

# Structuration et nanorhéologie d'un liquide confiné : étude par AFM dynamique.

Par Anastase HAKIZIMANA<sup>1</sup>, Abdelhamid MAALI<sup>2</sup>, et Touria COHEN-BOUHACINA<sup>2</sup>

## **Abstract**

*In this paper, we present two types of experimental results. Firstly presented are very good results recently obtained within our group (Nanophysics on soft material and biological systems-CPMOH-Université Bordeaux 1) at the end of a study carried out on octamethylcyclotetrasiloxane ( $C_8H_{26}Si_4O_3$ ) confined between a plane solid graphite surface and the tip of a commercial Atomic Force Microscope (AFM), used in dynamic mode tapping. Secondly more recent results of a study undertaken on the confinement of salted water, by the same technique, on the mica plane surface are analysed.*

*We show that when the AFM tip approaches the surface, the variation of the amplitude and of the delay of phase of the detected signal, according to the tip-surface distance, present oscillations. The measurement of the period of these oscillations provides a value equal to the diameter of the molecule of the confined liquid.*

**Key words:** *Confined liquid, AFM probes, tapping-Mode AFM, oscillatory dissipation, effective viscosity.*

## **I. Introduction**

La connaissance des propriétés hydrodynamiques d'un liquide à l'interface solide-liquide est très importante dans de nombreuses applications impliquant des écoulements dans des géométries confinées. Les principaux domaines d'applications incluent la tribologie et la lubrification, les écoulements dans les milieux poreux, les dispositifs micro- et nano fluidiques et la biologie. Ces dernières années, le développement rapide dans le domaine de la miniaturisation et de la nano fabrication a provoqué une croissance rapide de deux nouveaux secteurs : nano- et bio- technologie. Avec la progression de ces secteurs, se situant dans les domaines micro- et nanoscopique, est venue une forte demande de la compréhension détaillée des phénomènes physiques sur de telles petites échelles. Plusieurs équipes de

---

<sup>1</sup> Université Nationale du Rwanda, Faculté des Sciences, B.P 117 Butare, Rwanda

<sup>2</sup> CPMOH, Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France.

recherches rapportent qu'à l'échelle nanométrique, près de l'interface solide, les propriétés physiques du liquide peuvent différer complètement de celles du même liquide en volume [1-8]. A ce juste titre, on peut citer deux exemples intéressants : le glissement du liquide suite à l'existence de bulles d'air de dimensions nanométriques [9-11] et la structuration en monocouches du liquide à l'interface solide [1, 7, 8]. En particulier lorsque le liquide est confiné à l'échelle du nanomètre, les monocouches sont de taille moléculaire. Le liquide ainsi obtenu voit sa viscosité augmenter de plusieurs ordres de grandeurs [3, 6, 8] avec un comportement dit « modulé » [8], c'est-à-dire qu'il passe alternativement d'un comportement quasi-solide à un comportement quasi-liquide, lorsque l'épaisseur du liquide confiné diminue. Un tel comportement suggère sans doute une variation des propriétés rhéologiques du liquide considéré à l'interface liquide-solide [4-7].

Dans ce travail, nous présentons les résultats de deux études effectuées sur le confinement du liquide entre la pointe du microscope de force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) et la surface solide plane. Avant mon arrivée au laboratoire du CPMOH (Centre de Physique Moléculaire, Optique et Hertzienne), le groupe Nanophysique sur matériaux mous et systèmes biologiques avait étudié le confinement du liquide simple aux grosses molécules, l'OMCTS, sur le graphite. Pour le moment, le groupe essaie d'améliorer le protocole de mesures pour pouvoir effectuer les mêmes expériences sur la molécule d'eau, qui est plus petite mais qui a aussi beaucoup d'enjeux en applications biologiques. Lors de mon séjour, nous avons d'abord vérifié certains résultats sur la molécule OMCTS/graphite, puis avons abordé pour la première fois dans le groupe, l'étude eau salée/mica. Mis à part cette introduction, cet article comprend deux autres parties. La deuxième partie décrit le matériel de base et ses modes de fonctionnement. La troisième traite les résultats expérimentaux liés à la structuration du liquide confiné. Enfin nous terminons par une petite conclusion.

## **II. Matériel de base et ses modes de fonctionnement**

### **II.1. Matériel de base : le microscope de force atomique (AFM)**

L'AFM fait partie de la grande famille des microscopes à sonde locale dans laquelle on recense aussi le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Micoscope). Historiquement, c'est le STM qui fut la première technique simple à fournir des images avec une résolution atomique, en 1981[13]. Cependant, le STM ne pouvait imager que des surfaces conductrices, ce qui limitait son domaine d'application aux métaux et semi-conducteurs. C'est juste avec l'invention de l'AFM, en 1986 par G. Binnig

et al. [14], que le monde scientifique dispose d'un outil puissant pour caractériser et manipuler une grande variété de matériaux à l'échelle nanométrique. Au cours des années qui ont suivi son invention, l'AFM a connu plusieurs modifications qui lui ont permis de mieux s'adapter aux mesures sur les matériaux de différentes duretés. Dans ce paragraphe, nous allons voir le principe et les différents modes de fonctionnement de l'AFM en général, en mettant un accent particulier sur le mode dynamique appelé « tapping » que nous avons exploité dans notre étude.

