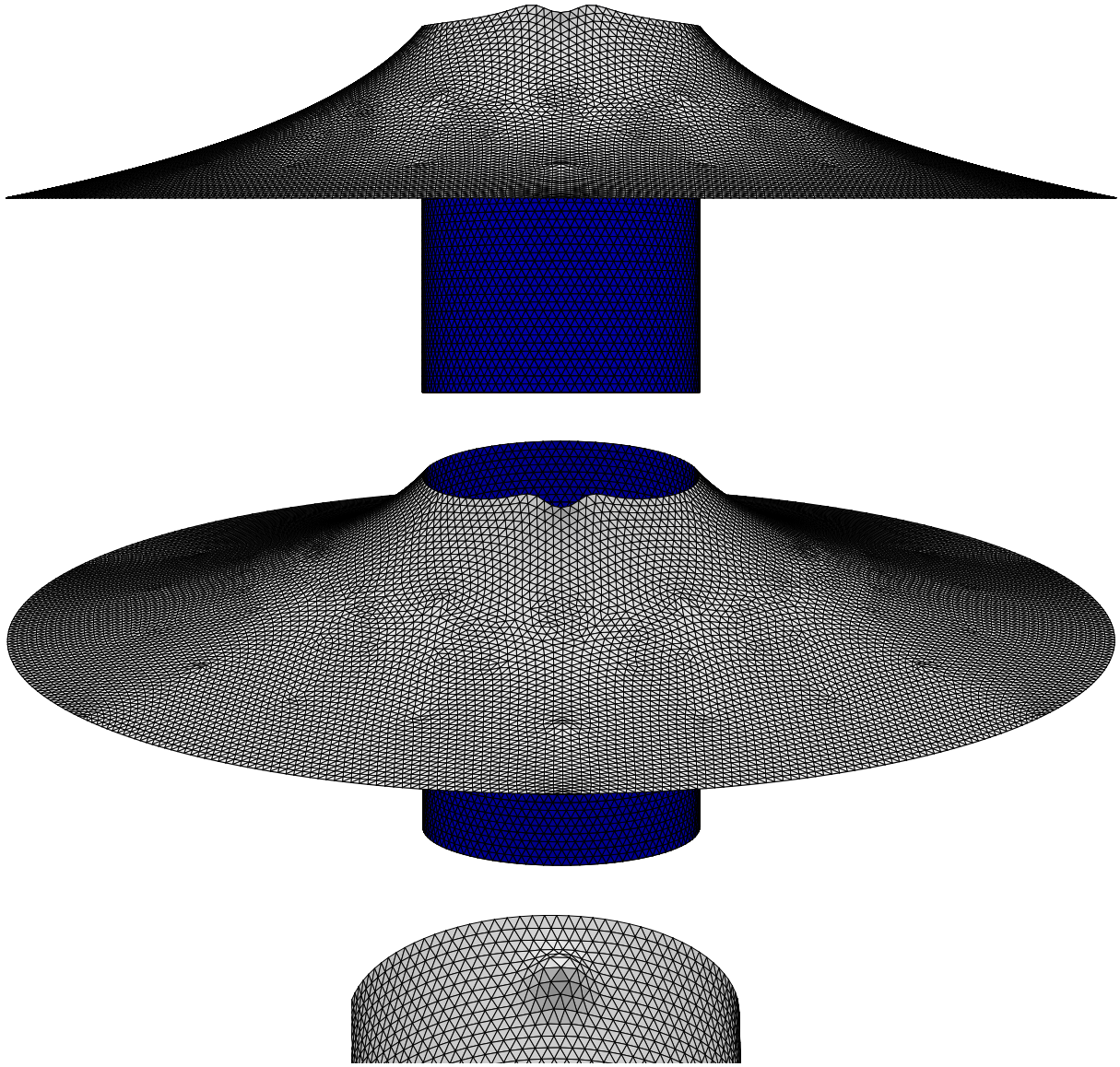

FIGURE 4.5 – Maillage quadratique après trois raffinements successifs. Ce maillage a été utilisé pour tous nos calculs. Ici le défaut a une distribution gaussienne $\sigma_r = \sigma_z = 0.1$ avec une hauteur $\Delta R = 0.2$ (les valeurs sont sans unité). L'angle de contact est $\theta_0 = 40°$. La figure tout en bas est obtenue lorsque la ligne de contact est au-dessus du défaut.

Corrections du maillage

Au cours de chaque itération d'optimisation, les points du maillages sont déplacés. Ces déplacements successifs peuvent dégrader la qualité du maillage. Or une qualité médiocre de maillage peut être à l'origine d'un résultat éloigné de la solution recherchée. Il n'est pas évident de dire à quoi correspond une qualité nécessaire à la convergence. Cependant, il est établi que le principe qui consiste à dire que les mailles triangulaires doivent se rapprocher de triangles équilatéraux est suffisant. Ce principe cache en effet un encadrement des angles de chaque maille [146].

Dans nos simulations, le maillage se dégrade en raison de plusieurs facteurs. Le principal facteur de dégradation est la distorsion de la ligne de contact mais ce n'est pas le seul. L'enchaînement des itérations d'optimisation ou encore le simple déplacement de la fibre peut créer des zones plus ou moins concentrées en point. Ce genre de problème est réglé avec l'utilisation de deux fonctions directement implémentées dans Surface Evolver : l'une permet de lisser la répartition des point (la fonction "V") et l'autre permet d'optimiser la triangulation de la surface en utilisant la triangulation de Delaunay (la fonction "u"). Le maillage y est lissé et marginalement modifié. Il reste donc deux principales sources de dégradation qui ne sont pas nativement traitées avec des fonctions natives : la distorsion de la ligne de contact et le déplacement de la fibre.

Concrètement, au passage d'un défaut, la ligne de contact est étirée. Cependant, cet étirement n'est pas homogène. En effet, certains segments ont tendance à être étirés alors que d'autres voient leur taille se réduire. La correction du maillage au niveau de la ligne de contact doit donc se faire par la combinaison de deux types d'opérations : un ajout/retrait de points pour garantir une longueur moyenne de segment raisonnable et un repositionnement des points pour avoir une variation de longueur pas trop importante entre deux segments adjacents.

Pour décider de l'ajout ou du retrait d'un point sur la ligne de contact, il faut donc comparer la longueur moyenne des segments à une longueur de référence qui dépend du nombre de raffinements successifs. Un moyen simple est de s'intéresser à l'extrémité de la fibre. Les points qui composent le disque au bout de la fibre sont en effet toujours fixes. La longueur de référence l_r correspond donc à la moyenne des segments qui compose l'arête au bout de la fibre. Cette longueur est donc strictement dépendante de la finesse du maillage. Si on note m le nombre de fois que le maillage est raffiné, une bonne approximation de l_r est : $l_r \approx 1/2^m$. Cette opération est effectué si et seulement si la longueur moyenne l_m se rapproche de la longueur de référence l_r, soit :

$$\left| l_m \frac{n_s}{n_s \pm 1} - l_r \right| < |l_m - l_r| \,, \tag{4.6}$$

où n_s correspond au nombre de segments au niveau de la ligne de contact. La longueur moyenne après un ajout ou un retrait étant respectivement $l_m n_s/(n_s+1)$ ou $l_m n_s/(n_s-1)$ en supposant que la longueur de la ligne de contact n'est pas modifiée à l'issue de l'opération. Dans certain cas, cette dernière hypothèse n'est tout à fait vérifiée, notamment lorsque le maillage est grossier. Ainsi, pour éviter de rester bloquer dans une boucle infinie, lorsqu'un retrait ou un ajout est effectué au cours d'une itération, l'opération inverse est impossible tant que l'on ne sort pas de l'itération. L'ajout s'effectue sur le segment le plus long alors que le retrait concerne le segment le plus court. La gestion du nombre de points sur la ligne de contact s'arrête ici. Cependant, cette opération génère de nouveaux problèmes.

Les ajouts ou les retraits successifs de points sur la ligne génèrent en effet l'apparition de points appartenant à un grand nombre ou à un petit nombre de mailles. Or, l'existence de ces points conduit à des angles très faibles ou très importants. Prenons l'ensemble des mailles qui se partagent un même point. Cet ensemble forme un polygone dont le nombre de côtés est égal au nombre de mailles qui se partagent le point au centre du polygone. Ainsi, si on trace tous les segments des mailles, plus le nombre de mailles (ou de côtés du polygone) est grand et plus l'angle au centre du polygone entre deux segments d'une même maille sera petit. Cela nous écarte de notre principe d'avoir des triangles qui se rapprochent le plus possible de triangles équilatéraux. De plus, les fonctions natives de Surface Evolver ne permettent pas de régler

efficacement la problème. Sachant que le maillage parfait sur un plan conduit à ce que chaque point appartiennent à 6 mailles, on fait donc le choix d'avoir entre 5 et 7 mailles par point. Lorsqu'un point appartient à moins de 5 mailles, la solution est simple : il suffit de supprimer un des segments partant du point. Mais, lorsqu'un point appartient à plus de 7 mailles, la solution est plus complexe puisqu'un simple ajout ou retrait ne règle pas directement le souci. L'existence d'un point ayant plus de 7 sept mailles implique que l'ensemble des mailles auxquelles appartient ce point forme un polygone dont le nombre de côtés est supérieur à 7. Cela signifie aussi qu'il y a au centre de ce polygone un point dont partent plus de 7 segments. Or, a priori, il n'existe pas nécessairement de sommet appartenant à moins de 5 mailles au niveau du polygone. La solution trouvée est donc de les créer en raffinant tous les segments qui partent du point appartenant à plus de 7 mailles. Une condition interdit toutefois de raffiner un segment ayant un point sur la ligne de contact ou le disque au bout de la fibre. Ainsi, on obtient un polygone de plus petite taille avec uniquement des sommets appartenant à 4 ou 5 mailles. Le problème est réglé en parcourant chaque côté du polygone et en supprimant tous les segments qui ne génèrent pas l'apparition d'un point ayant trop de mailles. Cela revient à supprimer tous les segments ayant soit un point appartenant à 4 mailles ou deux points qui appartiennent à 5 mailles. Dans certains cas, il peut rester un point ayant trop peu de mailles mais ce souci est réglé après un deuxième passage. Ainsi, pour totalement corriger le maillage, il suffit de vérifier la valence (le nombre mailles se partageant tel point) de chaque point, de la corriger si la valeur n'est pas bonne et de répéter l'opération jusqu'à ce qu'il n'y est plus de points ayant une valence supérieure à 7 ou inférieure à 5. Cet algorithme permet ainsi de compléter convenablement les deux fonctions natives qui corrigent le maillage (u et V dans la documentation). Il permet aussi d'adapter le nombre de points en fonction de l'étirement ou de la contraction du ménisque lorsque la ligne de contact passe au niveau d'un défaut.

En ce qui concerne le problème de repositionnement des points le long de la ligne de contact, le critère pertinent retenu est le rapport de longueurs de deux segments consécutifs. Le but étant qu'il ne soit pas trop grand. Le déplacement du point au milieu des deux segments permet de réduire le rapport de longueur. Mais ce déplacement doit modifier le moins possible la distorsion de la ligne de contact. La valeur du rapport au-dessus duquel un repositionnement est opéré est elle aussi empirique et est fixée à 1.4 et n'est donc pas nécessairement optimale. La façon de repositionner un point problématique est par contre très importante. La solution retenue est donc de réaliser un repositionnement en suivant l'arc de cercle passant par trois points consécutifs. Cela permet de minimiser le déplacement de la ligne de contact généré par cette correction. Le point du milieu étant celui qui doit être repositionné. Il est donc d'abord placé à l'intersection entre l'arc de cercle et la bissectrice de l'angle au centre interceptant l'arc de cercle considéré. Ensuite, il est projeté à la surface de la fibre en suivant la droite qui conserve la position orthoradiale et la hauteur du point.

Le dernier problème à résoudre concerne la gestion du nombre de points sur la partie immergée de la fibre. Le déplacement de la fibre faisant varier l'aire de la surface immergée, le nombre de points doit varier en fonction de l'évolution de celle-ci. Là encore, il n'y a pas de solution prête à l'emploi. La solution retenue est donc de rajouter ou d'enlever des segments au niveau de la première rangée de mailles partant du bout de la pointe puisque le nombre de segments sur l'arête est fixe. Pour ce faire, pour chaque point présent sur l'arête au bout de la fibre, on raffine ou on supprime un unique segment présent à la surface de la fibre et qui n'est pas sur le disque ou bout de la fibre. Le disque est ensuite tournée d'un angle β de manière à éviter de vriller le maillage à la surface de la fibre. L'expression de cet angle est donné par :

$$\beta = \pm \arcsin(l_r/2), \tag{4.7}$$

en prenant un rayon de fibre égal à 1. Le signe est négatif pour un ajout et positif pour un retrait dans notre code. Enfin, l'ajout ou le retrait est déterminé par une condition dans le même esprit que celle donnée par l'équation 4.6. La longueur moyenne est estimée à partir du nombre de points sur la fibre n_f et de la surface immergée S_f tout en approximant les mailles par des

triangles équilatéraux. La condition pour un ajout ou un retrait s'écrit donc de cette façon :

$$\begin{cases} l_m = 2\sqrt{\dfrac{S_f}{n_f\sqrt{3}}} \\ l_{m,e} = 2\sqrt{\dfrac{S_f}{(n_f \pm n_b)\sqrt{3}}} \\ |l_{m,e} - l_r| < |l_m - l_r| \end{cases}, \tag{4.8}$$

où $l_{m,e}$ correspond à la longueur moyenne estimée après l'ajout ou le retrait et n_b au nombre de points ajoutés ou retirés. La même condition qu'avec la gestion du nombre de points sur la ligne de contact est rajouté pour éviter l'existence d'une boucle infinie.

La correction du maillage est ainsi la partie la plus compliquée du code. Son usage est indispensable mais ne doit pas être excessif pour avoir des calculs qui convergent vers la solution recherchée.

4.2.3 Calcul de la force capillaire

Le calcul de la force repose sur une estimation par différence finie du gradient de l'énergie en déplaçant légèrement l'anneau extérieur. Ce déplacement change alors légèrement la valeur de l'énergie qui est directement recalculée. En utilisant cette technique avec un schéma centré, l'incertitude venant de cette mesure peut être réduite à 10^{-10} près dans le meilleur des cas avec un déplacement de 10^{-5} [139, 140]. Dans notre code, ce déplacement est de 2×10^{-6}. Cette valeurs est proche de la valeurs optimale d'après la documentation mais la solution approchée calculée avec un maillage génère une erreur bien plus importante. En effet, lorsque l'on compare la force calculée avec cette méthode sur une fibre plate on obtient avec la valeur théorique, on obtient le même résultat à 10^{-7} près. L'erreur due à la façon de calculer la force est donc négligeable par rapport aux autres sources d'erreur. Le calcul de la force est donc simple à mettre en œuvre et est très précis.

4.2.4 Schéma global du fonctionnement du code

Dans les sections précédentes, les différentes composantes du code que sont les fonctions d'optimisation et de corrections du maillage ont été présentées. La question qui reste est de savoir comment les articuler pour pouvoir obtenir une solution approchée du problème. La figure 4.6 montre un résumé du fonctionnement du code pour un incrément du déplacement de la fibre. Pour chacune de nos simulations, la fibre comporte un défaut topographique ayant une hauteur et des largeurs (verticale et orthoradiale) choisies. La fibre est déplacée de manière incrémentale de sorte que l'ensemble de la signature en force soit capturée. Ce déplacement est réalisé dès le début d'une itération avec un pas de 2×10^{-3}. Il est identique pour toutes nos simulations. Une fois le déplacement de la fibre opéré, le nombre de points sur la fibre est ajusté en fonction du besoin puis le maillage est corrigé si nécessaire. Viennent ensuite les opérations d'optimisation. Ces opérations d'optimisation sont pilotée par un certain nombre de paramètres :

- n_a est le nombre d'utilisation de la fonction "g" de Surface Evolver. Il s'agit d'optimiser en suivant le gradient négatif de l'énergie comme expliqué en section 4.1.3. Sa valeur est fixée à 15 et cette façon de faire permet d'accélérer les calculs en réduisant le nombre de recours aux opérations de lissage et de correction du maillage.
- $r_{d,max}$ et $r_{d,max,h}$ sont les paramètres qui définissent si un déplacement est trop important après une utilisation de la fonction "g" ou de la fonction "hessian" respectivement. Un déplacement trop important risque d'empêcher la convergence vers la solution recherchée. Ces paramètres sont multipliés par la longueur de référence l_r. Ce choix permet d'avoir un critère qui est indépendant du raffinement du maillage. Les valeurs optimales n'ont pas été déterminées mais les valeurs de ces paramètres se trouvent entre 0.1 et 1 dans nos simulations.

- $n_{a,r}$ permet de rétablir la valeurs initiale de n_a après un certains nombre d'utilisation unique de la fonction "g". Sa valeur est fixée à 10.
- $n_{r,max}$ donne le nombre de restaurations maximales autorisées. Dans certains cas, il est en effet plus intéressant de soigner le maillage en raison de déplacements qui deviennent vite trop importants. Sa valeur est fixée à 5.
- s_h est un facteur compris entre 0 et 1 qui sert à borner le déplacement lors d'une utilisation de *hessian_seek*. *hessian_seek* n'est rien d'autre qu'une utilisation un peu modifiée de la fonction *hessian* (section 4.1.3). Elle sert globalement à utiliser la fonction *hessian* en étant relativement loin de la solution recherchée. Après chaque utilisation de *hessian_seek* s_h, cette fonction renvoie un facteur qui est inférieur à s_h. Il est possible de le récupérer avec la fonction *last_hessian_seek* notée *lhs* dans le schéma. s_h est initialisé comme étant égal à $r_{d,max,h}$.
- $n_{h,max}$ fixe le nombre d'utilisation maximal d'affilée de la fonction *last_hessian_seek*. $n_{h,max}$ fixe aussi le nombre maximal de passages autorisé dans la boucle qui pilote l'utilisation de la fonction *hessian_seek* ayant pour condition de sortie une utilisation trop importante de la fonction. Lorsque ce nombre de passages dans la boucle est atteint, les calculs d'optimisation s'arrêtent et la résultante des forces s'exerçant sur la fibre est directement calculée. Ce critère d'arrêt n'est pas indiqué sur le schéma par manque de place et parce qu'il est rarement atteint. La valeurs de $n_{h,max}$ varie de 20 à 50 sans justification particulière.
- ϵ_E, ϵ_F et ϵ_S sont les critères d'arrêt d'optimisation sur les différences d'énergie ΔE, de force ΔF et de surface ΔS. Leurs valeurs sont fixées respectivement à 5×10^{-7}, 5×10^{-6} et 5×10^{-5}.
- ϵ_h est le critère sur ΔE qui contrôle l'utilisation de la fonction *hessian*. Il est fixé à 10^{-5}.
- Le lissage est arrêté lorsque celui-ci induit des déplacements de points strictement inférieur à 1% de l_r.

Il est à souligné, que le maillage est souvent corrigé dans ce schéma. Il y a plusieurs types de corrections du maillage et il n'y a que deux conditions suffisantes qui permettent de justifier qu'il faille autant corriger le maillage pour avoir un calcul qui converge vers la solution recherchée. Cependant, il s'est avéré, empiriquement dans notre cas, qu'une correction moins fréquente pouvait ralentir les calculs. L'utilisation optimale des fonctions de correction du maillage qui minimise le temps de convergence n'est donc pas évidente à déterminer.

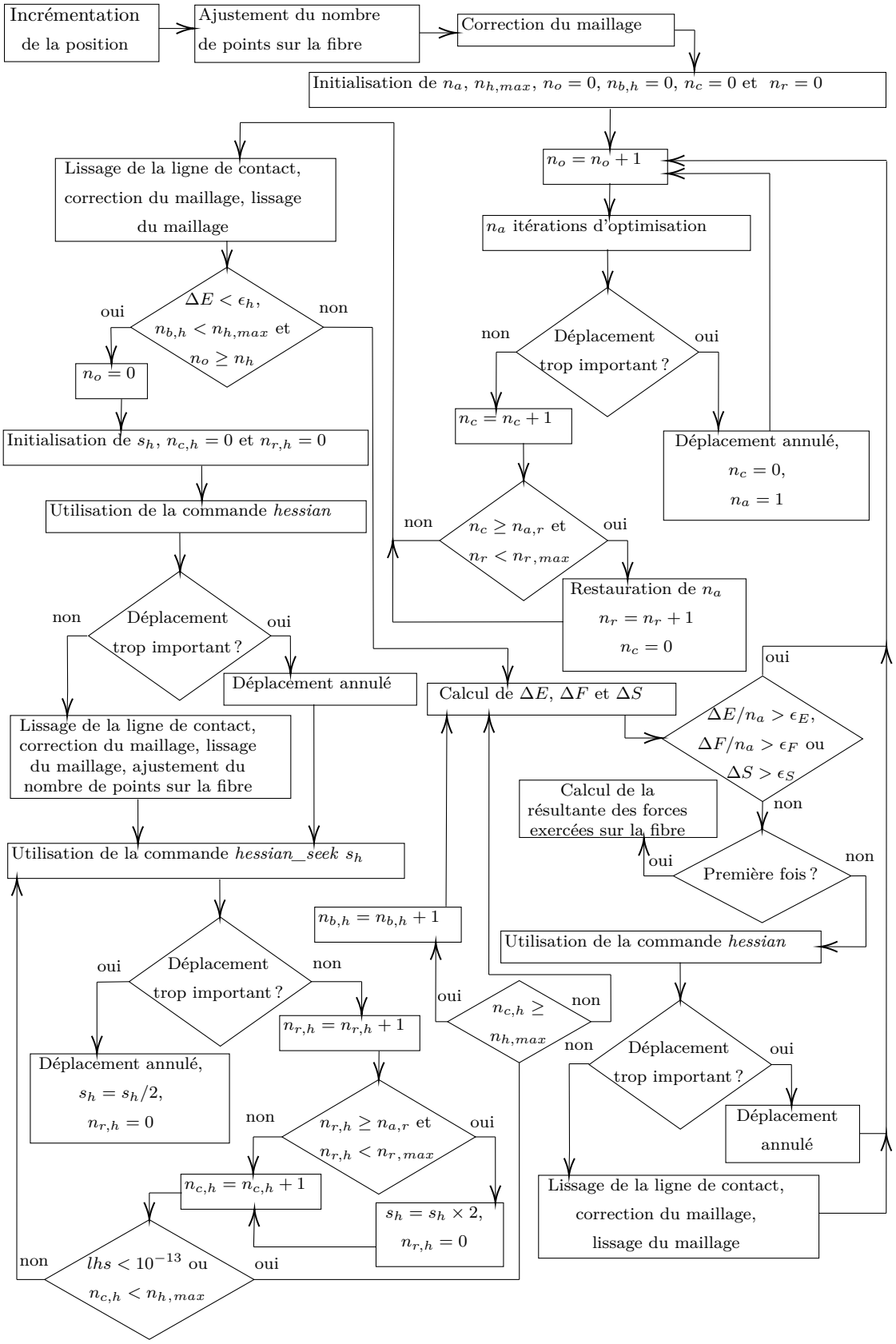

FIGURE 4.6 – Schéma global du fonctionnement du code.

4.2.5 Calcul en parallèle

La fonction de lissage "V" n'est pas parallélisée. Or, cette fonction est très utilisée et son opération peut prendre beaucoup de temps dans nos simulations. Même si d'autres fonctions sont parallélisées, la parallélisation du fonctionnement de Surface Evolver ne serait donc pas très efficace. D'un autre côté, les solutions recherchées pour différentes positions de la ligne de contact sont indépendantes lorsque les points considérés se situent en dehors des cycles d'hystérésis. L'ordre de calcul de la solution n'a donc pas d'importance en dehors de ces cycles. Dans ce cas, la parallélisation la plus efficace consiste à découper l'aller-retour en plusieurs tronçons en s'assurant que les cycles d'hystérésis appartiennent chacun à un unique tronçon. Cette méthode a ainsi permis de lancer automatiquement un grand nombre de simulations en parallèle à l'aide d'un simple code python.

4.3 Comparaison avec le modèle axisymétrique

4.3.1 Validation du code avec un défaut axisymétrique

Avant d'utiliser le code pour simuler des courbes de force sur des défauts ponctuels, il faut vérifier qu'il fonctionne correctement. Pour ce faire, le code est testé avec une fibre ayant un défaut topographique axisymétrique. Ce défaut est "gaussien" donc le rayon $R(x)$ de la fibre s'exprime de cette façon :

$$R(x) = R_0 + \Delta R e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \tag{4.9}$$

où la hauteur du défaut ΔR et la distribution de celui-ci σ sont fixés respectivement à 0.4 et à 0.2 pour cette validation. R_0 correspond au rayon de la fibre en dehors du défaut et est donc toujours fixé à 1 dans ce chapitre.

La figure 4.7 montre une superposition d'une courbe obtenue avec une simulation numérique et d'une autre construite avec le modèle analytique du chapitre 3. Les courbes sont ainsi très proches et cette figure ne permet pas d'estimer quantitativement l'écart entre les deux méthodes.

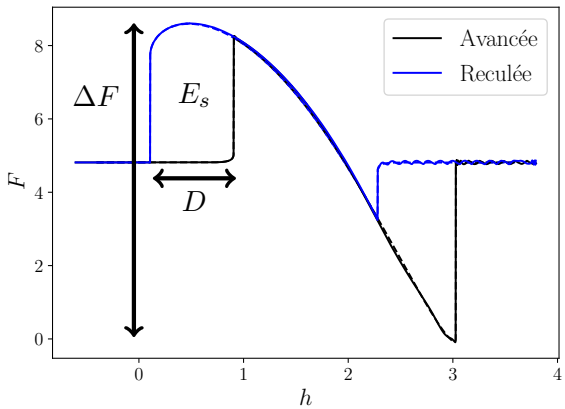

FIGURE 4.7 – Courbes de force analytique en pointillé et simulée avec Surface Evolver en trait plein. L'angle de contact θ_0 est fixé à 40°. Les oscillations de la force à $h > 2$ sont dues au déplacement du maillage sur le défaut.

Une signature en force est généralement composée de deux cycles d'hystérésis. Un cycle d'hystérésis est caractérisé par une certaine largeur D, une surface E_s mais a aussi une forme qui peut légèrement varier. Cinq grandeurs sont donc choisies : les surfaces E_s et les largeurs D de chaque cycle ainsi que la différence ΔF entre la force minimale et la force maximale mesurées sur la courbe de force.

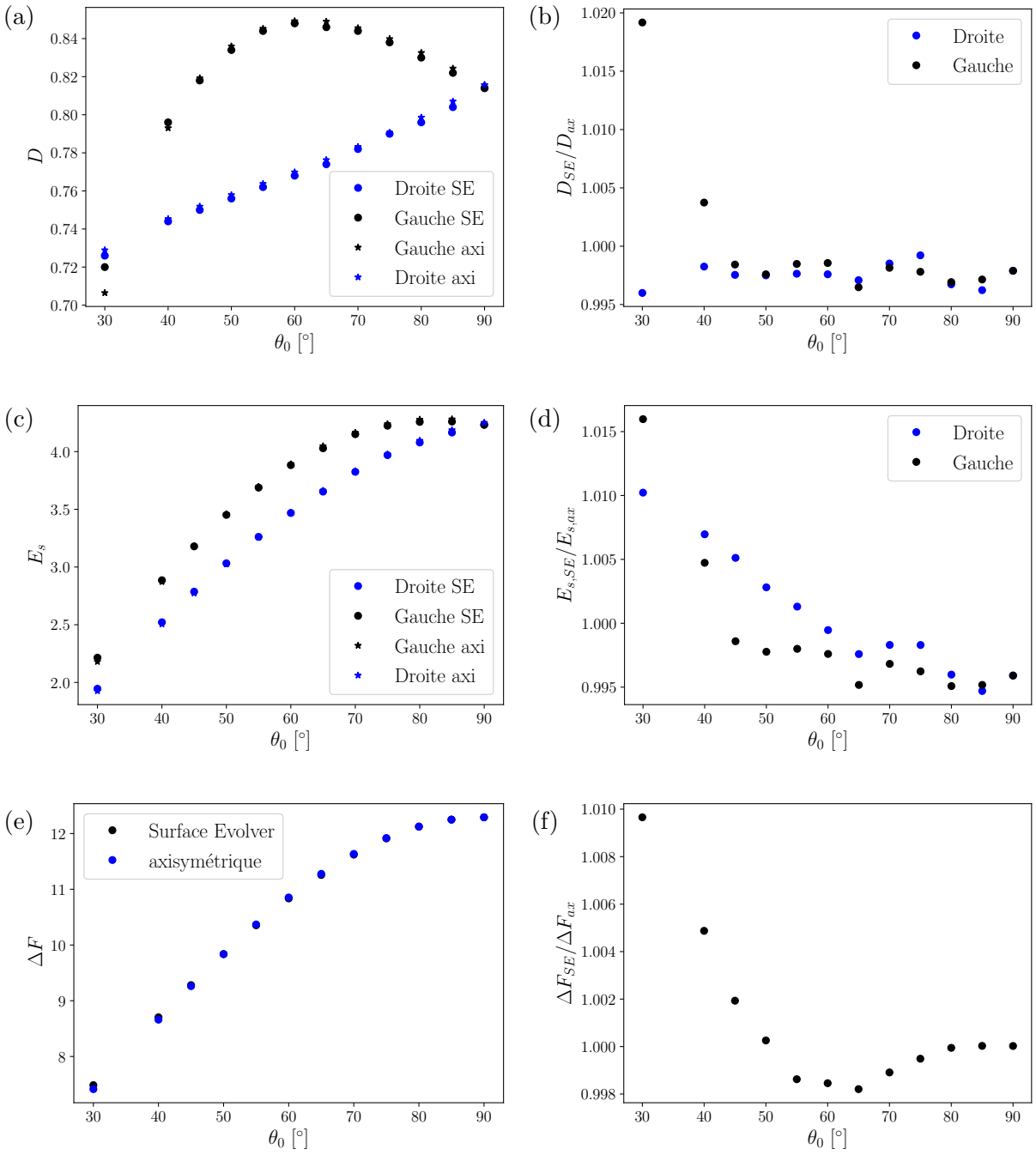

FIGURE 4.8 – Comparaisons des grandeurs caractéristiques D (a), E_s (c) et ΔF (e) d'une signature en force d'un défaut topographique obtenues analytiquement avec le modèle axisymétrique du chapitre 3 (notées ax, axi, $_{ax}$ ou $_{axi}$) ou avec Surface Evolver (notées SE ou $_{SE}$). Rapports des grandeurs caractéristiques D (b), E_s (d) et ΔF (f). La dénomination gauche ou droite fait référence au premier ou au deuxième cycle d'hystérésis (respectivement) que rencontre une ligne de contact à l'avancée. Dans une courbe de force, cela correspond au cycle d'hystérésis qui est situé à gauche ou à droite lorsqu'il y a un unique défaut topographique avec un angle de contact identique à l'avancée ou à la reculée.

La figure 4.8 montre les résultats obtenus. Les différences constatées entre les solutions analytiques et celles données par Surface Evolver sont ainsi faibles : il y a 2% d'écart dans le pire des cas. L'écart croît à mesure que l'on se rapproche des petits angles. Cela est une conséquence de la méthode utilisée. Pour rappel, l'énergie de surface de l'interface liquide/air est fixée à 1 et celle de l'interface liquide/solide γ_{SL} est fixée à $-\cos\theta_0$ où θ_0 est l'angle de contact

incident et est identique à l'avancée et à la reculée. Or, lorsque l'angle de contact tend vers 0, l'énergie de surface entre le solide et le liquide tend vers -1. Leur somme est donc nulle. Dans cette situation, la minimisation de l'énergie est grandement complexifiée puisqu'un déplacement de la ligne de contact induit une augmentation ou une diminution conjointe des aires des deux interfaces qui a un impact nul sur l'énergie si les variations absolues sont identiques. Notre code Surface Evolver permet ainsi de retrouver les résultats analytiques avec une bonne précision tant que l'angle de contact θ_0 est supérieur à 30°.

4.3.2 Résultats obtenus sur un défaut ponctuel

Notre code Surface Evolver permet de comprendre l'évolution quasi-statique de la force lorsque la ligne de contact franchit un défaut. Cependant, il ne nous permet pas de reproduire telles quelles nos expériences puisqu'il n'est pas capable de simuler un ménisque dont la base n'est pas du même ordre de grandeur que la fibre. Pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus, l'idée est donc de comparer les résultats pour un défaut ponctuel ayant une hauteur ΔR, une distribution verticale σ_z et une distribution orthoradiale σ_r avec un défaut axisymétrique ayant une hauteur ΔR et une distribution σ_z :

$$R(x) = R_0 + \Delta R e^{-\frac{x^2}{2\sigma_z^2}} e^{-\frac{(\alpha R_0)^2}{2\sigma_r^2}}, \tag{4.10}$$

où α est la position angulaire. Un exemple de courbes de force est montré en figure 4.9. Cette figure montre que l'évolution de ΔF est proportionnelle à ΔR et qu'on passe d'un défaut faible à un défaut fort en passant de $\Delta R = 0.2$ à $\Delta R = 0.35$. Cette évolution est identique à celle obtenue pour un défaut axisymétrique. La largeur interne de la signature est identique à celle qui été calculé dans le chapitre 3 dans le cadre d'une modélisation de défauts axisymétriques. Cette largeur L correspond à la différence de hauteur h qui sépare le bord droit du cycle gauche et le bord gauche du cycle droit. Ici, elle est d'environ 1.2 puisque la distribution verticale σ_z vaut 0.2. Cette relation de $L \approx 6\sigma_z$ a été observée pour toutes les courbes de force simulées avec Surface Evolver. Les portions de courbes de force reliant les extremums de la force n'ont pas les mêmes dérivées. Ce résultat tranche avec la modélisation axisymétrique et montre que la raideur du ménisque dépend de la hauteur du défaut ΔR. Cette question ne sera cependant pas étudiée en détail.

