

---

# Etude d'un mélange binaire - rhéologie passive à l'échelle micrométrique

---

**Résumé** : Près de la température critique d'une transition de phase d'un mélange binaire, les longueurs de corrélation des fluctuations divergent. Pour mesurer ces fluctuations, une possibilité est de mesurer la viscosité du mélange. Pour cela, on a mis au point un rhéomètre à fibre qui a permis de mesurer la viscosité dans des mélanges eau/glycérol et du décane. Avant de le faire dans le mélange binaire PDMS (polydimethylsiloxane) / PEMS (polyethylmethylsiloxane), qui présente une température critique proche de l'ambiante, il faut essayer de déterminer les coordonnées de son point critique.

**Mots clefs** : *Transition de phase, PDMS/PEMS, rhéologie passive, AFM.*

Stage encadré par :

**Audrey Steinberger**

[audrey.steinberger@ens-lyon.fr](mailto:audrey.steinberger@ens-lyon.fr) / tél. (+33) 4 72 72 83 73

Laboratoire de Physique ENS de Lyon

46, Allée d'Italie

69 364 LYON Cedex 07

<http://www.ens-lyon.fr/PHYSIQUE/>



Laboratoire de Physique

ENS de Lyon

# Remerciements

Je tiens à remercier toute l'équipe constituée de personnes de qualité qui m'ont très bien accueillies pendant ce stage. Je remercie en particulier Audrey pour sa gentillesse et son dévouement scientifique, Sergio pour ses tas d'idées, Justine pour son dynamisme, Artem pour son stock inépuisable de matériel qu'il prête sans hésiter, Ludovic pour ses conseils avisés sur l'AFM et Antoine, mon cobureau, qui m'a supporté quel que soit mon humeur. C'est avec grand plaisir que je commencerai ma thèse dans cette équipe à la rentrée.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Situation du travail</b>	<b>2</b>
1.1 Cadre général du stage . . . . .	2
1.2 Choix de la transition de phase . . . . .	2
1.3 Choix du type de confinement . . . . .	3
<b>2 Détermination de la température et de la composition critique du mélange de polymère</b>	<b>4</b>
2.1 Description de la transition de phase . . . . .	4
2.2 Détails expérimentaux . . . . .	4
2.2.1 Préparation des mélanges . . . . .	4
2.2.2 Fabrication des cellules . . . . .	5
2.3 Observation de la transition de phase . . . . .	6
2.3.1 A l'échelle millimétrique . . . . .	6
2.3.2 A l'échelle micrométrique . . . . .	7
<b>3 Mesures de rhéologie passive sur des liquides tests</b>	<b>8</b>
3.1 Principe théorique des mesures . . . . .	8
3.1.1 Le modèle d'oscillateur harmonique . . . . .	8
3.1.2 Les relations de Kramers-Kronig . . . . .	10
3.2 Mesures des courbes de force . . . . .	11
3.2.1 Le microscope à force atomique . . . . .	11
3.2.2 Les liquides . . . . .	11
3.2.3 Détails théoriques sur la capillarité . . . . .	12
3.2.4 Résultats sur les courbes de force . . . . .	13
3.3 Mesures des spectres de bruit . . . . .	14
3.3.1 Détails expérimentaux . . . . .	14
3.3.2 Analyse des spectres de bruit . . . . .	15
3.3.3 Analyse par la procédure de Kramers-Kronig . . . . .	18
<b>Conclusion</b>	<b>20</b>
<b>4 Annexe</b>	<b>21</b>
4.1 Caractéristiques des polymères . . . . .	21
4.2 Caractéristiques des liquides utilisés . . . . .	21
4.3 Caractéristiques du microlevier et de la fibre . . . . .	21

## Introduction

Ce stage a été réalisé dans le laboratoire de physique de l'ENS de Lyon dans l'équipe de Sergio Ciliberto, avec Audrey Steinberger comme encadrante. Le thème général de l'équipe est l'étude des fluctuations hors équilibre. Ce stage en particulier s'inscrit dans un projet ERC (European Research Council) qui a pour but d'étudier les fluctuations près de la température critique d'une transition de phase. Le projet étant à ses débuts (mars 2011), les expériences qui ont été réalisées sont des premières expériences test.

Il s'agissait de caractériser une transition de phase d'un mélange binaire, c'est-à-dire, essayer de tracer son diagramme de phase de façon à déterminer sa température et sa composition critique. En parallèle, il a fallu développer un rhéomètre à fibre, de façon à pouvoir mesurer à petite échelle (micrométrique) des variations de viscosité. Le but final était de faire une mesure de viscosité près de la température critique.

Après une brève description des tenants et aboutissants du projet ERC et du stage, j'ai développé les deux études sur la transition de phase et sur la rhéologie.

## 1 Situation du travail

### 1.1 Cadre général du stage

Ce stage, qui a pour vocation de déboucher sur une thèse, rentre dans le cadre d'un projet ERC (European Research Council) obtenu par l'équipe d'accueil en mars 2011. Ce projet, "Out of equilibrium fluctuations in confined phase transition" a pour but d'améliorer les connaissances sur les systèmes hors équilibre. Les fluctuations considérées peuvent être, selon le milieu étudié et la méthode de mesure, des fluctuations de densité, d'indice optique, de constante diélectrique, etc. Les liquides en systèmes confinés sont déjà un domaine de recherche très étudié. La micro et nanofluidique a en particulier des applications en géologie (transport dans des milieux poreux) et en biologie (transport d'ions et de protéines entre les cellules). Néanmoins, peu de recherche a été effectuée sur les fluctuations en milieu confiné, notamment lorsque les tailles caractéristiques des fluctuations, autrement dit les longueurs de corrélation des fluctuations sont plus importantes que la taille du confinement. Dans ce cas, le retour à l'équilibre, après un changement de température par exemple, peut s'avérer très compliqué, voire impossible. C'est dans cette optique que le projet peut nous apporter des informations sur les systèmes hors équilibre, autres que les systèmes vitreux.

### 1.2 Choix de la transition de phase

La première question à résoudre est de trouver un système où les longueurs de corrélation sont d'une taille raisonnable pour qu'on puisse espérer le confiner. L'idée est donc de travailler près du point critique d'une transition de phase, dont on sait que la longueur de corrélation diverge lorsqu'on s'y approche. Ensuite, on choisit une transition de phase où on peut travailler à pression ambiante pour faciliter les expériences. Enfin, dans les mélanges binaires de polymères, la longueur de corrélation augmente avec la longueur de la chaîne. C'est pour répondre à ces critères que les mélanges binaires de polymères ont été choisis. La transition de phase correspond au passage mélangé/démixé. Il existe une infinité de mélange binaire ayant ces propriétés. Pour l'instant, celui qui a été retenu est un mélange de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de polyéthylméthylsiloxane (PEMS). Ils ont les propriétés sympathiques d'être transparents à la lumière visible, liquide à température ambiante et surtout d'avoir une température critique autour de 30 à 40°C selon la longueur de chaîne choisie. Leur viscosité dynamique, d'environ 400 fois celle de l'eau, reste faible par rapport à d'autres mélanges binaires de polymères possibles. Ce mélange est bien caractérisé dans la littérature. [1, 2, 3, 4].

Toutes les propriétés des polymères dépendent fortement de leur longueur de chaîne. De plus, on veut avoir un mélange strictement binaire. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler avec des polymères monodisperses. Dans les références citées ci-dessus, l'indice de polydispersité de leur polymères est de  $PI = 1.04$  et nos polymères sont à  $PI \approx 1.3$  ( $PI = 1$  correspond à un mélange parfaitement

monodisperse). Une partie du stage a été consacrée à préparer les mélanges de polymères et à tenter de déterminer leur propre concentration critique et température critique qui dépend de la longueur des chaînes de polymère.

### 1.3 Choix du type de confinement

La deuxième question à résoudre est comment confiner et quelle distance est nécessaire. D'après les résultats de diffraction de la lumière obtenus par Sato and al. [1] pour un écart relatif à la température critique de  $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c} = 10^{-4}$  où  $T_c$  est la température critique, la longueur de corrélation est de 700 nm. C'est l'objectif à atteindre en matière de confinement. Selon les mesures que l'on souhaite réaliser, différents types de confinement sont possibles.

Pour des mesures de diffusion de la lumière à petit angle, l'idée est d'utiliser la technique de Differential Dynamic Microscopy (DDM) [5]. Elle permet d'avoir le même type d'information que la Dynamic Light Scattering (DLS), c'est à dire des informations sur les corrélations entre les fluctuations dans le fluide mais en utilisant simplement un microscope optique à la place d'un montage optique avec laser. Dans cette configuration, l'idée est de confiner le milieu en l'étalant en couche mince grâce à une tournette (spincoater). Pendant ce stage, j'ai préparé plusieurs échantillons dans cette perspective.

Pour des mesures de viscosité à l'échelle micrométrique par Microscope à Force Atomique (AFM), l'idée est de confiner avec la sonde de mesure elle-même.

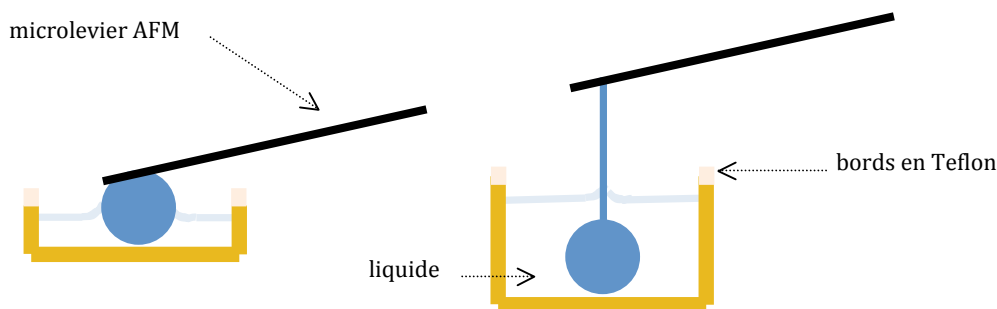


FIGURE 1 – Schéma de microlevier. Le confinement s'effectue entre la sphère et le fond du récipient. Les bords en Teflon servent à empêcher les fuites par mouillage du PDMS et PEMS. Gauche : le ménisque se forme sur la sphère. La force capillaire dépend donc de la profondeur d'enfoncement. Droite : le ménisque se forme sur la fibre : pas de dépendance en la profondeur. Taille typique de la fibre : 200  $\mu\text{m}$  de long, 3  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La sphère confine le milieu contre le fond de l'échantillon (Fig.1). Dans cette expérience, mesurer la viscosité nécessite de mesurer les forces exercées sur le levier AFM, et donc la déflexion du levier. Or, au niveau de l'interface fluide/air, la force capillaire exercée sur la sphère est mal définie puisque le périmètre de la ligne triple varie avec l'enfoncement de la sphère. Une astuce est de coller entre la sphère et le levier une fibre. Dans ce cas, ce périmètre et donc la force capillaire reste constante en fonction de l'enfoncement. Des expériences similaires ont déjà été effectuées [8] avec uniquement la fibre. L'autre partie du stage a été consacrée à refaire ces expériences sur des mélanges tests : mélange eau/glycérol, décane.