### II.1.1 Principe de fonctionnement de l'AFM

Le principe de base de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, de van der Waals, électrostatiques, magnétiques, de friction,...), entre une pointe fine fixée à l'extrémité libre du levier et les atomes de la surface de l'échantillon lorsque la distance pointe-surface devient petite ( $< 20$  nm). Comme l'indique la figure 1, le microscope de force atomique est composé de trois parties essentielles :

- un levier dont le bras libre comprend une pointe d'extrémité de dimensions nanométriques. C'est cette pointe qui gouverne la nature et la portée des interactions pointe-échantillon par sa taille, sa forme et ses propriétés physico-chimiques [15] ;

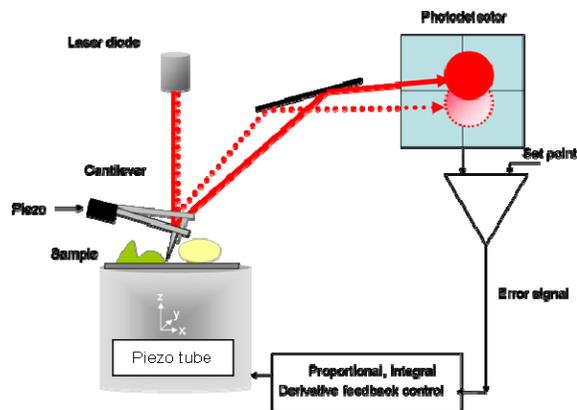


Figure 1 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

- un détecteur permettant la mesure de la déflexion du levier. Celle-ci est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du levier (réfléchissante). Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui, par effet photoélectrique, transforment l'intensité lumineuse en tension électrique. La photodiode transmet ensuite à un bloc électronique l'intensité mesurée correspondant à la déflexion de l'instant donné  $t$ . La déflexion du levier retranscrit ainsi l'intensité de la force d'interaction pointe-échantillon ;

- un tube piézoélectrique assurant le déplacement relatif, dans les trois directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de l'espace, de la pointe par rapport à l'échantillon. L'acquisition des données s'effectue par asservissement de la position de la pointe à une valeur de déflexion de référence appelée *Setpoint*. Chaque fois que la valeur mesurée est différente du Setpoint, le bloc électronique envoie aux céramiques piézoélectriques des tensions électriques susceptibles de ramener la valeur de la déflexion instantanée à la valeur de référence.

### **II.1.2 Différents modes de fonctionnement des AFM.**

Les microscopes de force atomique fonctionnent selon deux principaux modes de mesures : *statique* et *dynamique* [15]. Dans ce travail, nous nous limitons à la description grossière du mode statique pour développer davantage les modes dynamiques.

#### **A) Mode statique**

En mode statique, la pointe reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon et la mesure porte sur la déformation statique du levier, soit en déflexion -mode contact-, soit en torsion - mode force latérale-. Le mode contact permet d'obtenir la topographie de l'échantillon avec une résolution en  $z$  de l'ordre de  $0.1 \text{ \AA}$ , lorsqu'on opère sous mode d'imagerie hauteur. Quant au mode force latérale, celui-ci permet d'imager des échantillons ayant les zones de duretés différentes.

#### **B) Modes dynamiques ou oscillants**

Bien qu'il permette d'obtenir une meilleure résolution, le mode statique met en jeu les forces adhésives, de capillarités et les forces de friction qui, en augmentant la force totale, peuvent parfois endommager l'échantillon à imager et/ou la pointe. C'est dans le souci de faire face à ces inconvénients qu'ont été développés les modes dynamiques ou oscillants, avec lesquels l'interaction pointe-échantillon est mieux contrôlée. Aujourd'hui deux modes d'AFM dynamique sont mis à profit dans l'imagerie sur les matériaux aussi mous que durs. Tels sont le mode AFM de modulation en fréquence (FM-AFM : Frequency Modulation AFM) et le mode AFM de modulation en amplitude (AM-AFM : Amplitude Modulation AFM). Dans ces modes, la pointe oscille à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier. Les modes d'excitation du levier sont multiples : champ magnétique ou électrique, et acoustique (céramique piézoélectrique). Au cours de ses oscillations, le système pointe+levier se comporte comme un oscillateur harmonique loin de la surface, et comme un oscillateur amorti tout près de la surface, suite au gradient de force d'interaction. Les interactions qui interviennent en AFM dynamique sont principalement d'origine électromagnétique parmi lesquelles on peut distinguer les interactions de répulsion

à courte portée, les interactions de van der Waals, les interactions électrostatiques et les interactions magnétiques.

Lorsque le système oscillateur interagit avec la surface, trois paramètres le caractérisent : son amplitude d'oscillation, sa fréquence et sa phase. L'asservissement peut se faire sur chacun de ces trois paramètres. Dans ce paragraphe, nous allons décrire avec plus de détails le mode AM-AFM que le mode FM-AFM, ceci pour de raisons spécifiques à notre travail sur la structuration du liquide confiné.