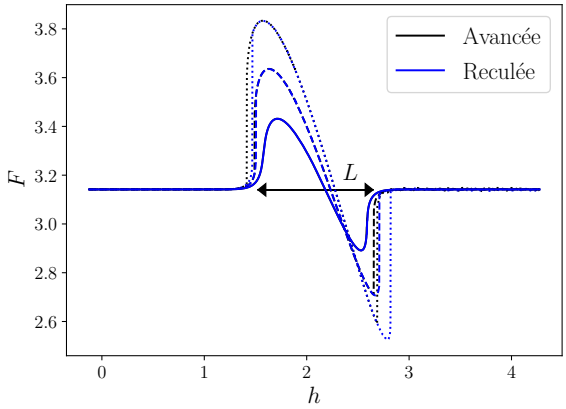

FIGURE 4.9 – Superposition de trois courbes de force pour trois hauteurs de défauts ΔR différentes, des distributions de hauteur de 0.2 et un angle de 60°. Les pointillés correspondent à $\Delta R = 0.5$, les tirets à $\Delta R = 0.35$ et les lignes continues à à $\Delta R = 0.2$.

Étude des signatures en force de défauts ponctuels

L'étude se base ainsi sur les rapports de surfaces E_s, de largeur de cycles D et de différence de force ΔF issues d'un défaut ponctuel et d'un défaut axisymétrique. La figure 4.10 montre un

exemple d'évolution des rapports de surfaces E_s et de largeur de cycles D. Les points obtenus convergent vers des valeurs identiques pour des angles contact proches des 90°. Deux branches sont nettement discernables mais restent globalement dans les mêmes ordres de grandeur. Cela montre que l'impact du passage d'un défaut axisymétrique à un défaut ponctuel semble peu dépendre de l'angle de contact choisi en première approximation (jusqu'à 32° pour le plus faible), en particulier pour le cycle gauche.

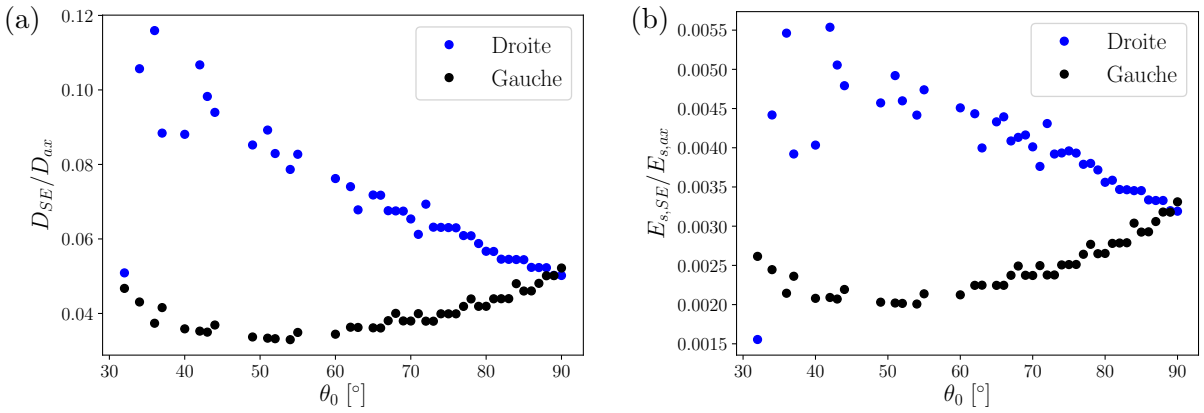

FIGURE 4.10 – Comparaisons de rapports deux grandeurs caractéristiques d'une signature en force d'un défaut topographique obtenues analytiquement (ax) ou avec Surface Evolver (SE) : largeurs D (a) et surfaces E_s (b). Le défaut a une hauteur de 0.2 et des distributions verticales et orthoradiales de 0.1.

La dispersion des données aux petits angles ne permet pas de quantifier précisément l'impact en fonction de l'angle de contact fixé. Une convergence en maillage est nécessaire pour pouvoir préciser cette évolution. Cette opération consiste à réaliser une même simulation en utilisant un maillage de plus en plus fin jusqu'à ce que les grandeurs obtenues convergent vers de mêmes valeurs. Cependant, malgré la dispersion des données, celles-ci gardent globalement le même ordre de grandeur. Cela permet d'étudier grossièrement, malgré tout, l'impact du passage d'un défaut axisymétrique à un défaut ponctuel. L'idée est donc de relever pour chaque grandeur les valeurs minimales et maximales obtenues ainsi que la moyenne. Pour la figure 4.10, on trouve $D_{SE}/D_{ax} \in [0.033, 0.116]$ et $E_{s,SE}/E_{s,ax} \in [0.0016, 0.0055]$ avec une moyenne du rapport de largeur D_{SE}/D_{ax} de 0.055 et moyenne du rapport de surface $E_{s,SE}/E_{s,ax}$ de 0.0033. On remarque alors qu'en ordre de grandeur, on obtient environ : $D_{SE}/D_{ax} \approx \sqrt{E_{s,SE}/E_{s,ax}}$. Pour le confirmer

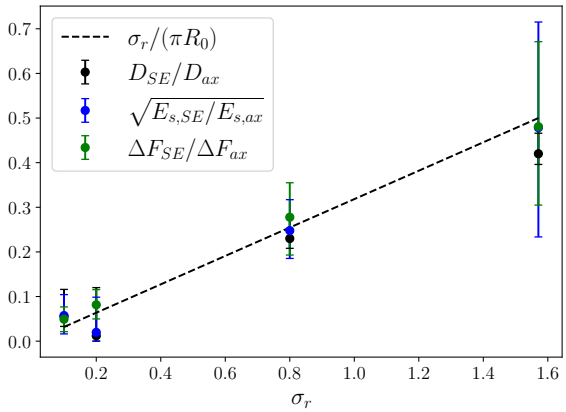

FIGURE 4.11 – Évolution des rapports des grandeurs caractéristiques en fonction de la distribution orthoradiale σ_r. Les points sont des moyennes et les barres d'erreur donnent les valeurs maximales et minimales.

avec les autres tailles de défaut, on réalise la même opération en incluant les données sur ΔF comme le montre la figure 4.11. Le résultat est une droite montrant que D_{SE}/D_{ax}, $\Delta F_{SE}/\Delta F_{ax}$ et $\sqrt{E_{s,SE}/E_{s,ax}}$ sont approximativement proportionnels au rapport σ_r/π. Cette courbe a été réalisée avec des hauteurs de défauts ΔR et des distributions verticales σ_z différentes d'un point à l'autre. La hauteur ΔR variant de 0.2 à 0.4 et la distribution verticale variant de 0.1 à 0.2.

L'écart le plus important de la position moyenne par rapport à cette droite est donnée pour $\sigma_r = 0.2$. La hauteur du défaut ΔR associé à ce point est de 0.2 et la distribution verticale σ_z est aussi de 0.2. Dans cette configuration, il ne se forme qu'un seul cycle d'hystérésis lorsque l'angle de contact est inférieur à 40° comme illustré par la figure 4.12.

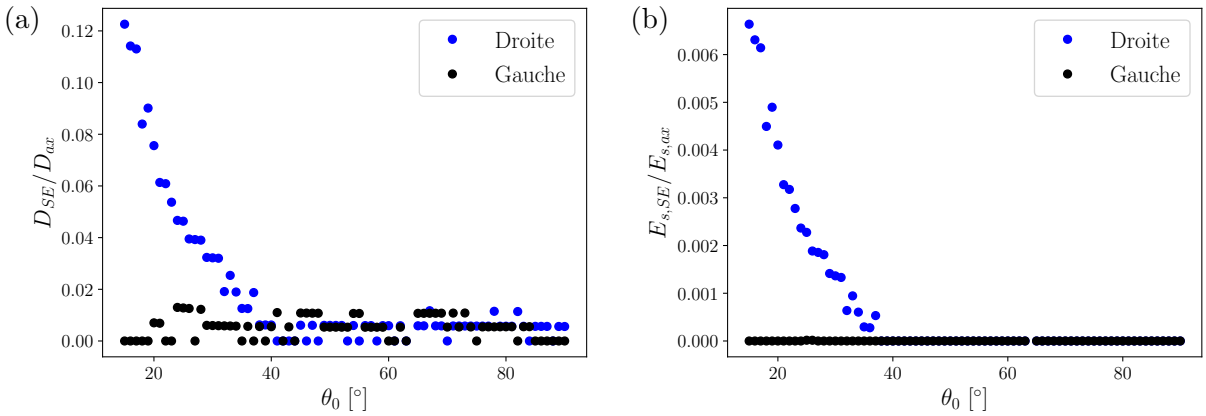

FIGURE 4.12 – Comparaisons de rapports deux grandeurs caractéristiques d'une signature en force d'un défaut topographique obtenues analytiquement (ax) ou avec Surface Evolver (SE) : largeurs D (a) et surfaces E_s (b). Le défaut a une hauteur de 0.2 et des distributions verticale et orthoradiale de 0.2.

Ces résultats permettent ainsi de prédire l'évolution de la signature en force d'un défaut ponctuel dans le cas d'un ménisque ancré sur un anneau 4 fois plus grand que le rayon de la fibre. Il importe maintenant de justifier que cette tendance existe quelque soit la taille de la base du ménisque. Cela nous permettra d'utiliser ce modèle dans le cadre de nos expériences.

Justification de l'extrapolation des résultats à nos expériences

D'après la section précédente, les rapports D_{SE}/D_{ax} et $\Delta F_{SE}/\Delta F_{ax}$ sont proportionnels à $\sigma_r/(\pi R_0)$. De plus, puisque $E_s \approx D \times \Delta F$, on a $\sqrt{E_{s,SE}/E_{s,ax}} \propto \sigma_r/(\pi R_0)$. Physiquement, cela signifie qu'un défaut modifie significativement le ménisque sur toute une zone délimitée par deux rayons formant un angle $2\pi\sigma_r/R$. Un moyen de justifier l'extrapolation est d'évaluer la déformation du ménisque à mesure que l'on s'éloigne de la fibre. Pour ce faire, on se place dans un repère cylindrique où r désigne la position radiale et α la position angulaire. Le défaut ponctuel se situe en $\alpha = 0°$. La figure 4.13a montre une carte de couleur de la hauteur de l'interface. La perturbation due au défaut est visible loin du défaut mais ne permet pas de conclure sur son atténuation dans cette représentation. Les profils pris en $\alpha = 0°$ et en $\alpha = 180°$ montrés en figure 4.13c permettent d'être plus quantitatif mais ne permettent pas non plus de conclure. La comparaison à une fibre lisse montre que l'atténuation est faible. En désignant la hauteur de l'interface calculée par avec Surface Evolver par z et la hauteur de l'interface d'une fibre lisse par z_{ax}, la variation de hauteur relative $\Delta_r z$ est définie par :

$$\Delta_r z = 1 - \frac{z_{ax}}{z}. \tag{4.11}$$

Cette grandeur est affichée sur la figure 4.13b. Cette carte montre clairement que la perturbation est perceptible jusqu'à l'anneau extérieur dans cet exemple. La figure 4.13d permet de bien voir l'évolution de la perturbation de la position verticale de l'interface. Ainsi, en $\alpha = 0°$, $\Delta_r z$ passe

de 0.5 en $r = 1$ à 0.35-0.4 en $r = 4$. L'atténuation est donc de l'ordre de 25-30%. En dehors des variations dues à un maillage trop grossier, $\Delta_r z$ semble atteindre un plateau en se rapprochant de $r = 4$. Reste à savoir si cette atténuation dépend de la taille de l'anneau extérieur et donc si le plateau est bien réel.

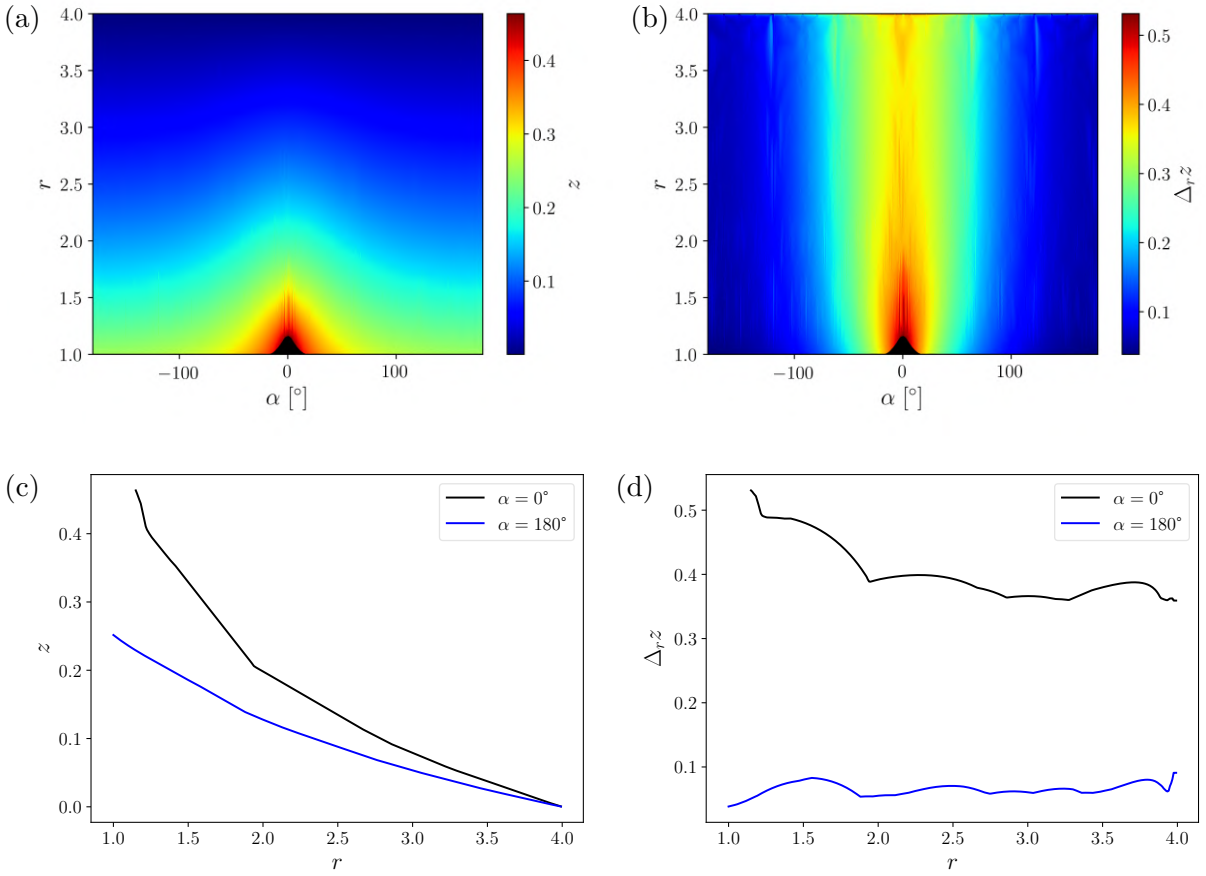

FIGURE 4.13 – Cartes de la hauteur z de l'interface en fonction de la position radiale r et de la position angulaire α (a) et de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ définie par l'équation 4.11 (b). La tache noire en forme de gaussienne correspond au défaut ($\Delta R = 0.2$ et $\sigma_r = \sigma_z = 0.1$). Profils de la hauteur z de l'interface (c) et de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ (d) pour deux positions angulaires α. L'angle de contact θ_0 vaut 80°.

Pour ce faire, le rayon de l'anneau extérieur est augmenté. Le résultat est donné par la figure 4.14 avec un anneau extérieur de rayon 10 au lieu de 4. Le résultat est proche avec une atténuation de $\Delta_r z$ d'environ 25-30%. Surtout, un plateau est clairement visible en figure 4.14d.

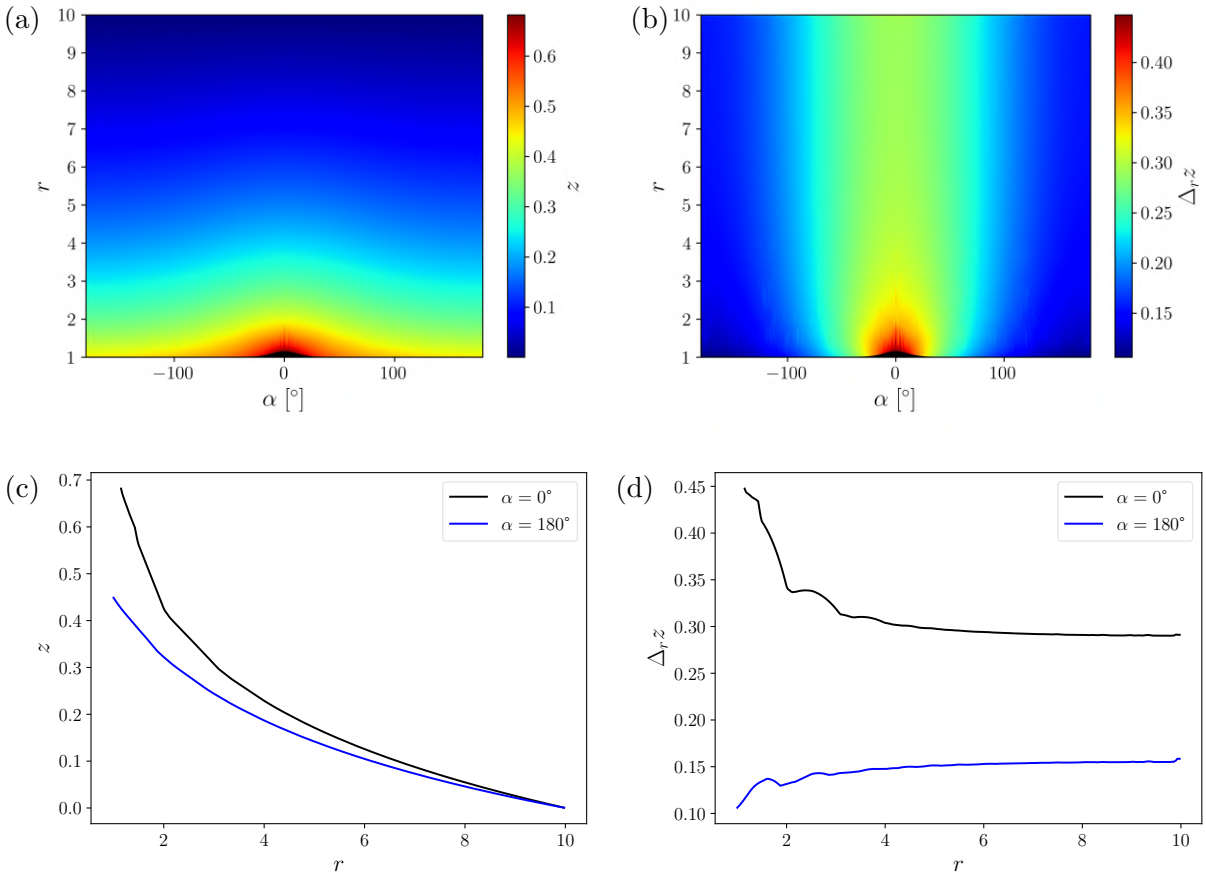

FIGURE 4.14 – Carte de la hauteur z de l'interface en fonction de la position radiale r et de la position angulaire α (a) et variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ (b). La tache noire en forme de gaussienne correspond au défaut ($\Delta R = 0.2$ et $\sigma_r = \sigma_z = 0.2$). Profils de la hauteur z de l'interface (c) et de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ (d) pour deux positions angulaires α. L'angle de contact θ_0 vaut 80°.

La figure 4.15a montre une simulation avec un angle de contact θ_0 plus faible à 45° et la figure 4.15b montre une autre simulation de contact θ_0 égal à 64°. L'atténuation de $\Delta_r z$ semblent augmenter à mesure que l'angle diminue mais $\Delta_r z$ reste constant pour $r > 4$.Ces deux figures montrent aussi une tendance déjà constatée à mesure que l'angle de contact diminue : le bruit devient plus important à mesure que l'angle de contact diminue.

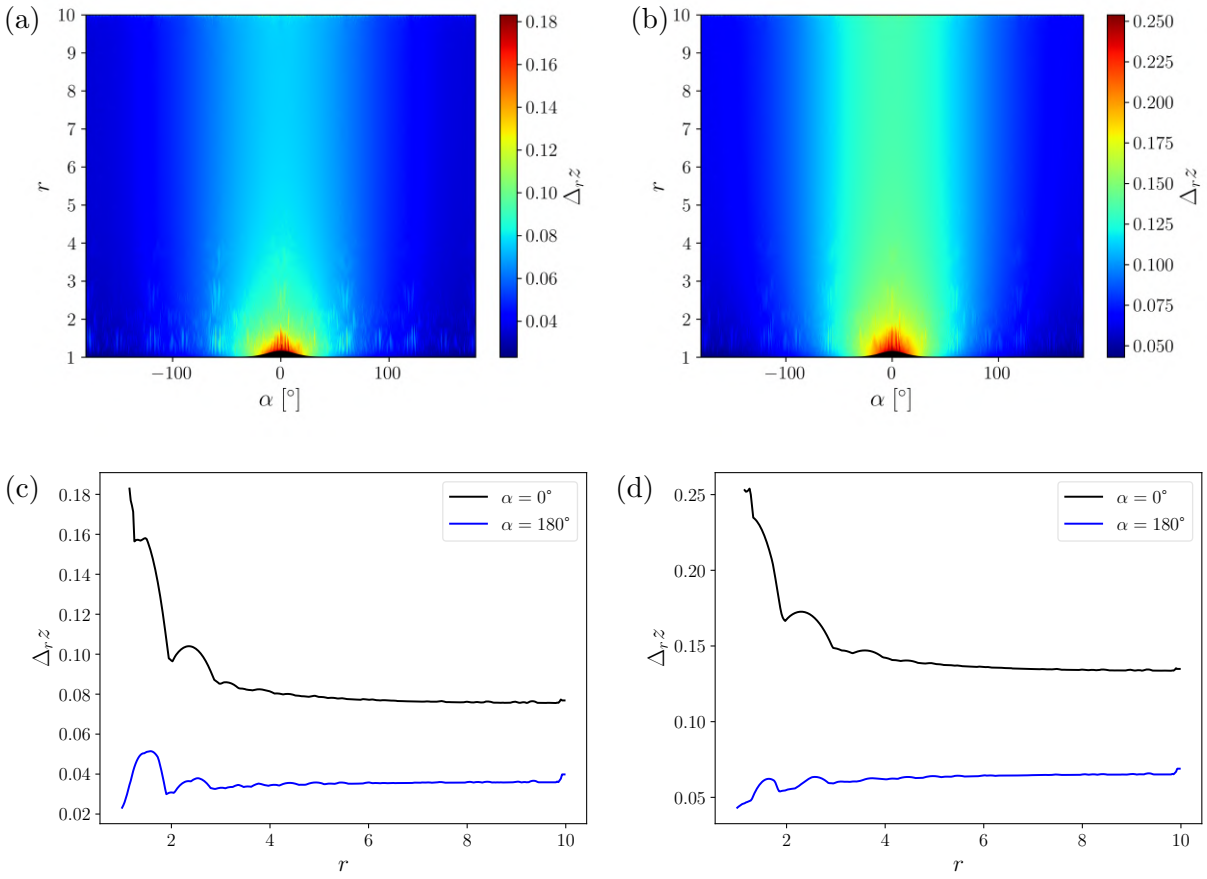

FIGURE 4.15 – Cartes et profils de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ en fonction de la position radiale r et de la position angulaire α. La tache noire en forme de gaussienne correspond au défaut ($\Delta R = 0.2$ et $\sigma_r = \sigma_z = 0.2$). L'angle de contact θ_0 vaut 45° (a et c) et 64° (b et d).

Un argument théoriquement permet de justifier qu'une déformation ponctuelle de l'interface se propage jusqu'à la base du ménisque quelque soit la taille du domaine. En reprenant les notations du chapitre 3, la normale à la surface $\underline{n}$ s'exprime :

$$\underline{n} = \frac{\underline{\nabla}.Z_i}{\|\underline{\nabla}.Z_i\|} = \frac{\frac{\partial Z_i}{\partial r}\underline{e_r} + \underline{e_z} + \frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial \alpha}\underline{e_\alpha}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial \alpha}\right)^2}}. \tag{4.12}$$

Lorsque l'on se place suffisamment loin de la fibre, le terme $\left(\frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial \alpha}\right)^2$ se simplifie. L'expression de la courbure κ devient donc :

$$\kappa = \frac{\frac{\partial^2 Z_i}{\partial r^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{\frac{\partial Z_i}{\partial r}}{r\sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2}} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\frac{\frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial \alpha}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial \alpha}\right)^2}}\right). \tag{4.13}$$

De la même façon, le troisième terme en $1/r^2$ est négligeable. D'où :

$$\frac{\frac{\partial^2 Z_i}{\partial r^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{\frac{\partial Z_i}{\partial r}}{r\sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial r}\right)^2}} = l_c^{-2} Z_i. \tag{4.14}$$

Cette équation est identique à celle donnée au chapitre 3 (équation 3.6). Loin de la fibre, $\partial Z_i/\partial r \ll 1$, d'où :

$$\frac{\partial^2 Z_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial Z_i}{\partial r} - \frac{Z_i}{l_c^2} = 0. \tag{4.15}$$

De la même façon qu'au chapitre 3, la solution est connue :

$$Z_{i,loin}(r,\alpha) = B(\alpha)K_0\left(\frac{r}{l_c}\right). \tag{4.16}$$

La seule différence étant que le préfacteur B dépend de la position angulaire α. Ainsi, la variation relative est conservée jusqu'à la base du ménisque. Pour savoir à quelle distance de la fibre la solution 4.16 est valide il suffit de se reporter à la figure 3.7. Dans notre cas, cette solution est valable dès que $r > 3R$ avec une erreur inférieur à quelques pourcents.

Il est à souligner que le cas d'une déformation de l'interface avec une géométrie plane a déjà été traité dans la littérature [25]. Le résultat est alors totalement différent puisque la déformation décroît exponentiellement sur la longueur d'onde de la distorsion de la ligne de contact. La géométrie axisymétrique modifie donc radicalement l'impact d'une déformation ponctuelle de la ligne de contact sur l'interface associée.

4.3.3 Déformation de l'interface générée par une ligne de contact sinusoïdale

Dans la section précédente, nous avons vu qu'une déformation ponctuelle de la ligne de contact se propage jusqu'à la base du ménisque. Ce résultat est en contradiction avec le cas d'une déformation d'une interface plane [25]. La question est donc de savoir si une déformation sinusoïdale est rapidement atténuée. Pour ce faire, On réalise une nouvelle simulation en fixant la position de la ligne de contact sur la fibre au lieu de l'angle de contact θ_0. La hauteur H du ménisque s'exprime donc de la façon suivante :

$$H = H_0 + A\cos\left(\frac{2\alpha\pi}{\lambda}\right), \tag{4.17}$$

où H_0 correspond à la hauteur d'un ménisque avec $\theta_0 = 60°$, $A = 0.05$ l'amplitude de la distorsion et λ la longueur d'onde. On fait ensuite varier cette longueur d'onde λ pour voir l'impact sur la déformation du ménisque. Pour améliorer la convergence, le maillage utilisé est quatre fois plus fin : il y a deux utilisations supplémentaires de la fonction permettant de raffiner "r" de Surface Evolver.

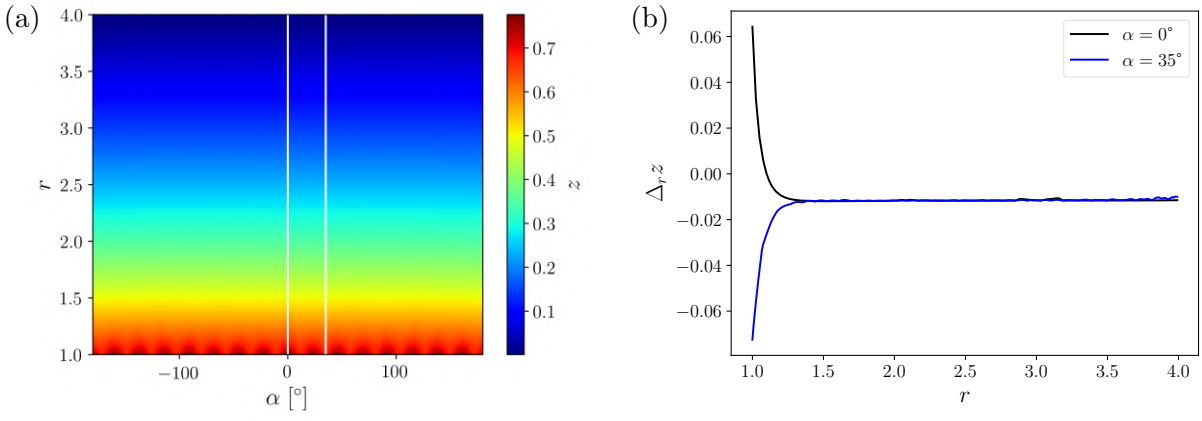

FIGURE 4.16 – Carte de la hauteur z de l'interface en fonction de la position radiale r et de la position angulaire α (a). Profils de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ pour deux positions angulaires (b). Les deux lignes blanches (a) montre les emplacements des profils de variations de hauteur relative (b). $\lambda = 0.4$.

Les résultats d'une simulation avec une petite longueur d'onde λ sont illustrés par la figure 4.16. La figure 4.16b montre les profils de $\Delta_r z$ pour deux positions angulaires α correspondant à deux extremums de la hauteur du ménisque. Pour $r > 1.4$, les deux profils se rejoignent, montrant que la perturbation n'est plus perceptible. Le calcul de $\Delta_r z$ est basé sur H_0 pour calculer un

profil de ménisque z_{ax} dont la ligne de contact n'est pas distordue. Le fait que $\Delta_r z = 1 - z_{ax}/z$ soit négatif montrent que la distortion sinusoïdale de la ligne de contact a pour effet de diminuer la hauteur z du ménisque de l'interface par rapport à la hauteur z_{ax} du cas où la ligne de contact est droite sans distorsions. Dans ce cas de figure, on retrouve donc les résultats du calcul réalisé pour une interface plane [25].

Lorsque la longueur d'onde λ est augmentée, on retrouve le cas de figure présenté précédemment avec un défaut topographique ponctuel. La transition se situe vers $\lambda \approx \pi/2$ comme le montre la figure 4.17. L'amplitude A est multipliée par 4 pour améliorer le rapport signal sur bruit. Alors que la longueur d'onde λ a été simplement multipliée par un peu plus de 4, il y a toujours une différence significative jusqu'au bout du domaine en $r = 4$. Cependant, la perturbation de l'interface est atténuée à 90%.

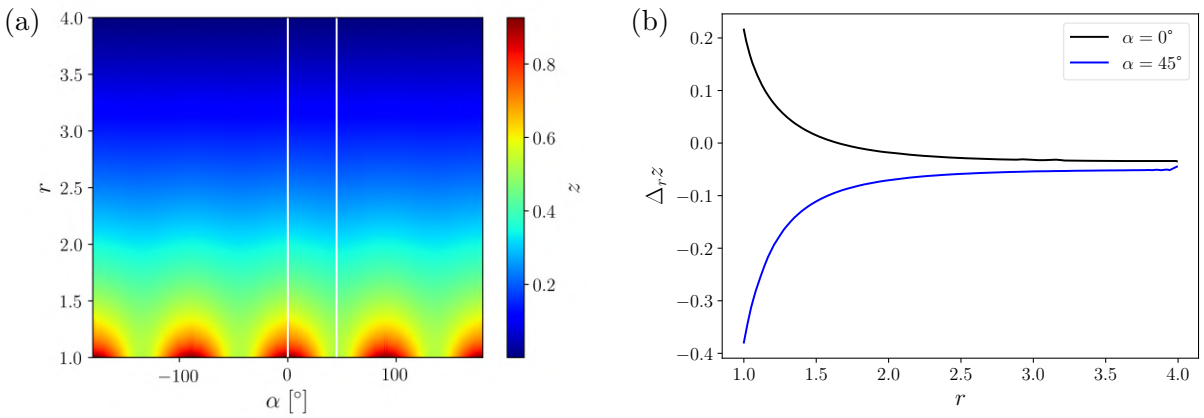

FIGURE 4.17 – Carte de la hauteur z de l'interface en fonction de la position radiale r et de la position angulaire α (a). Profils de la variation de hauteur relative par rapport à une fibre lisse $\Delta_r z$ pour deux positions angulaires (b). Les deux lignes blanches (a) montre les emplacements des profils de variations de hauteur relative (b). $\lambda = \pi/2$.