## 2 Détermination de la température et de la composition critique du mélange de polymère

### 2.1 Description de la transition de phase

Le mélange choisi (PDMS/PEMS) présente un diagramme de phase avec une courbe de coexistence concave (Fig.2) (Upper Critical Solution Temperature UCST).

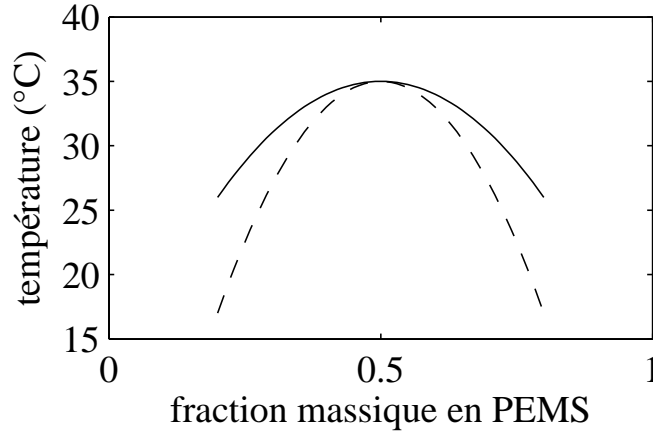


FIGURE 2 – Schéma d’une courbe de coexistence typique d’un mélange de PDMS et PEMS en imposant arbitrairement la température et la composition critique. La courbe continue correspond à la binodale et la courbe en pointillée à la spinodale.

A haute température, c’est-à-dire, au-dessus de la courbe de coexistence, les polymères sont mélangés et forment une seule phase. A basse température, ils démangent et forment deux phases dont chacune a la composition de la courbe de coexistence. Le point critique est au maximum de cette courbe de coexistence, qui correspond aussi à l’endroit où la courbe binodale (limite de stabilité/métastabilité thermodynamique) et la spinodale (limite métastabilité/instabilité thermodynamique) coïncident. Le point critique se définit donc par une température critique et une concentration critique. Pour déterminer les coordonnées de ce point critique, on se base sur les travaux de Sato, Rullmann et Meier [2, 3, 4]. Dans ces références, la fraction critique est autour de 50% et la température critique autour de 30°C (voir annexe 4.1). Afin d’avoir une idée de la concentration critique, on peut se baser sur la prédiction de la théorie de champ moyen [10] qui dit que  $\Phi_c$  la fraction volumique en PEMS critique est donnée par :

$$\Phi_c = \frac{N_{PDMS}^{1/2}}{N_{PEMS}^{1/2} + N_{PDMS}^{1/2}} \quad (1)$$

où  $N_X$  est le nombre de monomères du composé X. Pour notre mélange, on calcule la prédiction de la fraction volumique critique avec la masse molaire moyenne en masse  $M_w$  et la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  rapporté à  $M_0$ , la masse molaire d’un monomère.  $M_n$  et  $M_w$  sont différents puisqu’on a un indice de polydispersité de  $PI = \frac{M_w}{M_n} \approx 1.3$  (voir annexe 4.1). On prédit une fraction volumique critique en PEMS entre 55% et 56%.

## 2.2 Détails expérimentaux

### 2.2.1 Préparation des mélanges

#### Mode opératoire

Puisque l’indice de polydispersité est relativement faible, le coût des polymère est élevé. On dispose de 5 g de chaque polymère. En sachant que la viscosité des polymères est d’environ 400 fois celle

de l'eau (voir annexe 4.2) et qu'ils ont une tension superficielle faible (3.5 fois moins que l'eau), on ne peut pas faire de mesures précises de petit volume de l'ordre de  $250 \mu\text{L}$  avec des micropipettes initialement calibrées pour l'eau. Le liquide rentre avec peine dans les cônes des micropipettes et ce qui est rentré goutte avant d'avoir été transféré. Donc on fait tous nos mélanges par pesée avec une balance de précision à 3 mg près. Il faut alors convertir la fraction volumique en fraction massique sans connaître précisément la densité de notre polymère. Mais il se trouve que dans la littérature [3], pour des longueurs de chaîne pratiquement équivalentes, la densité est d'environ 0.99. Après calcul, notre concentration massique critique se situe entre 55% et 57%. Toujours pour faciliter l'aisance d'utilisation, on dilue à 10% les polymères dans un solvant commun aux deux : le cyclohexane. On fabrique 4 mélanges différents de concentration massique en PEMS 40.0%, 55.1%, 56.1% et 70.0% à  $\pm 0.6\%$ . On filtre les mélanges dilués dans des filtres milipores de  $0.1 \mu\text{m}$  de diamètre. Les fioles en verre contenant les mélanges de polymères sont préalablement nettoyées par sonication dans l'éthanol et dans l'isopropanol puis séchées à l'azote. Ces mélanges sont ensuite mis à évaporer à  $30^\circ\text{C}$  sous vide pendant 7 jours. On suit l'évolution de l'évaporation par pesées successives et on estime que l'évaporation est terminée lorsque la variation de masse n'a pas évoluée de plus de 3 mg en 24h. En fin d'évaporation, on a environ 0.5 g de solution par concentration et l'aspect des mélanges dans les quatre fioles est trouble ce qui suggère une démixion des polymères.

### Homogénéisation

Pour vérifier que notre polymère se comporte normalement vis à vis de la transition de phase, on a chauffé les mélanges jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  en les agitant avec des barreaux aimantés, sous vide pendant plusieurs jours. A cette température, le milieu est censé ne faire qu'une seule phase. On n'a jamais observé un mélange homogène. Pendant que ça agite, le mélange est trouble. Si on le laisse décanter, il apparaît deux phases transparentes avec des volutes à l'interface. Ce point n'est pas du tout rassurant. Plusieurs hypothèses peuvent être émises. La première était qu'il restait du solvant. On a laissé les mélanges pendant un mois sous vide sans observer de changements. Au vu des temps sur lesquels nous avons mélangé nos polymères en comparaison à ce qui se fait dans la littérature, ce n'est a priori pas un problème de cinétique. A ce stade de l'expérience, l'hypothèse la plus probable est que les polymères qu'on utilise ne sont pas assez monodisperses ( $PI \approx 1.3$  contre  $PI \approx 1.05$  [3]). Or la température critique et la composition critique dépendent fortement de la taille des polymères (Annexe 4.1). L'effet de la polydispersité sur la miscibilité des polymères a déjà été étudiée [6]. Beaucage and al. observent des domaines à une température où le milieu devrait être homogène. Ils interprètent l'existence de ces domaines par une ségrégation des polymères selon leur longueur de chaîne. Cette non-miscibilité induit donc un fractionnement des polymères.

### 2.2.2 Fabrication des cellules

Pour observer la transition de phase sous microscope optique, on cherche à fabriquer des cellules de verre de petit volume pour ne pas utiliser trop de polymère. Comme les polymères sont très mouillants, il faut une cellule hermétique. On ne peut pas utiliser de la colle qui sèche aux UV si le polymère est déjà dans la cellule au risque de le dénaturer. L'*Araldite* qui est une colle époxyde semble ne pas réagir avec le polymère mais colle mal s'il y a du polymère sur la surface de verre. On en use avec parcimonie. Après plusieurs tâtonnements, on opte pour une cellule dont la base est collée aux UV (*Norland Optical Adhesive 81*), le polymère y est introduit par capillarité sans bulles d'air (Fig.3). En raison de sa viscosité, cette étape prend environ trois minutes. On prend garde d'éviter les bulles d'air parce qu'une bulle d'air se dilate beaucoup plus que le polymère lors des changements de température ce qui provoque des mouvements de convection importants à l'intérieure de la cellule nuisant à l'analyse d'image. Enfin, les ouvertures restantes sont colmatées à l'*Araldite*.

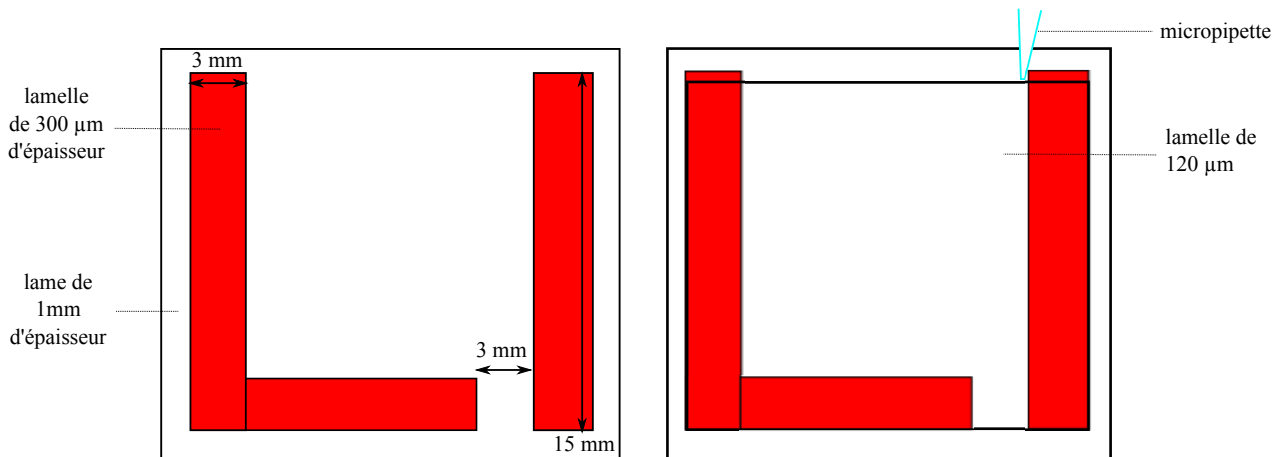


FIGURE 3 – Schéma de la cellule de verre pour observation sous microscope. Gauche : les séparateurs, lamelles de verre taillées de  $330\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, en rouge sur le schéma, sont collés sur la lame avec de la colle UV. Droite : une lamelle est posée par dessus les séparateurs et fixée avec de la colle UV. La cellule est remplie du mélange PDMS/PEMS par le haut à l'aide de la micropipette. En dernière étape les trous inférieurs et supérieurs sont bouchés à l'Araldite.

## 2.3 Observation de la transition de phase

### 2.3.1 A l'échelle millimétrique

Les expériences de transition de phase se font en imposant une rampe de température en commençant à  $70^\circ\text{C}$  où d'après la littérature, on devrait être bien au-dessus de la transition de phase pour notre mélange. Puis on diminue la température jusqu'à  $30^\circ\text{C}$ . Cette façon de faire est largement la plus courante et s'explique par le fait que lorsqu'on diminue la température, la transition de phase peut se faire en tout point du fluide puisqu'il est homogène, et lorsqu'on augmente la température, la transition ne peut se faire qu'à l'interface entre les fluides. On diminue ainsi les problèmes de cinétique. Comme nous n'arrivons pas à homogénéiser notre solution avant de l'introduire dans la cellule (2.2.1), on observe à  $70^\circ\text{C}$  dans les cellules plusieurs domaines. Chacun de ces domaines possède une concentration propre en PEMS. La température à laquelle on observe la transition de phase n'est donc pas la même pour chacun des domaines. On peut facilement s'en convaincre avec les photos Fig.4 prises à  $70^\circ\text{C}$  et à environ  $40^\circ\text{C}$ . La transition de phase apparaît d'abord à l'intérieur des gouttes.