### **B.1) Mode FM-AFM**

En mode FM-AFM, souvent appelé mode *Non Contact Résonant*, le système pointe+levier oscille tout près de la surface de l'échantillon sans jamais entrer en contact avec celle-ci. L'amplitude d'oscillation et le retard de phase (correspondant à la fréquence de résonance) du système sont maintenus constants à toute distance levier-échantillon, et les quantités mesurées sont le déplacement de la fréquence de résonance et l'évolution du coefficient de dissipation en fonction de la distance entre le levier et la surface. L'amplitude d'excitation de l'oscillateur est ajustée par une boucle électronique de contrôle automatique de gain qui agit de façon à toujours conserver l'amplitude à la résonance de l'oscillateur constante. C'est avec le mode FM-AFM que les mesures mécaniques à l'échelle du nanomètre ont été réalisées pour la première fois [15].

### **B.2 Mode AM-AFM**

Dans le mode AM-AFM, appelé aussi mode « tapping » [16], la pointe touche la surface pendant une fraction de la période d'oscillation. En tapping, on fixe la fréquence et l'amplitude d'excitation pour mesurer les variations de l'amplitude du système pointe+levier, et la phase en fonction de la distance pointe-surface. Dans ce paragraphe, nous allons d'abord voir le principe du mode tapping et les signaux qu'il permet de détecter. Ensuite nous verrons le comportement du levier dans un milieu liquide, et enfin nous terminerons par l'indication des équations qui régissent le mouvement du levier lorsqu'il oscille aux faibles amplitudes dans un liquide confiné.

#### **B.2.1 Principe du mode tapping et les signaux détectés**

En mode tapping, la mise en oscillations du système est assurée par un bimorphe piézo-électrique exciteur situé à la base du levier. Lors de l'excitation du système pointe+levier, on impose au piézo exciteur un forcing  $F_0 \cos(\omega t)$ . La réponse du système à cette excitation, de la forme  $A \cos(\omega t + \varphi)$ , produit une tension de même forme à la sortie des photodiodes.

La tension sinusoïdale excitant le piézo joue aussi le rôle du signal de référence pour la détection synchrone du signal de sortie des photodiodes. Les signaux recueillis au niveau de la détection synchrone sont l'amplitude  $A$  et le retard de phase  $\varphi$  de l'oscillateur par rapport au forcing exciteur.

Lorsque le système se trouve loin de la surface, il réagit au forcing exciteur comme un oscillateur harmonique de type masse-ressort, de fréquence de

résonance  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_l}{m^*}}$ , et de facteur de qualité  $Q$ , où  $k_l$  est la raideur du

levier et  $m^*$  est la masse effective du système pointe+levier. Dans ce cas, la dépendance de l'amplitude avec l'amplitude d'excitation peut être calculée par l'expression [16]

$$A(\omega) = \frac{F_0/m^*}{\left[ (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left( \frac{\omega\omega_0}{Q} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

(1)

et le retard de phase par

$$\tan \varphi = \frac{\omega\omega_0/Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2)$$

En s'approchant de la surface, le système voit sa fréquence de résonance diminuer sous l'effet d'un gradient de force d'interaction  $\frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial z}$  pour

donner  $\omega_0' = \omega_0 \left( 1 - \frac{\partial F_{\text{int}} / \partial z}{k_l} \right)^{1/2}$ . Tout ce passe comme si le système évoluait

avec une raideur effective  $k_{\text{eff}} = k_l - \frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial z} = k_l - k_{\text{int}}$ .

Les données expérimentales que l'on obtient sont de deux types : images et courbes d'approche-retrait. Les images sont formées par asservissement de la position de la surface sur une amplitude d'oscillations de consigne,  $A_{SP}$ . En tout point de la zone imagée, on enregistre simultanément la hauteur  $h$  du tube piézo-électrique permettant de maintenir l'amplitude des oscillations constante,  $A=A_{SP}$  et le retard de phase  $\varphi$  de l'oscillateur. C'est ainsi que l'on obtient deux images appelées respectivement « en hauteur » et « de contraste de phase » dont le contraste est dû aux variations de  $h$  et  $\varphi$ .

Les courbes d'approche-retrait permettent d'accéder aux propriétés physiques locales de l'échantillon et contiennent l'information permettant de déterminer les origines physiques du contraste, par exemple. Une courbe d'approche-retrait représente l'évolution de l'amplitude  $A$  et de la phase  $\varphi$  de l'oscillateur en fonction de la position  $z$  lors d'un aller-retour selon l'axe  $z$  en un point  $(x, y)$  de la surface. La figure 2 montre un exemple de courbes d'approche-retrait expérimentale obtenue sur une surface de silice. Nous nous limiterons à illustrer l'évolution de l'amplitude du levier en fonction de la hauteur  $\Delta z$  du tube piézo-électrique à l'air. Elle donne les variations de la différence  $A-A_l$  entre l'amplitude du levier et son amplitude libre, en fonction de la hauteur  $\Delta z$ .

