

# Indenter du verre avec un liquide ?

Richard Villey<sup>(1)</sup>, Cécile Cottin-Bizonne<sup>(1)</sup>, Liliane Léger<sup>(2)</sup>,  
Élisabeth Charlaix<sup>(1,3)</sup> et Frédéric Restagno<sup>(2)</sup>

(1) Institut Lumière Matière, Université Lyon 1 – CNRS, 69622 Villeurbanne

(2) Laboratoire de physique des solides, Université Paris Sud – CNRS, 91405 Orsay

(3) Laboratoire interdisciplinaire de physique, Université Grenoble 1 – CNRS, 38402 Grenoble

Pour décrire les écoulements à des échelles nanométriques, on postule souvent que les fluides conservent leur comportement macroscopique à ces échelles et peuvent être décrits par des approches de type « milieu continu ».

La question suivante se pose alors naturellement : jusqu'à quelle taille de confinement cette hypothèse reste-t-elle valable ?

Dans cet article, nous montrons qu'en réalité des liquides newtoniens conservent leurs propriétés mécaniques ordinaires à ces échelles, et que l'élasticité mesurée est en fait celle des parois qui confinent. Il faudra en tenir compte à l'avenir.

Cela ouvre une piste nouvelle : utiliser un liquide pour sonder une paroi solide.

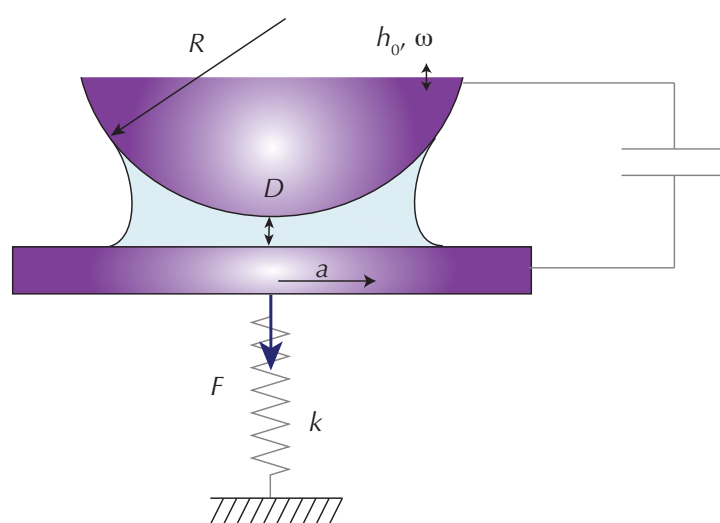
Ce travail, ainsi que la rédaction et la publication de l'article original [2], ont fait l'objet d'un film d'animation, « Le chercheur et son article : une aventure en trois actes », qui peut être vu sur le site : <http://hebergement.u-psud.fr/supraconductivite/stopmotion.html>.

(a) Liquides dont la loi contrainte – vitesse de déformation est linéaire.