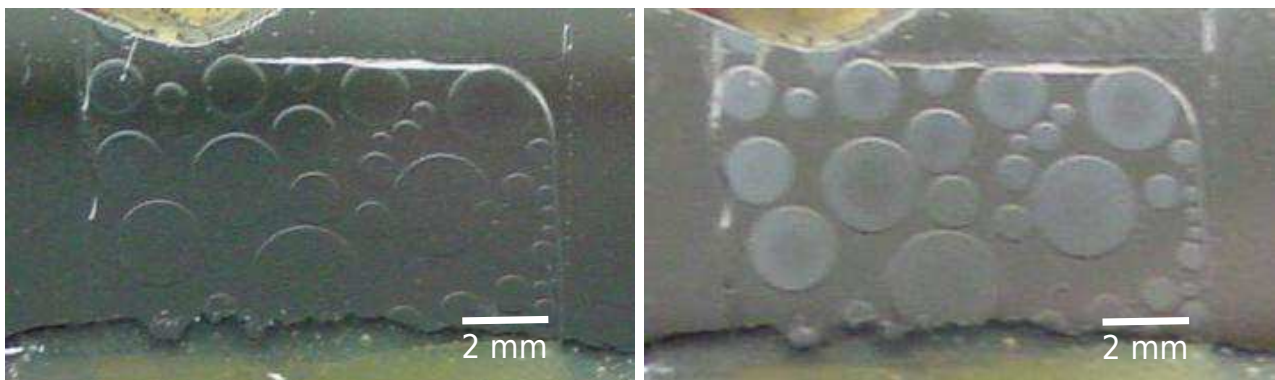


FIGURE 4 – Photos d'une cellule d'un mélange PDMS/PEMS à 56% en PEMS. Gauche : la température est de  $T \approx 70^\circ\text{C}$ . On observe plusieurs domaines transparents. Droite : la température est de  $T \approx 40^\circ\text{C}$ . Seuls les domaines circulaires sont devenus plus opaques car ils ont amorcé la transition de phase.

Comme on l'a suggéré au paragraphe précédent, la polydispersité des polymères pourrait être à l'origine de cette non miscibilité. Le PEMS est le composant du mélange le plus polydisperse et il se

trouve que plus la concentration en PEMS est importante, moins les polymères se mélangent ce qui va dans le sens de notre hypothèse. Pour les expériences suivantes, on s'est limité à l'étude du mélange à 40.0% en PEMS, car dans cette cellule, on n'observe que deux domaines dont l'un est de 2 mm de diamètre. On peut alors raisonnablement penser que la concentration massique en PEMS est d'à peu près 40% dans le grand domaine.

### 2.3.2 A l'échelle micrométrique

Malgré le fait qu'on n'arrive jamais à mélanger parfaitement les polymères, on a voulu observer au microscope, la transition de phase. Il se trouve qu'il est possible à l'échelle de grossissement du microscope de ne voir qu'un seul domaine.

#### Le matériel d'observation

Le microscope utilisé est un *Leica DM IL LED* sur lequel on a monté un objectif x50 à grande distance de travail : 10.1 mm. Ceci permet d'observer notre cellule qui est placée dans un contrôleur de température *Instec MK 1000*. Ce contrôleur permet d'imposer une température et la mesure est précise au millième de degré. Les images du microscope sont enregistrées avec une caméra CCD *Allied GPF 125 B* en niveaux de gris. On prend des images de taille carré 940x940 pixels. On adapte le nombre d'images par secondes à la vitesse de la rampe de température qu'on impose.

#### La rampe de température

On impose des rampes de températures qui vont du plus chaud vers le plus froid. On fait deux types de rampes. Des rampes rapides à 1°C/min et des rampes lentes à 0.06°C/min. Dans chacun des cas, on prend respectivement une image toutes les dix secondes et toutes les trois minutes. Si on prend la rampe rapide, on risque de traverser la binodale sans transiter vers la démixion. Dans ce cas, la température de transition est sous-évaluée. Si on va lentement, les zones de démarrage de la transition ont le temps de grandir au moment de la traversée de la binodale. On se retrouve alors dans un régime quasi statique. C'est pourquoi dans la littérature, ils font des rampes lentes. Mais on peut aussi dire qu'en faisant une rampe rapide, on choque le système ce qui favorise la nucléation, dans ce cas, on voit apparaître la transition de phase à plus haute température.

#### Traitement des films

A l'oeil, on observe à 70°C un milieu homogène. A partir d'une certaine température (souvent autour de 60°C), on observe des fluctuations d'intensité lumineuse. Lorsqu'on continue à descendre, un mouvement de convection globale apparaît et des petites gouttelettes se forment. A priori, chaque gouttelette a la même concentration en PEMS, différente de celle de la matrice de fond. En raison de la convection, ces gouttelettes traversent périodiquement le champ de la caméra qui est d'environ 100  $\mu\text{m}$ .

Un traitement possible pour ces films est de regarder l'intensité moyenne de chaque image comme c'est fait dans la référence [7]. Un autre traitement possible est de regarder la variance de l'intensité de chaque image en prenant des fenêtres glissantes de 50 pixels avec un pas de 5 pixels sur lesquelles on moyenne l'intensité, puis on calcule la variance de ces moyennes sur une image. J'ai réalisé les programmes Matlab qui permettent de faire ces traitements.

La moyenne et la variance sont tracées Fig.6 et Fig.7. Tant qu'il n'y a pas de transition de phase, pour des températures au delà de 55°C, la moyenne et variance sont à peu près constant. En revanche, au delà de la transition de phase, en dessous de 40°C, on observe de fortes fluctuations. Ces fluctuations sont dues à la convection des gouttes d'un mélange dans l'autre qui passent dans le champ de la caméra. Ces événements exceptionnels peuvent être traités en observant la cellule à un plus faible grossissement de façon à voir un champ plus grand et donc à être moins sensible aux effets de la convection. On n'avait pas encore d'objectif à grande distance de travail qui aurait permis de focaliser sur le milieu.

On peut tout de même faire une estimation de la température de transition de phase en prenant l'intersection des tangentes de la phase de démarrage constant et la phase de changement brutal. On obtient 45°C avec l'analyse par la moyenne, 51°C pour la variance des rampes lentes et 53°C pour la variance des rampes rapides. L'incertitude de mesure est d'environ 1°C. On ne s'explique pas encore pourquoi la variance et l'intensité moyenne ne donne pas les mêmes résultats. On pourrait vouloir



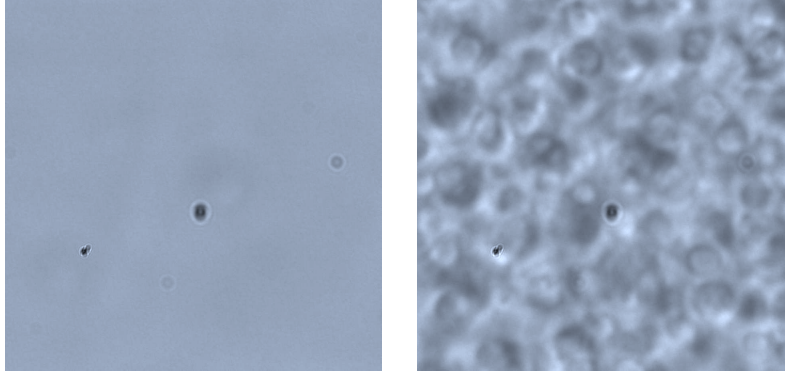


FIGURE 5 – Photos d’une cellule d’un mélange PDMS/PEMS à 40.0% en PEMS observé sous microscope grossissement x50. Gauche : la température est de  $T = 70.00^\circ\text{C}$ . On observe un milieu homogène. Droite : la température est de  $T = 44.33^\circ\text{C}$ . Des gouttelettes sont apparues, le mélange est démixé. Echelle : image de 100x100 micromètres.

mesurer la température pour laquelle la variance est maximale. Ceci est justifiable si on est à la composition critique mais à 40%, on s’attend à une transition de phase du 1er ordre, où, hors de la transition, il n’y a pas de fluctuations.

Ces premières analyses qui ont été effectuées sur le mélange de polymère à 40.0%, ne donnent pas de résultats concluants et nous ne permettent pas de tracer une courbe de coexistence de phase, notamment parce que les mélanges à 56% et à 70% en PEMS sont très mal mélangés à  $70^\circ\text{C}$ . Pour les expériences suivantes, on essayera un autre mélange de polymère. On utilisera un objectif à plus faible grossissement et une caméra avec un plus grand champ.

### 3 Mesures de rhéologie passive sur des liquides tests

#### 3.1 Principe théorique des mesures

Comme cela a déjà été introduit au paragraphe 1.3, on a réalisé des mesures de rhéologie passive avec un AFM. Pour l’instant, on a effectué des mesures sans confinement avec simplement une fibre collée sur un microlevier d’AFM Fig. 9. Cette fibre est plongée dans un milieu liquide dont on veut mesurer la viscosité. Le levier est soumis simplement aux fluctuations thermiques. C’est pour cela qu’on parle de microrhéologie *passive*.

##### 3.1.1 Le modèle d’oscillateur harmonique

En dynamique, on peut modéliser le premier mode de vibration du microlevier par un oscillateur harmonique (SHO). Dans ce cas, si  $z(t)$  est la déflexion verticale au temps  $t$  du point du microlevier que l’on observe (en général, à  $30\ \mu\text{m}$  de la pointe du microlevier), alors  $z(t)$  est solution de l’équation de Langevin :

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \xi \frac{\partial z}{\partial t} + kz = F(t) \quad (2)$$

où  $\xi$  est le coefficient de dissipation,  $k$  la constante de raideur du microlevier<sup>1</sup> et  $F$  est la somme des forces extérieures appliquées au microlevier. Dans notre cas,  $F(t)$  est la force brownienne due aux fluctuations thermiques. Sa moyenne est nulle et sa corrélation vaut :

1. En réalité, d’après le modèle d’Euler-Bernoulli, entre la raideur du microlevier et le  $k$  estimé à partir d’un modèle SHO sur le premier mode de vibration à l’endroit où on se place sur la fibre, il y a 3% d’erreur. Au vu de nos incertitudes sur  $k$ , cette erreur est négligée.