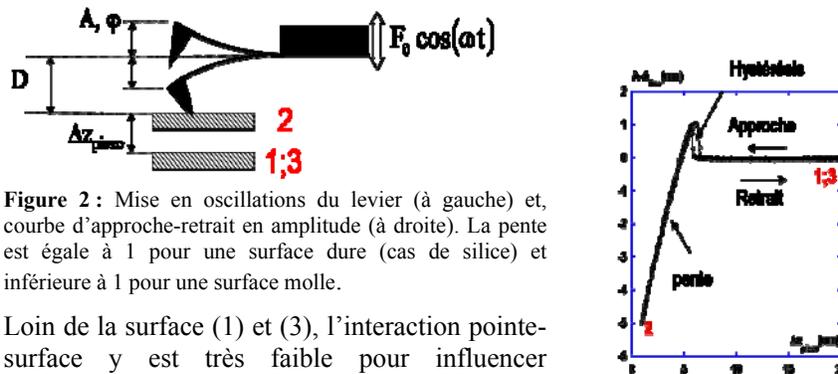


Figure 2 : Mise en oscillations du levier (à gauche) et, courbe d'approche-retrait en amplitude (à droite). La pente est égale à 1 pour une surface dure (cas de silice) et inférieure à 1 pour une surface molle.

Loin de la surface (1) et (3), l'interaction pointe-surface  $y$  est très faible pour influencer l'amplitude. L'amplitude reste alors avec sa valeur libre. L'approche de l'échantillon entraîne un saut d'amplitude dû aux interactions de van der Waals. (2) Le contact de l'échantillon réduit l'amplitude suite à l'augmentation des interactions répulsives. Au retrait, on observe l'hystérésis d'amplitude liée aux forces d'adhésion entre la pointe et la surface. Dans un milieu liquide, ces forces sont écrantées à cause de la constante diélectrique de l'eau et, par conséquent, on n'observe quasiment pas de saut d'amplitude ni d'hystérésis au retrait.

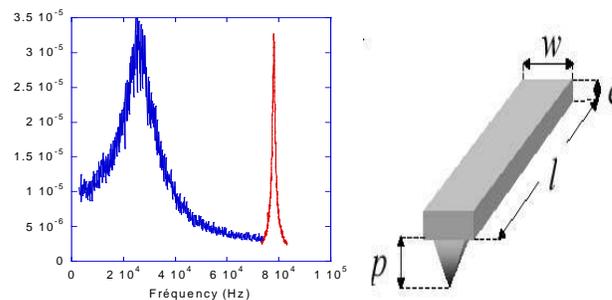
Maintenant que nous connaissons le principe du mode tapping, approfondissons notre compréhension en milieu liquide.

### B.2.2. Comportement du levier dans un milieu liquide en mode dynamique AM- AFM

A la catégorie de forces d'interaction que nous avons énumérées plus haut qui, normalement, agissent entre la pointe et la surface s'ajoute les forces dues aux modifications apportées par l'environnement (liquide, air ou vide)

du système pointe-surface. En particulier, lorsqu'on travaille dans un milieu liquide, on doit tenir compte de ses forces caractéristiques telles que les forces hydrodynamique [10], de solvation (agissant sur la surface confinant le liquide) [8] et les interactions hydrophiliques ou hydrophobiques.

Lorsqu'on travaille avec le mode tapping dans un milieu liquide, le système oscillateur pointe+levier subit un amortissement hydrodynamique et son facteur de qualité  $Q$  chute fortement par rapport à ses valeurs dans l'air ou dans le vide secondaire. Avec cette chute du facteur de qualité, le système perd alors sa sensibilité aux interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon lorsque leur distance de séparation diminue. La figure 3 montre les courbes de résonance d'un levier commercial (Nanoscope III-extended Multimode, Veeco Instruments), obtenues dans l'air et dans l'eau par la méthode de bruit thermique [17].



**Figure 3 :** A droite, les paramètres géométriques d'un levier. A gauche, les spectres de résonance d'un levier à l'air (étroit) et dans l'eau (large) pour  $L = 100 \mu\text{m}$ ,  $w = 20 \mu\text{m}$  et  $e = 0,8 \mu\text{m}$ .

Remarquer un déplacement vers les basses fréquences de la résonance et un élargissement dû à la forte dissipation induite par la viscosité de l'eau. La détermination du facteur de qualité fournit les valeurs de  $Q \approx 90-100$  à l'air et de  $Q \approx 3$  dans l'eau.