4.4 Conclusion

En conclusion, Surface Evolver est un code de calcul dont le fonctionnement repose sur la methode des éléments finis. Son principe de fonctionnement est de minimiser l'énergie d'un système. Ce code, avec un gros travail de correction du maillage, nous a permis de comprendre l'impact du passage d'un défaut axisymétrique à un défaut ponctuel sur la signature en force d'un défaut topographique. Un défaut ponctuel de hauteur ΔR, de distributions verticale σ_z et orthoradiale σ_r peut être facilement rattaché à un défaut axisymétrique de hauteur ΔR et distribution σ_z. En effet, les grandeurs ΔF, D et E_s peuvent être extrapolées à partir du modèle axisymétrique et du rapport σ_r/R. Ce modèle reste grossier mais les résultats sont généralisables aux ménisques de grande taille par rapport au rayon de la fibre. Cette méthode sera utilisée au chapitre 6. Un travail plus approfondi avec des maillages plus raffinés pourrait permettre d'aboutir à un modèle plus précis. Contrairement au cas d'une interface plane, la distorsion de la ligne de contact est rapidement atténuée uniquement si la longueur d'onde de cette distorsion est suffisamment petite (inférieure à $\pi R/4$).

Bibliographie

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[139] Kenneth A. Brakke. *Documentation de Surface Evolver en ligne*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/html/evolver.htm` (cf. p. 61, 62, 66, 69).

[140] Kenneth A Brakke. “Surface evolver manual”. In : *Mathematics Department, Susquehanna Univerisity, Selinsgrove, PA* 17870.2.24 (1994), p. 20 (cf. p. 61, 62, 66, 69).

[141] Jean Berthier et Kenneth A Brakke. *The physics of microdroplets*. John Wiley & Sons, 2012 (cf. p. 61).

[142] Kenneth A. Brakke. *Exemples généraux*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/examples/examples.htm` (cf. p. 61).

[143] Kenneth A Brakke. “The surface evolver”. In : *Experimental mathematics* 1.2 (1992), p. 141-165 (cf. p. 61).

[144] Kenneth A. Brakke. *Page web de Kenneth A. Brakke*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/` (cf. p. 61).

[145] Kenneth A. Brakke. *Documentation de Surface Evolver en ligne*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/html/evolver.htm` (cf. p. 61).

[146] Antti Hannukainen, Sergey Korotov et Michal Křížek. “The maximum angle condition is not necessary for convergence of the finite element method”. In : *Numerische mathematik* 120 (2012), p. 79-88 (cf. p. 64, 67).

Troisième partie

Expériences avec l'AFM

Chapitre 5

Désorption moléculaire par le déplacement d'une ligne de contact

Dans ce chapitre, nous détaillons l'interaction d'une ligne de contact mobile avec des espèces physiquement adsorbées. Nous détaillons d'abord l'ensemble des résultats expérimentaux du mouillage à l'échelle nanométrique. À l'aide d'un modèle de mouillage d'une surface hétérogène, nous dissocions les effets des défauts topographiques et chimiques et montrons l'existence d'un mécanisme de désorption moléculaire qui modifie localement le mouillage nanoscopique. Le changement des propriétés de surface de la nano-aiguille par adsorption de contaminants est également pris en compte dans le modèle et vérifié expérimentalement. En terme d'application de ce travail, nous démontrons l'efficacité d'une ligne de contact mobile pour nettoyer les surfaces à l'échelle moléculaire, même en cas de contamination délibérée.

5.1 Introduction

Au début de cette thèse, nous avons développé une nouvelle méthode expérimentale utilisant un microscope AFM. Grâce à une meilleur automatisation du traitement des données expérimentales, le nombre de trempages exploitables et donc réalisables a pu être grandement augmenté. Cela a permis de pouvoir réaliser des trempages répétés d'une nano-aiguille dans une gouttelette. Cette expérience n'avait jamais été réalisée jusqu'à maintenant à cette échelle à notre connaissance.

L'évolution de la force capillaire capture de minuscules changements des propriétés de surface de la nano-aiguille. Sur la base de ce travail, nous avons démontré qu'un nanoménisque qui balaie la surface de la nano-aiguille induit la désorption locale de molécules et modifie les propriétés de mouillage de la surface. De manière intéressante, des expériences spécifiques basées sur une plongée partielle de la pointe démontrent de manière univoque que la désorption de molécules physiquement adsorbées est induite par la force capillaire exercée à la ligne de contact. Un résultat important et intriguant est que l'élimination totale des contaminants est gouvernée par un nombre caractéristique N^* de cycles de plongée qui ne dépend pas de la vitesse et des propriétés du liquide.

5.2 Section Expérimentale

L'expérience est schématisée sur la figure 5.1. Une pointe d'AFM terminée par une nano-fibre est plongée et retirée d'une goutte de liquide. Cet aller-retour est réalisé à une vitesse constante V et la déflexion du cantilever est mesurée à l'aide d'un AFM. La force capillaire mesurée F est liée à l'angle de contact θ_V du liquide sur la surface de la pointe par l'équation $F = 2\pi R\gamma cos\theta_V$ où R est le rayon de la pointe et γ la tension de surface du liquide.

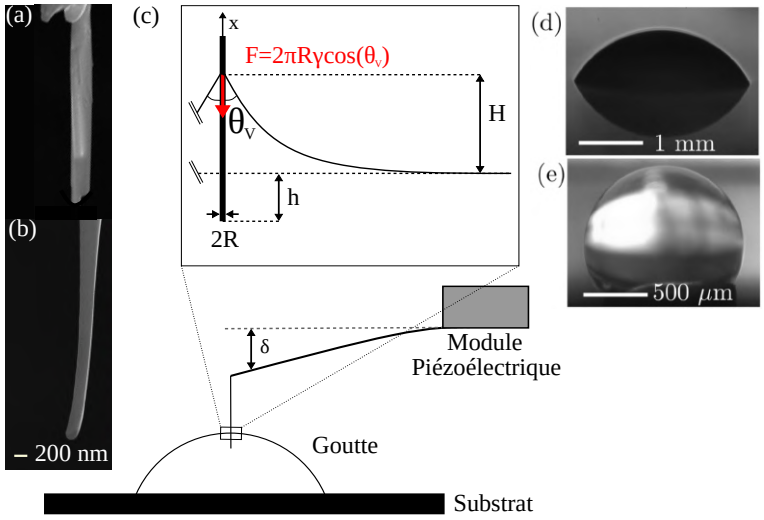

FIGURE 5.1 – Images MEB de la pointe NaugaNeedle (a) et d'une fibre en silicium fixée à l'extrémité de la pointe de silicium (b), respectivement ; schéma de l'expérience avec un zoom sur le nanomeniscus pour la définition des variables (c) ; image d'une goutte de glycérol sessile (d) ; image d'une goutte d'eau reposant à l'extrémité d'un petit capillaire connecté à une micro-injecteur (e).

Dans cette étude, nous considérons six liquides modèles différents, pour lesquels les principales caractéristiques sont données dans le Tableau 5.1 : éthylène glycol (EG), tétraéthylène glycol (4EG), undécanol (Und), hexadécane (Hx), glycérol (Gly) et eau désionisée (W). Sauf pour l'eau, les liquides sont achetés chez Sigma-Aldrich (Merck) et sont utilisés tels quels.

Liquide	ρ (kg/m^3)	μ (mPa.s)	γ(mN/m)	P_{sat} (bar)
Glycérol (Gly)	1260	910	63	0.025
Tétraéthylène glycol (4EG)	1120	50	46	7
Éthylène glycol (1EG)	1110	17	50	13
Undécanol (Und)	832	13.8	29	0.4
Hexadécane (Hx)	770	3	27	0.22
Eau (W)	997	1	72	3170

TABLEAU 5.1 – Propriétés pertinentes des liquides utilisés : masse volumique ρ, viscosité μ, tension superficielle γ et pression de vapeur saturante à 25°C P_{sat}.

Le choix de cette série de liquides nous permet d'évaluer les effets de la tension de surface, de la viscosité et de la pression de vapeur de saturation. En effet, parmi ces liquides, la viscosité varie sur 3 ordres de grandeur, la pression de vapeur sur 5 ordres de grandeur et la tension de surface par un facteur de 2,6.

Des gouttes sessiles de liquides d'environ 4 mm sont déposées sur un substrat en silicium de 1 pouce (Siltronix) nettoyée à l'isopropanol juste avant les expériences AFM (figure 5.1c). Dans le cas de l'hexadécane, la tranche est hydrophobisée à l'aide de 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane (ABCR, Allemagne) pour éviter une goutte au lieu d'un film. En raison d'un problème d'évaporation qui induit une diminution continue de la hauteur du liquide pendant la mesure, des gouttelettes d'eau sont produites à l'extrémité d'un capillaire relié à un micro-injecteur (Narishige IM300, Japon) qui contrôle la pression du fluide et donc le rayon de la goutte (figure 5.1d).

Un AFM JPK Nanowizard 3 est utilisé en mode contact pour mesurer les courbes de force lorsqu'une nano-aiguille est plongée dans une goutte à une vitesse constante comprise entre 3 et 200 μm/s. La raideur de tous les leviers utilisés ($k \sim 2$ N/m) est au moins quarante fois plus grande que la constante de raideur effective de l'interface, qui est de l'ordre de $\gamma/2$ [127].

Cela permet de négliger les variations de hauteur de la fibre induites par la déflexion du levier par rapport aux variations de hauteur des ménisques. Nous enregistrons entre 4000 et 12000 points pour chaque courbe (1 point/nm). La fréquence d'acquisition de l'AFM (200 kHz) est donc suffisante même pour la plus grande vitesse utilisée (200 μm/s). Les données brutes sont analysées avec des codes Python.

Deux types de pointes sont utilisées : une pointe commerciale NaugaNeedle (NN) en alliage Ag_2Ga (Nauganeedle, États-Unis) et des pointes fabriquées maison (Si1 à Si4) taillées à l'extrémité d'une sonde AFM en silicium conventionnelle (OLTESPA, Bruker) à l'aide d'un FIB double faisceau (1540 XB Cross Beam, Zeiss) [41]. Les caractéristiques des 5 pointes utilisées dans cette étude sont présentées dans le Tableau 5.2. Les nanofibres ont un rayon allant de 60 à 500 nm avec une longueur de plusieurs microns.

Pointe	Q	k (N/m)	f_0 (kHz)	R (nm)
Si1	120 ± 3	1.08 ± 0.03	61.7	60 à 125 nm.
Si2	184 ± 11	1.91 ± 0.12	68.2	60 nm
Si3	239 ± 11	3.06 ± 0.14	79.8	70 nm
Si4	197 ± 30	2.13 ± 0.32	70.6	67.5 nm
NN	362 ± 32	3.86 ± 0.34	74.4	310 à 530 nm

TABLEAU 5.2 – Propriétés pertinentes des pointes utilisées : facteur de qualité Q, constante de raideur du levier k, fréquence de résonance dans l'air f_0 et rayon R.

Toutes les expériences d'AFM sont réalisées dans une salle grise maintenue à une température constante de $23 \pm 1°C$ et une humidité relative comprise entre 55 et 65%.

Les expériences présentées ci-dessous sont basées sur la mesure de courbes de force lorsqu'une nano-aiguille est plongée et retirée de la goutte. La figure 5.2 compare les courbes de force obtenues pour une pointe donnée (Si3) et quatre liquides différents. Chaque courbe représente la variation de la force F en fonction de la profondeur d'immersion h (voir figure 5.1) pour une même vitesse de la pointe $V = 50\mu$m/s. Lorsque la pointe approche l'interface, elle entre en contact avec le liquide à $h = 0$ et le ménisque est formé. À mesure que h augmente, la ligne de contact avance sur la surface de la pointe et la force à l'avancée est obtenue. À une profondeur $h \sim 1 - 1.3\mu$m donnée, la pointe est rétractée. Dans un premier temps, la force augmente linéairement tandis que h diminue. À ce stade, la ligne de contact est ancrée et l'angle de contact varie de l'angle de contact à l'avancée à l'angle de contact à la reculée, ce qui induit une augmentation de la force capillaire. La pente négative de cette portion donne la raideur du ménisque [127]. Dans un second temps, la ligne de contact recule sur la pointe jusqu'à ce qu'elle atteigne l'extrémité et que le ménisque se brise. Des oscillations amorties du levier sont observées une fois que le ménisque se détache de la pointe.

En considérant la courbe de force pour le glycérol (figure 5.2a), nous observons que les courbes à l'avancée et à la reculée présentent des caractéristiques similaires : deux pics larges suivis de plus petits sont mesurés dans les deux cas. Le fait que nous observions les mêmes pics dans les deux parties des courbes de force, qui peuvent être reliées par une ligne avec une pente égale à la raideur du ménisque, démontre que les défauts sont de nature topographique et non chimique [25, 41]. Certaines différences entre les courbes à l'avancée et à la reculée peuvent être attribuées à des défauts asymétriques qui épinglent la ligne de contact plus fortement dans une direction que dans une autre. Ainsi, la courbe de force réalisée avec le glycérol indique que la nanotige présente deux défauts topographiques "importants" suivis de plus petits, conduisant à l'hystérésis d'angle de contact. Ces caractéristiques apparaissent avec tous les liquides, bien que l'ampleur de la force dépende de la tension superficielle du liquide et de l'angle de contact. En particulier, pour l'undécanol (figure 5.2d), en raison de la faible tension superficielle de ce liquide, les courbes à l'avancée et à la reculée sont presque superposées et les deux pics larges sont plus lisses (comme discuté dans la référence [38]). Enfin, le fait que les mêmes caractéristiques des courbes persistent après des milliers de cycles de trempage dans chaque liquide est une indication

de la propreté des conditions expérimentales et de la robustesse des résultats.

Nous avons réalisé deux types d'expériences appelées I et II. Le premier consiste en 100 cycles successifs de trempage à une vitesse de pointe constante dans des conditions ambiantes afin de suivre l'évolution des propriétés de surface de la nanotige en fonction du nombre de cycles N. Dans ce but, toutes les courbes de force sont enregistrées et analysées en traçant la force associée à un pic (un défaut) en fonction de N. Dans la deuxième expérience, nous effectuons 10 séries successives de 100 cycles de trempage séparées par divers temps t_p pendant lesquels la pointe est laissée à l'air libre. Ici, nous étudions les effets des contaminants atmosphériques et de leur dynamique d'adsorption sur la surface de la pointe. Ces deux expériences sont réalisées pour tous les liquides et 5 vitesses pour comprendre le mécanisme de désorption des molécules en suspension dans l'air induit par une ligne de contact en mouvement.

Après avoir prouvé que les molécules en suspension dans l'air sont responsables de la contamination de la nano-aiguille, nous avons également développé une expérience spécifique avec une contamination délibérée par exposition de la pointe à la vapeur d'hexadécane, qui est détaillée dans la section Mécanisme de désorption.

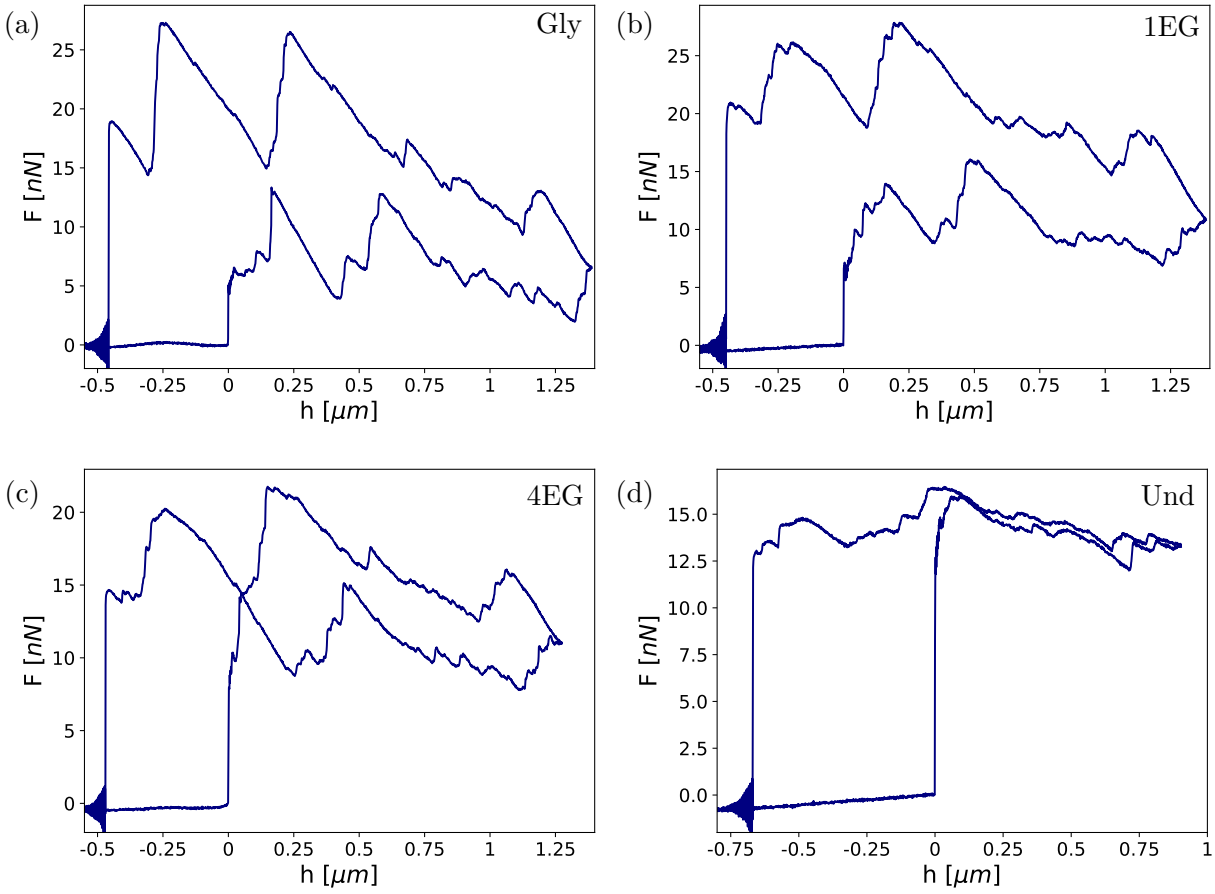

FIGURE 5.2 – Courbes de force obtenues avec la pointe Si3 à 50 $\mu m/s$ dans le glycérol (a), l'éthylène glycol (b), le tétra éthylène glycol (c) et le décane (d).

5.3 Modèle de force capillaire pour un cylindre avec des défauts topographiques

Le processus de fabrication des nano-aiguilles conduit toujours à la présence de défauts topographiques. Ces défauts sont responsables des pics de force et de l'hystérésis dans les mesures de force capillaire. Étant donné que ces défauts sont difficiles à caractériser par des méthodes de

microscopie standard, il est nécessaire de fonder notre analyse des données expérimentales sur un modèle simple.

Pour ce faire, le modèle basé sur une fibre ayant géométrie supposée axisymétrique est repris. Ce modèle est présenté en détail au chapitre 3. Ainsi, x est désigné comme étant l'axe ayant pour origine l'extrémité de la pointe. On se donne ensuite un profil de fibre qui reproduit qualitativement les courbes de force obtenues (figure 5.2) avec différents liquides :

$$R(x) = R_0 \left(1 - A_p \left(\frac{x - x_p}{R_0}\right)^2\right) + b\sin(2\pi x/\lambda) + \sum_i A_i e^{-(x-x_i)^2/2\sigma_i^2}. \tag{5.1}$$

Ce profil est ainsi constitué de trois composantes :

— $R_0 \left(1 - A_p \left(\frac{x-x_p}{R_0}\right)^2\right)$: modélise le changement de section progressif de la fibre,

— $b\sin(2\pi x/\lambda)$: modélise l'hystérésis,

— $\sum_i A_i e^{-(x-x_i)^2/2\sigma_i^2}$: modélise les défauts topographiques.

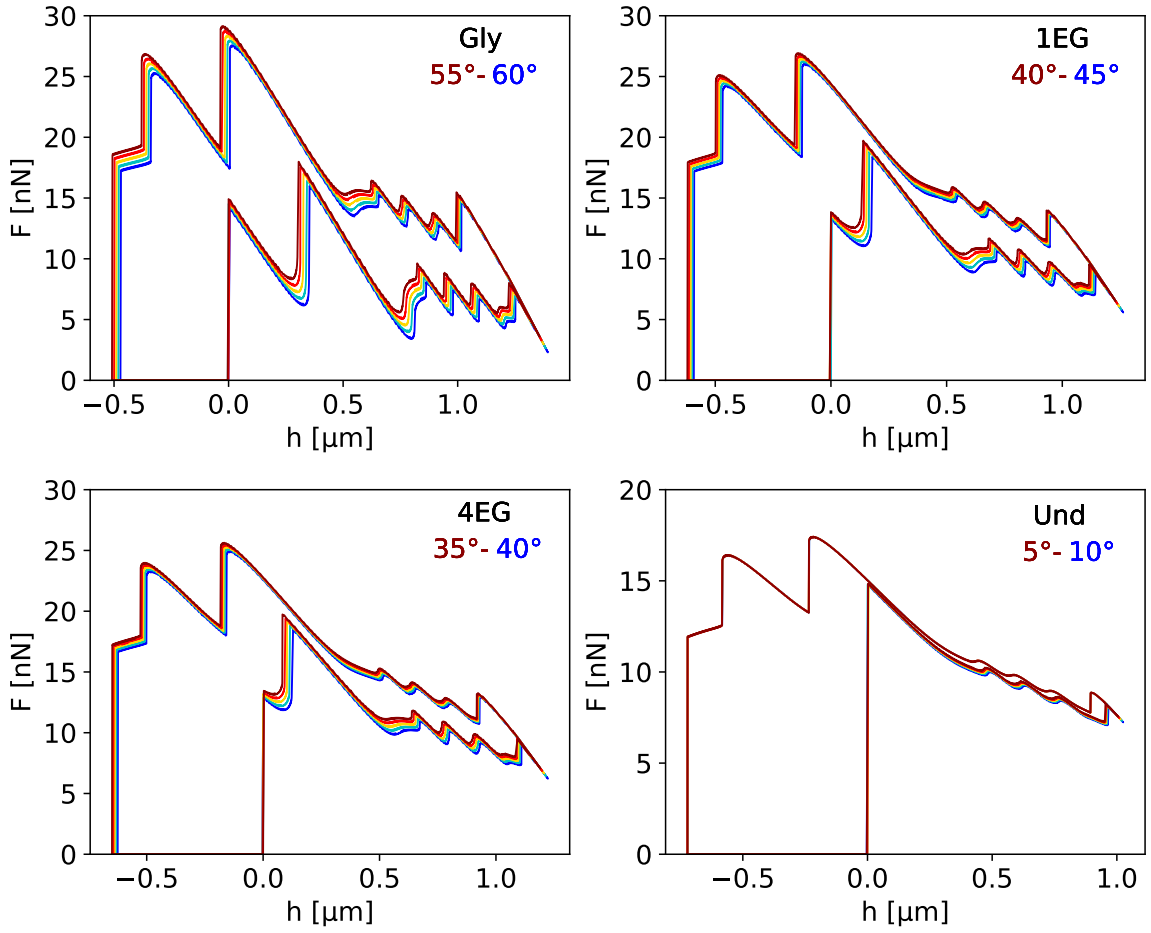

FIGURE 5.3 – Courbes de force simulées en utilisant l'expression de $r(z)$ donnée dans le texte principal pour le profil de pointe. Le nom du liquide et la plage de valeurs de θ_0 utilisées dans les calculs (allant du bleu au rouge) sont indiqués dans la légende.

Comme discuté dans la section précédente et dans le chapitre 3, l'analyse qualitative des courbes de force de la figure 5.2 permet de conclure que la surface de la pointe présente deux grands

défauts topographiques, suivis de plusieurs plus petits. Nous définissons donc une fonction $R(x)$ avec 6 défauts successifs, 2 grands et 4 plus petits, modélisés par des fonctions Gaussiennes avec $A_i = 20, 30, 2, 2, 2, 10$ nm, $\sigma_i = 80, 80, 2, 2, 2, 2$ nm et $x_i = 0.35, 0.9, 1.1, 1.2, 1.3, 1.45$ μm. De plus, nous superposons une fonction sinusoïdale avec une amplitude de $b = 0,2$ nm et une longueur d'onde de $\lambda = 5$ nm pour imiter la rugosité à petite échelle de la pointe et une variation parabolique du rayon R_0 avec x pour reproduire le changement de section de la pointe avec $A_p = 0.002$ et $x_p = 400$ nm. Les courbes de force calculées par le modèle sur une telle pointe pour les quatre liquides (glycérol, éthylène glycol, tétraéthylène glycol, undécane) utilisés dans la figure 5.2 sont présentées dans la figure 5.3. Pour chaque liquide, la valeur de θ_0 est variée sur cinq degrés pour mettre en évidence l'influence de l'angle de contact sur les courbes de force.

La comparaison des courbes calculées et expérimentales est assez bonne, en particulier étant donné que le modèle considère des défauts axisymétriques, ce qui n'est probablement pas le cas pour des pointes réelles. La forme générale des courbes est reproduite avec les deux grandes crêtes et les plus petites, avec des valeurs de force proches de celles expérimentales. L'hystérésis entre les courbes d'avancée et de reculée tend également à diminuer lorsque l'angle de contact diminue, atteignant une valeur très faible pour l'undécanol. Le modèle prédit également bien la position des pics et la hauteur (négative) h à laquelle le ménisque se brise. Cela montre que l'analyse des courbes de force permet une description de la topographie de la surface de la pointe avec une précision nanométrique. Sur la figure 5.3, on trouve également la variation de la force avec une petite augmentation de l'angle de contact θ_0 sur la surface (du rouge au bleu). Elle montre qu'une diminution de θ_0 conduit à une augmentation de la force à l'avancée et à la reculée. Comme prévu, l'augmentation de la force est plus faible là où la ligne de contact est ancrée sur un défaut (par exemple $0 \lesssim h \lesssim 0.5\mu$m à la reculée). Cela entraîne également une translation des positions des pics le long de l'axe h. Cela est dû au fait que la hauteur du ménisque H varie avec θ_0. La mesure de la force capillaire permet donc de surveiller de minuscules changements des propriétés de surface, en particulier pour les liquides ayant de grandes tensions de surface. Pour l'undécanol, en raison de petites valeurs d'angles de contact, les variations sont beaucoup plus faibles.

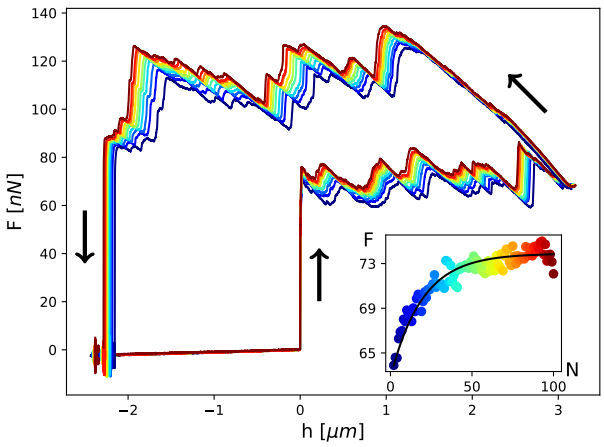

FIGURE 5.4 – Superposition de courbes de force obtenues durant des trempages successifs (dubleu foncé au rouge) d'une pointe NaugaNeedle ($R \sim 430\,nm$) dans du tétra-éthylène glycol à une vitesse $V = 50\,\mu m/s$. Insert : évolution de la force mesurée sur un défaut topographique à l'avancée en fonction du nombre de trempages N.

5.4 Résultats expérimentaux

Un résultat typique de l'expérience I (100 cycles d'immersion successifs) est montré en figure 5.4. On observe que les courbes de force changent comme si la surface de la pointe devenait de plus en plus mouillante. En effet, la force augmente progressivement comme si l'angle de contact θ_V diminue progressivement. De plus, chaque petit pic de force est conservé tout au long des trempages successifs. Cela signifie que les défauts topographiques ne sont pas affectés par cette évolution des propriétés de mouillage. Ce résultat est ainsi à comparer avec les courbes de force calculées montrées en figure 5.3. L'insert de la figure 5.4 montre l'évolution de la force au niveau d'un des pics. La force se stabilise ainsi jusqu'à atteindre un plateau. L'objectif de ce chapitre est de montrer qu'il s'agit d'un phénomène de désorption moléculaire induite par le passage d'une ligne de contact. La pointe est ensuite rapidement recontaminée par l'atmosphère.

Il n'est pas évident qu'une modification des propriétés de mouillage soit due au passage de la ligne de contact. Il paraît plausible que le cisaillement du liquide sur la pointe puisse avoir un effet [49]. Cette question doit donc être tranchée en premier lieu. Pour ce faire, une expérience qualitative spécifique est réalisée. L'idée est de soumettre la surface de la pointe au passage seul de la ligne de contact ou uniquement au cisaillement du ménisque. Une courbe de force est tout d'abord réalisée pour avoir une première indication sur les propriétés de mouillages (courbes vertes sur la figure 5.5). Puis une partie de la pointe est balayée 1000 fois par la ligne de contact. Enfin, une courbe de force est à nouveau réalisée pour avoir une deuxième indication sur les propriétés de mouillage et constater l'effet de ce balayage de la surface par la ligne de contact (courbes rouges sur la figure 5.5). La figure 5.5(a) est obtenue pour un balayage de l'extrémité de la pointe et la figure 5.5(b) pour un balayage du milieu de la pointe. Les lignes en pointillés sur les courbes de force délimitent la zone ou la ligne de contact a fait 1000 aller-retours. Que ce soit dans un cas ou dans l'autre, la force F change significativement uniquement au niveau des zones balayées par ligne de contact. Ce résultat démontre que la ligne de contact est responsable du changement des propriétés de mouillage de la fibre. En effet, sur la figure 5.5(b), les courbes de force à gauche de la zone balayée par la ligne de contact restent inchangées malgré le cisaillement du ménisque.

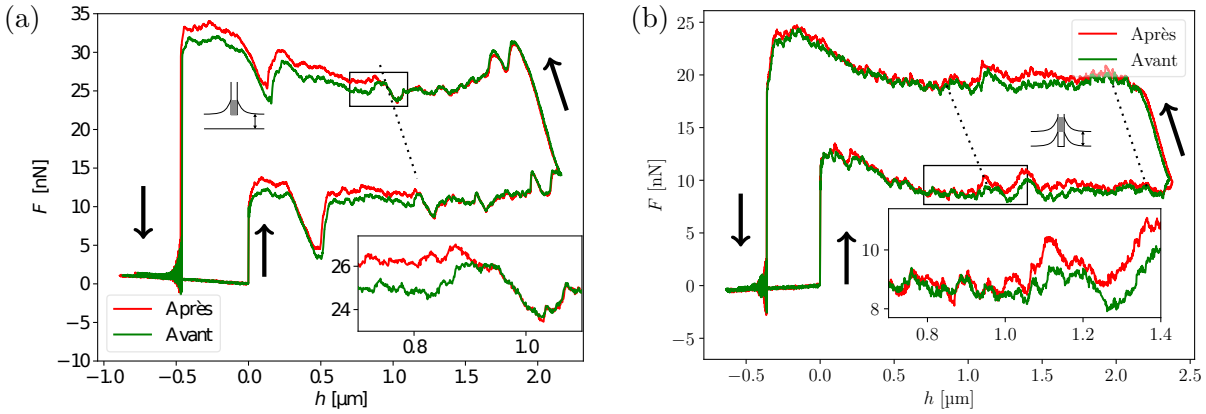

FIGURE 5.5 – courbes de force obtenues avant et après 1000 trempages partiels avec deux pointes différentes en silicium ($R \sim 60$ nm) et à $V = 50\,\mu$m/s dans du glycérol. (a) seul le bout de la pointe est trempé dans le liquide ; (b) seule une zone intermédiaire entre $h \sim 1\,\mu$m and $h \sim 2\,\mu$m est balayée par la ligne de contact. Les lignes en pointillés délimitent cette zone.

Sur la figure 5.6 sont tracés les résultats typiques de l'expérience I (100 cycles d'immersion successifs) pour six liquides et pointes différentes, à différentes vitesses de la pointe V (voir la légende). Dans cette représentation, nous avons sélectionné plusieurs courbes de force à différents

nombres de trempages N pour montrer l'évolution des propriétés de surface de la pointe. Le nombre de trempages N augmente de la courbe bleue à la courbe rouge. Par rapport à la courbe initiale, nous observons une amélioration globale de la force capillaire à la fois à l'avancée et à la reculée lorsque N augmente, pour tous les liquides sauf pour l'hexadécane. Fait intéressant, les petits pics des courbes à l'avancée et à la reculée ne montrent aucune évolution significative, ce qui suggère que l'évolution observée lorsque N augmente est due à un changement de l'énergie de surface de la fibre sans aucune modification de sa topographie, comme modélisé dans la section précédente (figure 5.3). Ce résultat fondamental est général pour tous les liquides (sauf pour l'hexadécane) et toutes les conditions expérimentales. D'autre part, l'amplitude du changement varie avec la nature du liquide et paraît, dans la limite des incertitudes, indépendante du type de pointe et de V. Pour l'hexadécane, aucune évolution mesurable n'est observée.