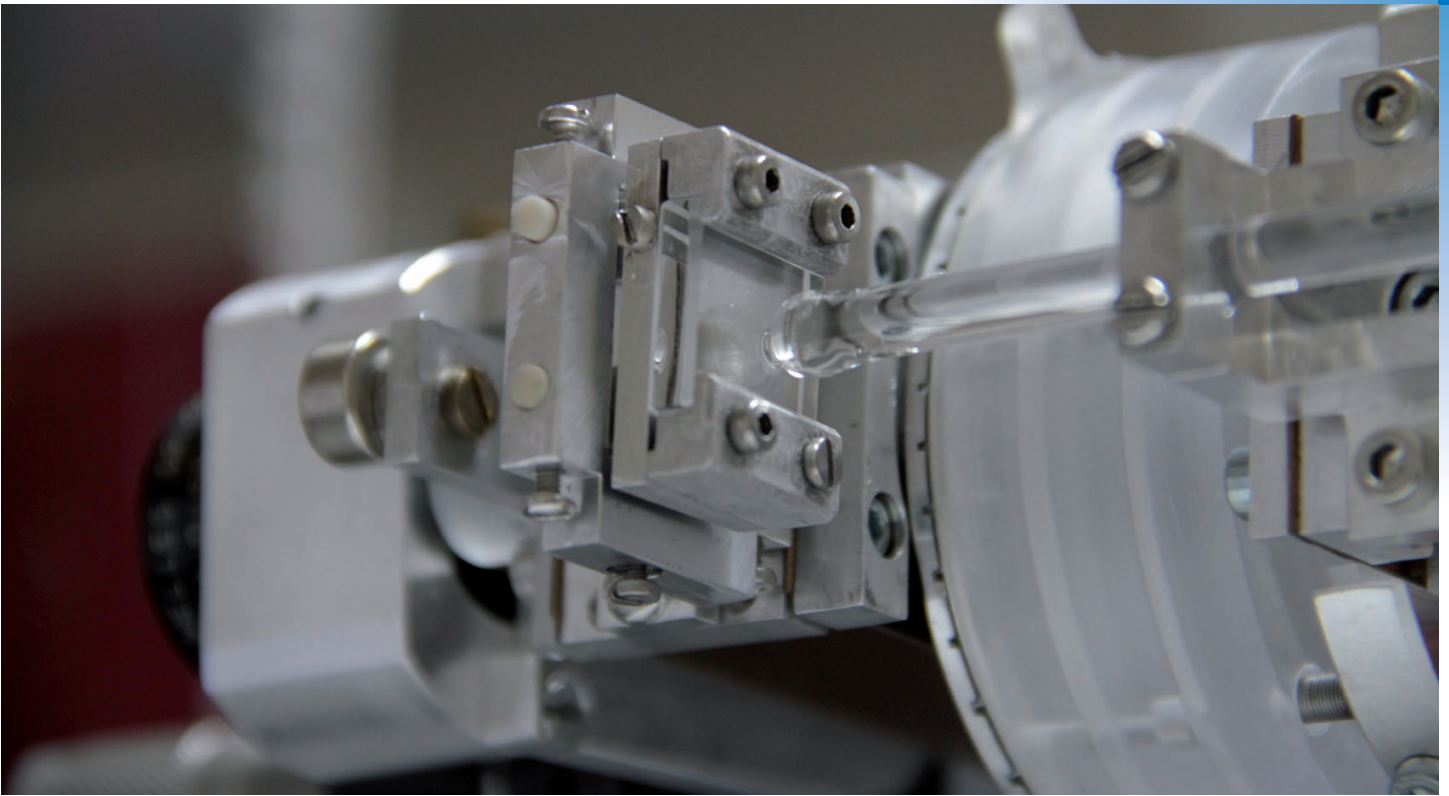
Les propriétés mécaniques des liquides confinés sont largement étudiées du fait de leurs applications potentielles, par exemple dans le domaine de la lubrification ou de la désalinisation de l'eau de mer. Plusieurs études ont mis en évidence des changements de propriétés mécaniques aux échelles nanométriques avec, en particulier, l'apparition d'un module élastique de cisaillement. Ces modifications de propriétés sont-elles liées à des modifications structurelles ? Sont-elles liées à des changements des lois physiques à prendre en compte ? Le débat fait rage dans la communauté. Pour le savoir, nous avons réalisé des expériences précises de nanorhéologie de liquides newtoniens<sup>(a)</sup> confinés, en utilisant un appareil à forces de surface dynamiques.

## Un nanorhéomètre : l'appareil à forces de surface dynamiques

Lorsqu'on cherche à connaître les propriétés mécaniques d'un liquide, on le place en général dans un rhéomètre. Le principe de ces appareils est de mesurer la contrainte nécessaire pour cisailier le liquide, par exemple en déplaçant périodiquement deux plaques parallèles séparées d'une distance  $D$ , avec une amplitude de déplacement périodique. Cependant, il est impossible de réaliser simplement une telle expérience pour des distances  $D$  qui deviennent nanométriques. En effet, pour cela, il serait nécessaire de régler le parallélisme entre les surfaces avec une précision inaccessible actuellement.



**1. Principe de l'expérience.** Un liquide est forcé de s'écouler entre une sphère de rayon  $R$  et un plan de pyrex, séparés par une distance  $D$ . En plus d'un mouvement d'approche lent, la sphère oscille à la fréquence  $\omega/2\pi$  avec une amplitude  $h_0$ . La distance est mesurée grâce à un capteur capacitif représenté sur le schéma. La force est mesurée grâce à la déformation d'une pièce élastique symbolisée par le ressort.