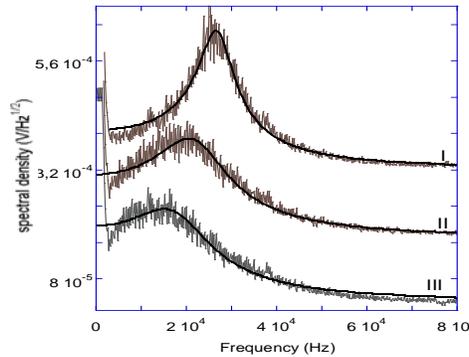
En outre, lorsque le levier approche l'échantillon, l'oscillateur subit une augmentation de l'amortissement provenant du pincement hydrodynamique du liquide entre les deux surfaces en approche [3]. La grandeur de la dissipation de pincement dépend étroitement de la géométrie. Pour une pointe sphérique de rayon  $R_p$  approchant une surface plane jusqu'à une séparation  $D$  dans un liquide de viscosité  $\eta$ , le terme de pincement est donné par [3]

$$\gamma_{pinc} = 6\pi\eta \frac{R_p^2}{D}.$$

De ce pincement résulte une force qui s'oppose au mouvement du levier en produisant un élargissement et un déplacement supplémentaires de la courbe de résonance. La figure 4 représente les mesures expérimentales des spectres de résonance réalisés aux différentes distances dans l'eau, sur le levier commercial, par notre groupe.

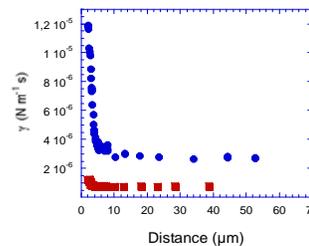
Pour essayer de réduire l'amortissement hydrodynamique dans les liquides, notre groupe [18] a développé un calcul analytique à partir des équations hydrodynamiques de Navier-Stokes. Nous avons alors constaté que l'amortissement est d'autant plus faible que les paramètres géométriques, en l'occurrence la longueur  $l$  et la largeur  $w$ , du levier sont petits.

La figure 5 montre une chute de la dissipation mesurée par un levier modifié de largeur  $w = 4 \mu m$  par rapport à celle obtenue par le même levier de type commercial, dont la largeur est  $w = 20 \mu m$ .



**Figure 4 :** Mesures expérimentales de la résonance d'un levier dans l'eau à différentes distances d'une surface. Courbe I ( $D = 41,6 \mu m$  ;  $f_0 = 27,134 \text{ kHz}$  ;  $Q = 3,45$ ) ; Courbe II ( $D = 1,2 \mu m$  ;  $f_0 = 23,506 \text{ kHz}$  ;  $Q = 1,4$ ) ; Courbe III ( $D = 0,025 \mu m$  ;  $f_0 = 19,967 \text{ kHz}$  ;  $Q = 1,09$ ).

**Figure 5 :** Dissipation expérimentale mesurée dans l'eau en fonction de la distance levier-surface de l'échantillon. En cercles pleins, la dissipation d'un levier commercial :  $w = 20 \mu m$  ;  $f_0 = 27,3 \text{ kHz}$  ;  $Q = 3,4$ . En rectangles pleins, la dissipation du même levier modifié par la méthode FIB (Faisceau d'Ions Focalisés) :  $w = 4 \mu m$ ,  $f_0 = 37,3 \text{ kHz}$  ;  $Q = 2$



Dans le sous paragraphe suivant, nous allons voir le système d'équations simples qui régissent le mouvement du levier, lorsque ce dernier oscille avec de faibles amplitudes dans un liquide confiné.

### B.2.3. Mouvement du levier oscillant aux faibles amplitudes dans un liquide confiné

Pour un levier oscillant avec de très faibles amplitudes comparées aux portées des interactions mesurées, le mouvement du levier peut être décrit, avec une bonne approximation, par l'équation [8]

$$m^* \ddot{z} + (\gamma_0 + \gamma_{\text{int}}) \dot{z} + (k_l + k_{\text{int}})z = F_0 \exp(i\omega t). \quad (3)$$

Dans cette équation  $F_0 = \frac{k_l A_0}{Q}$  représente l'amplitude de la force d'excitation,  $m^*$  est la masse effective du système,  $\gamma_0$  est la dissipation hydrodynamique due à la viscosité du liquide loin de la surface et est reliée au facteur de qualité  $Q$  et la fréquence de résonance par l'équation  $Q = \frac{m^* \omega_0}{\gamma_0}$ .

$A_0$  est l'amplitude loin de la région d'interaction,  $k_l$  est la raideur du levier, et  $z$  est la position instantanée du levier.

Le confinement du fluide induit une force aux deux contributions : une qui est un terme conservatif ( $-k_{\text{int}}z$ ) et l'autre un terme dissipatif ( $-\gamma_{\text{int}}\dot{z}$ ), où  $k_{\text{int}}$  et  $\gamma_{\text{int}}$  sont respectivement la raideur effective d'interaction et le coefficient de dissipation du liquide confiné.

La solution stationnaire  $z = A \exp j(\omega t + \varphi)$  de l'équation (3) conduit aux coefficients de raideur et de dissipation :

$$k_{\text{int}} = k_l \left( \frac{A_0 \cos(\varphi)}{AQ} - 1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \quad (4)$$

et

$$1 + \frac{\gamma_{\text{int}}}{\gamma_0} = -\frac{\omega_0 A_0}{\omega A} \sin(\varphi) \quad (5)$$

où  $A$  et  $\varphi$  sont respectivement l'amplitude et la phase d'oscillation du levier mesurées,  $\omega$  étant la fréquence d'excitation.