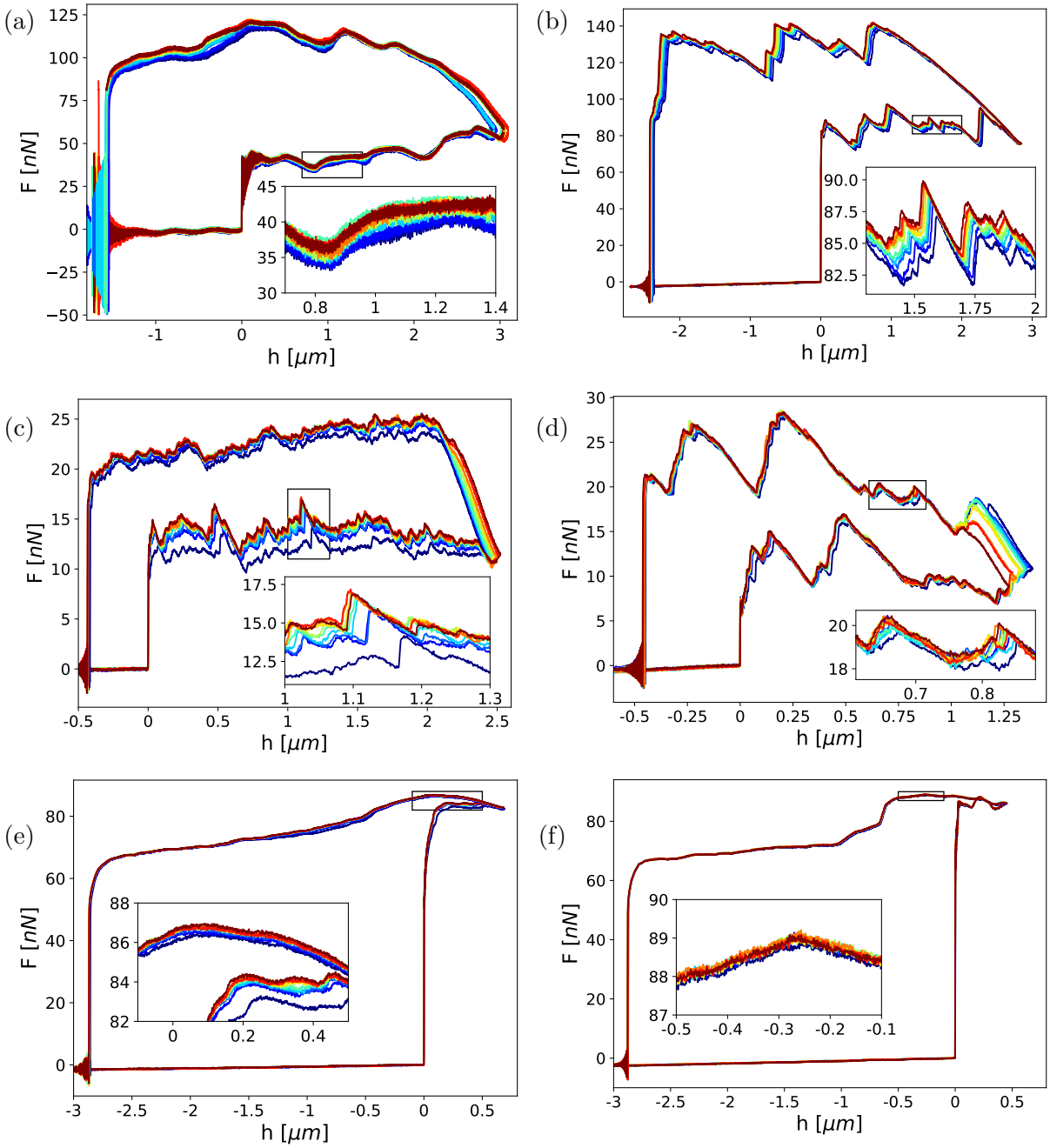

FIGURE 5.6 – Courbes de force obtenues dans l'eau à $V = 200, \mu m/s$ (a), le tétraéthylène glycol à $V = 50, \mu m/s$ (b) (toutes deux avec la pointe NN), le glycérol (pointe Si4 à 50 $\mu m/s$) (c), l'éthylène glycol (pointe Si3 à 50 $\mu m/s$) (d), l'undécanol (e) et l'hexadécane (f) (toutes deux obtenues avec la pointe NN à $V = 50, \mu m/s$).

Afin de caractériser quantitativement la variation de la force, un pic correspondant à un minimum local de force F est sélectionné à l'avancée et est suivi en fonction de N. La figure 5.7 représente la variation relative de la force $\Delta F/F_\infty = (F - F_0)/F_\infty$ en fonction de N pour différents liquides et pointes, où F_0 et F_∞ sont les valeurs de F pour $N = 0$ et $N = 100$, respectivement. Toutes les courbes montrent que la force relative augmente et atteint un plateau après environ 20 cycles de trempage. Nous observons également que les données obtenues avec la pointe NN (figure 5.7b) sont plus précises qu'avec les pointes Si (figure 5.7a). Cela est dû au plus grand rayon de la pointe NN (Tableau 5.2) qui améliore le rapport signal sur bruit. Les résultats tracés avec une échelle logarithmique montrent que l'amplitude de la variation de force dépend fortement de la nature du liquide (typiquement de 30% pour le glycérol et l'eau à 0.4% pour

l'undécanol). Cependant, la dynamique en fonction de N est inchangée d'un liquide à l'autre.

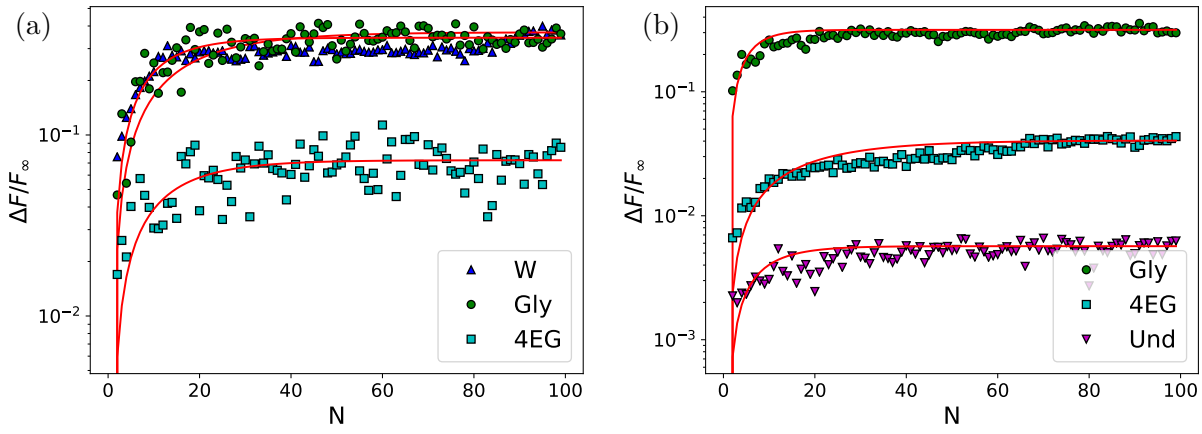

FIGURE 5.7 – Variation de la force $\Delta F/F_\infty$ en fonction de N pour : trois liquides différents (W, Gly, 4EG) avec la pointe Si3 à $V = 200\mu$m/s (a) ; trois liquides différents (G, 4EG, Und) avec la pointe NN à $V = 50\mu$m/s (b). Les courbes rouges sont des ajustements des données avec $\Delta F/F_\infty = (1 - F_0/F_\infty)(1 - e^{-N/N^*})$.

Les données expérimentales peuvent être interpolées par une simple équation exponentielle $F = F_\infty + (F_0 - F_\infty)e^{-N/N^*}$ où N^* est le nombre caractéristique de trempages nécessaires pour atteindre une force stationnaire. Pour tous les liquides et les pointes, nous trouvons $N^* = 14 \pm 5$. Ce résultat montre que les propriétés physiques du liquide ne jouent aucun rôle dans la valeur de N^*. Compte tenu de la large plage de pressions de vapeur et de viscosités des liquides utilisés (Tableau 5.1), cela exclut tout effet d'évaporation ou de contrainte visqueuse sur le phénomène observé. Les mesures de N^* à différentes vitesses V ne montrent également aucune évolution claire, sauf à faible valeur de la vitesse, c'est-à-dire $V < 25\,\mu$m. Ce point est discuté ci-dessous.

Un résultat typique de l'expérience II est présenté dans la figure 5.8. Cette courbe est composée de 12 séries successives d'expériences I, séparées par différents temps de contamination t_p pendant lesquels la pointe est laissée immobile dans l'air. Les valeurs sont fixées afin d'étudier l'influence de t_p et de vérifier la reproductibilité des expériences. La première série correspond à une valeur inconnue de t_p car c'est la première après le montage de la pointe. Les autres séries sont obtenues pour des valeurs de t_p comprises entre 1 et 31 s. Comme prévu, pour chaque série, nous retrouvons le comportement décrit ci-dessus avec une augmentation de la force jusqu'à un plateau F_∞. La figure 5.8 montre que F_∞ peut légèrement varier en raison de la grande sensibilité des expériences AFM notamment. Cependant, dans la limite de précision des expériences, nous constatons que les valeurs de F_∞ et de N^* sont similaires pour toutes les séries. Nous observons que les valeurs de F_0 diminuent significativement avec t_p. Pour de courtes valeurs de $t_p = 1$ s, F_0 est proche de F_∞. Si nous comparons les résultats de toutes les séries, nous constatons que F_0 est fixé par t_p. En effet, la deuxième série correspondant à $t_p = 8$ s est caractérisée par une valeur comparable à celles des sixième ($t_p = 10$ s) et septième ($t_p = 14$ s) séries.

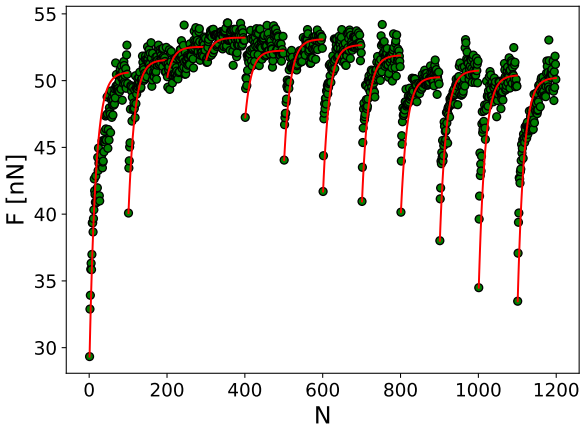

FIGURE 5.8 – Force F mesurée sur un pic à l'avancée de la pointe NN dans le Gly à une vitesse $V = 50\mu$m/s en fonction de N pour 12 séries de 100 cycles d'immersion. Les valeurs du temps de retard t_p entre les séries sont respectivement de 8, 1, 1, 6, 10, 14, 16, 17, 21, 25, 31 s.

Excepté pour l'hexadécane qui ne montre aucune évolution, nous traçons $\epsilon = \frac{F_\infty - F_0}{F_\infty}$ en fonction de t_p pour tous les liquides et vitesses. Cela permet de mesurer le temps caractéristique de recontamination τ de la pointe par l'atmosphère. Des exemples sont donnés dans la figure 5.9. Toutes les courbes suivent une fonction exponentielle $\epsilon = \epsilon_{max}\left(1 - e^{-t/\tau}\right)$. Pour tous les liquides, pointes et vitesses, nous mesurons une même valeur $\tau = 7 \pm 4$ s. En revanche, ϵ_{max} varie sur 2 ordres de grandeur en fonction de la nature du liquide, plus la tension de surface est faible, plus l'amplitude du changement de force due à la contamination est faible.

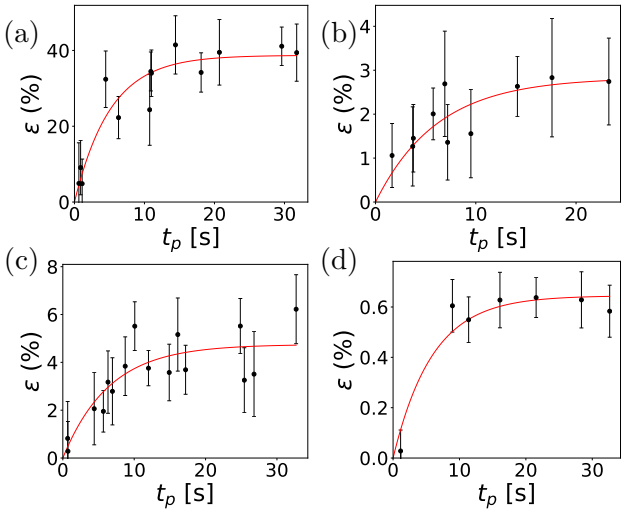

FIGURE 5.9 – Variation relative de la force ϵ en fonction du temps de contamination t_p pour le glycérol avec la pointe Si3 (a), le tétraéthylène glycol avec la pointe Si3 (b), le glycol d'éthylène avec la pointe Si3 (c) et l'undécanol avec la pointe NN (d).

Dans ce travail, nous avons réalisé environ 30 000 courbes de force pour chaque pointe. Les résultats pour un liquide, une pointe et une vitesse peuvent être présentés en traçant une carte $F(h, N)$ qui regroupe, en code couleur, toutes les courbes de force $F(h)$ pour tous les cycles de trempage N. Un exemple d'une telle carte est donné dans la figure 5.10 (à gauche) pour l'expérience II de la figure 5.7. L'intérêt réel de cette carte est de donner une vue d'ensemble de l'évolution de la propriété mouillante pour toute la pointe (tous les défauts). Cette carte peut être comprise en traçant sur la même figure, la courbe $F(N)$ pour le défaut topographique correspondant à $h \simeq 0.3\,\mu$m (défaut 1). La carte affiche clairement les séries de huit expériences I. Nous observons que la variation de force liée au changement de θ_0 pour le défaut topogra-

phique 1 (figure 5.7b) est couplée à un décalage en h qui résulte d'un changement de hauteur de ménisque H, comme indiqué dans la section Modèle (figure 5.3). Ainsi, les cartes $F(h, N)$ affichent l'évolution de la force capillaire avec le nombre de cycles de trempage pour toute la surface mouillée de la pointe. Dans cette représentation, les séries sont clairement identifiées.

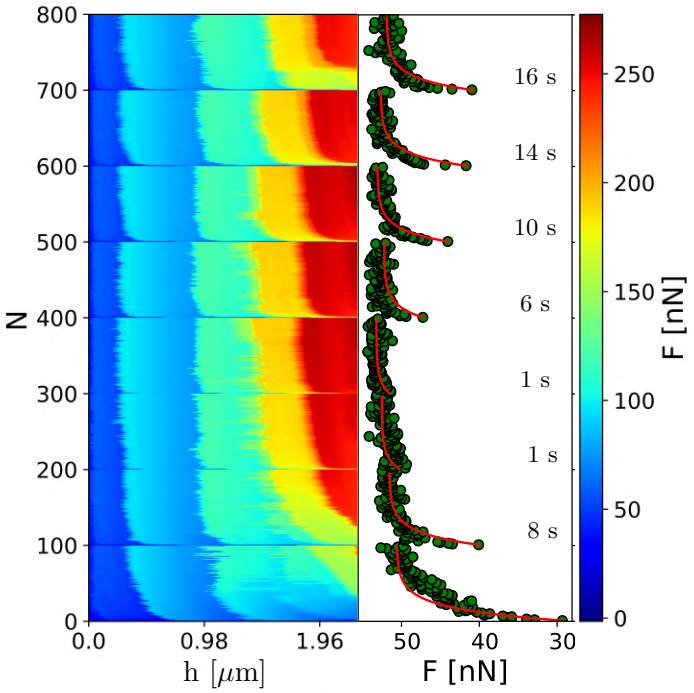

FIGURE 5.10 – Force F à l'avancée en fonction de la hauteur h et du numéro de cycle de trempe N dans la partie gauche de la figure. Force F mesurée sur un pic à l'avancée dans la partie droite. Ces données ont été obtenues avec la pointe NN dans du glycérol à $V = 50, \mu$m/s, comme pour la figure 5.8.

5.5 Mécanisme de désorption

Les expériences rapportées ci-dessus démontrent que l'AFM permet de surveiller de petits changements dans les propriétés mouillantes d'une surface solide avec une bonne résolution temporelle. Cela est possible grâce à une compréhension précise de la forme des courbes de force qui permet de dissocier les effets de la topographie et de la chimie de la pointe. Les résultats basés sur l'analyse de plus de 30 000 courbes de force pour chaque pointe montrent une bonne reproductibilité, ce qui permet de tirer des conclusions robustes sur l'adsorption de contaminants aériens et leur désorption par une ligne de contact mobile [147]. Dans cette section, nous discutons de manière plus quantitative des différents mécanismes en jeu dans ces processus. Notez que nous n'étudions que l'adsorption et la désorption de contaminants faiblement adsorbés. Des molécules chimiquement liées peuvent également être présentes dès le début et tout au long des expériences, et sont insensibles aux forces capillaires.

L'étape d'adsorption est caractérisée par deux paramètres extraits des courbes de force, à savoir le temps caractéristique d'adsorption τ et la variation relative de force ϵ_{max} obtenue à saturation lorsque la pointe est laissée longtemps à l'air libre. Comme prévu, la valeur de $\tau = 7 \pm 4$ s est indépendante des conditions expérimentales. Cette valeur est beaucoup plus courte que l'échelle de temps typique de la contamination des surfaces par les molécules hydrocarbonées en suspension dans l'air, qui sont de l'ordre de quelques dizaines de minutes [19]. Cependant, une étude récente effectuée sur du graphite indique qu'une contamination rapide par des contaminants fortement adsorbés se produit juste après l'exfoliation [148]. Dans la figure 5.11, nous

rapportons les valeurs de ϵ_{max} qui augmentent considérablement avec la tension superficielle du liquide. Pour l'undécanol, le changement de force est de l'ordre de 0,5%, alors qu'il atteint plus de 30% pour le glycérol et l'eau. Afin d'interpréter ce résultat, nous supposons une surface avec un angle de contact θ_0, partiellement recouverte d'une fraction de surface Φ de molécules hydrophobes caractérisées par un angle de contact θ_d pour une couverture complète ($\Phi = 1$). En suivant l'approche proposée par Cassie et Baxter [149], l'angle de contact d'équilibre θ_V sur la surface composite est donné par $\cos\theta_V = \cos\theta_0 + \Phi(\cos\theta_d - \cos\theta_0)$, ce qui conduit à une variation relative maximale de la force $\epsilon_{max} = \Phi_{max}\left(\frac{\cos\theta_0 - \cos\theta_d}{\cos\theta_0}\right)$ où Φ_{max} est la fraction maximale de la surface de la pointe recouverte de contaminants. Les valeurs de θ_0 sont extraites des expériences tandis que les valeurs de θ_d sont récupérées dans la littérature en tant que valeurs d'angle de contact du liquide sur de la paraffine qui imite une surface entièrement recouverte ($\Phi = 1$) d'hydrocarbures [150-153], supposés être les principaux contaminants. Sur la figure 5.11, les valeurs estimées pour tous les liquides pour une valeur de $\Phi_{max} = 7\%$ sont rapportées en vert. Elle reproduit assez bien la large gamme d'évolution de l'angle de contact en fonction de la nature du liquide. La valeur de Φ_{max} correspond à une couverture maximale d'une molécule par nm^2 si l'on suppose des molécules à courte chaîne hydrocarbonée avec un rayon moléculaire de l'ordre de 2 à 3 Å [22]. Ceci est comparable à la densité de groupes silanols uniques [154] qui peuvent servir de sites d'adsorption. Ce calcul permet d'estimer la distance caractéristique entre les molécules $\xi \simeq 1$ nm qui sera utilisée dans le modèle.

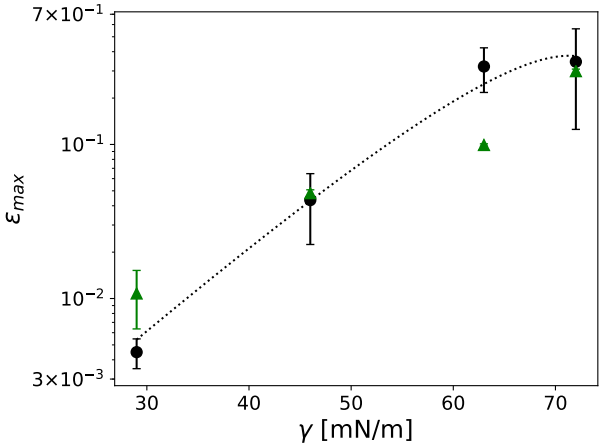

FIGURE 5.11 – ϵ_{max} en fonction de la tension superficielle γ. Les points noirs ronds sont obtenus avec nos données et leurs barres d'erreur font référence aux incertitudes statistiques (95% de confiance). Les points verts triangulaires sont obtenus grâce aux données de la littérature et leurs barres d'erreur font référence aux incertitudes données dans la littérature ainsi qu'à une incertitude de 5° sur les résultats de notre calcul d'angle de contact.

Les expériences permettent de démontrer que le balayage continu d'une surface par la ligne de contact est capable de désorber localement des molécules contaminantes. Ce processus est quantifié par le nombre caractéristique de trempages nécessaires pour éliminer ces molécules et récupérer une surface propre. La couverture de surface contaminante Φ définie ci-dessus suit la relation $\Phi(N) = \Phi_{max}e^{-\frac{N}{N^*}}$. Il est intéressant de noter que la valeur de N^* est indépendante du liquide utilisé (sauf pour l'hexadécane pour lequel aucune évolution n'est observée). Nous représentons avec la figure 5.12 la valeur moyenne de N^* pour toutes les pointes et tous les liquides en fonction de la vitesse de la pointe V. Aucune évolution n'est clairement observée, sauf une petite diminution pour les petites vitesses, ce qui conduit à une valeur $N^* = 14 \pm 5$ indépendante des conditions expérimentales. Cela exclut tout processus temporel, tel qu'une désorption diffusive des molécules dans le liquide ou toute action de contrainte visqueuse (en particulier au niveau de la ligne de contact) qui conduirait à une dépendance de la vitesse. De plus, la valeur du nombre capillaire dans nos conditions expérimentales $Ca = \eta V/\gamma \sim 10^{-4}$–$10^{-8}$

confirme que les effets capillaires au niveau de la ligne de contact sont prédominants dans le mécanisme de désorption. La diminution de N^* pour de faibles valeurs de V peut être attribuée à une recontamination. Pour évaluer cet effet, nous estimons le temps T passé par la pointe dans l'air entre deux cycles. Il est de l'ordre de $T = L_a/V$ où L_a, la longueur moyenne du cycle pendant lequel la pointe est dans l'air, est de l'ordre de $L_a \sim 1-3\,\mu$m. Pour de grandes vitesses, le temps T est très court par rapport au temps d'adsorption τ, ce qui conduit à un taux de désorption constant sans possibilité d'adsorption de contaminants, mais il devient comparable pour de faibles vitesses. Deux effets antagonistes interviennent alors, la désorption pure caractérisée par N^∞ et l'adsorption caractérisée par T/τ. Du trempage $n+1$ au trempage n, l'adsorption se produit en premier. La couverture de surface contaminante à ce moment Φ_{ads} est alors donnée par :

$$\Phi_{ads}(N) = \Phi_{max} - (\Phi_{max} - \Phi(N))e^{-T/\tau}. \tag{5.2}$$

La pointe est ensuite plongée dans le liquide et la désorption se produit :

$$\Phi(N+1) = \Phi_{ads}(N)e^{-1/N^\infty} = \left(\Phi_{max} - (\Phi_{max} - \Phi(N))e^{-T/\tau}\right)e^{-1/N^\infty}. \tag{5.3}$$

Il s'agit d'une suite arithmético-géométrique. L'expression de Φ peut ainsi en être déduite :

$$\Phi(N) = \Phi_{max}\left(1 - \frac{1-e^{-1/N^\infty}}{e^{T/\tau} - e^{-1/N^\infty}}\left(1 - e^{-N\left(\frac{1}{N^\infty}+\frac{T}{\tau}\right)}\right)\right). \tag{5.4}$$

Cela définit un nombre de trempages effectif donné par :

$$\frac{1}{N^*} = \frac{1}{N^\infty} + \frac{L_a}{V\tau}. \tag{5.5}$$

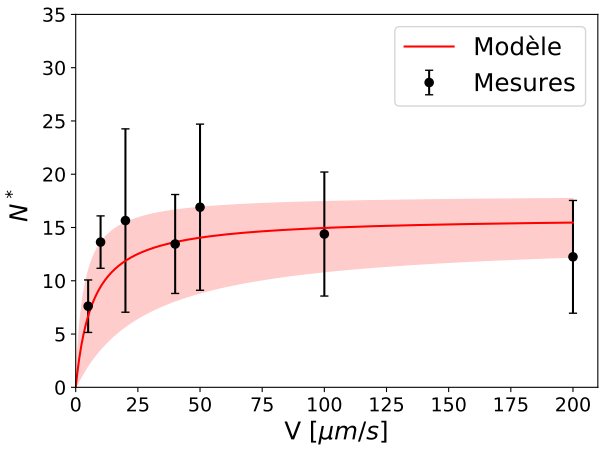

FIGURE 5.12 – N^* en fonction de V mesuré expérimentalement. Les barres d'erreur se réfèrent aux écarts-types des mesures. La courbe rouge est un tracé de N^* en fonction de V à partir de l'équation 5.5 qui prend en compte la cinétique de contamination. Les paramètres choisis sont : $\tau = 7$ s, $N^\infty = 16$ et $L_a = 3\mu$m. La zone rosée correspond aux extremums atteignables en changeant ces paramètres soit : $\tau = 3$ s, $N^\infty = 14$, $L_a = 6\mu$m ou $\tau = 11$ s, $N^\infty = 18$, $L_a = 2\mu$m

Nous représentons sur la figure 5.12 en ligne continue rouge le résultat de l'équation 5.12 avec $\tau = 7$ s, $N^\infty = 16$ et $L_a = 3\mu$m. L'évolution globale est bien décrite et valide le fait que la diminution de N^* à faible vitesse est due à un effet de recontamination. De plus, la dispersion des données peut en partie s'expliquer par une variation de τ et L_a comme le montre la zone rosée. Si nous négligeons cet effet, un résultat intrigant de nos expériences est que la désorption des molécules est gouvernée par le nombre de fois que la ligne de contact balaie la surface solide.

Les molécules contaminantes sont probablement de courtes chaînes d'hydrocarbures (propane, butane) ou possiblement du dioxyde de carbone. Les courtes chaînes d'hydrocarbure

étant communément présente dans l'atmosphère et le dioxyde de carbone pouvant s'adsorber en quelques dizaines de secondes à haute pression [21, 22]. En effet, ces molécules sont connues pour rendre les surfaces plus hydrophobes une fois adsorbées. La question n'a pas pu être tranchée étant donné l'absence d'un dispositif expérimental permettant de controler finement les molécules présentes dans l'atmosphère. Ceci dit, leur énergie d'adsorption sur une surface de silice est de l'ordre de $E_{ads} \sim 10 k_B T$ dans tous les cas [23, 24]. Cette barrière d'énergie qui empêche une désorption par l'énergie thermique peut être diminuée par l'énergie capillaire E_{cap}. Cette quantité peut être estimée en considérant l'énergie élastique stockée dans la déformation d'une ligne de contact causée par la présence de molécules contaminantes. Selon [25], ces hétérogénéités faibles conduisent à une énergie capillaire par molécule donnée par $E_{cap} = \gamma \xi^2 \left(\frac{\cos\theta_d - \cos\theta_0}{2\theta_0} \right)^2 \times \ln\left(\frac{L}{\xi}\right)$, où $\xi \sim 1$ nm est la distance entre les molécules déduite ci-dessus et L est le périmètre de la pointe. Ce calcul se base sur la déformation d'une interface plane. Cependant, la taille des défauts considérés est suffisamment petite par rapport au périmètre de la fibre pour conserver l'hypothèse d'une interface plane comme démontré au chapitre 4. Dans ce cas particulier, une distorsion de la ligne de contact est atténuée sur une longueur de l'ordre de ξ. Comme rapporté dans [147], la valeur de E_{cap} est de l'ordre de $7 - 7.5 k_B T$ pour tous les liquides comme reporté dans le tableau 5.3. Cette valeur est comparable à l'énergie d'adsorption physique des contaminants et peut donc abaisser la barrière d'énergie de désorption. En revanche, elle n'est pas suffisante pour enlever les molécules adsorbées chimiquement sur la surface (avec des énergies de l'ordre de 100 $k_B T$).

Tableau 5.3 – Tableau de résultats pour 4 liquides. ϵ_{max} est obtenu grâce aux expériences experiments est ϵ^l_{max} est calculé à partir des mesures expérimentales de θ_0, de θ_d (venant de la littérature) et de $\Phi_{max} = 0.07$. E_{cap} est calculé à partir de la formule de de Gennes [25].

	$\theta_0(^\circ)$	$\theta_d(^\circ)$	$\epsilon_{max}(\%)$	$\epsilon^l_{max}(\%)$	E_{cap}/k_BT
Eau	84 ± 3	110 ± 1	34 ± 22	30 ± 1	7.0 ± 1.0
Glycérol	73 ± 3	97 ± 1	32 ± 10	10 ± 2	7.0 ± 1.0
Tétraéthylène-glycol	56 ± 3	80 ± 1	4.4 ± 2.1	4.8 ± 0.2	7.5 ± 1.0
Undécanol	17 ± 3	36 ± 1	0.5 ± 0.1	1.0 ± 0.2	7.5 ± 1.0

Alors que la vitesse n'affecte pas le mécanisme de désorption caractérisé par une valeur constante de N^*, la vitesse de la pointe gouverne la dynamique de la ligne de contact. Dans nos conditions expérimentales où $Ca = \eta V/\gamma \sim 10^{-4} - 10^{-8}$, la dissipation visqueuse est négligeable. Dans nos régimes, la dynamique de la ligne de contact est donnée par des processus thermiquement activés [12, 40]. Le modèle d'une fibre axisymétrique présenté dans le chapitre 3 qui calcule l'angle statique θ_V lorsque la ligne de contact se déplace sur un défaut topographique permet de simuler la courbe de force expérimentale. Ce modèle est purement déterministe et dépend simplement de l'angle de contact d'équilibre θ_0. Nos expériences montrent que la mobilité des molécules adsorbée affecte θ_0 par des mécanismes d'adsorption/désorption. Cependant, θ_0 dépend également de la vitesse d'immersion. La figure 5.13 présente la dépendance en vitesse de la force capillaire dans une représentation semi-logarithmique. Les données sont obtenues en répétant l'expérience I pour des vitesses d'immersion comprises entre 3 et 200 μm/s. La courbe compare la force F_0 obtenue lors du premier cycle pour chaque vitesse, sur un défaut topographique, et F_∞ moyennée sur les 10 derniers trempages de la série. À titre d'exemple, l'encart de la figure 5.13 montre la courbe de force à l'avancée pour 6 vitesses différentes à $N = 90$. Ces données peuvent être interprétées sur la base d'un modèle cinétique simple [12] où la fréquence de "saut" de la ligne de contact sur une distance caractéristique des défauts de surface λ dépend de la force de contact F comme suit : $\nu = \nu_0 \exp\{[-(E_0 - \lambda \Delta F)/k_B T]\}$ où E_0 est la hauteur de la barrière énergétique, ν_0 la fréquence d'oscillation des molécules du liquide et $\Delta F = F(V) - F(V = 0)$ qui est négatif lorsque la ligne de contact avance. En considérant

que $V \simeq \nu\lambda$, la force en fonction de la vitesse est donnée par $\Delta F = \frac{n}{\lambda}[k_B T \ln(V/V_0) + E_0]$ où $n = 2\pi R/\lambda$ est le nombre de défauts sur le périmètre de l'aiguille.

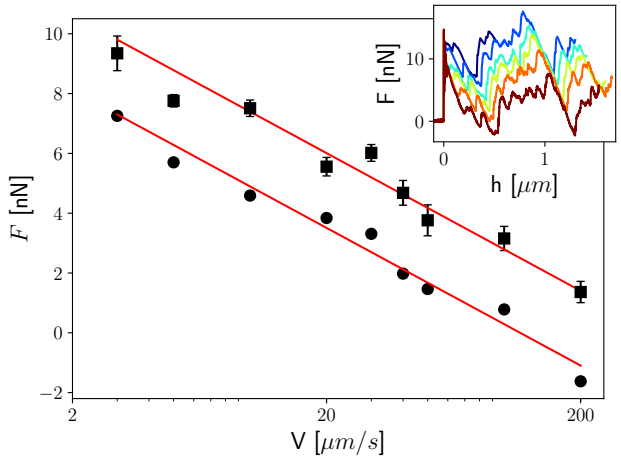

FIGURE 5.13 – Force F mesurée sur un pic à l'avancée avec la pointe Si1 dans le Gly en fonction de la vitesse V. Les points ronds sont les premières mesures d'une série de 100 cycles d'immersion pour chaque vitesse. Les points carrés sont les moyennes des dix dernières mesures et les barres d'erreur associées font référence aux incertitudes statistiques (95% de confiance). Les courbes rouges sont logarithmiques avec une pente de 4,6. L'encart montre les forces mesurées à l'avancée à différentes vitesses allant de $V = 3, \mu m/s$ (courbe bleue) à $V = 200, \mu m/s$ (courbe marron).

Les courbes expérimentales $F(V)$ (figure 5.13) suivent une tendance logarithmique, en bon accord avec le modèle. En particulier, nous notons que les courbes pour F_0 et F_∞ ont la même pente nk_BT/λ. La valeur de λ extraite de la pente $\lambda \simeq 1.1$ nm qui est similaire à ξ calculé indépendamment de la valeur de Φ_{max}. Cependant, les pentes similaires de $F_0(V)$ et $F_\infty(V)$ indiquent que le rapport n/λ est constant et reste inchangé par la désorption de molécules. Ainsi, les molécules contaminantes ne sont pas la principale source de dissipation. En revanche, elles changent dans le modèle la hauteur de barrière E_0. Notez que la valeur de λ est également du même ordre de grandeur que l'échelle de rugosité à petite échelle utilisée dans le modèle topographique.

