

Sensing the Mechanical Response of Interfaces with Gradient of properties at nanometric scales



L. Léger*, F. Restagno*, E. Martinot*,
E. Charlaix**, S. Leroy**, C. Cottin Bizonne**, R.
Villey**,
E. Drockenmuller ***

* LPS, Université Paris Sud et CNRS UMR 8502

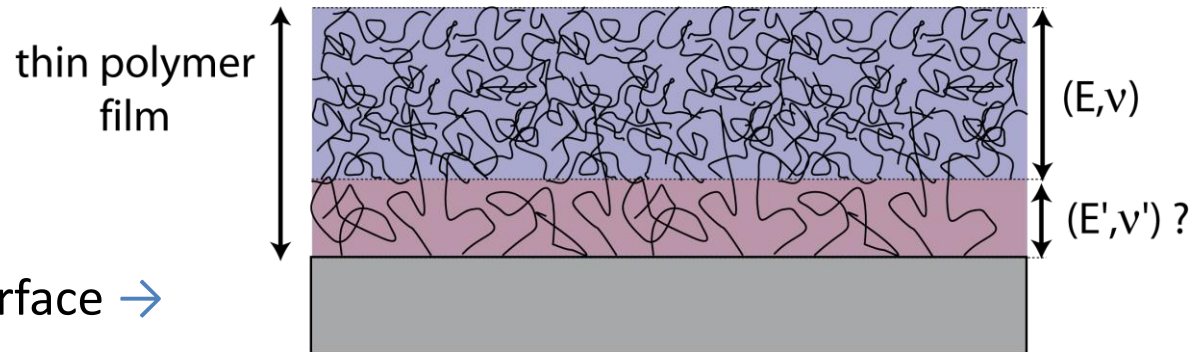
** LPMCN, CNRS et Université Claude Bernard, Lyon

*** IMP, CNRS et Université Claude Bernard, Lyon

Journées Nationales Nanosciences et Nanotechnologies 2012

Contexte

- Polymères aux interfaces:



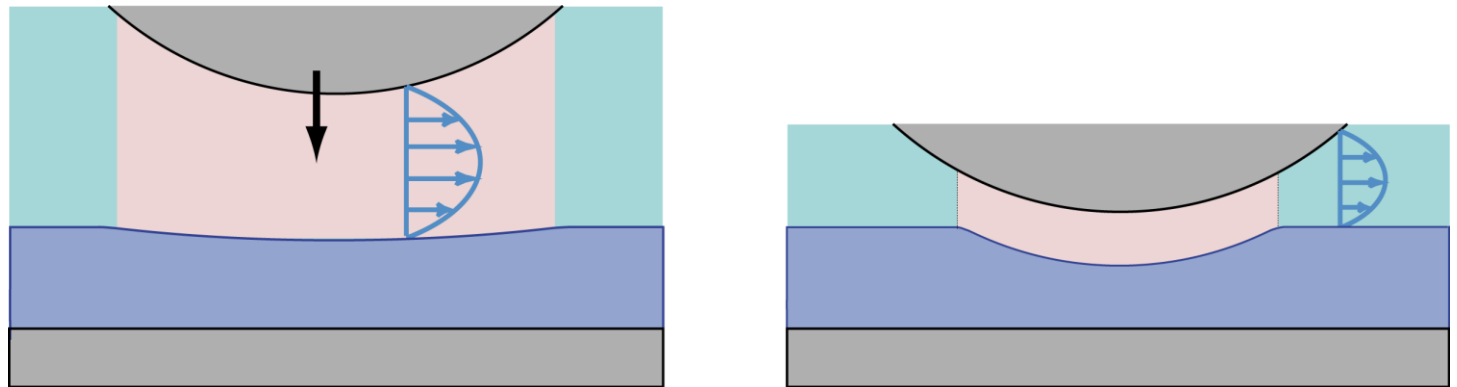
Proximité de la surface →

Modification des propriétés:

- *Structure: on dispose de techniques de caractérisation*
 - *Optiques: idem*
 - *Mécaniques: difficile, car solliciter avec une sonde solide forme un contact adhésif qui perturbe profondément le système*
- Pourtant essentiel d'un point de vue fondamental et pratique

Objectifs du projet

Utiliser la nano-rhéologie comme sonde douce de films minces:

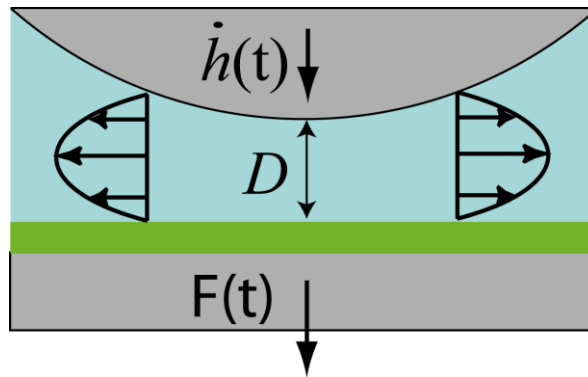


SFA dynamique

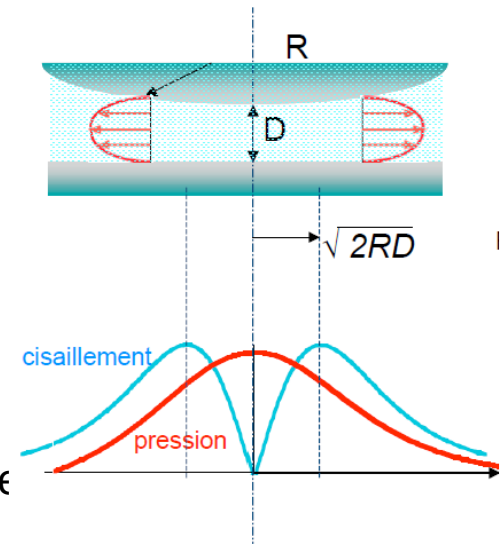
Principe du SFA dynamique comme sonde douce de mécanique de surface

- Une sphère oscillante (amplitudes nanométriques, fréquence de qq 10 hz) crée un écoulement confiné entre la sphère et le plan
- Cet écoulement sollicite la structure de surface:

$$h(t) = D + h_0 \cos(\omega t)$$

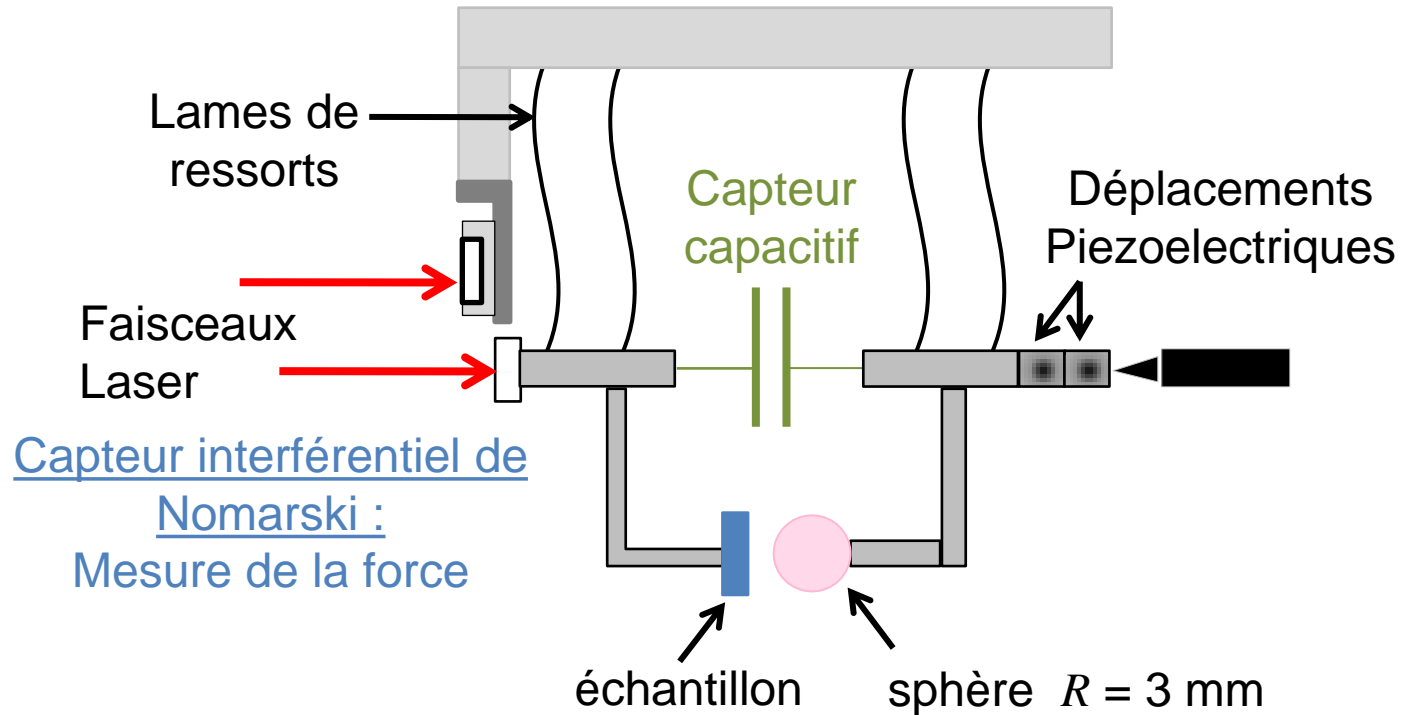


$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\tilde{F}}{\tilde{h}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Réponse élastique}}}{G'(\omega)} + i \underset{\substack{\leftarrow \\ \text{Dissipation visqueuse}}}{G''(\omega)}$$



Pas de changement de la physico-chimie du contact

L'appareil SFA dynamique de Lyon: Schéma

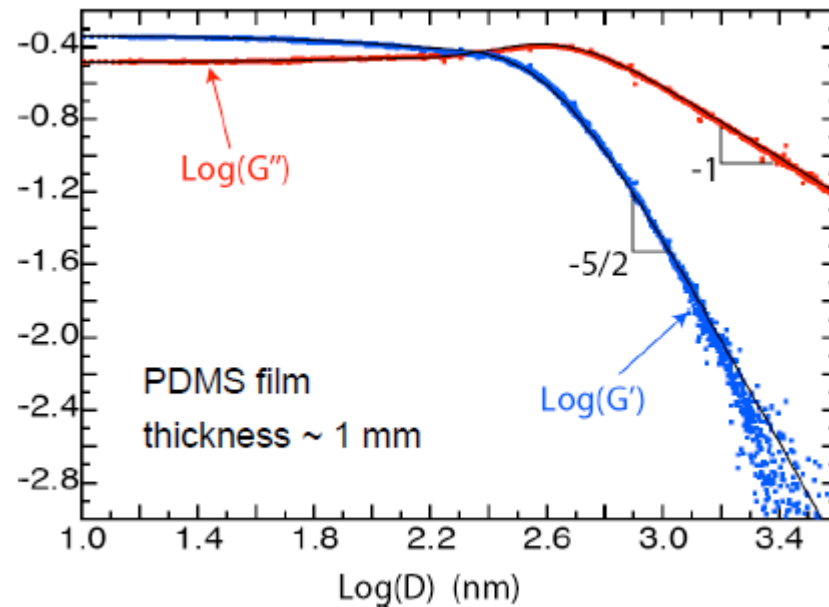


Capteur capacitif:
Accès uniquement à la distance relative entre les surfaces

Resolutions des capteurs	statique	dynamique
déplacement	1 Å	5 μm
force	700 nN	10 nN

1) Films Elastomères PDMS sur pyrex

- Plusieurs épaisseurs micrométriques, en principe de même physico-chimie
 - Fluide: eau-glycérol, pas de pénétration dans l'élastomère
- a) film macroscopique: 1 mm