### III. Résultats sur la structuration du liquide à l'interface solide

Plusieurs études, menées sur le comportement du liquide aux interfaces solides avec des méthodes variées, rapportent la structuration du liquide due à la présence des interactions avec le mur solide [1-8].

En plus de la simple structuration, certains de ces rapports affirment même, pour un liquide confiné entre deux surfaces solides, le comportement oscillatoire de la force de solvation en fonction de la distance de

confinement [1, 3, 8]. Ces forces oscillatoires de solvation sont caractérisées par une augmentation en amplitude lorsque la distance de confinement diminue (en tendant vers zéro), la périodicité des oscillations étant approximativement égales au diamètre des molécules du liquide confiné.

Dans ce travail, nous sommes partis des récents résultats obtenus par notre groupe en rapport avec la structuration de l'OMCTS sur une surface de graphite [8], et avons adopté la technique qui y est déjà développée pour étudier la structuration de l'eau salée sur le mica.

### III.1 Description de l'expérience

L'expérience consiste à faire vibrer le système pointe+levier dans un liquide, en appliquant au piézo un forcing constant  $F_0 \cos(\omega t)$ . Le confinement du liquide se réalise entre la pointe de l'AFM et le substrat (voir figure 6). Pour un forcing faible, le système se comporte alors comme un oscillateur harmonique animé

d'un mouvement sinusoïdal de faible amplitude  $A \cos(\omega t + \varphi)$  où  $\varphi$  est le déphasage par rapport au signal de l'excitation. La mesure porte sur les variations de l'amplitude et de la phase en fonction de la distance de séparation pointe-échantillon.

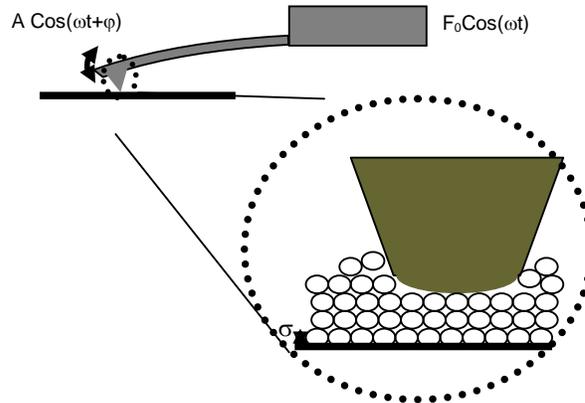


Figure 6 : Schéma de la pointe confinant le liquide

### III.2 Matériel et ses caractéristiques

Toutes les expériences se sont déroulées dans les conditions de température et de pression ambiantes en utilisant le mode tapping d'un AFM commercial (NanoScope III-extended Multimode Veeco Instrument). Les liquides confinés sont l'OMCTS et l'eau pure désionisée et filtrée Milli-Q<sup>TM</sup> (Millipore, Molsheim, France) à laquelle on ajoute le NaCl  $10^{-2}$  mole/l.

Les substrats respectifs sont les surfaces planes de graphite et de mica fraîchement clivés (surface propre et de rugosité atomique). Les leviers qui

ont été utilisés sont de type MikroMasch, longs et fins, et sont caractérisés par leur fréquence de résonance dans le liquide  $f_0$ , leur facteur de qualité  $Q$ , leur rayon de la pointe  $R_p$  et leur raideur  $k_l$ . Pour l'OMCTS,  $f_0 = 32,2 \text{ kHz}$ ;  $Q = 3,7$ ;  $R_p = 10 \text{ nm}$  et  $k_l = 0,95 \text{ N/m}$ . Pour l'eau pure MQ,  $f_0 = 45 \text{ kHz}$ ;  $Q = 5$ ;  $R_p = 100 \text{ nm}$  et  $k_l = 3 \text{ N/m}$ . L'amplitude de vibration et la phase ont été mesurées en utilisant un détecteur synchrone (Stanford RS850DSP) et les données de sortie ont été enregistrées avec un oscilloscope digital TDS3032 (10000 points/chenal memory). Il convient de préciser que ces manipulations aux « petites amplitudes » n'ont été possibles que grâce aux développements réalisés au sein du groupe.

### III.3 Analyse et interprétation des résultats

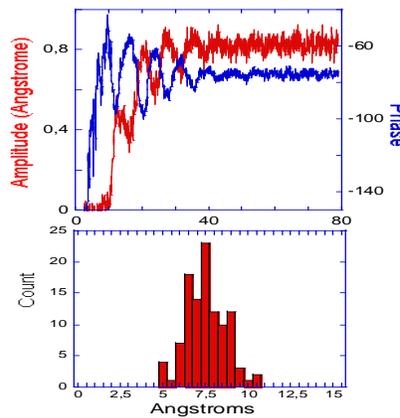
L'analyse des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel approprié de traitement de données appelé « Kaleidagraph 3.5 ». Etant donné que nous avons opéré à la résonance et avec de faibles amplitudes, la détermination de la raideur effective d'interaction et du coefficient de dissipation du liquide confiné se fait aisément à l'aide des relations (4) et (5) sous leurs formes simples respectives

$$k_{\text{int}} = k_l \frac{\cos(\varphi)}{A_{\text{norm}} Q} \quad (6) \quad \text{et} \quad 1 + \frac{\gamma_{\text{int}}}{\gamma_0} = -\frac{1}{A_{\text{norm}}} \sin(\varphi) \quad (7)$$

où  $A_{\text{norm}} = \frac{A}{A_0}$  représente l'amplitude normalisée.