L'appareil à forces de surface dynamiques.

Une alternative est de placer le liquide entre une sphère et un plan. C'est ce qui est fait dans les appareils à forces de surface dynamiques (dSFA pour dynamic Surface Forces Apparatus) : on rapproche un plan et une bille millimétrique, tous deux en pyrex, immergés dans le liquide que l'on veut tester, jusqu'à ce que quelques nanomètres seulement les séparent (fig. 1) [1]. On fait osciller la sphère perpendiculairement au plan, et l'on mesure la force nécessaire pour produire cette oscillation. Ces appareils constituent ainsi de véritables rhéomètres qui permettent de créer des écoulements ultra-confinés. La fréquence des oscillations de la bille est variable, comme dans les rhéomètres classiques, mais l'amplitude n'est que d'une fraction de nanomètre.

Dans un tel écoulement entre une sphère de rayon  $R$  et un plan non déformable éloigné d'une distance  $D$ , la force complexe (puisque la sollicitation est sinusoïdale) appliquée sur la sphère (et transmise au plan par l'écoulement) vaut :

$$F^* = (6\pi R^2/D) Z^* h^* \quad (1),$$

où  $h^* = h_0 \exp(i\omega t)$  est l'amplitude complexe du déplacement et  $Z^* = Z' + iZ''$  est la réponse qu'on cherche à mesurer. Sa partie réelle,  $Z'$ , est liée à la réponse élastique du système, pour laquelle la déformation est proportionnelle à la contrainte. De même, la partie imaginaire  $Z''$  rend compte de la dissipation. Pour un liquide parfaitement newtonien de

viscosité  $\eta$  confiné entre des parois infiniment rigides, la contrainte varie comme le taux de cisaillement, c'est-à-dire le gradient de vitesse, et on s'attend à mesurer la force dite « de Reynolds » :

$$F^* = i (6\pi\omega\eta R^2/D) h^*.$$

### Réponse élastique apparente d'un liquide newtonien confiné

Nous avons mesuré la fonction complexe  $Z' + iZ''$  pour un mélange eau/glycérol, afin d'observer à partir de quel confinement la force s'éloignerait de celle de Reynolds. Dans un rhéomètre classique, les propriétés rhéologiques du mélange eau/glycérol choisis sont celles d'un liquide newtonien de viscosité  $\eta$  et la réponse du liquide est purement imaginaire :  $Z^* = i\omega\eta$ . Pour une fréquence de 19 Hz et une viscosité de 35 mPa.s, on s'attendait ainsi à mesurer uniquement une composante imaginaire  $Z'' = 4,18$  Pa.

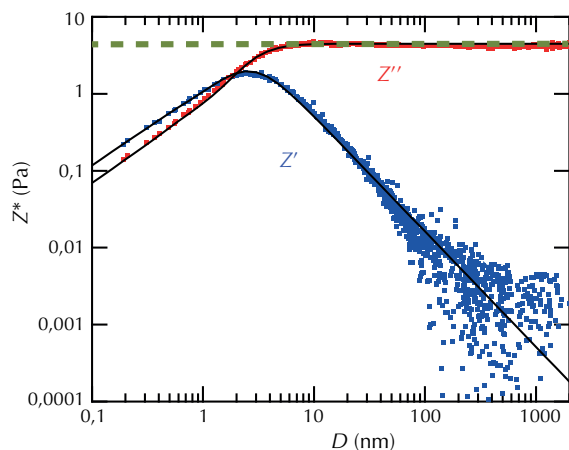
Or, la fonction complexe mesurée s'écarte du résultat attendu ( $Z' = 0$  et  $Z'' = 4,18$  Pa, en tirets verts sur la figure 2). Si l'on se concentre dans un premier temps sur les grandes distances sphère-plan  $D$ , on observe que  $Z''$  est égal à la valeur attendue, mais nous mesurons aussi une partie réelle  $Z'$ , c'est-à-dire une réponse élastique. Quand la distance  $D$  décroît, cette réponse élastique augmente et la partie imaginaire, c'est-à-dire la dissipation, se met à décroître. Il existe alors une distance critique  $D_c$  pour

laquelle la réponse mécanique mesurée est plus élastique que visqueuse. Sur la figure 2, cette distance vaut  $1,4 \pm 0,1$  nm.