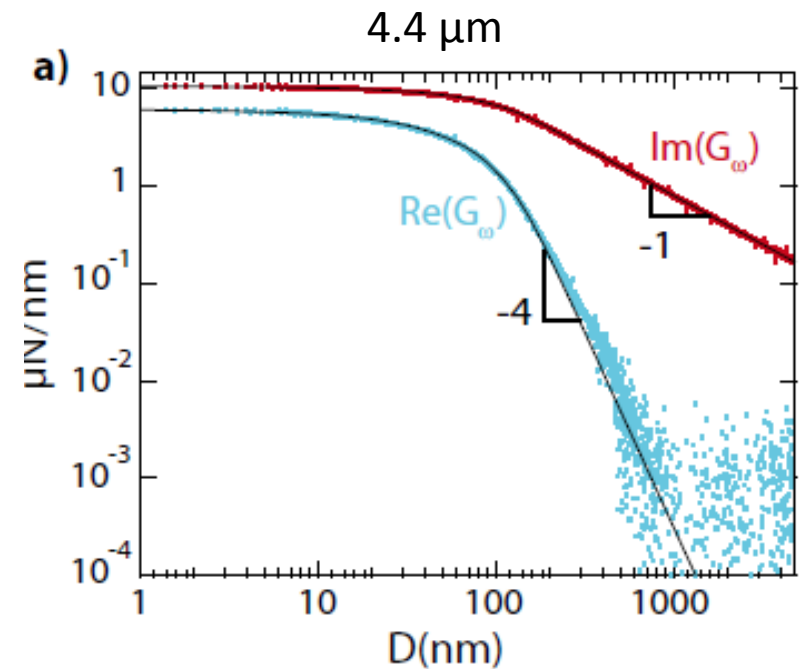
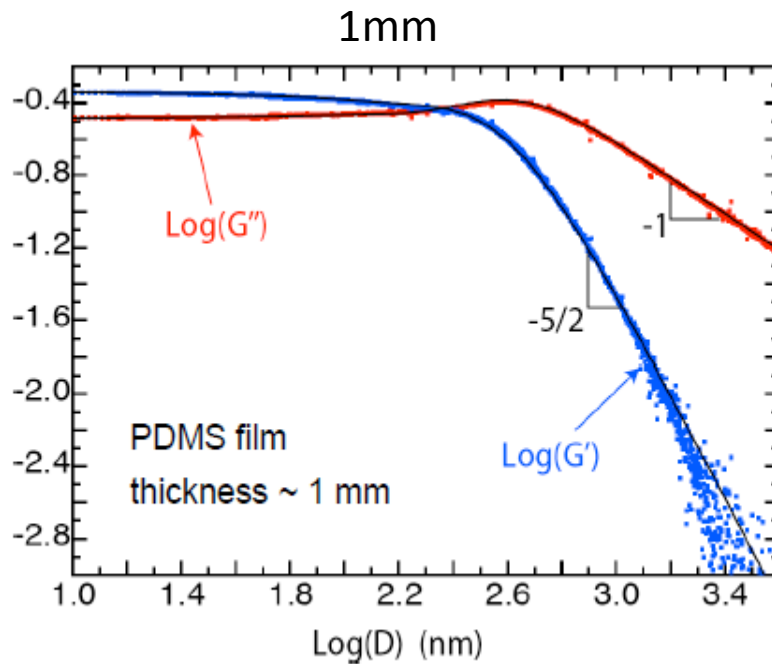


2 régimes:

- élastique à D petit
- visqueux à grand, amorti en $1/D$
- saturation des réponses à D petit