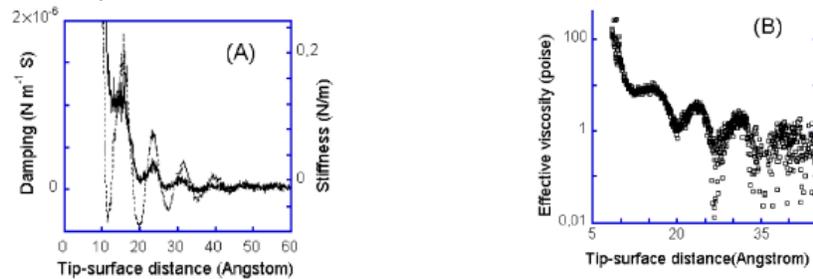
#### a) Confinement de l'OMCTS sur le graphite

La figure 7 est relative au confinement de l'OMCTS. En haut, elle nous montre que l'amplitude et la phase présentent les oscillations lorsque la pointe approche la surface. Les oscillations correspondant à l'amplitude sont en opposition de phase par rapport à celles de la phase. L'histo-gramme d'en bas donne la valeur de la période des oscillations qui est égale au diamètre des molécules du liquide confiné. La mesure a donné une période de  $7,8 \text{ \AA}$  qui correspond bien au diamètre de l'OMCTS [8].



**Figure 7 :** En haut, l'amplitude et la phase aux différentes distances pointe-surface. En bas, l'histogramme des périodes d'oscillations déduites à partir de 20 courbes (amplitude et phase).

La figure 8A montre la variation du coefficient de dissipation en fonction de la distance de séparation pointe-surface. Lorsque la pointe approche la surface, la dissipation augmente et présente aussi une variation oscillatoire dont la période est égale au diamètre moléculaire du liquide confiné (OMCTS ici). De la même figure on voit que la dissipation est en phase avec la courbe de la raideur d'interaction (ligne en pointillés). La dissipation présente ses maxima aux distances pointe-surface égales aux multiples entiers du diamètre moléculaire, et les minima aux distances correspondant aux multiples demi-entiers dudit diamètre.



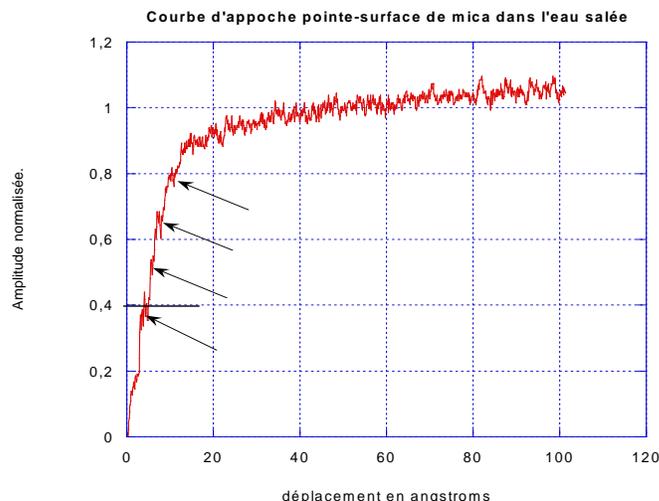
**Figure 8 :** (A) Dissipation et raideur d'interactions mesurées pour le liquide confiné en fonction de la distance de séparation pointe-surface. (B) Viscosité effective extraite des données sur la dissipation lorsque la pointe approche la surface.

Pour chaque distance de séparation pointe-surface  $D$ , le liquide confiné peut être décrit par un fluide ayant une viscosité effective  $\eta_{eff} = \frac{\gamma_{int} D}{6\pi R_p^2}$ . La figure

8B montre que lorsque la pointe approche la surface, cette viscosité effective est aussi pourvue d'un comportement oscillatoire dont la période est égale au diamètre des molécules du liquide confiné.

#### **b) Confinement de l'eau salée sur la surface de mica**

La figure 9 représente la variation de l'amplitude d'oscillation du levier en fonction de la distance (déplacement) de séparation pointe-surface. Ce résultat a été obtenu lors de mon séjour, et pour la première fois dans notre groupe. Pour les séparations qui sont inférieures ou égales à 20 Å, la courbe présente des oscillations qui rappellent la structuration en monocouches du liquide, à son interface avec le solide.



**Figure 9 :** Structuration de l'eau salée ( $[\text{NaCl}] = 10^{-2}$  mole/l) confinée entre une surface de mica et la pointe de l'AFM. Le comportement oscillatoire de la variation de l'amplitude en fonction de la distance pointe-surface est bien visible pour un déplacement compris entre zéro et 20 angströms. Les flèches indiquent les positions des pics.