Pour mieux comprendre le mécanisme de désorption, nous avons analysé les cartes $F(h, N)$ qui permettent de suivre l'évolution de l'ensemble de la surface de la pointe lors d'une succession trempages. L'analyse de l'ensemble des données met en évidence trois mécanismes principaux associés à la désorption moléculaire par la ligne de contact en mouvement :

- Le balayage de la pointe par la ligne de contact induit un changement global de l'angle de contact par une désorption progressive de contaminants (figure 5.10) sur toute la surface de la pointe comme discuté précédemment.
- Il arrive parfois qu'un comportement bistable soit observé lorsque la ligne de contact passe un défaut topographique particulier (figure 5.14 à $h \simeq 0,18\mu$m). Dans ce cas, la force au moment du décrochage alterne de manière aléatoire entre deux valeurs proches à mesure que N augmente. Les courbes de force associées aux deux états sont rapportées dans la figure 5.14(a-c). Elle montre que le décrochage de la ligne de contact peut se produire à deux positions bien définies. Fait intéressant, la probabilité d'occurrence de ces deux états évolue avec N : pour de faibles valeurs de N, le site de faible ancrage est préféré (figure 5.14(c)), et progressivement, à mesure que N augmente, les deux sites ont une probabilité équivalente (figure 5.14(b)) et finalement le site de fort ancrage devient prédominant (figure 5.14(a)). L'intermittence disparaît ensuite après environ 1000 cycles. Cette dynamique bistable est liée à un changement local de mouillabilité au point de décrochage lorsque la ligne de contact se retire. Une possibilité pour expliquer la bistabilité est de considérer qu'un contaminant peut osciller en position autour du point de

décrochage et est finalement désorbé.

- Des expériences spécifiques de contamination délibérée ont été réalisées en exposant la pointe Si4 à la vapeur d'hexadécane en la laissant à quelques microns au-dessus d'une gouttelette d'hexadécane pendant la nuit. La carte correspondant à 10 000 trempages (expérience I) dans du glycérol à $50, \mu$m/s est rapportée dans la figure 5.15. Nous observons une évolution similaire de la force $F(N)$ comme précédemment décrit. Cependant, la force augmente sur un nombre beaucoup plus grand de cycles ($N^* \simeq 500$) qui est associé à un niveau important de contamination avec de grandes molécules (hexadécane). Dans ce cas, la carte montre un comportement particulier caractérisé par des augmentations ou des diminutions soudaines de force, le long de lignes de défaut topographique. Ces changements importants de valeur de force peuvent être attribués à l'apparition et à la suppression de grappes de contaminants qui sont formées par l'accumulation d'hexadécane sur des défauts par la ligne de contact mobile. Des exemples de telles grappes sont indiqués par des flèches sur la carte de la figure 5.15. Notez que, lorsqu'il est laissé à l'air libre, la surface propre obtenue à la fin de ce processus est recontaminée par des molécules en suspension dans l'air, ce qui conduit à une valeur $N^* \simeq 15$ similaire à celle obtenue dans les études ci-dessus (non montré). Cela est cohérent avec le fait que les principaux composés organiques volatils dans l'air sont des chaînes d'hydrocarbures courtes. Cependant, le cas particulier de la contamination par l'hexadécane démontre clairement l'efficacité de la désorption capillaire induite par un ménisque même pour les grandes molécules.

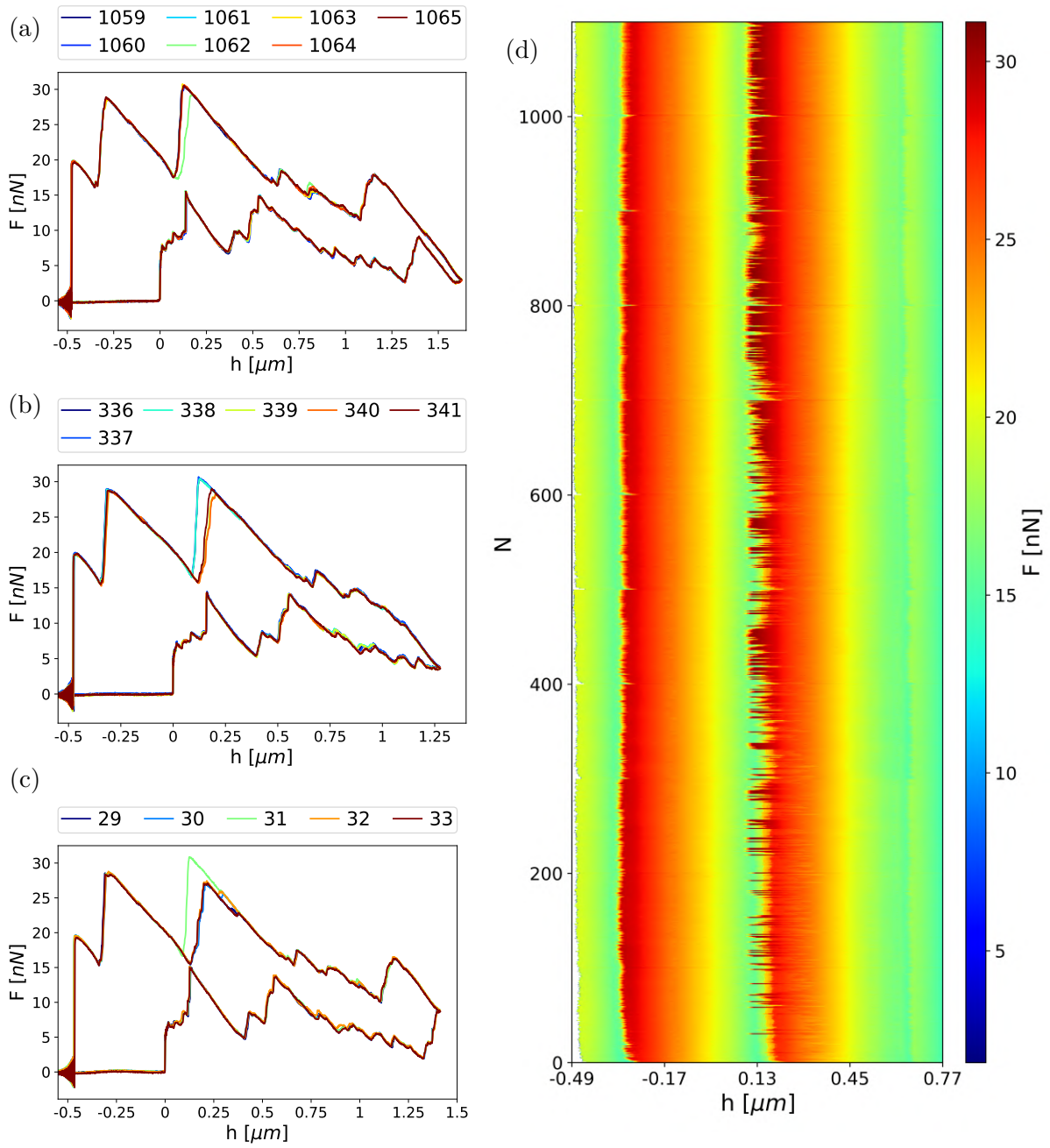

FIGURE 5.14 – Courbes de force à certains cycles de trempage comme indiqué au-dessus des courbes (a,b,c) et force F en fonction de la hauteur h et du nombre de cycles de trempage N lors du recul (d). Ces données ont été obtenues avec la pointe Si3 dans du glycérol à une vitesse de $V = 50, \mu m/s$.

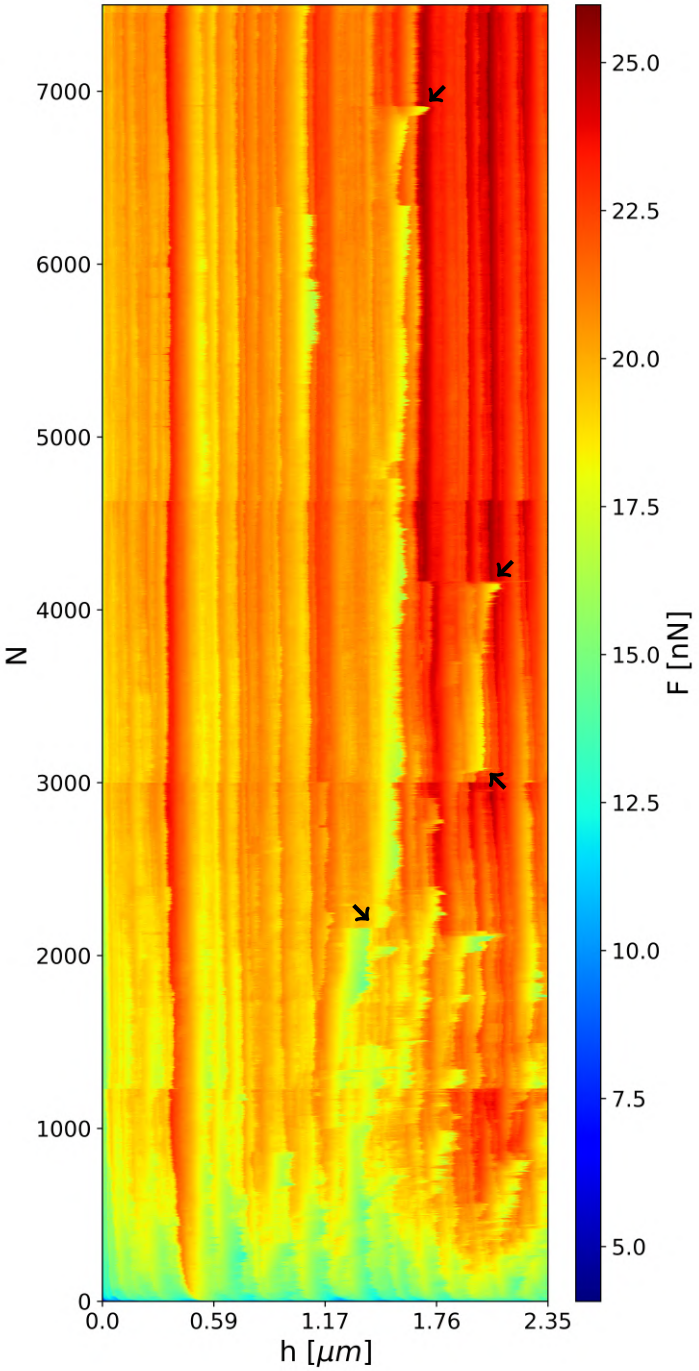

FIGURE 5.15 – Force F en fonction de la hauteur h et du nombre de cycles de plongée N lors de l'avancée obtenue avec la pointe Si4 dans le glycérol à une vitesse de $V = 50, \mu m/s$.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications [147, 155]. Les expériences menées au cours de cette thèse sont aussi les premières à avoir mis en évidence ce phénomène. Il reste encore beaucoup de zones d'ombre malgré la robustesse et la reproductibilité des résultats. En effet, la valeur de N^* qui semble uniquement dépendre des contaminants considérés n'est pas comprise. Son indépendance vis à vis du liquide sondé semble pouvoir s'expliquer par l'énergie capillaire E_{cap} mais on n'est pas capable d'apporter une explication plus exhaustive quant aux mécanismes précis. Des simulations de dynamique moléculaire seront certainement nécessaires. Des tentatives d'expériences à l'échelle macroscopiques en faisant osciller une goutte sessile ont été réalisées pour montrer cette variation de l'angle de contact à une autre échelle

mais elles ont été faites avec de l'eau et l'évaporation ne permettait pas de conserver une taille de goutte suffisamment importante. Cependant, il existe un indice qui laisse penser qu'une telle expérience devrait fonctionner avec un pont de Wilhelmy. En effet, c'est avec ce type de montage expérimental et avec beaucoup de précision que Romain Lhermerout a réalisé l'équivalent de notre expérience I à l'échelle macroscopique [156]. Pendant 8h, des cycles de plongée/reculée successifs sont effectués à une vitesse de 100 μm/s sur 4 mm de l'échantillon de PDMS. En figure 5.16 sont tracés les niveaux moyens de la ligne de contact à l'avancée et à la reculée (z^a_{ligne} et z^r_{ligne}), le niveau du bain (z_{bain}), et l'ascension capillaire obtenue après compensation des dérives du bain (z^a et z^r). La dérive de 2 μm du bain semble corrélée au moins en partie à la dérive de 0.04°C de la température. Après compensation de la variation du niveau du bain, l'ascension capillaire dérive toujours, mais de seulement 3 μm. L'auteur explique cette variation de la hauteur de la montée capillaire par un changement de la longueur capillaire du liquide en raison de la température. Pour que cette explication soit juste, la longueur capillaire doit augmenter significativement avec la température puisque celle-ci est du même ordre de grandeur que la montée capillaire. Or, le coefficient de dilatation thermique du décane est d'environ 10^{-3} °C^{-1} [157]. La variation de la longueur capillaire est alors d'environ une dizaine de nanomètres, soit 3 ordres de grandeurs en dessous de la variation constatée. Sachant que la variation de la tension de surface est négligée et diminuerait encore la variation de la longueur capillaire. Le mécanisme de désorption décrit dans ce chapitre est donc bien plus plausible pour expliquer cette variation de 3μm avec $N^* \simeq 400$.

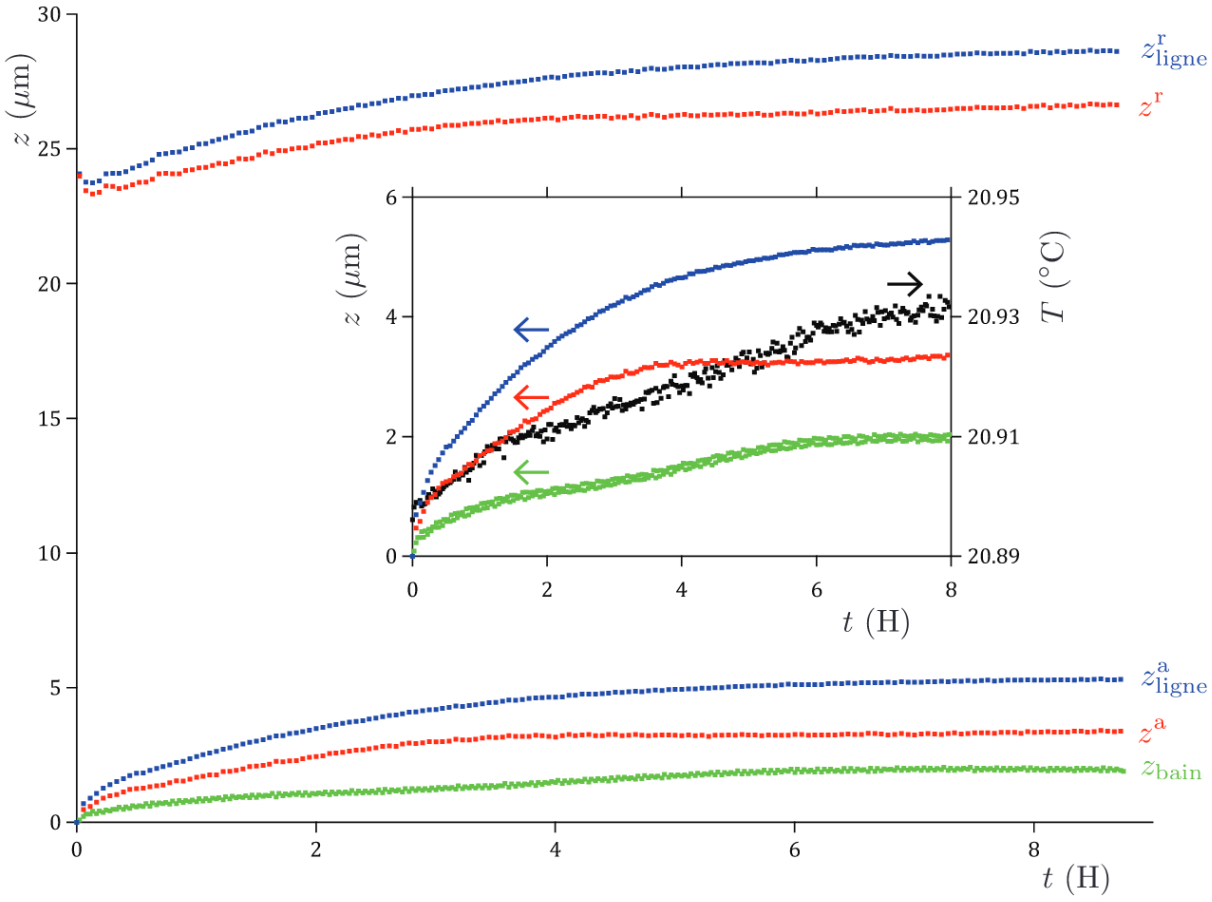

FIGURE 5.16 – Variations temporelles des niveaux du bain z_{bain}, de la ligne de contact z_{ligne} et de l'ascension capillaire z pendant que la plaque de PDMS effectue des cycles de plongée/reculée dans du décane à une vitesse de 100 μm/s sur 4 mm. Encart : zoom sur les signaux pour l'avancée, superposés à la dérive temporelle de la température du bain [156].

5.6 Conclusion

Nous avons développé des expériences AFM pour étudier l'effet des imperfections sur les propriétés mouillantes d'une aiguille à l'échelle nanométrique. Nous avons réalisé environ 30 000 cycles de trempage par pointe à différentes vitesses avec 6 liquides présentant une large gamme de propriétés. Nous avons obtenu des résultats très robustes qui montrent qu'une ligne de contact mobile est capable de désorber les molécules contaminantes physiquement adsorbées sur la surface. Dans nos expériences, l'énergie d'adsorption des contaminants et l'énergie capillaire sont du même ordre de grandeur. Deux types d'expériences permettent de caractériser à la fois l'adsorption et la désorption des molécules. Dans nos conditions expérimentales, nous mesurons un temps de contamination de l'ordre de $\tau = 7 \pm 4$ s, bien plus court que celui observé dans la littérature avec des chaînes d'hydrocarbures courtes. La désorption est caractérisée par un nombre constant de cycles de trempage N^* indépendant de la vitesse et des propriétés des liquides, mais influencé par la nature des contaminants. Nous avons identifié trois mécanismes de désorption : l'un où les molécules de contaminant sont simplement balayées par la ligne de contact mobile ; un deuxième où les molécules sont piégées et oscillent en position au niveau d'un défaut topographique ; et un troisième où les molécules de contaminants sont regroupés sous forme d'amas qui sont déplacés par la ligne de contact mobile. Des données expérimentales issues de la thèse de Romain Lhermerout laisse penser que ce phénomène peut être observé à l'échelle macroscopique [156].

Tous les résultats expérimentaux sont analysés sur la base d'un modèle topographique qui nous permet de dissocier les contributions des défauts topographiques et chimiques. Les expériences AFM à différentes vitesses montrent qu'un mécanisme cinétique thermiquement activé régit la dynamique de la ligne de contact à l'échelle nanométrique. Selon le modèle cinétique, le changement de l'énergie de surface par désorption de contaminant modifie la barrière de potentiel apparente. Avant ou après la décontamination, les processus de dissipation se produisent à l'échelle de 1 nm et limitent la dynamique de la ligne de contact sur la surface rugueuse. Une application évidente de ce travail est basée sur le développement d'une méthode de nettoyage par force capillaire lorsque des surfaces propres à l'échelle moléculaire sont requises.

Bibliographie

[12] TD Blake et JM Haynes. "Kinetics of liquidliquid displacement". In : *Journal of colloid and interface science* 30.3 (1969), p. 421-423 (cf. p. 3, 13, 99, 119).

[19] Zhiting Li et al. "Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite". In : *Nature materials* 12.10 (2013), p. 925-931 (cf. p. 4, 96).

[21] Youssef Belmabkhout, Rodrigo Serna-Guerrero et Abdelhamid Sayari. "Adsorption of CO2 from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1 : Pure CO2 adsorption". In : *Chem. Engin. Sci.* 64.17 (2009), p. 3721-3728 (cf. p. 4, 99).

[22] Dylan B Millet et al. "Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study : Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions". In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 110.D7 (2005) (cf. p. 4, 97, 99).

[23] S. Funk, J. Goering et U. Burghaus. "Adsorption kinetics and dynamics of small organic molecules on a silica wafer : Butane, pentane, nonane, thiophene, and methanol adsorption on SiO2/Si(111)". In : *Appl. Surf. Sci.* 254.16 (2008), p. 5271-5275. issn : 0169-4332. url : `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208003073` (cf. p. 4, 99).

[24] Yi Zhao et al. "Carbon dioxide adsorption on polyacrylamide-impregnated silica gel and breakthrough modeling". In : *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012), p. 708-716 (cf. p. 4, 99).

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. "A model for contact angle hysteresis". In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[38] Mathieu Delmas, Marc Monthioux et Thierry Ondarçuhu. "Contact angle hysteresis at the nanometer scale". In : *Physical review letters* 106.13 (2011), p. 136102 (cf. p. 13, 14, 57, 58, 87, 109).

[40] Dongshi Guan et al. "Asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis and relaxation of a suddenly stopped moving contact line". In : *Physical review letters* 116.6 (2016), p. 066102 (cf. p. 13, 99).

[41] Caroline Mortagne et al. "Dynamics of anchored oscillating nanomenisci". In : *Physical Review Fluids* 2.10 (2017), p. 102201 (cf. p. 14, 87, 111, 115).

[49] Julien Dupré de Baubigny et al. "AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers". In : *Physical Review Fluids* 1.4 (2016), p. 044104 (cf. p. 14, 91, 111).

[127] Julien Dupré de Baubigny et al. "Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : Finite size effects". In : *Langmuir* 31.36 (2015), p. 9790-9798 (cf. p. 30, 48, 86, 87).

[147] Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. "Molecular Desorption by a Moving Contact Line". In : *Physical Review Letters* 127.6 (2021), p. 065501 (cf. p. 96, 99, 103).

[148] Muhammad Salim et al. “Airborne contamination of graphite as analyzed by ultraviolet photoelectron spectroscopy”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 235 (2019), p. 8-15 (cf. p. 96).

[149] ABD Cassie et S Baxter. “Wettability of porous surfaces”. In : *Transactions of the Faraday society* 40 (1944), p. 546-551 (cf. p. 97).

[150] H Kamusewitz, W Possart et D Paul. “The relation between Young’s equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces”. In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 156.1-3 (1999), p. 271-279 (cf. p. 97).

[151] Bronisław Jańczuk, Tomasz Białopiotrowicz et Anna Zdziennicka. “Some remarks on the components of the liquid surface free energy”. In : *Journal of colloid and interface science* 211.1 (1999), p. 96-103 (cf. p. 97).

[152] JW Shepard et FE Bartell. “Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. III. The Systems paraffin–ethylene glycol–air, paraffin–methyl cellosolve–air and paraffin–methanol–air”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 57.4 (1953), p. 458-463 (cf. p. 97).

[153] William R Good. “A comparison of contact angle interpretations”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 44.1 (1973), p. 63-71 (cf. p. 97).

[154] J Nawrocki. “Silica surface controversies, strong adsorption sites, their blockage and removal. Part I”. In : *Chromatographia* 31.3-4 (1991), p. 177-192 (cf. p. 97).

[155] Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. “Wetting at the Nanoscale : Molecular Mobility Induced by Contact Line Forces”. In : *Langmuir* 38.8 (2022), p. 2614-2625 (cf. p. 103).

[156] “Mouillage de surfaces désordonnées à l’échelle nanométrique”. Thèse de doct. Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, 2016 (cf. p. 104, 105).

[157] G Tardajos, E Aicart et M Diaz Peña. “Isobaric thermal expansion coefficient of benzene+ n-decane, and+ n-tetradecane mixtures at various temperatures”. In : *Fluid Phase Equilibria* 20 (1985), p. 87-92 (cf. p. 104).

Chapitre 6

Étude de la dissipation au niveau de la ligne de contact induite par la présence d'un défaut topographique

Dans ce chapitre, nous étudions la dissipation d'énergie au niveau de la contact. Le mode FM du microscope AFM est utilisé pour mesurer l'énergie dissipée au niveau de la ligne de contact lorsque celle-ci franchit un défaut. À l'aide d'un grand nombre de trempages, nous pouvons suivre précisément l'évolution de pics de dissipation. Cela nous permet de montrer que la ligne de contact dissipe de l'énergie au dessus d'une amplitude seuil. Cette énergie dissipée reste constante lorsque l'amplitude d'oscillation continue d'augmenter. Nous montrons ainsi que l'énergie dissipée est indépendante de la vitesse. Enfin, nous montrons que ces mesures de dissipations permettent de donner une estimation de la taille des défauts présents à la surface de la fibre.

6.1 Introduction

S'il est clair que des mécanismes dissipatifs contrôlent la dynamique de la ligne de contact, comprendre l'origine de ces mécanismes est un véritable défi. En particulier, la dissipation d'énergie associée à un défaut individuel est la principale information manquante pour évaluer l'effet des défauts de surface. Le développement d'expériences de mouillage à l'échelle nanométrique est donc l'un des moyens possibles pour étudier la physique du mouillage près de la ligne de contact. Dans ce but, nous avons développé des expériences spécifiques de mouillage en utilisant la microscopie à force atomique en mode de modulation de fréquence.

6.2 Méthode expérimentale

Le montage expérimental est quasiment identique à celui du chapitre 5. Les deux différences sont l'utilisation du mode FM et d'une pointe beaucoup plus fine que dans les précédentes expériences. La figure 6.1 est une image obtenues au microscope électronique à balayage d'une pointe utilisée. Alors que les pointes utilisées précédemment avaient un rayon compris entre 50 et 500 nm, la pointe utilisée dans ce chapitre est constituées d'un nanotube de carbone de 15 nm de diamètre positionné à l'extrémité d'un cône en carbone. Le cône permet de faire la liaison entre le nanotube de carbone et un cylindre de carbone amorphe [47, 48]. Le cylindre amorphe est ensuite collé à l'extrémité d'un levier AFM. Ces pointes ont déjà été utilisées avec le mode contact pour sonder des liquides [38] et ont été fournies par Germercy Paredes Guerrero et Marc Monthioux au CEMES. Dans notre cas, elle est montée sur un levier ayant une raideur $k \sim 8$ N/m, une fréquence de résonance f_0 autour de 180.6 kHz et un facteur de qualité Q d'environ 360. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec un seul nanotube de carbone.

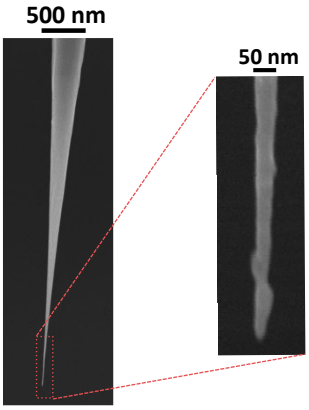

FIGURE 6.1 – Image au microscope électronique à balayage d'une des pointes utilisées.

Au cours de ces expériences, nous avons sondé des gouttes sessiles de 4 liquides différents : l'hexadécane, l'undécanol, l'éthylène glycol et le glycérol. Ces expériences consistent à tremper le nanotube de carbone dans une goutte à une vitesse de 1 μm/s en faisant varier l'amplitude d'oscillation A de la pointe. À cette vitesse, la contamination atmosphérique entre deux séries de mesure est négligeable (voir chapitre 5). Notre AFM permet de faire varier l'amplitude d'oscillation de la pointe via une consigne en mV avec une plage allant de 100 mV à 2000 mV. L'expérience consiste ensuite à réaliser une série de 10 courbes de force par amplitude A. L'amplitude A est ensuite modifiée avec un incrément de 10 ou 20 mV. Pour connaître l'amplitude d'oscillation en nm, il suffit de calibrer le microscope AFM (voir chapitre 2) pour déterminer la constante de sensibilité optique k_{sens}. Dans notre cas, k_{sens} est généralement d'environ 32 nm/V. L'amplitude d'oscillation peut donc varier de 3.2 nm à 64 nm. Dans tout ce chapitre, A désigne toujours la valeurs efficace de l'amplitude et non l'amplitude pic à pic. Des courbes de force en mode contact sont aussi réalisées avant et après l'utilisation du mode FM.

En plus de la déflexion du levier qui nous permet d'avoir accès à la force, le microscope AFM renvoie une mesure de l'amplitude d'excitation imposée à la base du levier $A_{ex,int}$ et une mesure de décalage en fréquence. Dans le cadre de cette thèse, le décalage en fréquence n'est pas étudié. La dissipation peut ainsi être estimée connaissant l'amplitude d'excitation A_{ex} imposée dans l'air (voir chapitre 2). La dissipation $\beta(h)$ due au ménisque est donnée par :

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{A_{ex,int}(h)}{A_{ex}} - 1 \right), \tag{6.1}$$

où β_0 est mesurée lorsque la pointe est à l'air libre proche de la surface de la goutte. Or la calibration de l'AFM est effectuée loin de surface. Le travail effectué par Caroline Mortagne pendant sa thèse permet de savoir que la dissipation est augmentée de 40% à proximité de la surface de la goutte [76]. La valeur du facteur de qualité Q_m mesurée lors de la calibration doit donc être corrigée par un facteur 1.4. La dissipation β_0 est donc donnée par :

$$\beta_0 = 1.4 \frac{k}{2\pi f_0 Q_m}. \tag{6.2}$$

Ici $\beta_0 = 2.8 \times 10^{-8}\,\mathrm{kg.s^{-1}} = 28\,\mu\mathrm{g.s^{-1}}$.

6.3 Résultats

6.3.1 Des pics de dissipation liés aux cycles d'hystérésis

La figure 6.2 montre 4 courbes de dissipation pour 4 liquides différents à une même amplitude d'oscillation. Ces courbes de dissipation permettent de mesurer séparément la valeurs de 3 sources différentes de dissipation. En $h = 0$, le nanotube de carbone atteint la surface de la goutte

et un ménisque apparaît. Cela correspond donc environ à la dissipation venant du ménisque. Pour $h > 0$, une partie du nanotube s'enfonce dans la goutte en-dessous du ménisque. La tendance linéaire que l'on observe correspond donc à la dissipation autour du cylindre dans la goutte. Il s'agit d'un effet visqueux. Enfin, les pics de dissipation peuvent venir de la ligne de contact. Les figures 6.2a et 6.2b en montrent deux exemples. On peut alors considérer la ligne de base des pics comme étant la dissipation d'origine visqueuse β_{vis}. Ces dissipation a lieu dans la couche visqueuse de l'extrémité basse de la pointe à la ligne de contact. Il est aussi possible de définir une dissipation maximale β_{max} au niveau d'un pic de dissipation. Les figures 6.2c et 6.2d montre deux exemples où les pics de dissipation sont bien plus faibles. Les courbes de dissipation sont alors très proches des droites correspondant à la dissipation d'origine visqueuse β_{vis}. Il existe de légères variations de la dissipation dont l'origine a déjà fait l'objet d'une étude [41, 49, 76]. L'objectif de ce chapitre est de montrer que les défauts topographiques de notre pointe sont responsables de l'existence de ces pics observés sur les figures 6.2a et 6.2b.

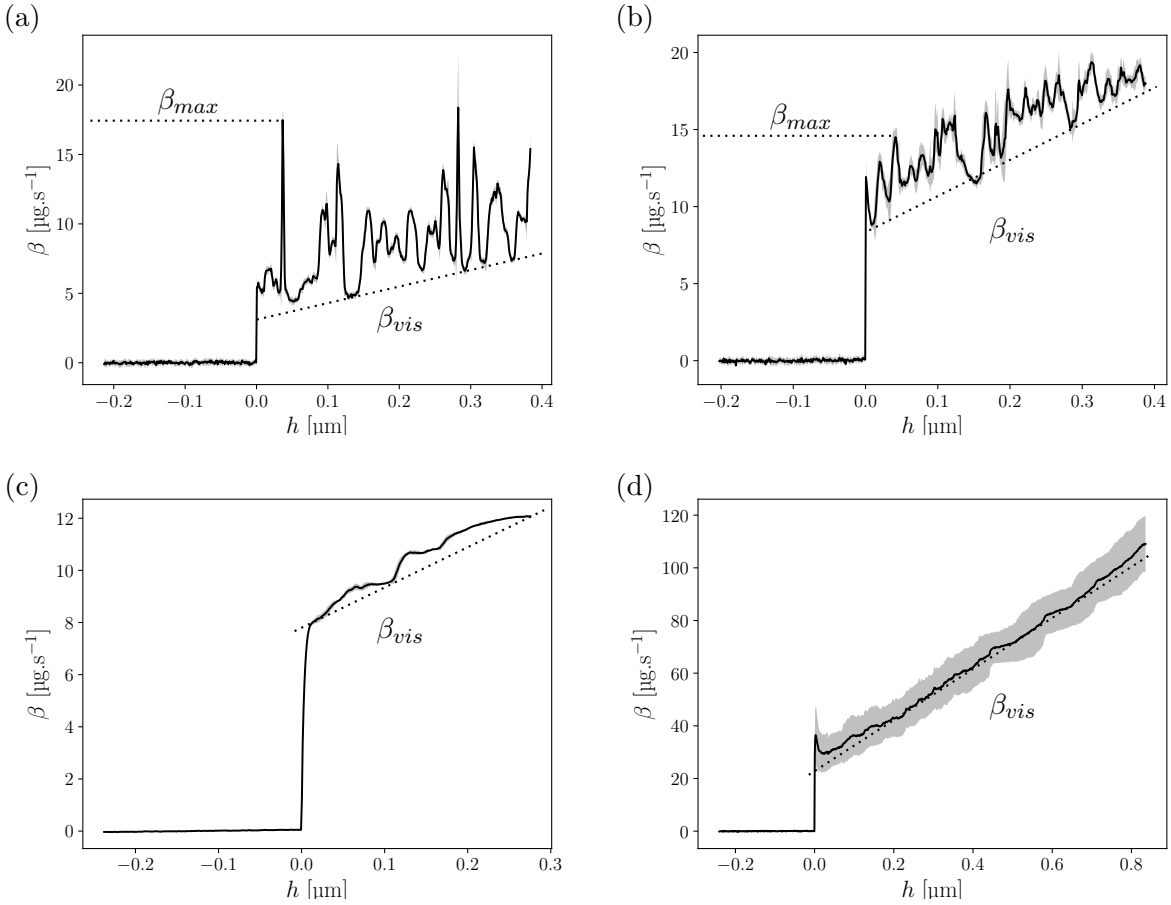

FIGURE 6.2 – Courbes de dissipation à l'avancée obtenues à $A = 10$ nm avec de l'hexadécane (a), de l'undécanol (b), de l'éthylène glycol (c) et du glycérol (d). Les données affichées sont correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres grises.