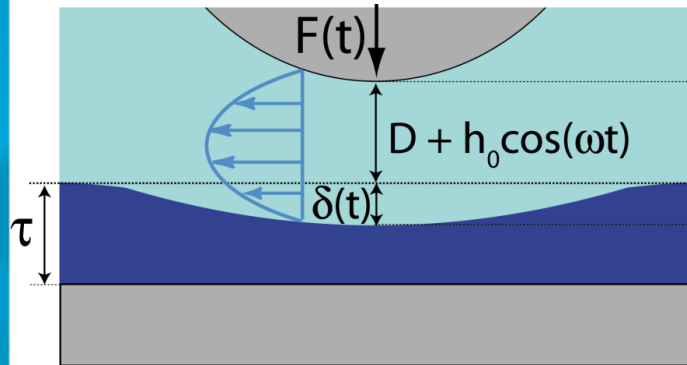
Effets d'épaisseur du film élastomère

b) Comparaison film épais / film fin



Analyse

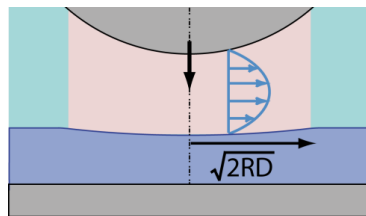
- Films épais: les deux régimes



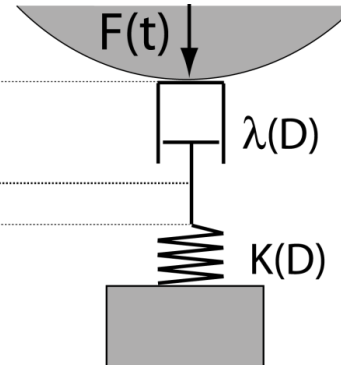
Régime visqueux

$$\lambda\omega \ll \kappa \quad D \gg D_c = \sqrt{\frac{3\eta\omega R}{K}}$$

$$G_\omega \simeq i\omega\lambda + \frac{\omega^2\lambda^2}{\kappa} = i\frac{6\pi\omega\eta R^2}{D} + \frac{18\pi\eta^2\omega^2 R^3}{KD^3}$$

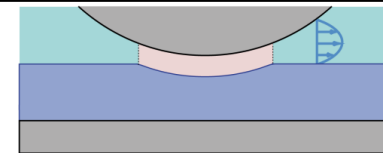


Viscous



Régime élastique

$$G' \sim G'' \sim \omega\lambda(D_c) \sim \frac{\omega^2\lambda(D_c)^2}{K(D_c)}$$



Elastic

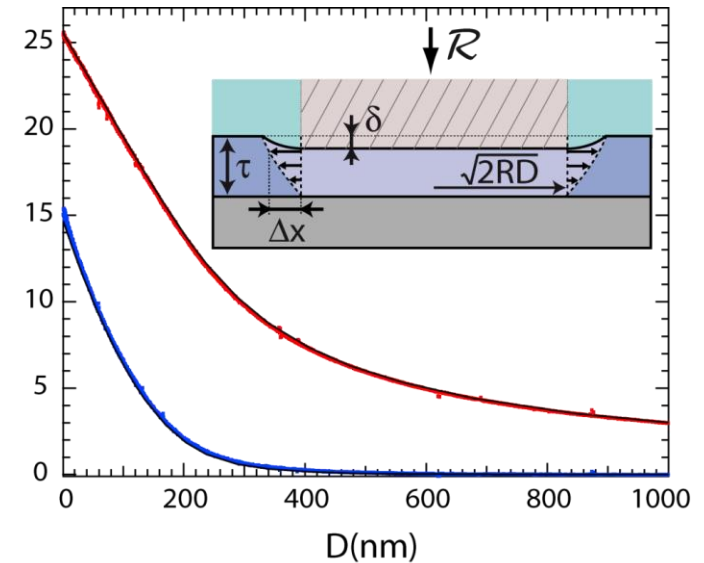
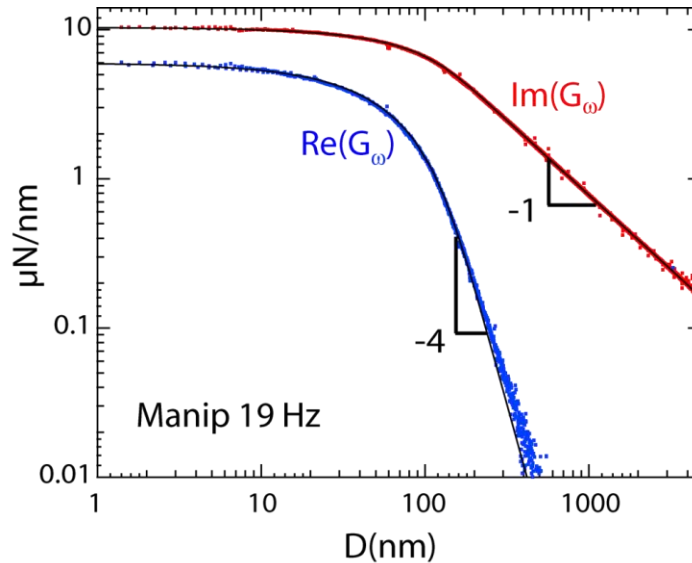
$$\frac{6\pi\eta R^2}{D}$$