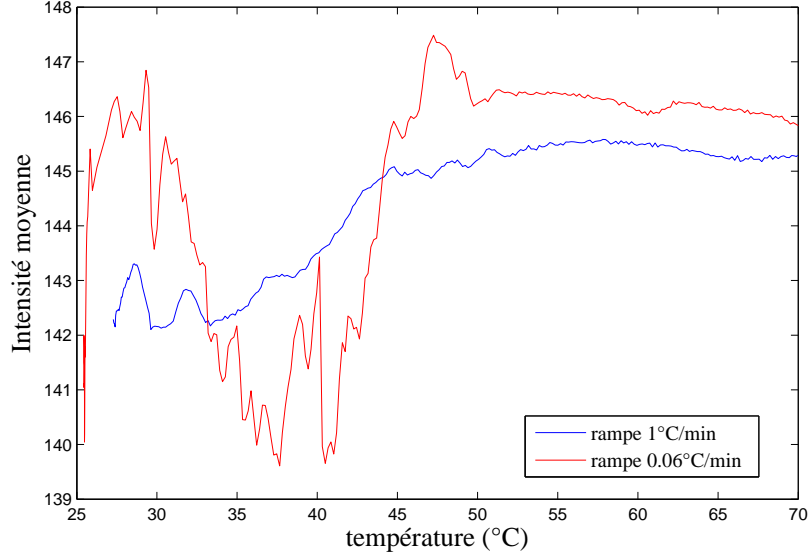


FIGURE 6 – Moyenne en niveaux de gris (0 à 255) de chaque image sous microscope d'un mélange PEMS/PDMS à 40% en PEMS en fonction de la température. Chaque courbe correspond à une expérience à une vitesse de rampe de température donnée. La transition de phase se déroulerait à 45°C pour les deux rampes.

$$C(\tau) \triangleq \langle F(t + \tau)F(t) \rangle = 2k_B T \xi \delta(t)^2 \quad (3)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température du système et  $\delta$  la fonction Dirac. Dans l'espace de Fourier,  $G$ , l'inverse de la fonction de réponse mécanique est donnée par :

$$G(\omega) \triangleq \frac{F(\omega)}{z(\omega)} = k \left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2} + i \frac{\omega}{Q\omega_1} \right) \quad (4)$$

où  $\omega_1 \triangleq \sqrt{\frac{k}{m}}$  est la fréquence de résonance du système,  $Q \triangleq \frac{m\omega_1}{\xi}$  est le facteur de qualité et  $\omega$ , la pulsation. Or, par une mesure d'AFM, on a accès à la déflexion du microlevier. On peut donc calculer la densité spectrale de la déflexion. D'après le théorème Fluctuation-Dissipation (FDT) [11], on peut relier la fonction de réponse du système à la densité spectrale  $S(f)$  de la déflexion  $z(t)$  :

$$S(f) = -\frac{4k_B T}{\omega} \text{Im} \left( \frac{1}{G(\omega)} \right) = \frac{4k_B T}{\omega k} \frac{1/Q}{(1 - u^2)^2 + (\frac{u}{Q})^2} \quad (5)$$

où  $f \triangleq \omega/2\pi$  est la fréquence conjuguée à  $t$ ,  $u \triangleq \frac{\omega}{\omega_0}$ , la fréquence réduite et  $\text{Im}(\cdot)$  la partie imaginaire de son argument. Grâce à cette formule, on peut par un ajustement des données des densités spectrales des déflexions, en déduire une valeur de  $\xi$ , le coefficient de dissipation. Il est dû à la dissipation dans l'air et dans le liquide, on note donc  $\xi = \xi_{air} + \xi_{liquide}$ . Ce coefficient  $\xi_{liquide}$  est intimement lié à la viscosité du liquide dans lequel plonge la fibre. Pour une fibre de taille finie, il n'y a pas de formule analytique, et les seules données obtenues sont déduites de simulations numériques [8]. Pour l'instant, on se contentera d'une mesure du coefficient de dissipation. Précédemment, nous avons réalisée l'hypothèse forte que la dissipation ne dépendait pas de la fréquence. Il est possible d'aller plus loin et de vérifier non seulement la véracité de cette hypothèse, mais aussi la cohérence d'utiliser un modèle d'oscillateur harmonique.

2. Dans le cas d'un fluide viscoélastique, il faut travailler avec l'équation de Langevin avec mémoire, et la corrélation est plus complexe.

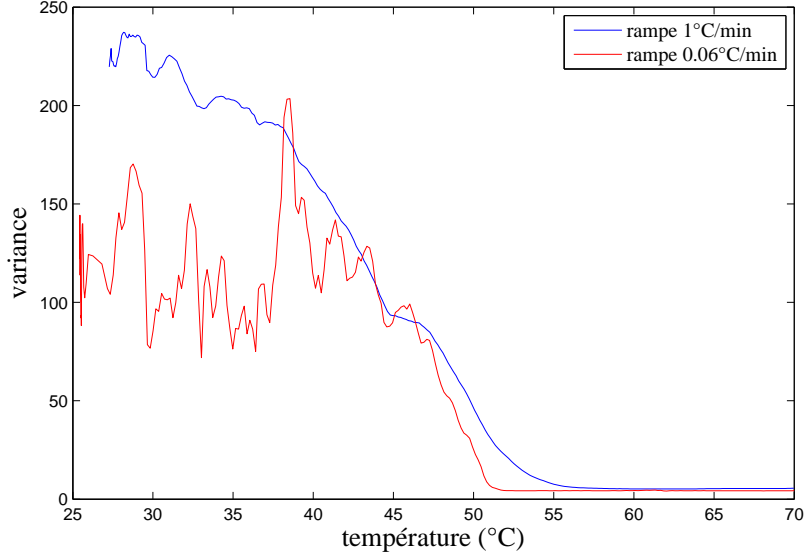


FIGURE 7 – Variance en niveaux de gris (0 à 255) de chaque image sous microscope d'un mélange PEMS/PDMS à 40% en PEMS en fonction de la température. Chaque courbe correspond à une expérience à une vitesse de rampe de température donnée. La transition de phase se déroulerait à 53°C pour la rampe rapide et à 51°C pour la rampe lente.

### 3.1.2 Les relations de Kramers-Kronig

Ces relations permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de réponse  $G$ .

$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{G(\omega)}\right) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}(1/G(\Omega))}{\Omega - \omega} d\Omega \quad (6)$$

On peut donc théoriquement à partir de la densité spectrale en énergie, reconstruire la fonction réponse du système. Expérimentalement [15], il faut faire attention à deux choses :

- L'intégrale diverge en  $\omega$  si  $G$  ne tend pas vers l'infini en  $\omega$  plus rapidement que  $\omega$ . Une astuce consiste à utiliser la transformée de Hilbert pour revenir dans l'espace réel et ainsi éviter la divergence.
- L'intégrale doit être calculée sur fenêtre spectrale infinie, or expérimentalement, on a accès qu'à une fenêtre réduite. L'astuce consiste à utiliser les propriétés de linéarité des relations de Kramers-Kronig. Soit KK l'algorithme de calcul de la fonction réponse à partir de la densité spectrale en énergie :

$$G(\omega) = KK(S(f)). \quad (7)$$

On peut écrire :

$$G(\omega) = G^{SHO}(\omega) + KK(S^{exp}(f) - S^{SHO}(f)). \quad (8)$$

où  $S^{SHO}$  est la densité spectrale ajustée sur les données selon un modèle d'oscillateur harmonique,  $G^{SHO}$  est la fonction réponse de l'oscillateur harmonique et  $S^{exp}$  la densité spectrale obtenue expérimentalement, prolongée là où il n'y a pas de données par  $S^{SHO}$ . Ainsi dans le calcul de l'intégrale, l'argument est nul là où il n'y a pas de données, ainsi on peut limiter le calcul de l'intégrale à la plage de fréquences où on a des données.

Si le système suit le modèle de l'oscillateur harmonique décrit ci-dessus, (3.1.1), on obtient pour la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction réponse :

$$\operatorname{Re}(G(\omega)) = k - m\omega^2 \quad (9)$$

$$\operatorname{Im}(G(\omega)) = \xi\omega \quad (10)$$

Les programmes d'ajustement des spectres de bruit et d'analyse par la méthode de Kramers-Kronig, avaient déjà été réalisés par L.Bellon. J'y ai apporté des modifications pour faciliter le traitement de données en série.

## 3.2 Mesures des courbes de force

### 3.2.1 Le microscope à force atomique

Le microscope à force atomique utilisé a été construit dans le laboratoire par L.Bellon. Par rapport à un AFM commercial [15], il a une résolution très importante (jusqu'à  $10^{-14}$  m/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ) sur la mesure de déflexion du levier ce qui permet des mesures de spectres de bruits et des mesures de forces avec une très grande précision. L'idée est de mesurer une différence de marche entre deux faisceaux laser. L'un se réfléchit sur le microlevier et l'autre sur le support fixe (Fig.8).

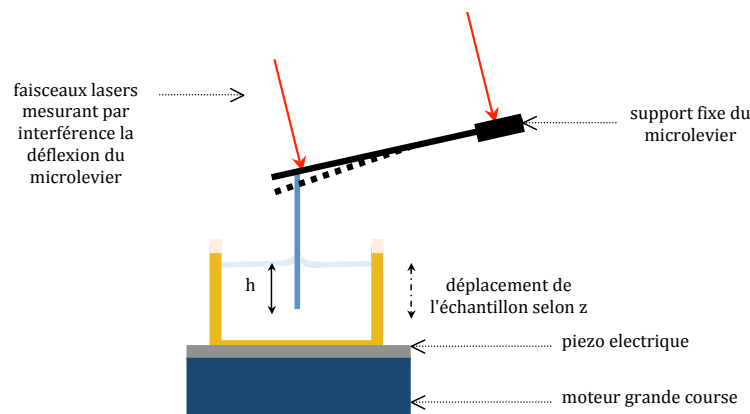


FIGURE 8 – Schéma du levier AFM dans la configuration utilisée. L'échantillon est déplacé verticalement par un moteur grande course ou par un piézoélectrique selon la précision et le déplacement voulu. La position du faisceau laser sur le levier AFM peut être réglée.

L'interféromètre qui sert à mesurer la déflexion du microlevier est décrit dans la thèse de P. Paolino [9]. Toute expérience utilisant l'AFM commence par une optimisation du réglage optique de l'interféromètre. Notamment, il faut bien choisir l'endroit où le faisceau de mesure se réfléchit sur la pointe. On place le faisceau sur le microlevier à l'apex de la fibre. Pour ce faire, on déplace le faisceau sur l'ensemble du levier en enregistrant l'intensité réfléchie en chaque point pour visualiser la forme du microlevier. C'est ce qu'on appelle faire un scan du levier. On a mesuré sous microscope optique la distance  $\Delta L$  à laquelle est collée la fibre (Fig.9). On peut donc placer à une précision de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ , le faisceau à la verticale de la fibre.