La figure 6.3c montre un exemple de courbe de dissipation β obtenue à une amplitude $A = 19$ nm comparée à une courbe de force en mode contact. Les pics coïncident avec les cycles d'hystérésis visibles sur la courbe de force en figure 6.3a. Deux traits en pointillés sur les figures 6.3a et 6.3c montrent bien le lien entre la présence des pics de dissipation et celle de cycles d'hystérésis. Il y a bien trois cycles d'hystérésis d'affilée qui correspondent à trois pics de dissipation successifs. La figure 6.3b montre un cycle d'hystérésis issu d'une courbe de force. La figure 6.3d montre les courbes de dissipation à l'avancée et à la reculée. Les courbes de dissipations à l'avancée et à la reculée sont très similaires avec un léger décalage en position.

Dans la suite du chapitre, seule la courbe de dissipation à l'avancée sera donc considérée. Sur ces courbes, il y a deux pics principaux ayant des formes très différentes. Le premier à $h \sim 0.015$ μm est très aplati en comparaison au second à $h \sim 0.035$ μm. L'objectif de nos expériences est ainsi d'étudier l'évolution de ces pics en faisant varier l'amplitude A.

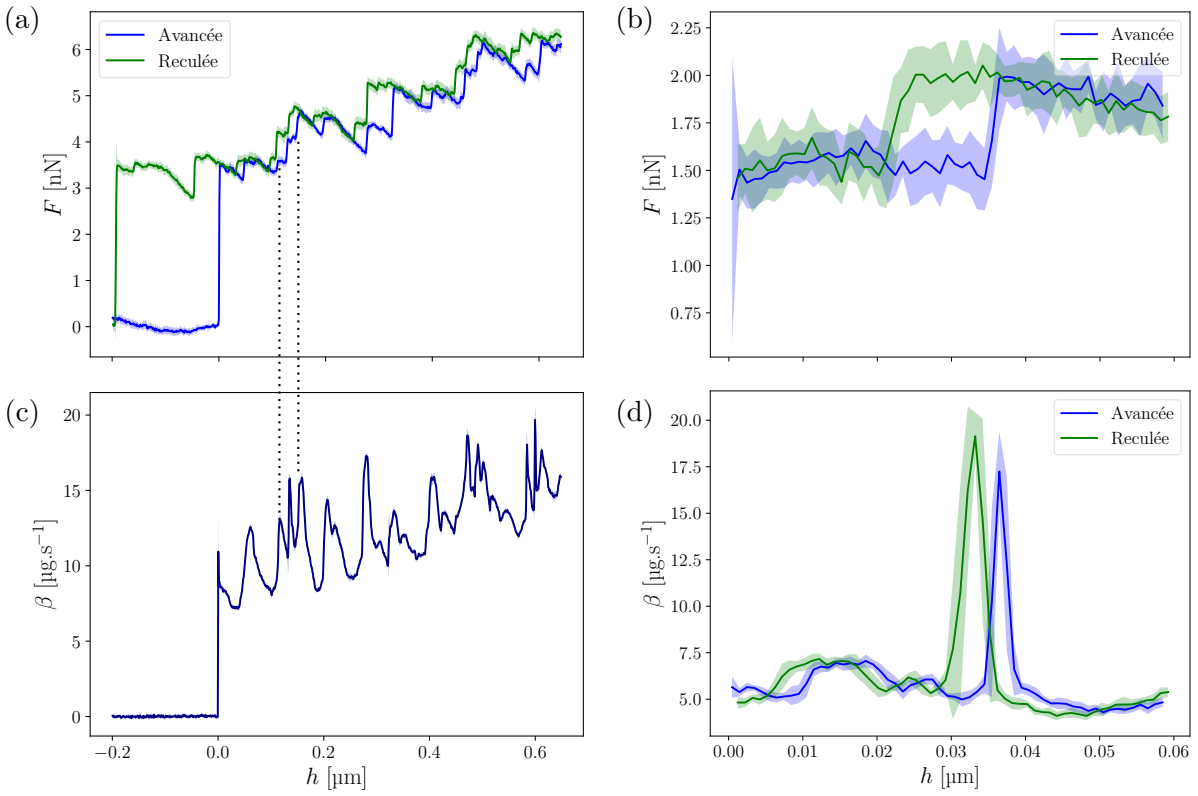

FIGURE 6.3 – Courbes de force à l'avancée et à la reculée en mode contact (a) et dissipation à l'avancée en mode FM à $A = 19$ nm (c). Zoom sur les courbes de force à l'avancée et à la reculée en mode contact (b) et les courbes de dissipation à l'avancée et à la reculée en mode FM à $A = 9.6$ nm. Le liquide sondé est l'hexadécane. Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres colorées.

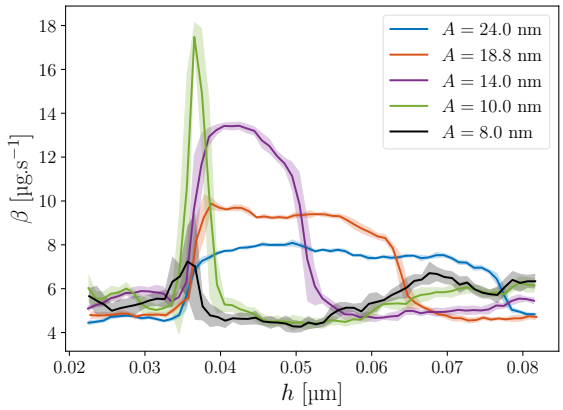

FIGURE 6.4 – Superposition de pics de dissipation associés à un même cycle d'hystérésis pour différentes amplitudes A avec l'hexadécane. Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres colorées.

La figure 6.4 montre l'évolution d'un pic de la figure 6.2a. Ce pic est apparaît lorsque l'amplitude d'oscillation A passe de 10 nm à 8 nm alors qu'il a tendance à s'étaler lorsque l'amplitude A augmente au-dessus de 10 nm. Cette évolution explique ainsi l'importante différence entre les deux pics montrés en figure 6.3d. Ainsi, les pics apparaissent au delà d'une certaine amplitude d'oscillation A puis s'étalent au fur et à mesure que l'amplitude A continue d'augmenter.

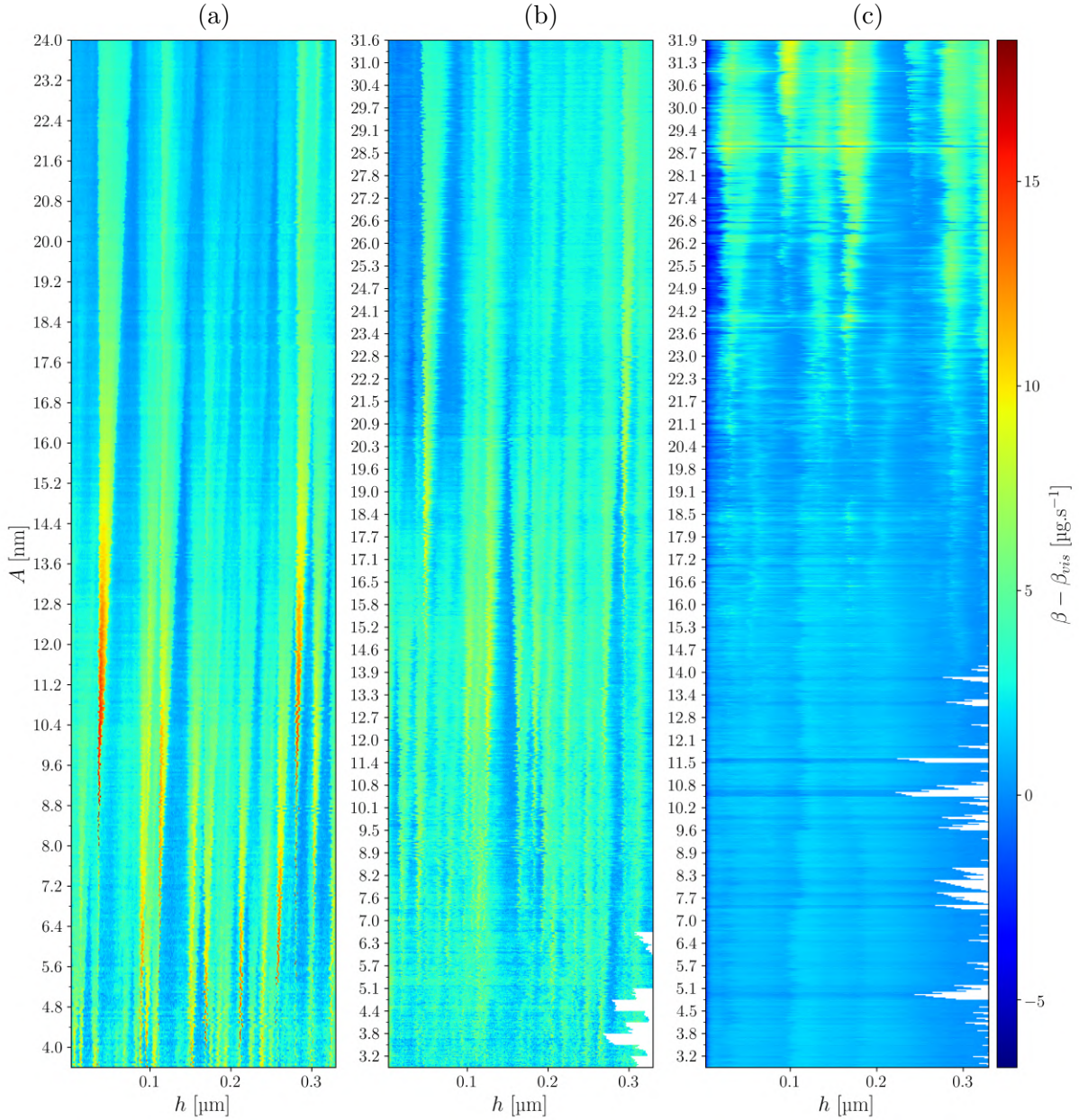

FIGURE 6.5 – Cartes de dissipation corrigée $\beta - \beta_{vis}$ obtenues avec l'hexadécane (a), l'undécanol (b) et l'éthylène glycol (c). L'amplitude A est constante entre deux tirets sur l'axe des ordonnées. Les données affichées entre deux tirets correspondent à 10 mesures.

À l'issue de nos expériences, nous avons plusieurs centaines voire quelques milliers de courbes de dissipation à analyser. La méthode la plus commode est donc de dessiner des cartes de dissipation. La figure 6.5 montre 3 cartes de dissipation corrigée $\beta - \beta_{vis}$ obtenues avec de l'hexadécane, de l'undécanol et de l'éthylène glycol. Les valeurs de β_{vis} sont obtenues en calculant la ligne de base des pics. La dissipation β_{vis} correspond à la dissipation qui a lieu au niveau du ménisque et dans la goutte. La dissipation corrigée permet ainsi de comparer les pics de

dissipation entre eux puisqu'elle est indépendante de h. Ces cartes de dissipation permettent ainsi d'étudier l'évolution en fonction de l'amplitude A de tous les pics de dissipation mesurés. Ces cartes montrent ainsi que les pics suivent tous le même type d'évolution que celle illustrée par la figure 6.4. Elles permettent ainsi de bien se rendre compte de l'étalement des pics lorsque l'amplitude A augmente. On voit ainsi apparaître des "V" sur les cartes pour les défauts isolés. Ces cartes montrent aussi que les amplitudes les pics n'apparaissent pas aux mêmes amplitudes A d'un liquide à l'autre. Alors que beaucoup de pics sont déjà apparus à une amplitude A de 10 nm pour l'hexadécane et l'undécanol, il faut augmenter l'amplitude d'oscillation A au-dessus de 20 nm avec l'éthylène glycol pour voir apparaître les premiers pics de dissipation qui nous intéressent. Cette différence s'explique par une hystérésis quasi nulle sur les courbes de force obtenues sur de l'hexadécane ou l'undécanol. Sur l'éthylène glycol, l'existence d'une hystérésis entre les courbes de force à l'avancée et à la reculée implique que la ligne de contact est beaucoup plus fortement ancrée à la surface de la pointe. Il faut donc faire de plus grandes oscillations pour que celle-ci commencent finalement à bouger en fonction des mouvement d'oscillation de la pointe.

6.3.2 Dissipation d'un défaut isolé

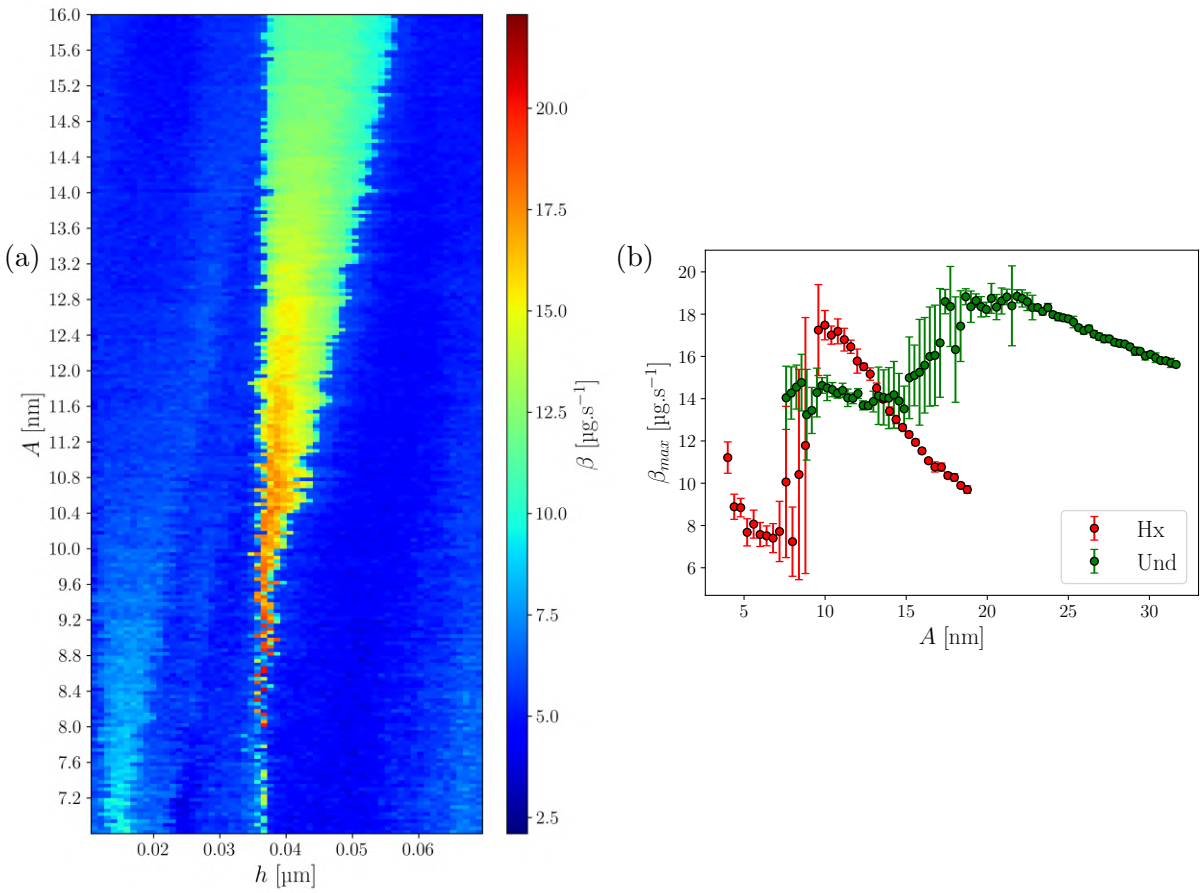

FIGURE 6.6 – Carte de dissipation β obtenue sur l'hexadécane et zoomée sur un pic isolé (20 nm $< h <$ 70 nm sur les cartes de dissipations de la figure 6.5) (a). Évolution de la valeur β_{max} du pic isolé pour l'hexadécane (Hx) et l'undécanol (Und). Les valeurs sont obtenues en moyennant 10 mesures et les barres d'incertitudes correspondent aux écarts-types.

Pour montrer que les évolutions sont similaires d'un liquide à l'autre, il est possible de suivre l'évolution de la valeur maximale de dissipation au niveau d'un pic soit β_{max}. Cette valeurs est obtenue à partir de la dissipation β sans retrancher la dissipation d'origine visqueuse β_{vis} qui doit être constante en fonction de A [76]. Pour ce faire, le plus simple est de choisir un défaut isolé. On choisit donc le défaut situé entre $h = 20$ nm et $h = 70$ nm sur les cartes de dissipations en figure 6.5 et reporté en figure 6.6a. La figure 6.6b montre le résultat obtenu avec l'hexadécane et l'undécanol. Les données récoltées avec l'éthylène glycol ne sont pas utilisées parce que les pics apparaissent pour des amplitudes bien plus élevées. Les données obtenues avec l'hexadécane montrent une évolution abrupte de β_{max} pour une amplitude A comprise entre 8 et 10 nm. À ces valeurs, les barres d'incertitude y sont bien plus importantes qu'à d'autres valeurs de A. La valeur de β_{max} la plus élevée se situe à $A = 10$ nm. Puis β_{max} diminue avec des incertitudes redevenues petites. Dans le cas de l'undécanol, l'évolution est semblable. β_{max} augmente abruptement pour A compris entre 13 et 19 nm et la valeurs maximale est relevée pour $A = 18.6$ nm avec un plateau qui prend fin à $A = 22$ nm. Pour comprendre ces évolutions, il est nécessaire de revenir aux courbes de force.

La figure 6.7 montre des portions de courbes de force mesurées en mode contact pour l'hexadécane (a) de l'undécanol (b). Les cycles d'hystérésis montrés ainsi se situent au même endroit que le pic de dissipation considéré à la figure 6.6. Ces cycles ont ainsi une largeur D de 17 ± 1 nm avec l'hexadécane et de 30 ± 1 nm avec l'undécanol. Or, les amplitudes seuils A^* au delà desquelles les mesures de dissipation augmentent abruptement sont de 8 nm avec l'hexadécane et de 13 nm avec l'undécanol. Cela signifie que la distance entre les positions extrémales (égale à $2\sqrt{2}A$) au cours d'une période d'oscillation de la pointe sont respectivement de 23 nm avec l'hexadécane et de 37 nm avec l'undécanol. Ainsi, la ligne de contact se déplace suffisamment pour passer de part et d'autre des cycles d'hystérésis. Les cycles d'hystérésis sont alors parcourus à chaque oscillation de la pointe. En revanche, lorsque l'amplitude A est inférieure à l'amplitude seuil A^*, la ligne de contact ne parcourt pas le cycle d'hystérésis. Cela correspond aux cas étudiés par Caroline Mortagne sur des défauts axisymétriques contrôlés et bien plus gros [41]. Les deux différences principales ici sont que les défauts sont plus petits et qu'ils ne sont pas axisymétriques. Les pics de dissipations sont alors bien plus faibles.

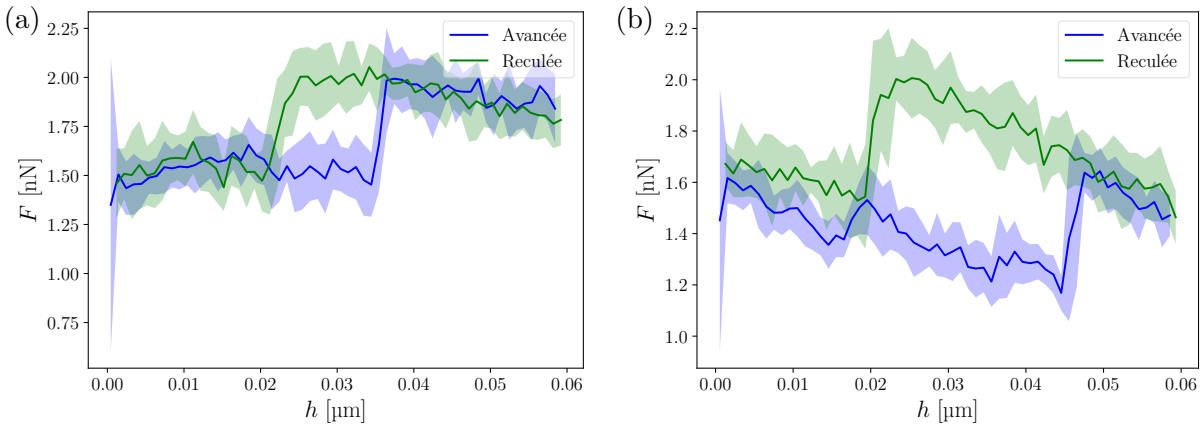

FIGURE 6.7 – Courbes de force mesurées sur l'hexadécane (a) et l'undécanol (b). Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres colorées.

Si la ligne de contact passe de part et d'autre des cycles d'hystérésis, cela implique que l'énergie E_s correspondant à l'aire des cycles d'hystérésis est dissipée à chaque période d'oscillation. Pour le vérifier, il est possible de calculer l'énergie dissipée E^* à partir des courbes de dissipation. Pour ce faire, il faut considérer les hauteurs des pics de dissipation $\Delta\beta$ aux amplitudes A^*

pour lesquelles la dissipation β_{max} est maximale et où l'écart-type est plus faible. Un écart-type important signifie que la ligne de contact ne parcourt pas systématiquement le cycle d'hystérésis à chaque oscillation. On trouve $A^* = 10$ nm avec l'hexadécane et $A^* = 18.6$ nm avec l'undécanol. La figure 6.8 montre les courbes de dissipation centrées sur le pic d'intérêt et aux amplitudes A^* pour l'hexadécane et l'undécanol. On en déduit que les hauteurs de pics de dissipation $\Delta\beta$ sont de 13 μg.s^{-1} pour l'hexadécane et de 6 μg.s^{-1} pour l'undécanol. Sachant que l'énergie dissipée E^* est donnée par :

$$E^* = 8\Delta\beta\omega_0(A^*)^2, \tag{6.3}$$

où ω_0 correspond à la pulsation propre de la pointe. Le calcul de ces énergies E^* donne 12 aJ avec l'hexadécane et 19 aJ avec l'undécanol. Ces énergies doivent être comparée aux énergies E_s associée aux cycles d'hystérésis montrés en figure 6.7 et qui sont estimées à 7 ± 3 aJ avec l'hexadécane et à 15 ± 3 aJ avec l'undécanol. On retrouve ainsi les mêmes ordres de grandeurs malgré un écart de plusieurs aJ.

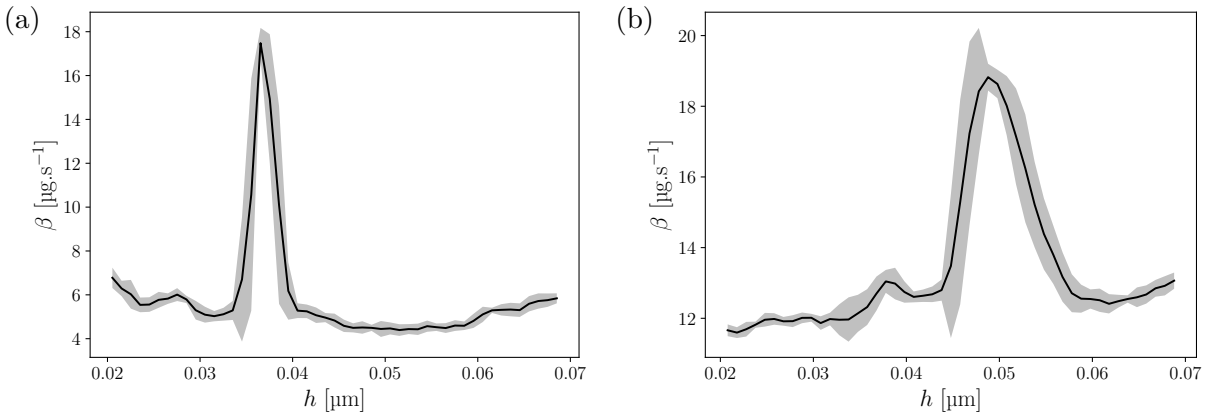

FIGURE 6.8 – Courbes de dissipation mesurées en mode FM à une amplitude $A = 10$ nm sur l'hexadécane (a) et à une amplitude $A = 18.6$ nm sur l'undécanol (b). Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres grises.

Les calculs présentés ci-dessus sur un cycle d'hystérésis peuvent être réalisés sur le reste des cycles d'hystérésis visibles sur nos courbes de force. Les résultats sont présentés en figure 6.9a pour l'amplitude seuil A^* en fonction de la largeur D du cycle et en figure 6.9b pour l'énergie dissipée E^* en fonction de l'énergie associée au cycle d'hystérésis E_s. La figure 6.9a montre que l'évolution de l'amplitude seuil A^* en fonction de la largeur D de l'hystérésis suit très bien l'équation $2\sqrt{2}A^* = D$. Lorsque la pointe oscille à une amplitude A, les positions extrêmes de la pointe sont écartées d'une distance $2\sqrt{2}A$. Cette distance peut être directement reportée sur les courbes de force étant donné que h n'est rien de plus que la position verticale de la pointe par rapport à l'interface non perturbée (quand il n'y a pas de ménisque) de la goutte. Ainsi, l'équation $2\sqrt{2}A^* = D$ traduit simplement le fait qu'il suffit que la distance $2\sqrt{2}A$ atteigne la largeur du cycle d'hystérésis D pour qu'on observe l'apparition d'un grand pic de dissipation à $A = A^*$. Le léger biais observé avec des valeurs de A^* légèrement plus élevées que $D/(2\sqrt{2})$ peut s'expliquer par une légère surestimation de la constante de sensibilité optique mais aussi par l'échantillonnage spatial. L'échantillonnage spatiale de h est de 1 nm (une fréquence d'échantillonnage de 1 kHz avec une vitesse de la pointe de 1 μm/s). Cela a pour conséquence que tout pic de dissipation ayant une largeur inférieure à 1 nm peut ne pas apparaître dans nos courbes de dissipation. Cela explique aussi pourquoi on observe une augmentation passagère des écarts-types sur la figure 6.6b. Quant à la figure 6.9b, elle montre bien qu'en moyenne $E^* = E_s$

malgré une dispersion des points de mesure. Ce bel accord entre E^* et E_s montre que les pics de dissipation étudiés viennent de la dissipation due aux cycles d'hystérésis pour des amplitudes proches de A^* (l'amplitude donnant le plus haut pic de dissipation). D'autre part, la vitesse de déplacement de la pointe V est dépendante de l'amplitude A. Cela signifie que des amplitudes seuil A^* plus importante impliquent une vitesse V plus élevée. Ainsi, les cycles d'hystérésis sont parcourus à des vitesses V plus importantes avec l'undécanol qu'avec l'hexadécane. Cette vitesse V ne semble donc pas importer dans la mesure de E^*. Nous y reviendrons plus loin.

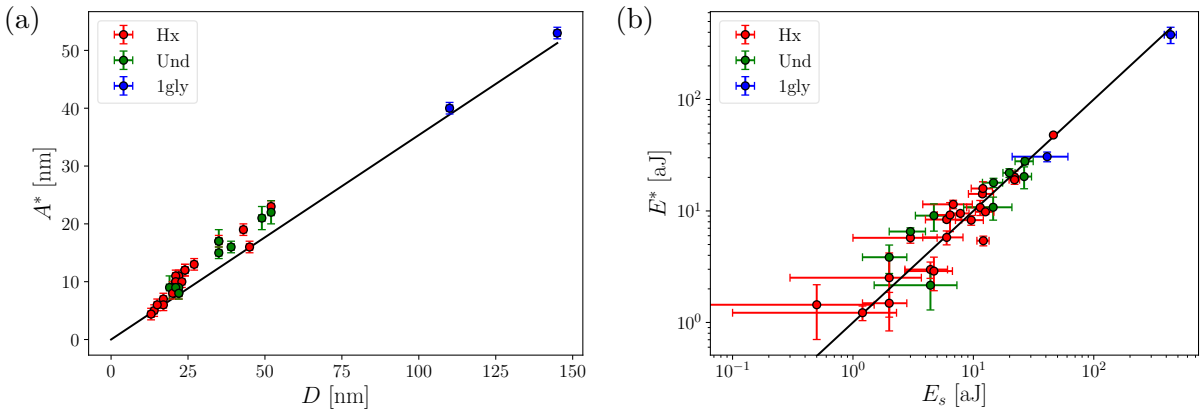

FIGURE 6.9 – Évolution de l'amplitude seuil A^* en fonction de la largeur D (a). La droite modèle en noir a pour équation $2\sqrt{2}A^* = D$. Évolution de l'énergie dissipée E^* (équation 6.3) en fonction de l'énergie E_s associée au cycle d'hystérésis (b). La droite modèle en noir correspond à l'identité. Les barres d'incertitudes correspondent aux écarts-types.

Après avoir discuté de l'apparition et de l'origine des pics de dissipation, il s'agit maintenant de discuter de leur évolution. Les cartes de dissipation en figure 6.5 montrent que tous les pics s'étalent de la même façon avec une largeur d telle que $d = 2\sqrt{2}(A - A^*)$. Le schéma en figure 6.10a permet de comprendre cette relation. Ce schéma montre un cycle d'hystérésis de largeur D balayé par une ligne de contact. Quatre positions sont représentées. Les positions 1 et 2 correspondent aux positions à gauche et à droite du pic de dissipation respectivement. Les flèches rouges et vertes montrent l'entièreté des zones balayées par la ligne de contact à chaque oscillation. La largeur de ces zones sont donc de $2\sqrt{2}A$. Les positions 3 et 4 correspondent à la limite à gauche et à la limite à droite du pic de dissipation. Ainsi, lorsque $A = A^*$, les positions 3 et 4 sont confondues et d est nul. Lorsque A augmente, la position 3 se déplace de $\sqrt{2}(A - A^*)$ vers la gauche et de même pour la position 4 mais vers la droite. La figure 6.10b compare la largeur d'un pic de dissipation associé à un même cycle d'hystérésis mesurée sur de l'hexadécane et l'undécanol avec l'évolution théorique. Les largeurs obtenues avec l'hexadécane suivent remarquablement bien l'évolution théorique malgré un léger décalage. Avec l'undécanol, les points sont plus éloignés du modèle puisque les pics sont moins bien définis. Cela signifie qu'il n'est pas toujours évident de suivre les pics de dissipation en raison d'une forme qui évolue grandement. Il s'agit donc probablement d'un artefact du programme de traitement des données. Enfin, les carte de dissipation montrées en figure 6.5 montrent que les abscisses h des bords gauches des pics (la position 3 sur la figure 6.10a) restent indépendantes de l'amplitude A. Le schéma en figure 6.10a explique pourtant que le bord gauche du pic devrait se déplacer vers la gauche. Cette contradiction vient du fait que la ménisque ne se forme plus au même moment lorsque l'amplitude A change. Lorsque l'on effectue une mesure de courbe de force, le ménisque se forme dès que la pointe touche la surface de la goutte. Sauf que, puisque la pointe oscille, la pointe touche de plus en plus tôt la surface de la goutte et ce déplacement vertical de l'endroit où le ménisque se forme est lui aussi proportionnel à $\sqrt{2}A$ par rapport à une mesure de courbe

de force réalisée en mode contact.

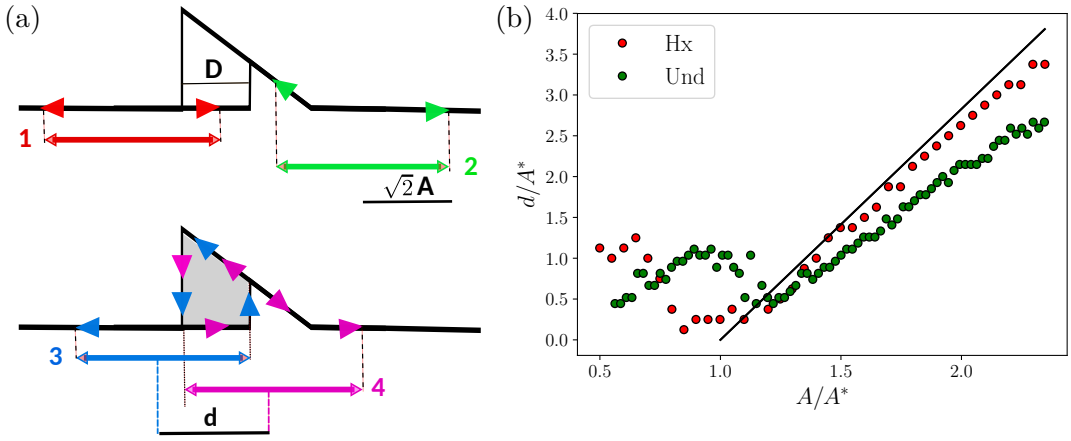

FIGURE 6.10 – Schéma explicatif de la largeur d d'un pic de dissipation (a) et mesures expérimentales de la largeurs de pics de dissipation obtenus sur de l'hexadécane (Hx) et de l'undécanol (Und) (b).