$$\delta(r, t) = K^{-1}P(r, t)$$

$$G = \left(\frac{i\omega\lambda K}{K + i\omega\lambda} \right)$$

Analyse:

- Films fins incompressibles:



- **Scaling différent, caractéristique d'une déformation de cisaillement,**
- **Dc donne une mesure de E**

S. Leroy, E. Charlaix, J. of Fluid Mechanics, 2011, 674 389 – 407

S. Leroy et al. Rev of Sci Instruments, 2009, 80 (8)

S. Leroy et al. Physical Review Letters 2012, 108 (26)

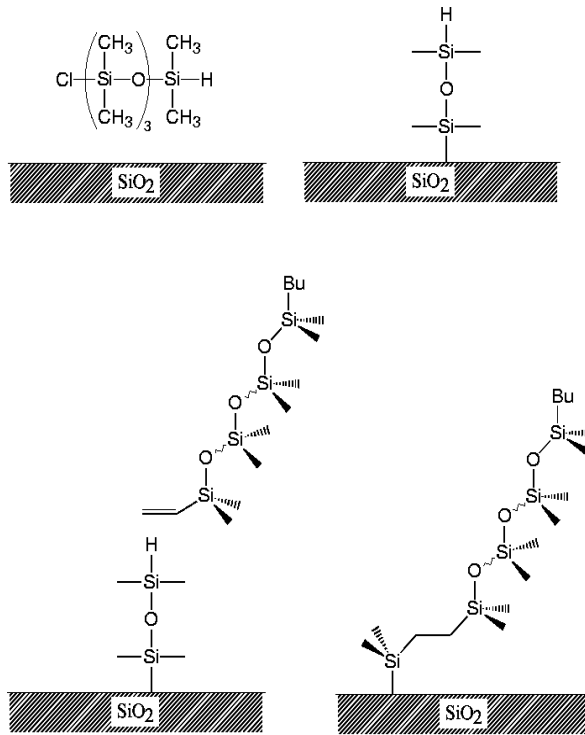
Un système plus complexe: une brosse de polymère gonflée par son solvant

- Elasticité qui dépend de la compression
- Module élastique plus faible (limite de sensibilité de la sonde fluide?)
- Pénétration du fluide dans le film interfacial: nanorhéologie non triviale
- Intérêt fondamental: sonde de la dynamique de polymères ancrés en surface
- Intérêt appliqué: contact polymère – solide, il se forme toujours une couche de polymères ancrés, qui pilote la friction de façon non linéaire

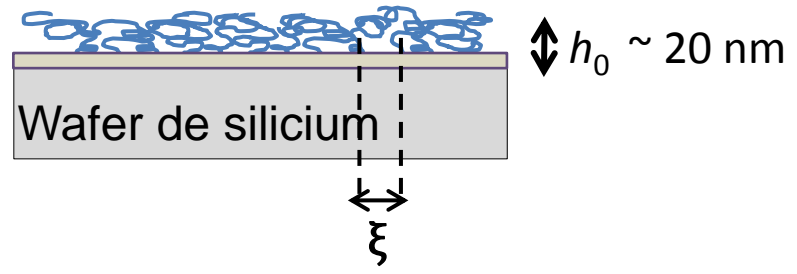
Thèse d'Emmanuelle Martinot, 14 Décembre 2012