J. Laurent s'est occupée de coller les fibres sur les microleviers pour fabriquer nos sondes AFM. Les fibres sont constituées de cœur de fibre optique. Cette primo fibre est étirée sous flamme, collée sur le microlevier à la colle UV (*Norland Optical Adhesive 81*) puis coupée à la pointe diamant. Au final, ses dimensions typiques sont de  $3\mu\text{m}$  de diamètre et de  $200\mu\text{m}$  de long.

### 3.2.2 Les liquides

On a choisi d'étudier les liquides suivant :

- mélange eau glycérol à 42,7% pour avoir des résultats comparables aux travaux de Tong [8]
- mélange eau glycérol à 60,3% pour comparer à celui à 42,7%

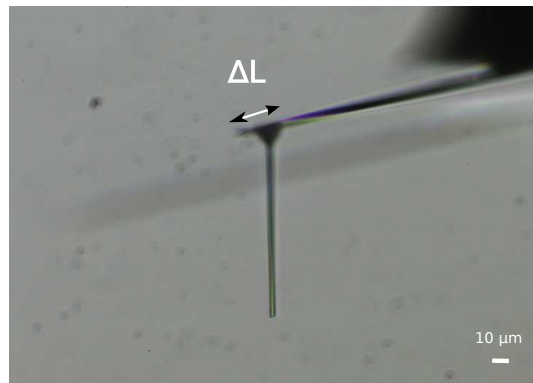


FIGURE 9 – Photo d’une fibre collée sur un microlevier prise sous microscope optique grossissement  $\times 20$ .

- décane, car d’après [12], les résultats dans les n-alcanes sont bien plus facilement interprétables que dans les mélanges eau/glycérol, en raison de leur faible tension de surface, et le décane mouille le verre avec un angle de contact nul (voir Annexe 4.2).<sup>3</sup>

Des soins particuliers ont été apportés au mélange eau glycérol en raison de son caractère hydroscopique et de l’évaporation de l’eau. Les mélanges préparés ont été filtrés dans des filtres Millipores de  $0.1 \mu\text{m}$  puis placés dans des fioles propres hermétiquement fermées. Le godet contenant le liquide ainsi que la fibre sont rincés entre chaque changement de liquide.

### 3.2.3 Détails théoriques sur la capillarité

La première expérience à faire est de vérifier qu’avec une fibre, on obtient bien une force capillaire constante, ce qui montrera l’intérêt de coller une fibre plutôt qu’une sphère. On s’appuie sur les travaux d’Ondarçuhu [12] ainsi que sur la technique de mesure de forces de capillarité par méthode la balance de Wilhelmy à fibre [14]. On réalise pour cela des courbes d’approche-retrait de la fibre dans le fluide et on mesure la déflexion du levier en fonction du déplacement du fluide par rapport au point d’ancrage du levier. La force capillaire est donnée par :

$$F = -2\pi r\gamma \cos(\theta) \quad (11)$$

où  $r$  est le rayon de la fibre,  $\gamma$ , la tension de surface du liquide et  $\theta$ , l’angle de contact du liquide sur la surface de la fibre. La force est noté avec un signe moins car elle est attractive. Si le rayon de la fibre et l’angle de contact sont constants, on devrait donc bien obtenir une force capillaire constante lorsqu’on se déplace dans un sens. Si en plus, il y a pas d’hystéresis, et donc que l’angle d’avancée et l’angle de recul sont le même, alors on a bien une force capillaire constante à tout instant. Les forces qui s’exercent à l’extrémité inférieure de la fibre sont :

- la force capillaire (ordre de grandeur :  $2 \times 10^{-7} \text{ N}$ )
- la poussée d’Archimède (ordre de grandeur :  $1 \times 10^{-12} \text{ N}$ )
- la force visqueuse qui s’oppose au déplacement (ordre de grandeur :  $2 \times 10^{-11} \text{ N}$ )
- l’agitation thermique (de moyenne nulle)

Les ordres de grandeurs sont calculés en estimant que la profondeur d’enfoncement est inférieur à  $20 \mu\text{m}$  et la vitesse d’enfoncement de l’ordre de  $20 \mu\text{m/s}$ . Au vu des ordres de grandeur mis en jeu, on considérera seulement la force capillaire. Cette force, en régime quasi statique est équilibrée par la force de rappel du microlevier. Il est donc facile de la mesurer et de voir si elle reste constante, c’est-à-dire, si le périmètre de la ligne triple et l’angle de contact restent constants.

3. On a aussi essayé du PDMS polydisperse mais le mélange est tellement visqueux que dès  $3 \mu\text{m}$  d’enfoncement, le pic de résonance est suramorti et disparaît dans le bruit. Si on veut faire des mesures dans ce liquide, il faut soit utiliser une fibre de raideur plus faible, soit faire des mesures de rhéologie active en excitant le levier.

### 3.2.4 Résultats sur les courbes de force

L'expérience et la mise en forme des résultats a été réalisée par J. Laurent. Le piézo-électrique avec lequel on déplace l'échantillon avec une précision à l'Angström, a une course de  $20\ \mu\text{m}$  (voir schéma Fig. 8). Après avoir déterminé la position globale de l'interface avec le moteur grande course grâce à un changement brutal de la déflexion du microlevier au moment où la fibre rencontre l'interface, on effectue une plongée dans le liquide à une vitesse imposée puis, on en ressort à cette même vitesse. Cette plongée est effectuée plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité de l'expérience. Toutes les plongées sur le glycérol et le décane ont été faites avec la même fibre dont les caractéristiques sont en annexe (voir annexe 4.3). On trace ensuite la force subie par le microlevier en fonction de la position (Fig.10). Pour cela, on mesure la déflexion du microlevier et on la multiplie par une valeur de la raideur estimée en moyennant sur toutes les valeurs de  $k$  en immersion dans un liquide donné (Fig. 14). Glycérol 42.3% :  $k = 5.42\ \text{N/m}$ , Glycérol 60.7% :  $k = 5.86\ \text{N/m}$ , Décane :  $k = 5.47\ \text{N/m}$ .

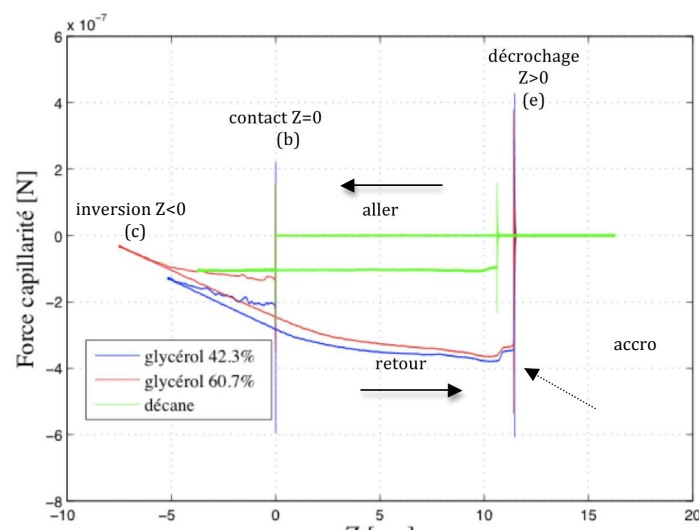


FIGURE 10 – Courbes de forces mesurées dans différents liquides avec la même fibre.  $Z=-h$  où  $h$  est la profondeur d'enfoncement de la fibre dans le liquide

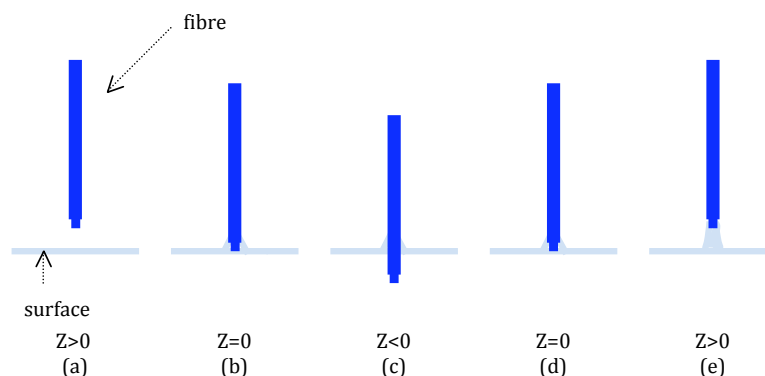


FIGURE 11 – Schéma de l'évolution du ménisque en fonction du rapprochement de la fibre vers la surface.  $Z=-h$

Pour le décane, on observe : une force nulle jusqu'à ce qu'un ménisque soit capable de se former au bout du levier (Fig.11) (b), un court enfoncement de la fibre dans le fluide jusqu'à la position maximale d'enfoncement (c), puis un retrait de la fibre jusqu'à (d). Les forces pendant les étapes de (b) à (c) et de (c) à (d) sont identiques, il n'y a pas d'hystérésis entre l'avancée et le recul. Cela signifie que l'angle d'avancée est égal à l'angle de recul, et que la fibre est bien cylindrique et pas conique. On en déduit que l'angle de contact est nul. Après (d) en revanche, le ménisque ne se décroche pas immédiatement et continue à être étiré jusqu'à ce qu'il finisse par lâcher en (e). De la valeur de la force en (e), on peut en déduire la force capillaire pour tous les liquides en supposant que l'angle de contact est nul.

	$2\pi r r \gamma \ 10^{-7} \text{ N/m}$	Force capillaire expérimentale $10^{-7} \text{ N/m}$
Glycérol 42.3%	$6.8 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.7$
Glycérol 60.7%	$6.7 \pm 0.1$	$3.6 \pm 0.7$
Décane	$2.36 \pm 0.05$	$1.0 \pm 0.2$

Il y a environ un facteur 2 entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une composante perpendiculaire à la fibre de la force exercée par le ménisque, qui applique un couple supplémentaire sur le levier au point d'attache de la fibre. Cela dépend de l'angle de contact entre la fibre et le levier.

Juste avant de lâcher, la force montre un accroc d'une forme similaire pour toutes les courbes. Au moment où le fluide lâche la fibre, si le bout de la fibre est un peu déformé, on peut avoir un changement de périmètre de contact. Ce saut étant présent sur toutes les courbes de forces, il est probable qu'il est directement lié à la géométrie de la fibre.

Néanmoins, pour le glycérol à 42,7% et à 60,3%, on observe une hystérésis entre l'aller et le retour. De plus, on observe pas de force constante mais bien deux régimes linéaires. L'interprétation est complexe mais on peut imaginer que le glycérol s'accroche bien à la fibre, c'est-à-dire, que le point de contact entre la fibre et le liquide ne change pas. Dans ce cas, on observe une déformation de l'interface pour compenser le recul de la fibre. D'après Ondarçuhu [12], on peut faire un modèle de déformation élastique qui correspondrait bien à une déflexion linéaire par rapport à l'interface. Le changement de pente s'explique par deux régimes différents. Dans le premier régime, la ligne triple glisserait le long de la fibre. Dans le deuxième, la ligne triple resterait accrochée au bout et le ménisque se déformerait.