La figure 6.11 montre l'évolution d'un pic de dissipation obtenu avec l'undécanol. Cette figure est à rapprochée de la figure 6.4. Dans les deux cas, l'évolution est similaire et cohérente avec la figure 6.10. Les pics ont tendance à s'aplatir et à s'élargir. Les pics obtenus avec l'hexadécane sont toutefois plus nets que ceux obtenus avec l'undécanol, notamment en ce qui concerne les largeurs. Ce constat s'explique grâce aux courbes de force montrées en figure 6.7. Les courbes de force obtenues avec l'undécanol comporte un cycle d'hystérésis principal un peu moins net avec quelques minuscules cycles à peine perceptibles en $h = 15$ nm et en $h = 55$ nm. Dans le cas de l'undécanol, les cycles d'hystérésis sont ainsi plus importants et sont moins bien isolés. Cela affecte les pics de dissipation dont l'évolution est moins nette que ceux obtenus avec l'hexadécane.

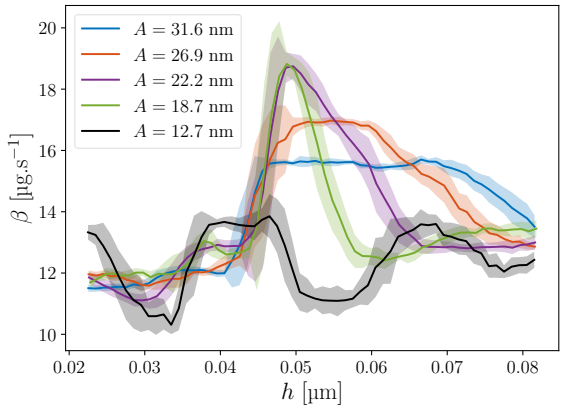

FIGURE 6.11 – Superpositions de pics de dissipation associés à un même cycle d'hystérésis pour différentes amplitudes A avec l'undécanol. Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres colorées.

6.3.3 Le régime inertiel

Il s'agit ici d'évaluer l'effet de la vitesse dans l'évolution de l'énergie dissipée E par les pics de dissipation. La vitesse V de la pointe varie en fonction de A puisque que $V = 2\sqrt{2}A\pi f = \sqrt{2}A\omega$. La fréquence f de la pointe varie de 180.5 kHz à 181 kHz lorsque la nanofibre est partiellement

immergée. Cette énergie E est donnée par :

$$E = 8\Delta\beta\omega_0 A^2. \tag{6.4}$$

Elle doit être comparée à E^* qui correspond aussi à l'énergie associée à un cycle d'hystérésis en accord avec la figure 6.9b. La figure 6.12 affiche donc le rapport E/E^* en fonction du nombre capillaire $Ca = A\omega\mu/\gamma$ avec des mesures obtenues sur l'hexadécane et l'undécanol. Le rapport E/E^* passe d'environ 0.1 à 1 lorsque l'amplitude A franchit l'amplitude seuil A^*. Les points obtenus avec l'hexadécane ou l'undécanol évoluent de la même façon avec un simple décalage en nombre capillaire Ca. Cette figure traduit ainsi le fait que la vitesse n'intervient pas dans ce mécanisme dissipatif. Il n'y a donc pas de dissipation visqueuse dans ce mécanisme. Seule l'énergie associée au cycle d'hystérésis E_s est importante. Ainsi, l'énergie dissipée est exclusivement dépendante des tensions de surface des interfaces solide-liquide, solide-air et liquide-air.

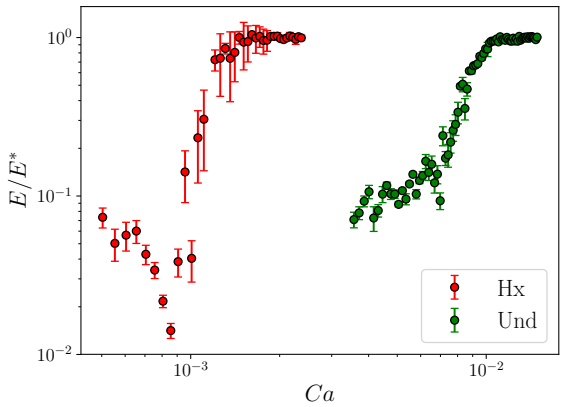

FIGURE 6.12 – Évolution de l'énergie dissipée E normalisée par l'énergie dissipée au maximum de dissipation E^* en fonction du nombre capillaire Ca. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types.

En guise de généralisation, il est possible de dessiner une carte de l'énergie dissipée totale E_β à laquelle on retranche l'énergie dissipée d'origine visqueuse $E_{\beta,vis}$. L'énergie $E_{\beta,vis}$ est dissipée au niveau de la couche visqueuse qui est tout autour de la fibre de son extrémité basse à la ligne de contact. Ces énergies sont calculées à partir de l'équation 6.4 en remplaçant $\Delta\beta$ par β ou β_{vis} respectivement. Le résultat est montré en figure 6.13 pour l'hexadécane et l'undécanol. On remarque alors que tous les pics de dissipations suivent la même évolution. Lorsqu'un pic isolé d'énergie $E_\beta - E_{\beta,vis}$ apparaît, il reste constant lorsque l'amplitude A augmente. Lorsque des pics se rejoignent en raison de leur étalements, ils s'additionnent. Cela confirme donc que la figure 6.12 est représentative de l'ensemble de l'évolution de l'énergie dissipée associée à un pic de dissipation quelque soit le pic considéré. Cette figure vient donc confirmer un peu plus que la viscosité n'intervient pas dans ce mécanisme dissipatif. Ce mécanisme dissipatif n'est décrit par aucun modèle d'angle de contact dynamique [3, 25, 158, 159]. Les modèles basés sur une approche hydrodynamique postulent que la viscosité du liquide est responsable de la dissipation au niveau de la ligne de contact [10, 11]. Les modèles de cinétique moléculaire considèrent que le déplacement de la ligne de contact peut être un processus thermiquement activé [12, 160]. Ce résultat pourrait ainsi permettre de préciser le modèle MKT. La barrière d'énergie pourrait alors correspondre à l'énergie d'un cycle d'hystérésis bien plus petit que ceux montrés ici et la longueur entre deux sites d'adsorption λ pourrait correspondre à la largeur d'un cycle d'hystérésis. Cependant, cette seule expérience ne permet pas de conclure. Le fait que les effets visqueux soient négligeable signifie que le régime est inertiel. La vitesse de la ligne de contact au moment où elle saute peut ainsi être considérée comme étant la vitesse capillaire $U_c = \sqrt{\gamma/(\rho R)}$. Cela donne une vitesse U_c de l'ordre de 50 m/s à comparer avec la vitesse d'oscillation $V = A\omega$

de notre pointe qui est comprise entre 0.5 mm/s et 1 cm/s. L'ordre de grandeur de la vitesse V de notre pointe est donc bien trop faible pour interférer avec le déplacement de la ligne de contact. Ce résultat est donc à rapprocher de ceux d'autres expériences comme l'observation du premier stade de la coalescence ou encore de l'étalement d'un liquide [161, 162].

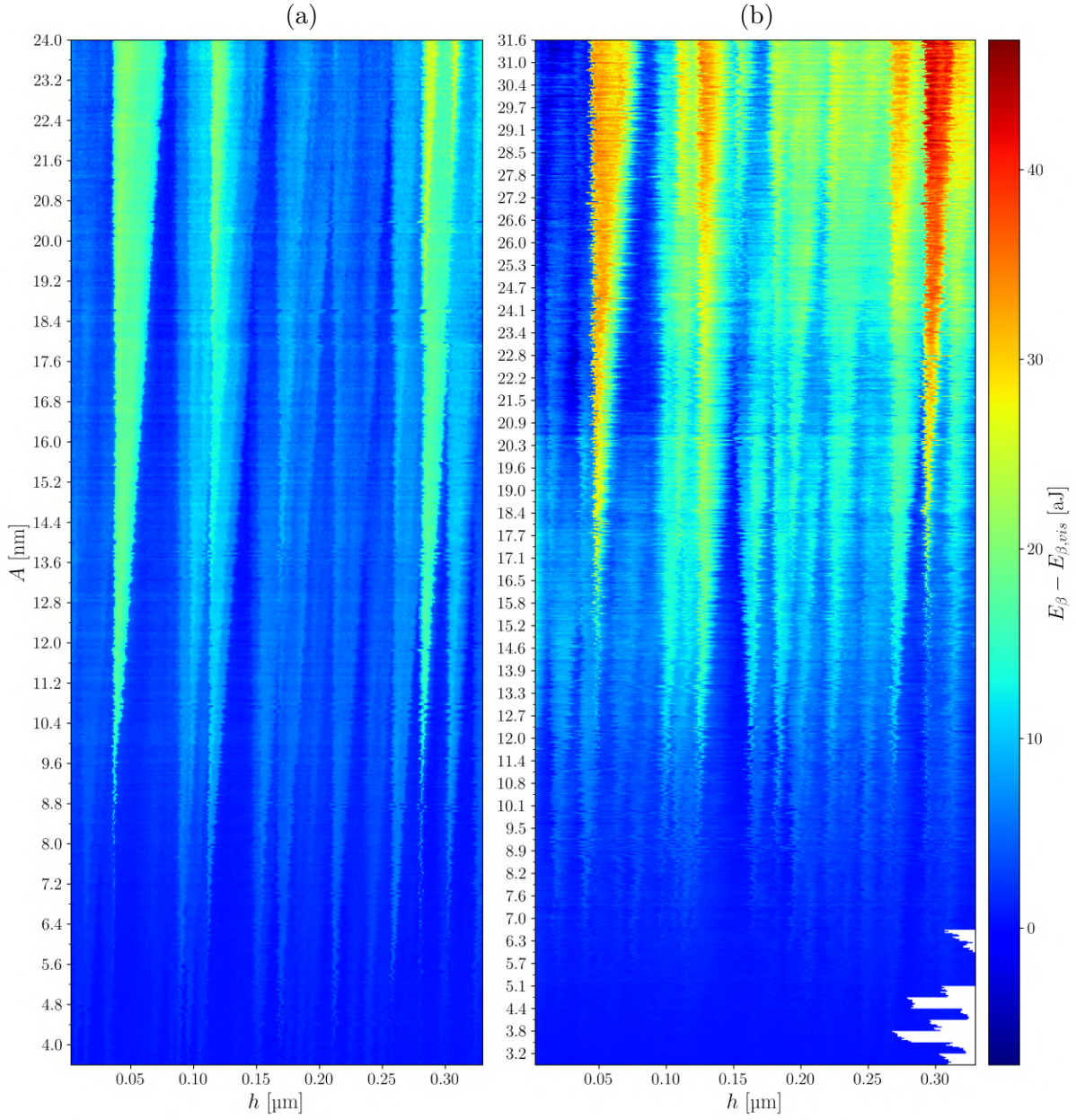

FIGURE 6.13 – Cartes de l'énergie dissipée corrigée obtenues avec l'hexadécane (a) et l'undécanol (b). L'amplitude A est constante entre deux tirets sur l'axe des ordonnées. Les données affichées entre deux tirets correspondent à 10 mesures. Les zones blanches correspondent à une absence de données.

6.4 Calcul de la taille des défauts

Les résultats de nos expériences indiquent que les pics de dissipations sont directement reliés aux cycles d'hystérésis observés sur les courbes de force en mode contact. En effet, pour un pic de dissipation donné, en se positionnant à l'amplitude où ce pic est le plus haut, on a directement

accès à $E^* = E_s$ et à A^* (en utilisant l'équation 6.3 et d'après la figure 6.9). Or, il est possible de prédire les tailles des cycles d'hystérésis et donc la valeur de l'énergie E_s pour un défaut d'une taille donnée. Le calcul est aisé lorsque le défaut est axisymétrique (chapitre 3). De plus, nous avons vu dans le chapitre 4 que le passage d'un défaut axisymétrique à un défaut ponctuel peut être facilement simulé. La seule hypothèse à faire porte sur la forme des défauts. Les défauts sont ainsi modélisés comme étant gaussiens. Le problème d'optimisation se résume donc à trouver la demi-largeur σ et la hauteur ΔR du défaut. En considérant un unique défaut, l'expression du rayon R de la fibre est donné par :

$$R(\alpha, z) = R_0 + \Delta R e^{-\frac{(z-z_0)^2 + R_0^2\alpha^2}{2\sigma^2}}, \tag{6.5}$$

où α est la position angulaire, z_0 la position verticale du défaut et $R_0 = 10$ nm. Le modèle présenté au chapitre 3 est donc utilisé pour calculer la largeur D_{axi} du cycle, l'énergie $E_{s,axi}$ ainsi que la hauteur ΔF_{axi} du cycle d'hystérésis. Ces grandeurs sont ensuite corrigées à l'aide du rapport $\sigma/(\pi R_0)$ comme expliqué au chapitre 4 :

$$\begin{cases} D_p = \frac{\sigma}{\pi R_0} D_{axi} \\ E_{s,p} = \left(\frac{\sigma}{\pi R_0}\right)^2 E_{s,axi} \\ \Delta F_p = \frac{\sigma}{\pi R_0} \Delta F_{axi} \end{cases} . \tag{6.6}$$

Ces grandeurs sont ensuite comparées aux grandeurs mesurées E^* et D. La hauteur du cycle est ensuite déduite : $\Delta F = E^*/D$. Le vecteur $\underline{x}$ à minimiser est ensuite donné par :

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} (D_p - D)/D_p \\ (E_{s,p} - E_s)/E_{s,p} \\ (\Delta F_p - \Delta F)/\Delta F_p \end{pmatrix}. \tag{6.7}$$

On cherche deux grandeurs (ΔR et σ) mais on construit un problème d'optimisation à trois grandeurs de manière à diminuer les biais. L'angle de contact θ_0 est fixé à 20° pour l'undécanol et l'hexadécane et à 30° pour l'éthylène glycol. Ces valeurs sont fixées en se basant sur la hauteur des ménisques au moment de leurs décrochage de la pointe à la reculée. Elles sont donc approximatives mais la valeur de θ_0 n'influe pas beaucoup sur le résultat tant que l'on reste dans les bonnes gammes. Un programme Python permet de résoudre le problème d'optimisation en utilisant la méthode des moindres carrés. De manière à filtrer les tailles de défauts aberrantes, un critère sur la fonction "coût" est imposé. Si la fonction coût est supérieure à 10^{-5}, le résultat est considéré comme irréaliste et n'est pas retenu.

Le résultat est affiché en figure 6.14. Cette figure montre le résultat du calcul réalisé à partir des données obtenues sur trois liquides différents : l'hexadécane, l'undécanol et l'éthylène glycol. Ces données ont été obtenues au cours de deux séries d'expériences symbolisés par les petits ronds ou carrés. Les gros symboles entourant des plus petits permettent de signifier qu'il s'agit d'un même défaut. Ainsi, par exemple, les trois gros carrés renvoie à un même défaut mais le calcul a été réalisé avec 3 jeux de données différents obtenus avec 3 liquides différents. Enfin, les gros symboles en rouge correspondent à 2 défauts observables sur les images réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le résultat est ainsi consistant d'un liquide à l'autre et est cohérent avec les tailles des défauts observés au microscope électronique à balayage. Les tailles calculées des défauts semblent toutefois légèrement plus petites que celles des défauts observés au microscope électronique à balayage. Cette légère sous-estimation peut être due à une possible accumulation de polluants due au faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayon de la fibre à en effet toujours tendance à augmenter avec le nombre de balayages.

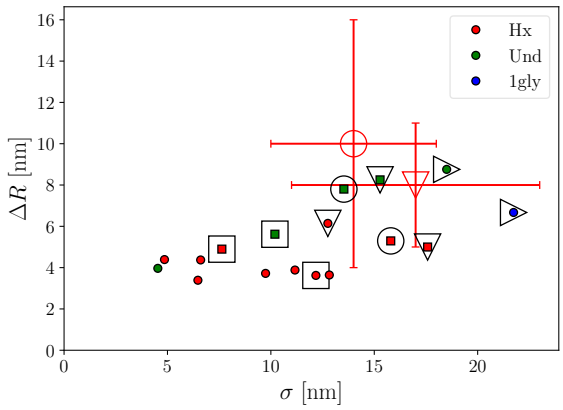

FIGURE 6.14 – Hauteurs ΔR des défauts en fonction des demi-largeurs σ. Les symboles à bord noirs correspondent aux résultats du calcul d'optimisation. Les symboles aux bords rouges correspondent aux défauts observables sur des images réalisées au microscope électronique à balayage telles que celle en figure 6.1.

La figure 6.15a montre les rapports $\Delta R/\sigma$ des défauts en fonction des amplitudes seuil. La valeur moyenne du rapport $\Delta R/\sigma$ est donc proche de 0.5. Étant donné que les défauts sont gaussiens, l'angle ψ correspondant à la pente maximale vaut : $\psi = (\Delta R/\sigma)exp(-0.5) = 17°$. La pente des défauts est donc relativement faible. Ainsi, il est possible d'approximer simplement la largeur d'un cycle d'hystérésis. D'après le chapitre 3, la hauteur H d'un ménisque peut s'écrire :

$$H(\theta_V) \approx 13R\cos(\theta_V) \tag{6.8}$$

car $\ln(4l_c/R_0) - \gamma_E \approx 13$. La largeur cycle d'hystérésis d'un défaut axisymétrique est ensuite directement liée à la variation de l'angle θ_V allant de $\theta_0 - \psi$ à θ_0. Le passage à un cycle d'hystérésis d'un défaut ponctuel se fait en multipliant la différence de hauteurs H par le rapport $\sigma/(\pi R_0)$ (équation 6.6). D'où :

$$D = \frac{\sigma}{\pi R_0}(H(\theta_0 - \psi) - H(\theta_0)). \tag{6.9}$$

Puis en faisant les approximations $\cos(\psi) \approx 1$ et $\sin(\psi) \approx 0$, il vient :

$$\Delta R = \frac{\sqrt{2}\pi R_0}{6.5\sigma\cos(\theta_0)}A^*. \tag{6.10}$$

D'après la figure 6.14, en moyenne, $\sigma \approx 12$ nm. Sachant que le rayon de la nano-fibre vaut 15 nm, $\Delta R \approx 0.44A^*$. Une droite verte de pente 0.44 est ainsi placé en figure 6.15b pour comparer avec les données de la première série d'expérience. Les données de la première série correspondent aux petits carrés. L'accord est ainsi assez bon. Cela montre que l'on peut facilement estimer la taille des défauts à partir des figures 6.13 et 6.5 pour l'undécanol et l'hexadécane. Il suffit de multiplier l'amplitude seuil A^* par 0.44. Cette amplitude seuil est visible sur les cartes de dissipations puisqu'il s'agit de l'ordonnée de la pointe des "V". Pour les points de la deuxième série d'expériences, il faut diviser cette pente par 2.3. Il s'agit de la droite rouge sur la figure 6.15.

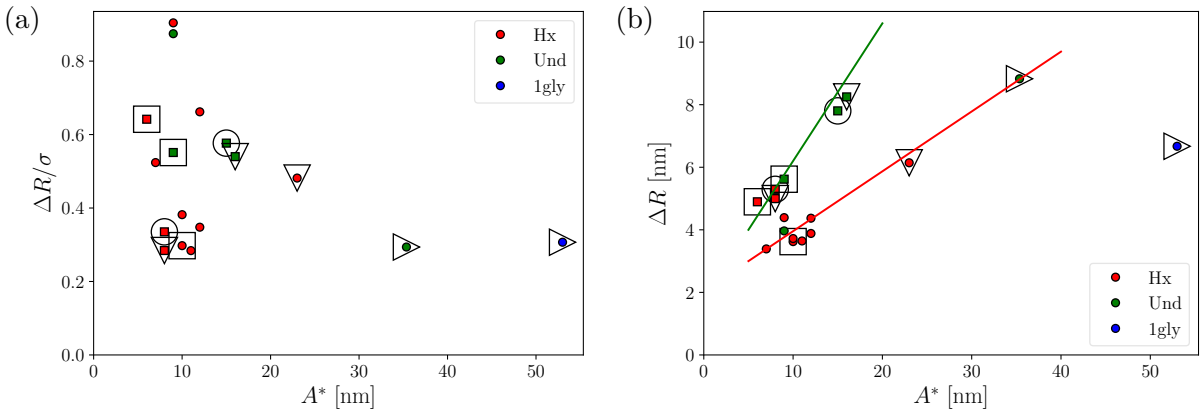

FIGURE 6.15 – Rapports $\Delta R/\sigma$ des défauts (a) et hauteurs ΔR des défauts (b) en fonction des amplitudes seuils A^*. Les symboles à bord noirs correspondent aux résultats du calcul d'optimisation.

6.5 Conclusion

En conclusion, le mode FM de notre microscope AFM nous permet de mesurer précisément la dissipation. Cette dissipation est alors la somme de deux mécanismes dissipatifs différents : le frottement visqueux, qui a lieu au sein du ménisque et de la goutte, et le balayage des cycles d'hystérésis par la ligne de contact. Ce n'est qu'au-dessus d'une amplitude seuil $A^* = D/(2\sqrt{2})$ qu'une ligne de contact peut balayer un cycle d'hystérésis de largeur D. Un pic de dissipation apparaît alors et de l'énergie est dissipée. La quantité d'énergie E^* dissipée par ce mécanisme dissipatif est indépendante de la vitesse de déplacement de la ligne de contact et donc des effets visqueux. Seule l'énergie $E_s = E^*$ associée au cycle d'hystérésis considéré a un impact sur la quantité d'énergie dissipée. Cela signifie que seules les tensions superficielles des différentes interfaces importent. Cette conclusion va à l'encontre de certains modèles théoriques. Ce résultat pourra peut-être permettre de redéfinir le modèle. D'autres expériences sont cependant nécessaires. Parallèlement, nous avons pu calculer la taille des défauts présents sur une nanofibre grâce à une analyse précise des cycles d'hystérésis observables sur nos courbes de force. Une analyse précise de ces cartes de dissipation peut ainsi permettre de donner une estimation de la taille des défauts avec une précision plus importante que celle d'image réalisées au microscope électronique à balayage.

Bibliographie

[3] Melanie Ramiasa et al. “The influence of topography on dynamic wetting”. In : *Advances in colloid and interface science* 206 (2014), p. 275-293 (cf. p. 2-4, 13, 15, 119).

[10] RG Cox. “The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow”. In : *Journal of fluid mechanics* 168 (1986), p. 169-194 (cf. p. 3, 119).

[11] OV Voinov. “Hydrodynamics of wetting”. In : *Fluid dynamics* 11.5 (1976), p. 714-721 (cf. p. 3, 119).

[12] TD Blake et JM Haynes. “Kinetics of liquidliquid displacement”. In : *Journal of colloid and interface science* 30.3 (1969), p. 421-423 (cf. p. 3, 13, 99, 119).

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[38] Mathieu Delmas, Marc Monthioux et Thierry Ondarçuhu. “Contact angle hysteresis at the nanometer scale”. In : *Physical review letters* 106.13 (2011), p. 136102 (cf. p. 13, 14, 57, 58, 87, 109).

[41] Caroline Mortagne et al. “Dynamics of anchored oscillating nanomenisci”. In : *Physical Review Fluids* 2.10 (2017), p. 102201 (cf. p. 14, 87, 111, 115).

[47] Hatem Allouche, Marc Monthioux et Ronald L Jacobsen. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes : Part 1. Synthesis and morphology”. In : *Carbon* 41.15 (2003), p. 2897-2912 (cf. p. 14, 109).

[48] Hatem Allouche et Marc Monthioux. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 2. Texture and structure”. In : *Carbon* 43.6 (2005), p. 1265-1278 (cf. p. 14, 109).

[49] Julien Dupré de Baubigny et al. “AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers”. In : *Physical Review Fluids* 1.4 (2016), p. 044104 (cf. p. 14, 91, 111).

[76] Caroline Mortagne. “Etude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale”. Thèse de doct. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2017 (cf. p. 22, 30, 110, 111, 115).

[158] Pierre-Gilles De Gennes. “Wetting : statics and dynamics”. In : *Rev. Mod. Phys.* 57.3 (1985), p. 827 (cf. p. 119).

[159] Elie Raphael et Pierre-Gilles de Gennes. “Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem”. In : *The Journal of chemical physics* 90.12 (1989), p. 7577-7584 (cf. p. 119).

[160] Hugo Perrin et al. “Thermally activated motion of a contact line over defects”. In : *Soft matter* 14.9 (2018), p. 1581-1595 (cf. p. 119).

[161] Véronique Chireux, Philippe Tordjeman et Frédéric Risso. “Bridge expansion after coalescence of two droplets in air : Inertial regime”. In : *Physics of Fluids* 33.6 (2021), p. 062112 (cf. p. 120).

[162] Laurent Courbin et al. “Dynamics of wetting : from inertial spreading to viscous imbibition”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.46 (2009), p. 464127 (cf. p. 120).

Conclusion

Tout au long de cette thèse, nous avons étudié la dynamique de la ligne de contact en nous appuyant sur un microscope AFM. Deux modes ont été utilisés : le mode contact pour mesurer une force capillaire et le mode modulation de fréquence pour quantifier la dissipation du système (une nanofibre oscillant dans une goutte). Une meilleure automatisation du traitement des données a ensuite permis d'observer précisément deux phénomènes : la désorption moléculaire par le passage d'une ligne de contact et un mécanisme dissipatif au niveau de la ligne de contact.

Dans un premier temps, notre analyse s'est focalisée sur l'étude des courbes de force en mode contact. Une analyse théorique s'appuyant sur un modèle simple nous a permis de mieux comprendre ces courbes. Cela nous a permis de pouvoir calculer des angles de contact voire de remonter à la topographie de la pointe (dans le cas de défauts annulaires) sans avoir besoin de calibrer le microscope AFM. Cette compréhension fine des courbes de force a ensuite permis de discuter d'un phénomène jamais observé : la désorption moléculaire par le passage d'une ligne de contact suivie d'une recontamination atmosphérique rapide. La démonstration de ce phénomène s'appuie sur un très grand nombre de courbes de force et sur l'utilisation de six liquides différents : l'eau, le glycérol, l'éthylène glycol, le tétra-éthylène glycol, l'undécanol et l'hexadécane. La réalisation de plusieurs séries de 100 trempages consécutifs avec un temps de pause variable entre chaque série a permis de montrer que la force capillaire change pour se stabiliser autour d'une même valeur finale. Cette évolution de la force mesurée est la conséquence d'un changement d'angle de contact. L'analyse des courbes de force montre que ce changement d'angle de contact vient d'un changement de composition chimique de la surface et pas d'un changement de la topographie. Les passages répétés de la ligne de contact permettent la désorption de molécules. Une expérience spécifique a permis de montrer qu'il s'agit uniquement du passage de la ligne de contact qui permet la désorption. L'écoulement du liquide au sein du ménisque ne joue aucun rôle dans cette désorption. Les polluants atmosphériques adsorbés sont ainsi enlevés en une quinzaine trempage. Ce nombre caractéristique de trempages est montré comme étant indépendant de la vitesse de trempage et du liquide utilisé. Sa dépendance se résume aux molécules adsorbées considérées. En effet, une expérience de pollution contrôlée a permis de faire passer ce nombre caractéristique N^* de trempage d'une quinzaine à quelques milliers. L'évolution relative de la force est en revanche grandement dépendante de la tension de surface des liquides utilisés. Alors que l'on observe une évolution de 30% à 40% avec l'eau ou le glycérol, elle est presque 100 fois plus faible avec l'undécanol aucune évolution n'est observable avec l'hexadécane. Ce phénomène de désorption moléculaire est expliqué par la distorsion de la ligne de contact qui génère une énergie capillaire du même ordre de grandeur que l'énergie d'adsorption des molécules ($\sim 10kT$). Ce travail ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour le nettoyage de surfaces à l'échelle moléculaire. Toutefois, le nombre caractéristique de trempage n'est pas précisément compris. Le devenir des molécules désorbées n'est pas connu non plus. Sont-elles absorbées par le liquide ou renvoyées dans l'air ? De nouvelles expériences réalisées en atmosphère contrôlée et des simulations de dynamiques moléculaire seront donc nécessaires pour améliorer la compréhension de ce phénomène.

Dans un second temps, nous avons utilisé le mode FM de notre microscope AFM dans le

but d'étudier la dissipation au niveau de la ligne de contact lorsque celle-ci franchit un défaut. La présence de défauts forts sur une nanofibre est responsable de l'apparition de cycles d'hystérésis sur les courbes de force. Ces cycles d'hystérésis de largeur D sont ensuite responsables de l'apparition d'importants pics de dissipation au delà d'une amplitude seuil $A^* = 2\sqrt{2}D$. Nos données montrent ensuite que l'énergie dissipée E^* par ces pics de dissipation est égale à l'énergie E_s associée au cycle d'hystérésis. De plus, l'énergie dissipée par ces pics reste constante quelque soit l'amplitude $A > A^*$. Cela montre qu'il s'agit d'un mécanisme totalement indépendant de la vitesse et uniquement gouverné par la taille du cycle d'hystérésis et donc les tensions de surface des interfaces sans dissipation visqueuse. Cette propriété va ainsi à l'encontre des modèles actuels qui font systématiquement intervenir la viscosité dans les calculs de dissipation d'énergie au niveau de la ligne de contact. Cette caractéristique nouvelle peut ainsi permettre de développer un nouveau modèle d'angle de contact dynamique. Cela signifie aussi que le régime est inertiel. La vitesse de la ligne de contact peut ainsi être estimée à 50 m/s. Cette vitesse est ainsi bien supérieure à la vitesse maximale de la pointe qui est de l'ordre 8 cm/s. Notre méthode expérimentale n'a donc aucun impact sur ce phénomène. Parallèlement, des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel libre Surface Evolver. Elles ont permis de bien comprendre l'impact d'un défaut ponctuel sur le ménisque. Ces résultats ont ainsi permis d'extrapoler l'impact d'un passage de défauts annulaires à des défauts ponctuels. Cela nous a ainsi permis d'estimer à 30-40% près la taille des défauts à partir de l'analyse précise des cycles d'hystérésis. Des images réalisées au microscope électronique à balayage ont montré que l'ordre de grandeur de la taille des plus gros défauts est bon. Ce travail montre ainsi que l'étude précise des cartes de dissipation permet de remonter à la topographie de la pointe. La seule hypothèse étant que les défauts ont une forme gaussienne. Cependant, rien n'empêche de choisir d'autres formes de défauts.

En conclusion, ces travaux ont aussi pu mettre en évidence un nouveau mécanisme de désorption moléculaire. Ils s'inscrivent dans la continuité de ceux réalisés dans au cours des thèses de Caroline Mortagne et Julien Dupré de Baubigny. Tous deux relevaient que la mesure de la dissipation au niveau de la ligne de contact lorsque celle-ci franchit un défaut était un véritable défi. L'utilisation de l'AFM couplée à une meilleure automatisation du traitement des données ont ainsi permis de tracer précisément des cartes de dissipation. Ces dernières ont ainsi pu permettre de mesurer la dissipation au niveau de la ligne de contact lorsqu'un défaut est franchi. Lors de nos expériences, nous avons aussi expérimenté une approche plus statistique en interpolant la dissipation par $\beta = \beta_l h + \beta_m$. La dissipation β_l correspond à la dissipation linéique qui a lieu au sein de la goutte et la dissipation β_m correspond à la dissipation du ménisque. Il est alors possible de calculer un écart-type $\sigma(\beta)$ de la dissipation β qui quantifie globalement le nombre de pics et leur hauteurs. La figure 6.16a montre l'évolution de cet écart-type en fonction de l'amplitude A. L'écart-type est maximal pour une amplitude comprise entre 6 et 13 nm. Cela correspond aux amplitudes seuils que l'on a mesuré sur l'hexadécane lors de la première série d'expérience. Ce type de courbe pourrait ainsi potentiellement informer sur la densité de défauts voire la distribution en taille des défauts présent sur la nano-fibre. Lors de la deuxième série d'expériences, nous avons aussi observé un étrange phénomène sur l'évolution de β_m mesurée sur du glycérol et montré en figure 6.16. Cette variation pourrait être liée au phénomène de désorption moléculaire mis en évidence au cours de cette thèse. Cela montre les dynamiques complexes pouvant être soulevées par ce phénomène. Enfin, un changement important de la force mesurée au microscope AFM a été observé au cours de la deuxième série d'expériences en mode FM. Ce changement est apparu après qu'un grand nombre de trempages dans du glycérol en mode contact ont été réalisés. La figure 6.17 montre deux courbes de force obtenues à la première et à la deuxième série d'expériences en mode FM sur de l'hexadécane. Cette évolution reste inexpliquée et n'est explicable par un simple changement de l'angle de contact. Ce type d'évolution a cependant déjà été observé pour certains liquides comme l'eau sur des nanotubes de carbones [163]. Un éclairage nouveau est ainsi apporté, permettant de revisiter la description de la ligne

de contact. Cela montre l'important potentiel de l'AFM dans l'avancée de notre compréhension de la ligne de contact voire plus largement des interactions solide-liquide.