Brosses greffées de PDMS contrôlées

Chimie de greffage



$N = 1500 \text{ or } 2500$ $a = 5 \text{ \AA}$
 $M = 105\,000 \text{ g/mol}$ $l = 1.15$
 $M = 187\,000 \text{ g/mol}$ $l = 1.12$



Densité de greffage déterminée par ellipsometrie

$$v = \frac{1}{\xi^2} = \frac{h_0}{Na^3}$$

Brosses de PDMS gonflées

Solvant: PDMS court: 47V20 (Bluestar Silicones)

$$\eta = 20 \text{ mPa.s}, M_w \sim 3000 \text{ g/mol} < M_e$$

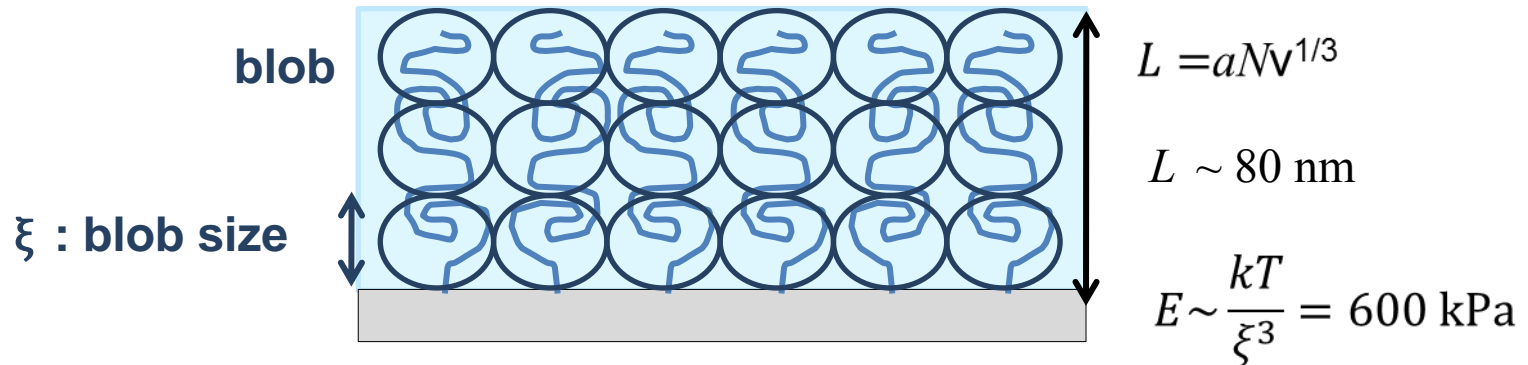
$$P = 43$$

Raisons:

Bon solvant des PDMS longs

Visqueux

Non volatil



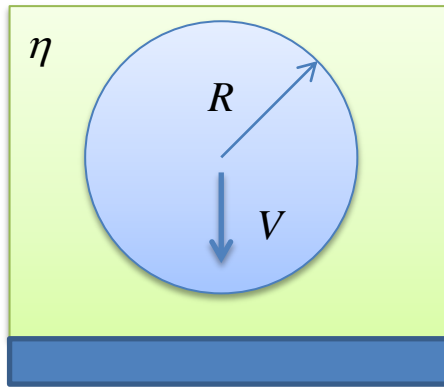
Refs: de Gennes, P.G., Journal de Physique (1976), (37)

Alexander, S., Journal de Physique (1977), (38)

Auroy et al. Macromolecules (1991)