### 3.3 Mesures des spectres de bruit

#### 3.3.1 Détails expérimentaux

##### Enregistrement des spectres

Pour reprendre l'expérience de Tong [8], on a réalisé des spectres de bruit de la déflexion du microlevier avec une fibre pour différentes hauteurs  $h$  de pénétration dans le fluide. Comme il s'agissait de faire plusieurs spectres sur des courses de l'ordre de la longueur de la fibre, c'est-à-dire  $200 \mu\text{m}$ , on a utilisé préférentiellement le moteur grande course (voir Fig. 8). J'ai réalisé un programme Labview qui commande le déplacement de ce moteur et qui permet l'enregistrement d'un nombre de spectres donné pour chaque position imposée. Une acquisition typique prend 10 spectres tous les  $3 \mu\text{m}$ . La déflexion est enregistrée par une carte d'acquisition haute fréquence *National Instrument PXI 1036* à 500 kHz. Puisque les très basses fréquences ne nous intéressent pas, on calcule nos spectres sur 2048 points ce qui nous donne une fenêtre spectrale de 244 Hz à 250 kHz avec une résolution de 244 Hz. Pour augmenter la statistique de nos spectres, on enregistre 20480 points d'un coup, puis on calcule des spectres de 2048 points grâce à une fenêtre glissante.

##### Traitement du bruit électronique

En raison des nombreux appareils électriques autour de l'expérience qu'on ne peut pas éteindre, le spectre brut est entaché de pics de bruit électronique qui nuisent à l'analyse (voir Fig.12). J'ai donc réalisé un programme sous Matlab qui permet de supprimer ces pics. Il fonctionne en trois étapes. La première consiste à repérer les pics en calculant la dérivée seconde du spectre et en fixant un seuil au-delà duquel le signal est considéré comme étant du bruit. Le faire sur la dérivée première est trop

restrictif et la résonance ne se différencie pas du bruit électronique. En repérant les pics de bruit par un seuil sur la dérivée seconde, on omet systématiquement le sommet des pics. La deuxième étape consiste donc à convoluer le signal par une fenêtre rectangulaire pour que ce point soit aussi considéré comme du bruit. La dernière étape remplace les points bruités par la moyenne des deux points non-bruités qui encadrent le pic de bruit.

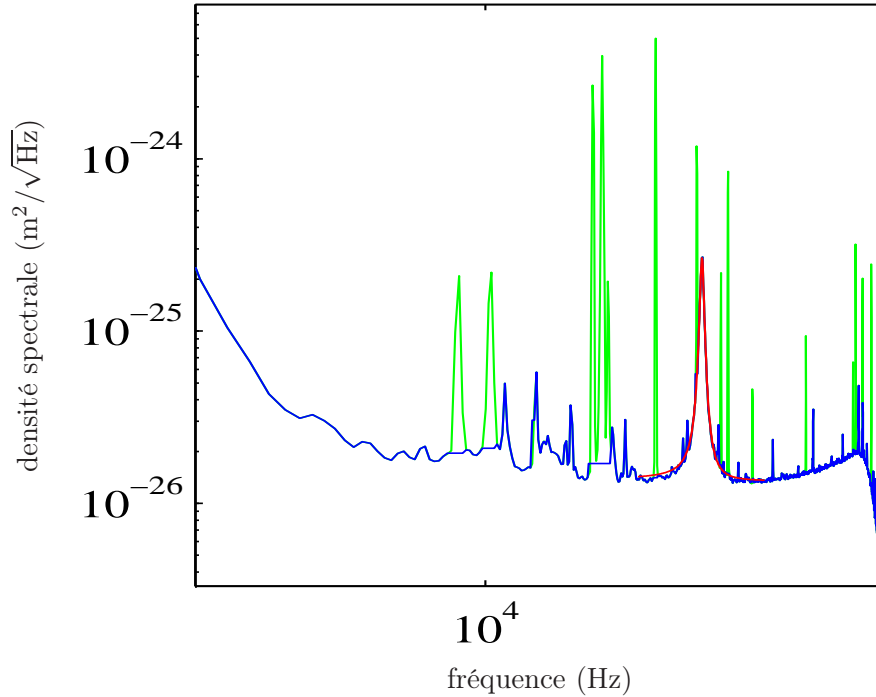


FIGURE 12 – Spectre de bruit du levier muni d’une fibre à l’air. Vert : spectre brut. Bleu : spectre filtré. Rouge : Ajustement par un modèle SHO.

### Ajustement des spectres

Puis, on ajuste les spectres autour de la fréquence de résonance grâce à l’équation (5) où les paramètres libres sont : la fréquence de résonance  $f_0$ , la raideur  $k$  du levier, le facteur de qualité  $Q$  et un bruit de fond, qu’on suppose constant sur la plage de fréquence où on réalise l’ajustement. D’après Bellon [15], cela semble raisonnable au vu des spectres de bruits de fond dans la plage de fréquence sur la quelle le fit est réalisé (entre 30 kHz et 90 kHz). Toujours en comparant avec les spectres de bruits de Bellon, on remarque qu’on a du bruit basse fréquence plus important. Ceci est peut-être dû aux ondes capillaires dans le fluide.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit, on pourra dans le futur rajouter un revêtement métallique sur le levier pour augmenter sa réflexion. D’après Bellon [15], cela rajoute un bruit inversement proportionnelle à la fréquence mais qui ne nous gênera pas si on reste dans la même plage de fréquences. La température  $T$  de la pièce est mesurée.

### 3.3.2 Analyse des spectres de bruit

On peut voir Fig.13 les spectres de bruit du microlevier en dehors et dans du décane à deux profondeurs différentes. Plus la fibre est enfoncée dans le liquide, plus la fréquence de résonance et le facteur de qualité diminuent. L’ajustement quand le levier est hors du liquide est de mauvaise qualité car comme la résonance est très piquée, il y a peu de points dessus. Pour une prochaine expérience, il faudra penser à augmenter la résolution du spectre.

#### Analyse de la raideur



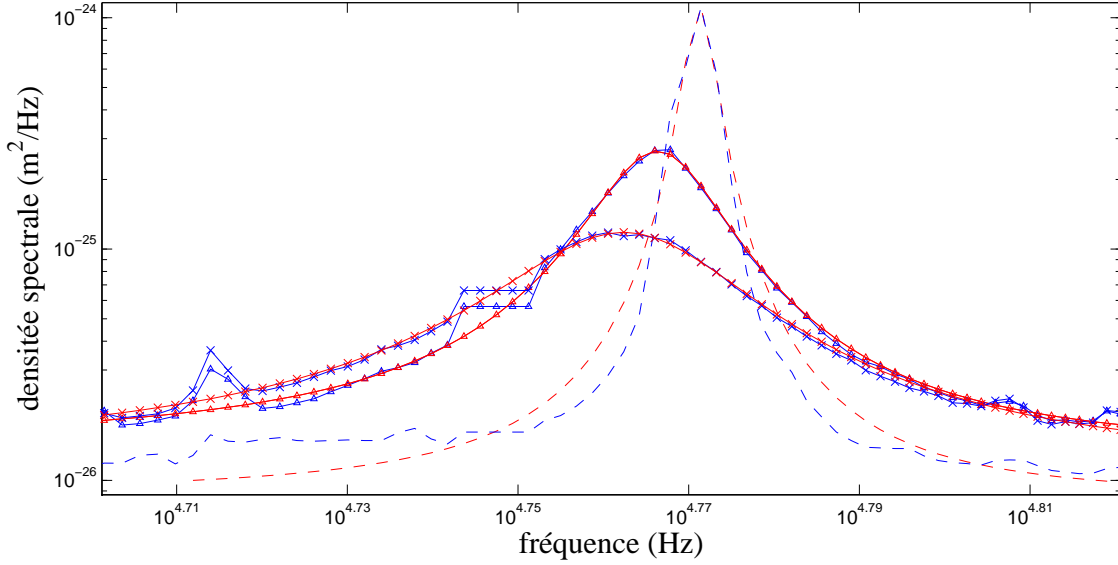


FIGURE 13 – Spectres de la vibration d'une fibre pour différentes profondeurs d'enfoncement et leurs ajustements respectifs par un modèle d'oscillateur harmonique avec bruit de fond constant. Bleu : spectre filtré. Rouge : ajustement. Tiret : fibre hors du liquide. Triangle :  $h = 30 \mu\text{m}$ . Croix :  $h = 75 \mu\text{m}$ .

Un autre moyen de vérifier que la force capillaire est constante quelque soit la profondeur d'enfoncement de la fibre dans le liquide, est de regarder la variation de  $k$  en fonction de cette profondeur.

Des spectres de bruit thermique, par un ajustement réalisé autour de la fréquence de résonance, on déduit une valeur de la raideur pour chaque position (Fig.14). Toutes les positions ont été prises en enfonçant la fibre sauf pour le décane, où on a pris les mesures en remontant la fibre. Pour tous mélanges,  $k$  reste constant comme on l'attendrait.

Attention à bien noter que la différence des valeurs de  $k$  entre chaque liquide n'est pas interprétable avec précision puisque la valeur de  $k$  dépend de la position du faisceau de mesure sur le microlevier et celui-ci est connu qu'à  $10 \mu\text{m}$  près. L'estimation de l'incertitude sur  $k$  se fait en changeant la fenêtre de fréquence sur laquelle le spectre est estimé. Elle est d'environ  $0.5 \text{ mN}$ , c'est à dire environ 10% d'incertitude. Pour diminuer cette incertitude, il faudrait, notamment pour les spectres à l'air augmenter drastiquement la résolution des spectres de façon à avoir plus de points autour de la résonance quitte à diminuer la plage de fréquence de l'observation.

#### Analyse du coefficient de dissipation : lien avec la viscosité

De ces ajustements, on déduit  $\xi$  le coefficient de dissipation qui dépend linéairement de la racine de la viscosité dynamique du liquide. En effet, d'après les travaux de Tong [8], pour une fibre plongée dans un liquide visqueux dans la limite des grands enfoncements ( $h \ll d$ ), la dissipation doit être égale à :

$$\xi = c\eta + (a\eta + b\sqrt{\eta\omega})h + \xi_{air} \quad (12)$$

avec  $\eta$ , la viscosité du milieu,  $h$ , la profondeur d'enfoncement de la fibre,  $c\eta$ , le terme qui caractérise la dissipation du ménisque - il est indépendant de  $h$  -  $a\eta h$ , le terme qui caractérise la dissipation visqueuse de la fibre, proportionnel à la viscosité et à  $h$  dans la limite des grands enfoncements. Pour une sphère,  $a\eta h$  est directement le coefficient de Stokes  $6\pi\eta r$  où  $r$  est le rayon de la sphère. Pour une fibre, le calcul est plus compliqué, et dans son article, Tong [8] a fait des simulations numériques pour obtenir le bon facteur de forme. Celui-ci dépend bien évidemment de  $h$ . Enfin, le dernier terme en  $b\sqrt{\eta\omega}h$ , est un terme de diffusion de quantité de mouvement.  $a, b$  et  $c$  sont des coefficients qui dépendent uniquement de la géométrie de la fibre et de sa densité. Ils ne dépendent pas de  $h$ .