Ce résultat est très encourageant et reste cependant qualitatif car on observe les pics périodiquement espacés mais qui sont bruités (voir leurs positions sur la figure 9). A cause de la dérive thermique et de la petite dimension des molécules du liquide étudié, nous n'avons pas pu déterminer proprement la période des oscillations de l'eau salée comme cela a été fait pour l'OMCTS. Le protocole de stabilisation de la dérive est à optimiser, ce qui est en cours, pour obtenir les résultats quantitativement exploitables.

#### IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté les résultats expérimentaux de deux liquides simples confinés entre une surface plane solide et la pointe du microscope de force atomique utilisé en mode tapping. Nous avons montré que lorsque la pointe approche la surface, aux distances de séparation typiquement comprises entre zéro et 20 Å, le liquide se structure en monocouches d'épaisseur égale au diamètre moléculaire. Pour l'OMCTS confiné sur la surface de graphite, nous avons trouvé que les courbes représentatives de l'amplitude et du retard de phase en fonction de la distance de séparation pointe-surface, adoptent un caractère oscillatoire tout près de la surface. La période d'oscillations mesurée est le diamètre moléculaire du liquide. Le même comportement a été observé aussi sur les

courbes représentatives de la raideur d'interaction et de la dissipation pour l'OMCTS. Cette structuration du liquide s'accompagne d'une forte variation des propriétés rhéologiques du liquide à l'interface solide. Nous avons aussi trouvé que l'eau salée se structure sur la surface de mica, mais faute de temps, l'étude n'a pas été menée jusqu'au bout. Les résultats de cette étude sont très encourageants du point de vue qualitatif, mais il reste à régler les problèmes techniques liés à la dérive thermique pour mieux exploiter les données et améliorer la résolution. Nous envisageons entreprendre cette étude dans un proche avenir.

### **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du groupe Nanophysique sur matériaux mous et Systèmes biologiques du Laboratoire du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) à l'université Bordeaux I. Je voudrais remercier Monsieur Jean-Pierre AIME de m'avoir intégré dans son groupe, et Monsieur Eric FREYSZ pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire dans le cadre du stage.*

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Abdelhamid MAALI et à Touria COHEN-BOUHACINA pour m'avoir proposé ce sujet de travail et avoir assuré sa direction. Leurs conseils, leur disponibilité et surtout le partage de leur savoir-faire m'ont été d'une importance capitale.*

*Je tiens à remercier tous les membres du groupe Nanophysique sur matériaux mous et Systèmes biologiques pour leur chaleureux accueil, leur bonne humeur et leurs nombreux services, et plus particulièrement Cédric JAI pour son appui logistique en Informatique.*

### **Bibliographie**

- [1] J. N. Israelachvili et R. M. Pashley, *Nature* **306**, 249(1983)
- [2] Q. Du, E. Freysz et Y. Ron Shen, *Phys. Rev. Lett.* **72(2)**, 238(1994)
- [3] S. J. O'Shea et M. E. Welland, *Langmuir* **14**, 4186(1998)
- [4] U. Raviv, P. Laurat et J. Klein, *Nature* **413**, 51(2001)
- [5] U. Raviv et J. Klein, *Science* **297**, 1540(2002)
- [6] A. Dhinojwala, *Mat. Sci. et Techn.* **19**, 1170(2003)
- [7] S. Jeffery, P. M. Hoffmann, J. B. Pethica, C. Ramanujan, Özgür Özer et Ahmet Oral, *Phys. Rev. B* **70**, 054114(2004)
- [8] A. Maali, T. Cohen-Bouhacina, G. Couturier et J. P. Aimé, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086105(2006)
- [9] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, E. Charlaix, *Eur. Phys. J. E.* **9**, 47(2002)

- [10] C. Neto, D. R. Evans, E. Boanaccorso, H.-J. Butt et V. S J Craig, Rep. Prog. Phys. **68**, 2859(2005)
- [11] L. Joly, C. Ybert et L. Bocquet, Phys. Rev. Lett. **96**, 046101(2006)
- [12] H. Sakuma, K. Otsuki et K. Kurihara, Phys. Rev. Lett. **96**, 046104(2006)
- [13] P. M. Hoffmann, Encyclopedia of Nanotechnology, Dekker(2004)
- [14] G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56(9)**, 930(1986)
- [15] S. Kopp-Marsaudon, T. Cohen-Bouhacina et J. P. Aimé, Spectra Analyse **31(225)**, 15(2002)
- [16] R. García et R. Pérez, Surface Science Reports **47**, 197(2002)
- [17] A. Maali, C. Hurth, C. Jai, T. Cohen-Bouhacina, R. Boisgard et J. P. Aimé, J. Appl. Phys. **97**, 074907(2005)
- [18] A. Maali, T. Cohen-Bouhacina, C. Jai, C. Hurth, R. Boisgard, J. P. Aimé, D. Mariolle et F. Bertin, J. Appl. Phys. **99**, 024908(2006)