### Le confinement élastique

Pour interpréter nos résultats, nous avons proposé de remettre en question l'utilisation de l'équation (1) (qui fait l'hypothèse, classique en nanorhéologie, que la réponse complexe mesurée  $Z^*$  est égale au module élastique complexe du liquide), pour tenir compte du fait que... le pyrex de la sphère et du plan n'est pas un matériau parfaitement indéformable. Lorsque la sphère oscille, l'écoulement exerce une pression sur le plan et la sphère. Cette pression est faible lorsque la sphère est loin du plan, mais elle déforme tout de même ces surfaces. Les appareils à forces de surface étant particulièrement sensibles, ils détectent la force élastique liée à ces déformations. Quand  $D$  diminue, la force visqueuse augmente comme le prévoit la formule de Reynolds, les déformations élastiques de la sphère et du plan augmentent aussi, ce qui explique l'augmentation de  $Z'$ . À la limite des petites valeurs de  $D$  (confinement très important),  $Z'$  devient du même ordre de grandeur que  $Z''$  car la déformation des surfaces devient du même ordre de grandeur que l'amplitude des oscillations, et le liquide ne coule plus. Ce sont alors les surfaces de pyrex qui se déforment pour suivre l'oscillation de la sphère. La distance critique





**2. Module de cisaillement complexe  $Z^* = Z' + iZ''$  apparent d'un mélange eau-glycol** de viscosité  $\eta = 35$  mPa.s, mesuré à 19 Hz entre une sphère de pyrex de rayon  $R = 3,59$  mm et un plan du même verre, en fonction de la distance sphère-plan (distance de confinement)  $D$ . Le trait en tirets verts représente ce qui serait mesuré pour le même liquide entre des surfaces non déformables. La simulation (lignes noires) est obtenue en tenant compte de la déformation des surfaces de pyrex, sans paramètre ajustable.

>>>

peut-être calculée [2] :

$$D_c = 2,16 R (\eta\omega/E)^{2/3} \quad (2).$$

Cette distance critique est proportionnelle au rayon  $R$  de la sphère. Sa valeur résulte d'une compétition entre la dissipation visqueuse du liquide et la déformation élastique de la sphère et du plan. Elle fait naturellement intervenir le rapport des modules de cisaillement du liquide et des surfaces confinantes (on utilise ici leur module d'Young  $E$ ). Dans le cas des paramètres

expérimentaux de la figure 2, la distance critique théorique vaut  $1,40 \pm 0,05$  nm, en très bon accord avec la valeur mesurée. En fait, si l'on tient compte de la déformation des surfaces, nous pouvons prédire la totalité du comportement observé sur cette figure sans paramètre ajustable (voir la simulation en traits continus noirs sur la figure 2), puisque tous les paramètres expérimentaux intervenant dans la formule (2) ont été mesurés indépendamment.

## Conclusion

De telles mesures des propriétés visqueuses et élastiques d'une large gamme de liquides pour des confinements allant jusqu'à une taille moléculaire, peuvent être interprétées en supposant que les liquides conservent leurs propriétés mécaniques macroscopiques.

Ces résultats ont plusieurs conséquences. Ils obligent tout d'abord à revisiter un certain nombre de mesures de la littérature, qui suggéraient l'existence de comportements anormaux. D'autre part, ils ouvrent la possibilité d'utiliser le phénomène de déformation des parois par un liquide pour sonder des interfaces solide/liquide fragiles (comme des couches biologiques) qui ne pourraient supporter sans endommagement le contact direct d'une sonde solide [3]. Un liquide peut ainsi être utilisé comme un indenteur délicat pour sonder des propriétés de solides ! ■

## Références

- 1• Les détails techniques sur le fonctionnement et les capteurs du dSFA ont été donnés dans : É. Charlaix *et al.*, « Propriétés hydrodynamiques au voisinage d'une surface », *Reflète de la physique* **22** (2010-2011) 14-18.
- 2• Article original : R. Villey *et al.* "Effect of surface elasticity on the rheology of nanometric liquids", *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 215701.
- 3• S. Leroy *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 264501.