On a tracé les coefficients de dissipation pour chacun des liquides analysés, à toutes les profondeurs

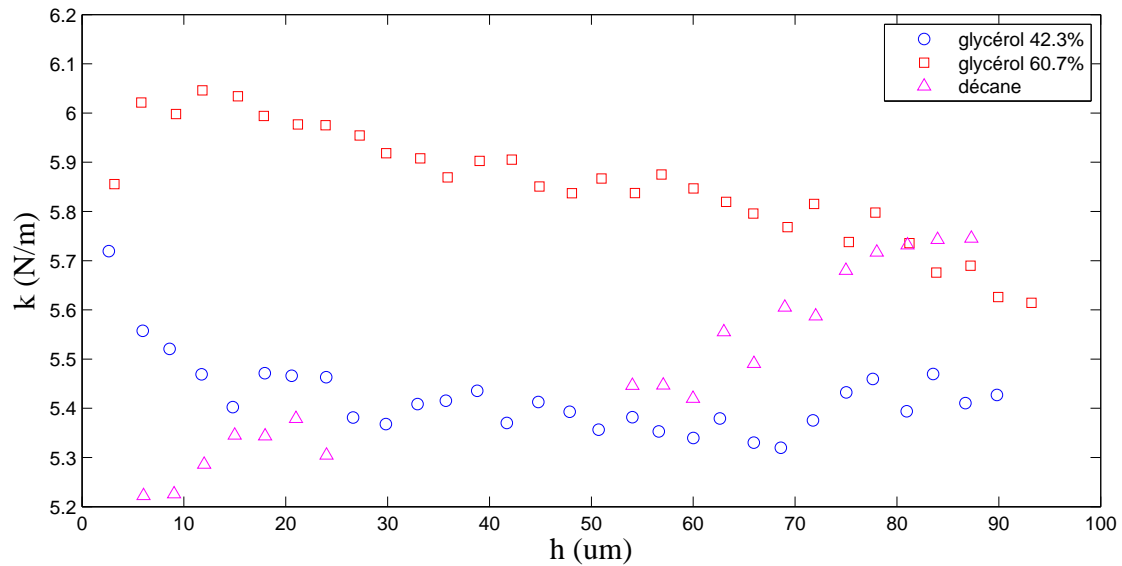


FIGURE 14 – Valeur de  $k$  déduit des ajustements des spectres en fonction de la profondeur d'enfoncement de la fibre dans des mélanges eau/glycérol et dans du décane. L'incertitude sur  $k$  est estimée à 10%, la valeur de  $h$  est connue à  $3 \mu\text{m}$  près

(Fig. 15). L'ordre de grandeur du coefficient de dissipation est le même que dans l'article de Tong [8]. La variation du coefficient de dissipation est censé être linéaire en fonction de l'enfoncement de la fibre. Ceci n'est pas vrai pour les premières valeurs de  $\xi$ . Si la géométrie de la fibre est biseauté au bout, comme le suggère les courbes de forces (Fig.15), ça n'est pas surprenant. De plus, quand la fibre est peu enfoncée, on ne peut pas dire que l'écoulement est longitudinal le long de la fibre. On remarque que la linéarité est bien vérifiée pour un enfoncement supérieur à  $15 \mu\text{m}$ . On ajuste avec des droites affines :  $\xi = \alpha h + \text{constante}$ .

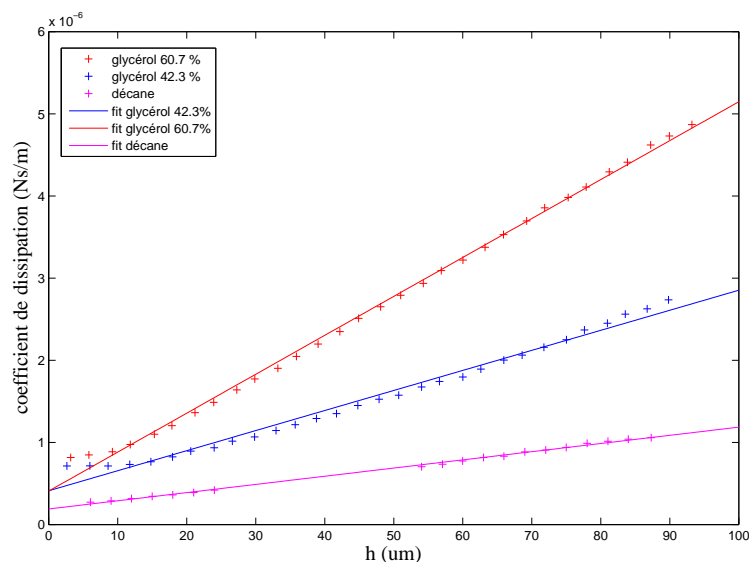


FIGURE 15 – Valeur du coefficient de dissipation déduit des ajustements des spectres en fonction de la profondeur d'enfoncement de la fibre dans des mélanges eau/glycérol et dans du décane. L'incertitude sur  $\xi$  est estimée à 10%. La valeur de l'enfoncement est connue à  $3 \mu\text{m}$  près. Les valeurs des pentes sont consignées dans le tableau ci-dessous.

La pente notée  $\alpha$  doit être égale à  $a\eta + b'\sqrt{\eta}$  (voir équation (12) où  $b' = \sqrt{\omega}$ ). Les facteurs  $a$  et  $b'$  devraient être les mêmes quelque soit les liquides, puisqu'on a utilisé la même fibre. Comme on estime  $\xi$  autour de la fréquence de résonance sur une plage réduite, on estime que la dépendance en  $\sqrt{\omega}$  de  $b'$  n'intervient pas dans l'estimation de  $\xi$ . Cette hypothèse sera vérifiée par l'analyse de Kramers-Kronig dans le paragraphe suivant.

Des valeurs tabulées de la viscosité pour le glycérol et des valeurs des pentes connue à 5.6% près pour le glycérol, on a déduit les coefficients  $a$  et  $b'$  :  $a = 2.32$  et  $b' = 0.26 \sqrt{\text{kg/m}\cdot\text{s}}$ . Puis on calcule la pente théorique pour le décane  $\alpha_{\text{théorique}} = 0.95 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ . Si on la compare à la valeur expérimentale trouvée pour le décane (voir tableau), on a un écart relatif de 3% inférieur à notre incertitude de mesure.

	pente $\alpha$ (N·s/m <sup>2</sup> )	viscosité $\eta$ (mPa·s)
Glycérol 42.3%	$2.4 \times 10^{-2} \pm 0.2 \times 10^{-2}$	3.7 [16]
Glycérol 60.7%	$4.7 \times 10^{-2} \pm 0.4 \times 10^{-2}$	9.5 [16]
Décane	$0.99 \times 10^{-2} \pm 0.05 \times 10^{-2}$	0.85

De cette façon, on a trouvé un moyen d'étalonner la fibre et d'en déduire des mesures de viscosité dynamique dans d'autres liquides.

### 3.3.3 Analyse par la procédure de Kramers-Kronig

Pour vérifier que le coefficient de dissipation ne dépend pas de la fréquence sur la plage de fréquence sur laquelle on ajuste le spectre de bruit par un modèle SHO, on trace la partie imaginaire de la fonction réponse par la procédure décrite dans la partie 3.1.2. On a tracé Fig.16 la partie imaginaire pour une position d'enfoncement dans chaque liquide.

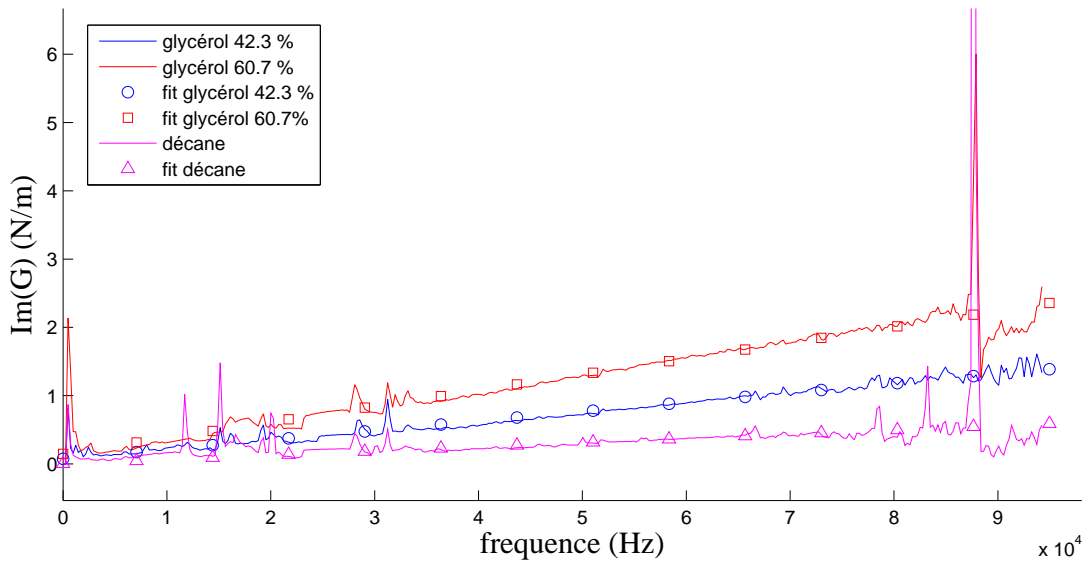


FIGURE 16 – Partie imaginaire de la fonction de réponse  $G$  calculée par la procédure de Kramers-Kronig à partir des spectres de bruits et les ajustements respectifs par un modèle SHO dans les différents liquides pour une profondeur d'enfoncement de la fibre de  $77 \mu\text{m}$ . Vu le bruit des données du décane, seule la partie entre  $3.6 \times 10^4$  Hz et  $6.7 \times 10^4$  Hz a été ajustée.

A part les grosses variations autour de 70 kHz qui correspondent à l'endroit sur le spectre où la densité spectrale est noyée dans le bruit de fond, la variation de  $\text{Im}(G)$  en fonction de la fréquence est linéaire pour le glycérol. Pour le décane, c'est moins évident, sauf pour la partie comprise entre  $3.6 \times 10^4$  Hz et  $6.7 \times 10^4$  Hz. Ceci correspond aux données du spectre autour de la fréquence de résonance, c'est à dire à l'endroit où le rapport signal sur bruit est le plus important. C'est pourquoi,

on donne une plus grande confiance à ces valeurs et qu'on ajuste la partie imaginaire de la réponse uniquement sur cette plage de données. Avec un ajustement affine, on en déduit la pente qui est égale au coefficient de dissipation  $2\pi\xi$  (voir équation (10)). Attention, soulignons qu'ici on fait deux hypothèses contradictoires d'un  $\xi$  qui dépend ou pas de la fréquence. En réalité, les résultats sur la partie imaginaire de la fonction réponse sont trop bruités pour discrétiser entre une dépendance en  $\omega$  (c'est-à-dire, un  $\xi$  indépendant de  $\omega$ ) et en  $\omega^{3/2}$  (c'est-à-dire, un  $\xi$  dépendant de  $\sqrt{\omega}$ ). On compare ces valeurs de  $\xi$  à celles obtenues dans la partie précédente (3.3.2) à une profondeur de  $77\ \mu\text{m}$ . Les valeurs sont cohérentes à 10% près pour le glycérol et le décane.