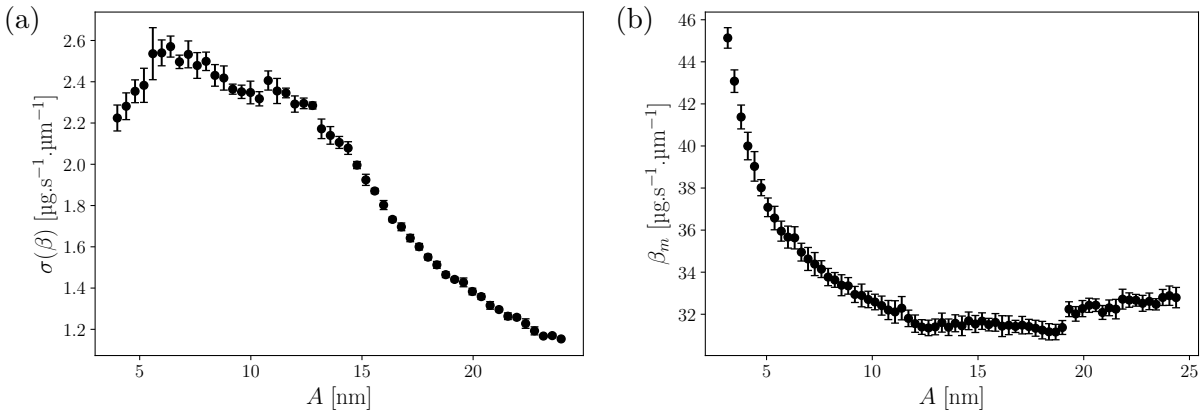

FIGURE 6.16 – Évolution de l'écart-type par rapport à l'interpolation linéaire de dissipation obtenue sur l'hexadécane lors de la première série d'expériences (a) et de la dissipation à l'origine β_m obtenue sur du glycérol lors de la deuxième série d'expériences (b). Les points correspondent aux moyennes de 10 mesures et les barres d'erreur aux écarts-types.

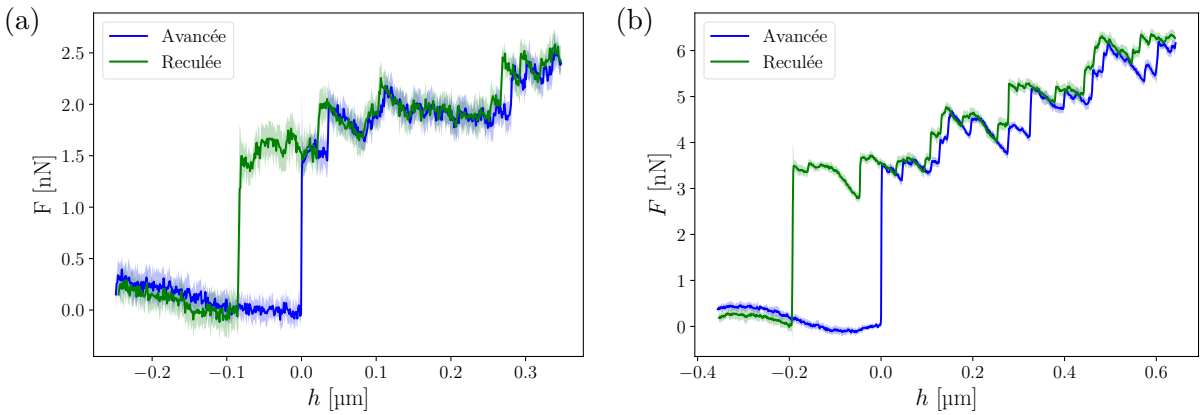

FIGURE 6.17 – Courbes de force obtenues sur de l'hexadécane au cours de la première série d'expériences (a) de la deuxième série d'expériences (b). Les données affichées correspondent à la moyenne de 10 courbes expérimentales. Les écarts-types sont représentés par les ombres colorées.

Bibliographie

[1] Pierre Gilles De Gennes, David Quere et Francoise Brochard-Wyart. *Capillary and wetting phenomena : Drops, bubble, pearls, waves, pringer*. Springer, 2004 (cf. p. 1).

[2] Antonin Marchand et al. "Why is surface tension a force parallel to the interface ?" In : *American Journal of Physics* 79.10 (2011), p. 999-1008 (cf. p. 1).

[3] Melanie Ramiasa et al. "The influence of topography on dynamic wetting". In : *Advances in colloid and interface science* 206 (2014), p. 275-293 (cf. p. 2-4, 13, 15, 119).

[4] Daniel Bonn et al. "Wetting and spreading". In : *Reviews of modern physics* 81.2 (2009), p. 739 (cf. p. 2, 3, 11).

[5] Claire Andrieu, Cecile Sykes et Francoise Brochard. "Average spreading parameter on heterogeneous surfaces". In : *Langmuir* 10.7 (1994), p. 2077-2080 (cf. p. 2).

[6] Tammar S Meiron, Abraham Marmur et I Sam Saguy. "Contact angle measurement on rough surfaces". In : *Journal of colloid and interface science* 274.2 (2004), p. 637-644 (cf. p. 2).

[7] Robert A Hayes et John Ralston. "Forced liquid movement on low energy surfaces". In : *Journal of colloid and interface science* 159.2 (1993), p. 429-438 (cf. p. 2).

[8] Jordan G Petrov et al. "Dynamics of partial wetting and dewetting in well-defined systems". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.7 (2003), p. 1634-1645 (cf. p. 2).

[9] Lydéric Bocquet et Elisabeth Charlaix. "Nanofluidics, from bulk to interfaces". In : *Chemical Society Reviews* 39.3 (2010), p. 1073-1095 (cf. p. 3).

[10] RG Cox. "The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow". In : *Journal of fluid mechanics* 168 (1986), p. 169-194 (cf. p. 3, 119).

[11] OV Voinov. "Hydrodynamics of wetting". In : *Fluid dynamics* 11.5 (1976), p. 714-721 (cf. p. 3, 119).

[12] TD Blake et JM Haynes. "Kinetics of liquidliquid displacement". In : *Journal of colloid and interface science* 30.3 (1969), p. 421-423 (cf. p. 3, 13, 99, 119).

[13] P Silberzan et al. "Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers". In : *Langmuir* 7.8 (1991), p. 1647-1651 (cf. p. 4).

[14] Sang Chul Lim et al. "Surface-treatment effects on organic thin-film transistors". In : *Synthetic Metals* 148.1 (2005), p. 75-79 (cf. p. 4).

[15] Thierry Ondarçuhu et al. "Wettability of partially suspended graphene". In : *Sci. Rep.* 6 (2016), p. 24237. issn : 2045-2322 (cf. p. 4).

[16] Antonio Checco, Atikur Rahman et Charles T Black. "Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly". In : *Adv. Mat.* 26.6 (2014), p. 886-891 (cf. p. 4).

[17] Jikang Yuan et al. "Superwetting nanowire membranes for selective absorption". In : *Nature nanotechnology* 3.6 (2008), p. 332-336 (cf. p. 4).

[18] Harald F Okorn-Schmidt et al. “Particle cleaning technologies to meet advanced semiconductor device process requirements”. In : *ECS J. S. State Sci. Technol.* 3.1 (2013), N3069 (cf. p. 4).

[19] Zhiting Li et al. “Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite”. In : *Nature materials* 12.10 (2013), p. 925-931 (cf. p. 4, 96).

[20] Eric Forrest et al. “Influence of surface contamination on the wettability of heat transfer surfaces”. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 91 (2015), p. 311-317 (cf. p. 4).

[21] Youssef Belmabkhout, Rodrigo Serna-Guerrero et Abdelhamid Sayari. “Adsorption of CO2 from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1 : Pure CO2 adsorption”. In : *Chem. Engin. Sci.* 64.17 (2009), p. 3721-3728 (cf. p. 4, 99).

[22] Dylan B Millet et al. “Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study : Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions”. In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 110.D7 (2005) (cf. p. 4, 97, 99).

[23] S. Funk, J. Goering et U. Burghaus. “Adsorption kinetics and dynamics of small organic molecules on a silica wafer : Butane, pentane, nonane, thiophene, and methanol adsorption on SiO2/Si(111)”. In : *Appl. Surf. Sci.* 254.16 (2008), p. 5271-5275. issn : 0169-4332. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208003073 (cf. p. 4, 99).

[24] Yi Zhao et al. “Carbon dioxide adsorption on polyacrylamide-impregnated silica gel and breakthrough modeling”. In : *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012), p. 708-716 (cf. p. 4, 99).

[25] JF Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. “A model for contact angle hysteresis”. In : *The journal of chemical physics* 81.1 (1984), p. 552-562 (cf. p. 4, 13, 43, 44, 80, 81, 87, 99, 119).

[26] Prabhakar Sharma, Markus Flury et Jun Zhou. “Detachment of colloids from a solid surface by a moving air–water interface”. In : *J. Colloid Interf. Sci.* 326.1 (2008), p. 143-150 (cf. p. 4).

[27] Surachet Aramrak, Markus Flury et James B Harsh. “Detachment of deposited colloids by advancing and receding air–water interfaces”. In : *Langmuir* 27.16 (2011), p. 9985-9993 (cf. p. 4).

[28] Abhinav Naga et al. “How a water drop removes a particle from a hydrophobic surface”. In : *Soft Matt.* 17.7 (2021), p. 1746-1755 (cf. p. 4).

[29] D. Bensimon et al. “Stretching DNA with a Receding Meniscus : Experiments and Models”. In : *Phys. Rev. Lett.* 74 (23 1995), p. 4754-4757. doi : 10.1103/PhysRevLett.74.4754. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.4754 (cf. p. 4).

[30] Gerdes, S. et al. “Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction”. In : *Europhys. Lett.* 48.3 (1999), p. 292-298. doi : 10.1209/epl/i1999-00480-8. url : https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00480-8 (cf. p. 4).

[31] Romain Lhermerout et al. “A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers”. In : *Nature communications* 7.1 (2016), p. 12545 (cf. p. 11, 12).

[32] Claudio Della Volpe et Stefano Siboni. “The Wilhelmy method : a critical and practical review”. In : *Surface Innovations* 6.3 (2018), p. 120-132 (cf. p. 11).

[33] Hugo Perrin et al. “Defects at the nanoscale impact contact line motion at all scales”. In : *Physical review letters* 116.18 (2016), p. 184502 (cf. p. 11).

[34] Jacco H Snoeijer et al. “Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full-scale hydrodynamic calculation”. In : *Journal of Fluid Mechanics* 579 (2007), p. 63-83 (cf. p. 11).

[35] Levich Landau et B Levich. “Dragging of a liquid by a moving plate”. In : *Dynamics of curved fronts*. Elsevier, 1988, p. 141-153 (cf. p. 12).

[36] BVCR Derjaguin. “On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying”. In : *Progress in Surface Science* 43.1-4 (1993), p. 134-137 (cf. p. 12).

[37] Melanie N MacGregor-Ramiasa et Krasimir Vasilev. “Questions and answers on the wettability of nano-engineered surfaces”. In : *Advanced Materials Interfaces* 4.16 (2017), p. 1700381 (cf. p. 12).

[38] Mathieu Delmas, Marc Monthioux et Thierry Ondarçuhu. “Contact angle hysteresis at the nanometer scale”. In : *Physical review letters* 106.13 (2011), p. 136102 (cf. p. 13, 14, 57, 58, 87, 109).

[39] Dongshi Guan et al. “Simultaneous observation of asymmetric speed-dependent capillary force hysteresis and slow relaxation of a suddenly stopped moving contact line”. In : *Physical Review E* 94.4 (2016), p. 042802 (cf. p. 13).

[40] Dongshi Guan et al. “Asymmetric and speed-dependent capillary force hysteresis and relaxation of a suddenly stopped moving contact line”. In : *Physical review letters* 116.6 (2016), p. 066102 (cf. p. 13, 99).

[41] Caroline Mortagne et al. “Dynamics of anchored oscillating nanomenisci”. In : *Physical Review Fluids* 2.10 (2017), p. 102201 (cf. p. 14, 87, 111, 115).

[42] Clemence Devailly et al. “Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe”. In : *EPL (Europhysics Letters)* 106.5 (2014), p. 54005 (cf. p. 14, 15).

[43] Xiaomin Xiong et al. “Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology”. In : *Physical Review E* 80.6 (2009), p. 061604 (cf. p. 14).

[44] Shuo Guo et al. “Direct measurement of friction of a fluctuating contact line”. In : *Physical review letters* 111.2 (2013), p. 026101 (cf. p. 14).

[45] Mehdi M Yazdanpanah et al. “Micro-Wilhelmy and related liquid property measurements using constant-diameter nanoneedle-tipped atomic force microscope probes”. In : *langmuir* 24.23 (2008), p. 13753-13764 (cf. p. 14).

[46] Mehdi M Yazdanpanah et al. “Selective self-assembly at room temperature of individual freestanding Ag 2 Ga alloy nanoneedles”. In : *Journal of Applied Physics* 98.7 (2005), p. 073510 (cf. p. 14).

[47] Hatem Allouche, Marc Monthioux et Ronald L Jacobsen. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes : Part 1. Synthesis and morphology”. In : *Carbon* 41.15 (2003), p. 2897-2912 (cf. p. 14, 109).

[48] Hatem Allouche et Marc Monthioux. “Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 2. Texture and structure”. In : *Carbon* 43.6 (2005), p. 1265-1278 (cf. p. 14, 109).

[49] Julien Dupré de Baubigny et al. “AFM study of hydrodynamics in boundary layers around micro- and nanofibers”. In : *Physical Review Fluids* 1.4 (2016), p. 044104 (cf. p. 14, 91, 111).

[50] Gerd Binnig et al. “Surface studies by scanning tunneling microscopy”. In : *Physical review letters* 49.1 (1982), p. 57 (cf. p. 19).

[51] Gerd Binnig et al. “7× 7 reconstruction on Si (111) resolved in real space”. In : *Physical review letters* 50.2 (1983), p. 120 (cf. p. 19).

[52] CF Quate, Ch Gerber et C Binnig. “Atomic force microscope”. In : *Phys. Rev. Lett* 56.9 (1986), p. 930-933 (cf. p. 19).

[53] Th Göddenhenrich et al. “Force microscope with capacitive displacement detection”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 8.1 (1990), p. 383-387 (cf. p. 19).

[54] Franz J Giessibl. “High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork”. In : *Applied Physics Letters* 73.26 (1998), p. 3956-3958 (cf. p. 19).

[55] Pierdomenico Paolino, Felipe A Aguilar Sandoval et Ludovic Bellon. “Quadrature phase interferometer for high resolution force spectroscopy”. In : *Review of Scientific Instruments* 84.9 (2013), p. 095001 (cf. p. 19).

[56] Franz J Giessibl et Brian M Trafas. “Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum”. In : *Review of scientific instruments* 65.6 (1994), p. 1923-1929 (cf. p. 19).

[57] Chengkuo Lee, Toshihiro Itoh et Tadatomo Suga. “Self-excited piezoelectric PZT microcantilevers for dynamic SFM—with inherent sensing and actuating capabilities”. In : *Sensors and Actuators A : Physical* 72.2 (1999), p. 179-188 (cf. p. 19).

[58] `https://nunano.squarespace.com/blog/tag/AFM+tips` (cf. p. 20).

[59] B Bhushan. “Springer handbook of nanotechnology Springer–Verlag”. In : *Heidelberg, Germany, third edition, ISBN* (2004), p. 978-3 (cf. p. 20).

[60] TR Albrecht et al. “Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 8.4 (1990), p. 3386-3396 (cf. p. 20).

[61] `http://www.appnano.com/product/category/silicon-nitride-probes` (cf. p. 20).

[62] Victor Shahin et al. “Glucocorticoids remodel nuclear envelope structure and permeability”. In : *Journal of cell science* 118.13 (2005), p. 2881-2889 (cf. p. 21).

[63] Nancy A Burnham et Richard J Colton. “Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 7.4 (1989), p. 2906-2913 (cf. p. 21).

[64] Brunero Cappella et Giovanni Dietler. “Force-distance curves by atomic force microscopy”. In : *Surface science reports* 34.1-3 (1999), p. 1-104 (cf. p. 21).

[65] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011 (cf. p. 21).

[66] David Tabor et RHS Winterton. “The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces”. In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 312.1511 (1969), p. 435-450 (cf. p. 21).

[67] Dana L Sedin et Kathy L Rowlen. “Adhesion forces measured by atomic force microscopy in humid air”. In : *Analytical chemistry* 72.10 (2000), p. 2183-2189 (cf. p. 21).

[68] L Bocquet et al. “Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation”. In : *Nature* 396.6713 (1998), p. 735-737 (cf. p. 21).

[69] Victor Barcons et al. “Nanoscale capillary interactions in dynamic atomic force microscopy”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 116.14 (2012), p. 7757-7766 (cf. p. 21, 23).

[70] Lothar Zitzler, Stephan Herminghaus et Frieder Mugele. “Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy”. In : *Physical Review B* 66.15 (2002), p. 155436 (cf. p. 21, 23).

[71] Joonkyung Jang, George C Schatz et Mark A Ratner. “How narrow can a meniscus be ?” In : *Physical review letters* 92.8 (2004), p. 085504 (cf. p. 21).

[72] Leonard R Fisher et Jacob N Israelachvili. “Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 80.2 (1981), p. 528-541 (cf. p. 21).

[73] Brandon L Weeks, Mark W Vaughn et James J DeYoreo. “Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy”. In : *Langmuir* 21.18 (2005), p. 8096-8098 (cf. p. 21).

[74] Maria Holmberg et al. “Nanobubble trouble on gold surfaces”. In : *Langmuir* 19.25 (2003), p. 10510-10513 (cf. p. 22).

[75] Caroline Mortagne et al. “Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy”. In : *Physical Review E* 96.1 (2017), p. 012802 (cf. p. 22).

[76] Caroline Mortagne. “Etude de la dynamique des liquides par microscopie à sonde locale”. Thèse de doct. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2017 (cf. p. 22, 30, 110, 111, 115).

[77] Véronique Chireux. “Coalescence de gouttes dans l’air : du millimètre au nanomètre”. Thèse de doct. Université de Toulouse, l’Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2017 (cf. p. 22, 26).

[78] Q Zhong et al. “Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy”. In : *Surface science* 290.1-2 (1993), p. L688-L692 (cf. p. 22).

[79] Franz J Giessibl. “Advances in atomic force microscopy”. In : *Reviews of modern physics* 75.3 (2003), p. 949 (cf. p. 22).

[80] Yves Martin, Clayton C Williams et H Kumar Wickramasinghe. “Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale”. In : *Journal of Applied Physics* 61.10 (1987), p. 4723-4729 (cf. p. 22).

[81] Y Maeda, T Matsumoto et T Kawai. “Observation of single-and double-stranded DNA using non-contact atomic force microscopy”. In : *Applied surface science* 140.3-4 (1999), p. 400-405 (cf. p. 22, 24).

[82] Thierry Ondarçuhu et Jean-Pierre Aimé. *Nanoscale liquid interfaces : Wetting, patterning and force microscopy at the molecular scale*. CRC Press, 2013 (cf. p. 22, 23).

[83] Clemens Möller et al. “Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces”. In : *Biophysical journal* 77.2 (1999), p. 1150-1158 (cf. p. 22).

[84] Rui Pedro Gonçalves et Simon Scheuring. “Manipulating and imaging individual membrane proteins by AFM”. In : *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 38.11 (2006), p. 1413-1418 (cf. p. 22).

[85] F Dubourg et al. “Experimental determination of the viscosity at the nanometer scale on a block copolymer with an oscillating nanotip”. In : *The European Physical Journal E* 6.1 (2001), p. 387-397 (cf. p. 22).

[86] B Anczykowski, LF Chi et H Fuchs. “Atomic force microscopy investigations on polymer latex films”. In : *Surface and interface analysis* 23.6 (1995), p. 416-425 (cf. p. 22).

[87] H Choe et al. “Formation, manipulation, and elasticity measurement of a nanometric column of water molecules”. In : *Physical review letters* 95.18 (2005), p. 187801 (cf. p. 22, 23).

[88] Bharat Bhushan, Yuliang Wang et Abdelhamid Maali. “Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode AFM and tip–bubble interaction analysis”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.48 (2008), p. 485004 (cf. p. 22).

[89] Antonio Checco et al. “High resolution non-contact AFM imaging of liquids condensed onto chemically nanopatterned surfaces”. In : *Ultramicroscopy* 106.8-9 (2006), p. 703-708 (cf. p. 22).

[90] Sissi De Beer, Dirk Van den Ende et Frieder Mugele. “Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy”. In : *Nanotechnology* 21.32 (2010), p. 325703 (cf. p. 22-24).

[91] Abdelhamid Maali et al. “Oscillatory dissipation of a simple confined liquid”. In : *Physical review letters* 96.8 (2006), p. 086105 (cf. p. 22, 23).

[92] Javier Tamayo et García Ricardo. “Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy”. In : *Applied Physics Letters* 71.16 (1997), p. 2394-2396 (cf. p. 22).

[93] Aleksandr Noy et al. “Chemically-sensitive imaging in tapping mode by chemical force microscopy : relationship between phase lag and adhesion”. In : *Langmuir* 14.7 (1998), p. 1508-1511 (cf. p. 22).

[94] S John T Van Noort et al. “Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion”. In : *Ultramicroscopy* 69.2 (1997), p. 117-127 (cf. p. 22).

[95] A Gil et al. “Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy”. In : *Langmuir* 16.11 (2000), p. 5086-5092 (cf. p. 22).

[96] Günter Reiter et al. “Direct Visualization of Random Crystallization and Melting in Arrays of Nanometer-Size Polymer Crystals”. In : *Phys. Rev. Lett.* 87 (22 nov. 2001), p. 226101. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.226101. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.226101 (cf. p. 22, 23).

[97] Martin Stark et al. “From images to interactions : high-resolution phase imaging in tapping-mode atomic force microscopy”. In : *Biophysical Journal* 80.6 (2001), p. 3009-3018 (cf. p. 22).

[98] R Garcia et al. “Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy”. In : *Applied Physics A* 66.1 (1998), S309-S312 (cf. p. 22).

[99] JP Cleveland et al. “Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy”. In : *Applied Physics Letters* 72.20 (1998), p. 2613-2615 (cf. p. 23).

[100] Enrique Sahagún et al. “Energy dissipation due to capillary interactions : hydrophobicity maps in force microscopy”. In : *Physical review letters* 98.17 (2007), p. 176106 (cf. p. 23).

[101] Sacha Gómez-Monivas et al. “Field-induced formation of nanometer-sized water bridges”. In : *Physical review letters* 91.5 (2003), p. 056101 (cf. p. 23).

[102] Ricardo Garcia et Ruben Perez. “Dynamic atomic force microscopy methods”. In : *Surface science reports* 47.6-8 (2002), p. 197-301 (cf. p. 23, 24).

[103] Franz J Giessibl. “Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy”. In : *Physical Review B* 56.24 (1997), p. 16010 (cf. p. 24).

[104] TR Albrecht et al. “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity”. In : *Journal of applied physics* 69.2 (1991), p. 668-673 (cf. p. 24).

[105] U Dürig, O Züger et A Stalder. “Interaction force detection in scanning probe microscopy : Methods and applications”. In : *Journal of Applied Physics* 72.5 (1992), p. 1778-1798 (cf. p. 24).

[106] Franz J Giessibl. “Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy”. In : *Science* 267.5194 (1995), p. 68-71 (cf. p. 24).

[107] Shin-ichi Kitamura et Masashi Iwatsuki. “Observation of 7× 7 reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscopy”. In : *Japanese journal of applied physics* 34.1B (1995), p. L145 (cf. p. 24).

[108] Yasuhiro Sugawara et al. “Defect motion on an InP (110) surface observed with noncontact atomic force microscopy”. In : *Science* 270.5242 (1995), p. 1646-1648 (cf. p. 24).

[109] Takashi Ichii et al. “Molecular-scale investigations of semi-insulating polymer single crystals by noncontact atomic force microscopy”. In : *Nanotechnology* 16.3 (2005), S22 (cf. p. 24).

[110] T Fukuma et al. “Molecular-scale non-contact AFM studies of ferroelectric organic thin films epitaxially grown on alkali halides”. In : *Surface science* 516.1-2 (2002), p. 103-108 (cf. p. 24).

[111] T Fukuma et al. “Alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111) surfaces investigated by non-contact AFM”. In : *Applied Physics A* 72.1 (2001), S109-S112 (cf. p. 24).

[112] AM Sweetman et al. “Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly”. In : *Nature communications* 5.1 (2014), p. 1-7 (cf. p. 24).

[113] Takeshi Fukuma. “Water distribution at solid/liquid interfaces visualized by frequency modulation atomic force microscopy”. In : *Science and technology of advanced materials* 11.3 (2010), p. 033003 (cf. p. 24).

[114] Takeshi Fukuma et al. “Revealing molecular-level surface structure of amyloid fibrils in liquid by means of frequency modulation atomic force microscopy”. In : *Nanotechnology* 19.38 (2008), p. 384010 (cf. p. 24).

[115] Takeshi Fukuma et al. “Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy”. In : *Physical Review Letters* 104.1 (2010), p. 016101 (cf. p. 24).

[116] Michael J Higgins et al. “Frequency modulation atomic force microscopy : a dynamic measurement technique for biological systems”. In : *Nanotechnology* 16.3 (2005), S85 (cf. p. 24).

[117] SP Jarvis et al. “Frequency modulation detection atomic force microscopy in the liquid environment”. In : *Applied Physics A* 72.1 (2001), S129-S132 (cf. p. 24).

[118] Takeshi Fukuma et al. “True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy”. In : *Applied Physics Letters* 87.3 (2005), p. 034101 (cf. p. 24).

[119] Takeshi Fukuma, Michael J Higgins et Suzanne P Jarvis. “Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Ångstrom resolution”. In : *Biophysical Journal* 92.10 (2007), p. 3603-3609 (cf. p. 24, 25, 30).

[120] Daniel Ebeling, Dirk Van den Ende et Frieder Mugele. “Electrostatic interaction forces in aqueous salt solutions of variable concentration and valency”. In : *Nanotechnology* 22.30 (2011), p. 305706 (cf. p. 24).

[121] Jean-Pierre Dalmont Jean-Michel Génevaux. *Mécanique et théorie des poutres droites*. `https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00697806v1/document` (cf. p. 25).

[122] *Résonnance d’une poutre en vibration*. `https://blog.espci.fr/mecaflu/files/2019/02/vibrations.pdf` (cf. p. 26).

[123] H-J Butt et Manfred Jaschke. “Calculation of thermal noise in atomic force microscopy”. In : *Nanotechnology* 6.1 (1995), p. 1 (cf. p. 26).

[124] GY Chen et al. “Resonance response of scanning force microscopy cantilevers”. In : *Review of Scientific Instruments* 65.8 (1994), p. 2532-2537 (cf. p. 27).

[125] Abdelhamid Maali et al. “Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids”. In : *Journal of Applied Physics* 97.7 (2005), p. 074907 (cf. p. 28).

[126] John Elie Sader. “Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope”. In : *Journal of applied physics* 84.1 (1998), p. 64-76 (cf. p. 28, 32).

[127] Julien Dupré de Baubigny et al. “Shape and effective spring constant of liquid interfaces probed at the nanometer scale : Finite size effects”. In : *Langmuir* 31.36 (2015), p. 9790-9798 (cf. p. 30, 48, 86, 87).

[128] Hansruedi Bühler. *Electronique de réglage et de commande*. T. 16. PPUR Presses polytechniques, 1979 (cf. p. 32).

[129] NA Burnham et al. “Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers”. In : *Nanotechnology* 14.1 (2002), p. 1 (cf. p. 32, 33).

[130] John E Sader, James WM Chon et Paul Mulvaney. “Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers”. In : *Review of scientific instruments* 70.10 (1999), p. 3967-3969 (cf. p. 32).

[131] Jeffrey L Hutter et John Bechhoefer. “Calibration of atomic-force microscope tips”. In : *Review of scientific instruments* 64.7 (1993), p. 1868-1873 (cf. p. 32, 33).

[132] Wikipedia. `https://fr.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A9_spectrale_de_puissance` (cf. p. 33).

[133] Wikipedia. `https://fr.wikipedia.org/wiki/Transformation_de_Fourier#Tables_des_principales_transform%C3%A9es_de_Fourier` (cf. p. 33).

[134] MJ Higgins et al. “Noninvasive determination of optical lever sensitivity in atomic force microscopy”. In : *Review of Scientific Instruments* 77.1 (2006), p. 013701 (cf. p. 33).

[135] David F James. “The meniscus on the outside of a small circular cylinder”. In : *Journal of Fluid Mechanics* 63.4 (1974), p. 657-664 (cf. p. 46).

[136] Julien Dupre de Baubigny. “Etude de nanoménisques par AFM et MEB : hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l’interface et dynamique de la ligne de contact”. Thèse de doct. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse), 2014 (cf. p. 47).

[137] CA Fuentes et al. “Contact line stick-slip motion and meniscus evolution on micrometer-size wavy fibres”. In : *Journal of colloid and interface science* 540 (2019), p. 544-553 (cf. p. 48).

[138] Lara I Rolo et al. “Surface tension of heptane, decane, hexadecane, eicosane, and some of their binary mixtures”. In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 47.6 (2002), p. 1442-1445 (cf. p. 57).

[139] Kenneth A. Brakke. *Documentation de Surface Evolver en ligne*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/html/evolver.htm` (cf. p. 61, 62, 66, 69).

[140] Kenneth A Brakke. “Surface evolver manual”. In : *Mathematics Department, Susquehanna Univerisity, Selinsgrove, PA* 17870.2.24 (1994), p. 20 (cf. p. 61, 62, 66, 69).

[141] Jean Berthier et Kenneth A Brakke. *The physics of microdroplets*. John Wiley & Sons, 2012 (cf. p. 61).

[142] Kenneth A. Brakke. *Exemples généraux*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/examples/examples.htm` (cf. p. 61).

[143] Kenneth A Brakke. “The surface evolver”. In : *Experimental mathematics* 1.2 (1992), p. 141-165 (cf. p. 61).

[144] Kenneth A. Brakke. *Page web de Kenneth A. Brakke*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/` (cf. p. 61).

[145] Kenneth A. Brakke. *Documentation de Surface Evolver en ligne*. `http://facstaff.susqu.edu/brakke/evolver/html/evolver.htm` (cf. p. 61).

[146] Antti Hannukainen, Sergey Korotov et Michal Křížek. “The maximum angle condition is not necessary for convergence of the finite element method”. In : *Numerische mathematik* 120 (2012), p. 79-88 (cf. p. 64, 67).

[147] Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. “Molecular Desorption by a Moving Contact Line”. In : *Physical Review Letters* 127.6 (2021), p. 065501 (cf. p. 96, 99, 103).

[148] Muhammad Salim et al. “Airborne contamination of graphite as analyzed by ultraviolet photoelectron spectroscopy”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 235 (2019), p. 8-15 (cf. p. 96).

[149] ABD Cassie et S Baxter. “Wettability of porous surfaces”. In : *Transactions of the Faraday society* 40 (1944), p. 546-551 (cf. p. 97).

[150] H Kamusewitz, W Possart et D Paul. “The relation between Young’s equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces”. In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 156.1-3 (1999), p. 271-279 (cf. p. 97).

[151] Bronisław Jańczuk, Tomasz Białopiotrowicz et Anna Zdziennicka. “Some remarks on the components of the liquid surface free energy”. In : *Journal of colloid and interface science* 211.1 (1999), p. 96-103 (cf. p. 97).

[152] JW Shepard et FE Bartell. “Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. III. The Systems paraffin–ethylene glycol–air, paraffin–methyl cellosolve–air and paraffin–methanol–air”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 57.4 (1953), p. 458-463 (cf. p. 97).

[153] William R Good. “A comparison of contact angle interpretations”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 44.1 (1973), p. 63-71 (cf. p. 97).

[154] J Nawrocki. “Silica surface controversies, strong adsorption sites, their blockage and removal. Part I”. In : *Chromatographia* 31.3-4 (1991), p. 177-192 (cf. p. 97).

[155] Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. “Wetting at the Nanoscale : Molecular Mobility Induced by Contact Line Forces”. In : *Langmuir* 38.8 (2022), p. 2614-2625 (cf. p. 103).

[156] “Mouillage de surfaces désordonnées à l’échelle nanométrique”. Thèse de doct. Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, 2016 (cf. p. 104, 105).

[157] G Tardajos, E Aicart et M Diaz Peña. “Isobaric thermal expansion coefficient of benzene+ n-decane, and+ n-tetradecane mixtures at various temperatures”. In : *Fluid Phase Equilibria* 20 (1985), p. 87-92 (cf. p. 104).

[158] Pierre-Gilles De Gennes. “Wetting : statics and dynamics”. In : *Rev. Mod. Phys.* 57.3 (1985), p. 827 (cf. p. 119).

[159] Elie Raphael et Pierre-Gilles de Gennes. “Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem”. In : *The Journal of chemical physics* 90.12 (1989), p. 7577-7584 (cf. p. 119).

[160] Hugo Perrin et al. “Thermally activated motion of a contact line over defects”. In : *Soft matter* 14.9 (2018), p. 1581-1595 (cf. p. 119).

[161] Véronique Chireux, Philippe Tordjeman et Frédéric Risso. “Bridge expansion after coalescence of two droplets in air : Inertial regime”. In : *Physics of Fluids* 33.6 (2021), p. 062112 (cf. p. 120).

[162] Laurent Courbin et al. “Dynamics of wetting : from inertial spreading to viscous imbibition”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.46 (2009), p. 464127 (cf. p. 120).

[163] Asa H Barber, Sidney R Cohen et H Daniel Wagner. “External and internal wetting of carbon nanotubes with organic liquids”. In : *Physical Review B* 71.11 (2005), p. 115443 (cf. p. 128).

Publications

– Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. "Molecular Desorption by a Moving Contact Line". *Physical Review Letters* 127.6 (2021), p. 065501

– Sylvain Franiatte, Philippe Tordjeman et Thierry Ondarçuhu. "Wetting at the Nanoscale : Molecular Mobility Induced by Contact Line Forces". *Langmuir* 38.8 (2022), p. 2614-2625