	$\xi_{SHO}$ (Ns/m) par ajustement SHO	$\xi_{KK}$ (Ns/m) par procédure KK	$\frac{\xi_{SHO}}{\xi_{KK}}$
Glycérol 42.3%	$2.4 \times 10^{-6} \pm 0.2 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-6} \pm 0.2 \times 10^{-6}$	1.07
Glycérol 60.7%	$4.1 \times 10^{-6} \pm 0.4 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-6} \pm 0.4 \times 10^{-6}$	1.11
Décane	$0.96 \times 10^{-6} \pm 0.1 \times 10^{-6}$	$0.98 \times 10^{-6} \pm 0.1 \times 10^{-6}$	0.97

Enfin, pour se convaincre définitivement que le modèle de l'oscillateur harmonique est suffisamment adapté pour ajuster les spectres de bruit autour de la fréquence de résonance, on vérifie que la partie réelle de la réponse (équation 9) est bien une parabole dont la valeur à fréquence nulle est  $k$  (voir Fig.17).

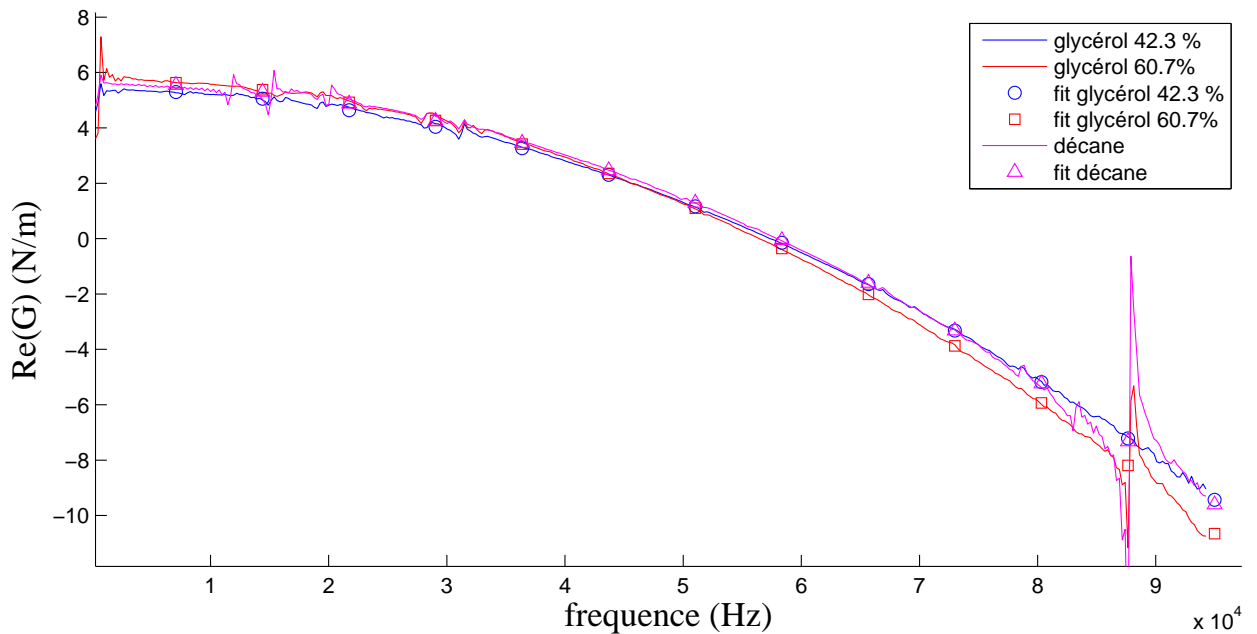


FIGURE 17 – Partie réelle de la fonction de réponse  $G$  calculée par la procédure de Kramers-Kronig à partir des spectres de bruits et les ajustements respectifs par un modèle SHO dans les différents liquides pour une profondeur d'enfoncement de la fibre de  $77\ \mu\text{m}$ .

On compare la valeur de  $k$  à celles obtenues dans la partie précédente (3.3.2). Les résultats sont cohérents.

	$k_{1spectre}$ (N/m) par ajustement SHO	$k_{1KK}$ (N/m) par procédure KK	$\frac{k_{1spectre}}{k_{1KK}}$
Glycérol 42.3% à $77\ \mu\text{m}$	$5.5 \pm 0.5$	$5.5 \pm 0.5$	0.99
Glycérol 60.7% $77\ \mu\text{m}$	$5.8 \pm 0.6$	$5.9 \pm 0.6$	0.99
Décane à $77\ \mu\text{m}$	$5.7 \pm 0.6$	$5.6 \pm 0.6$	1.02

## Conclusion

Ce stage se résume en deux grandes parties. La première consistait à déterminer la température et la composition critique d'une transition de phase dans un mélange binaire. Le mélange avait été choisi pour ces propriétés optiques et rhéologiques, ainsi que pour sa longueur de corrélation près de la température critique. Plusieurs équipes différentes avaient réalisé le diagramme de phase de ce mélange. Néanmoins, pour des raisons de polydispersité des polymères, bien qu'il ait été possible d'observer la transition de phase, on a jamais pu mélanger parfaitement les polymères à une température où ils sont censés ne former qu'une seule phase. Dans l'avenir, on changera de mélange, on passera probablement à un mélange polystyrène/cyclohexane.

La deuxième partie consistait à mettre en place un rhéomètre à fibre passif, dont la mesure de force se fait grâce à l'AFM du laboratoire. Bien que ces premières mesures ne sont pas d'excellente qualité, on a la possibilité de faire des mesures de viscosité avec des fibres calibrées à 10% près et on a plusieurs pistes pour améliorer la mesure. La première est d'utiliser une fibre avec une sphère collée à son extrémité. Dans ce cas, la géométrie de la sphère est beaucoup plus facile à analyser. La deuxième est de passer à la rhéologie active en faisant vibrer le microlevier pour augmenter le rapport signal sur bruit. Ceci nécessite un appareillage spécifique qui est en train d'être mis en place.

L'ensemble de ces expériences préliminaires permettront de guider les futures expériences qui déboucheront normalement sur une mesure des fluctuations de viscosité à l'échelle micrométrique près de la température critique d'une transition de phase dans un mélange liquide confiné, où le confinement sera plus important que la longueur de corrélation des fluctuations.

## 4 Annexe

### 4.1 Caractéristiques des polymères

	$M_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$M_o$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$PI$	$T_c$	$x_c$
PEMS	14800	11000	74	1.35		
PDMS	18500	15000	88	1.25		
PEMS (Sato [1])	14000	13700	74	1.02	30.622 °C	0.5504
PDMS (Sato [1])	19100	18500	88	1.03		
PEMS (Rullmann [3])	23927	22821	74	1.049	44°C	0.49
PDMS (Rullmann [3])	18512	17513	88	1.055		

### 4.2 Caractéristiques des liquides utilisés

	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface (mN/m)	densité
Glycérol 42.3%	3.7	67.8	1.10
Glycérol 60.7%	9.5	66.9	1.15
Décane	0.85 [17]	23.5 [18]	0.73

### 4.3 Caractéristiques du microlevier et de la fibre

Raideur (N/m)	Longueur ( $\mu m$ )	Largeur ( $\mu m$ )	Epaisseur ( $\mu m$ )
2.7 range : 0.4 - 10	210 $\pm$ 10	30 $\pm$ 5	2.7 $\pm$ 1

Longueur de la fibre( $\mu m$ )	Diamètre de la fibre ( $\mu m$ )	$\Delta L$ ( $\mu m$ )	densité (kg/m <sup>3</sup> )
$\approx$ 200	3.2 $\pm$ 0.05	30 $\pm$ 5	2500 $\pm$ 100

## Références

- [1] H. Sato, N. Kuwahara, K. Kubota, "Critical behavior in a polymer blend", *Physical Review E*, **53**, 3854 (1996).
- [2] N. Kuwahara, H. Sato, K. Kubota, "Coexistence Curve of Poly(dimethylsiloxane)-Poly(ethylmethylsiloxane) Mixture", *Physical Review Letters*, **75**, 1534 (1995).
- [3] M. Rullmann, I. Alig "Scaling behavior of nonisothermal phase separation", *Journal of Chemical physics*, **120**, 7801 (2004).
- [4] W. Theobald, G. Meier, "Static and dynamic critical behavior of a binary polymer blend in the strong fluctuation limit : A light scattering study" *Physical Review E*, **51**, 5776 (1995).
- [5] R. Cerbino, V. Trappe, "Differential Dynamic Microscopy : Probing Wave Vector Dependent Dynamics with a Microscope", *Physical Review Letters*, **100**, 188102 (2008).
- [6] G. Beaucage, R. S. Stein "Tacticity Effects on Polymer Blend Miscibility", *Macromolecules*, **26**, 1603 (1993).
- [7] C.H. RYU, Y.-H. Kim, Y. C. Bae "Phase transition behaviors of polyimide blends", *European Polymer Journal*, **36**, 495 (2000).
- [8] X. Xiong, S. Guo, Z. Xu, P. Sheng, P. Tong "Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology", *Physical Review E*, **80**, 061604 (2009).
- [9] P. Paolino "Bruit thermique et dissipation d'un microlevier", ENS de Lyon, Thèse (2008).
- [10] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (1991) p.107.
- [11] S.R. de Groot and P. Mazur, *Non equilibrium thermodynamics*, Dover(1984).
- [12] M. Delmas, M. Monthieux, T. Ondarçuhu "Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale", *Physical Review Letters*, **106**, 136102 (2011).
- [13] B. B. Badmaev and B. B. Damdinov "Study of the Viscoelastic Properties of Organic Liquids by an Acoustic Method", *Acoustical Physics*, **474**, 487 (2001).
- [14] B. B. Sauer, N.V. Dipaolo "Surface Tension and Dynamic Wetting of polymers Using the Wilhelmy Method : Applications to High Molecular Weights and Elevated Temperatures", *Journal of Colloid and Interface Science*, **144**, 528 (1991).
- [15] L. Bellon "Exploring nano-mechanics through thermal fluctuations", ENS de Lyon, Habilitation à Diriger des Recherches (2010).
- [16] "Handbook of Chemistry & Physics".
- [17] J. H. Dymond, H. A. Øye "Viscosity of Selected Liquid n-Alkanes", *Journal of physical and chemical reference data*, **23**, 41(1994).
- [18] L.I. Rolo, A. I. Caço, A.J. Queimada, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho "Surface Tension of Heptane, Decane, Hexadecane, Eicosane, and Some of Their Binary Mixture", *Journal of chemical Engineering Data*, **47**, 1442 (2002).