La force de Reynolds: zéro hydrodynamique

Sphère approchée d'un plan indéformable

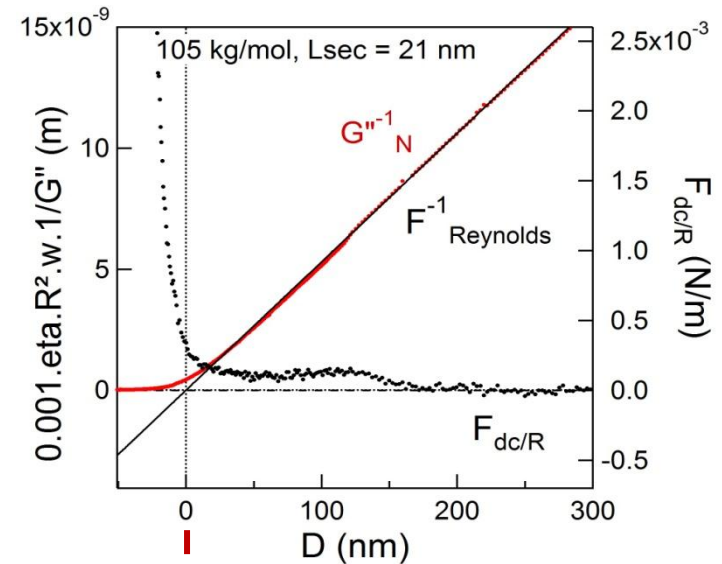


Force visqueuse de Reynolds:

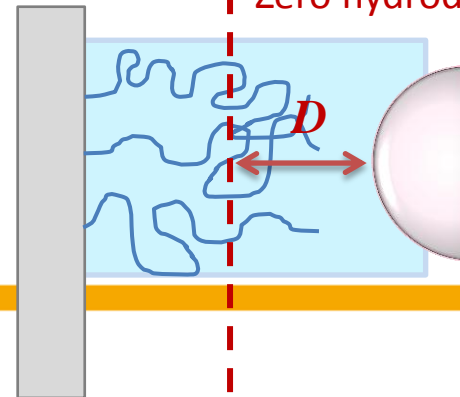
$$F = \frac{6\pi\eta R^2}{D} V \quad \tilde{F} = i \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D} a$$

$$G'' = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D}$$

Sphère approchant d'une brosse gonflée



Zéro hydrodynamique

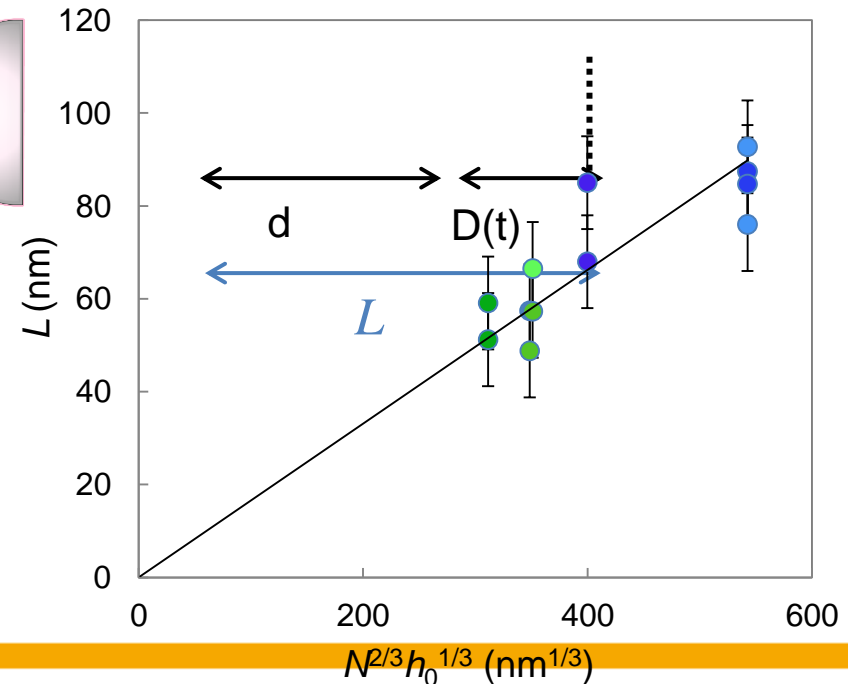
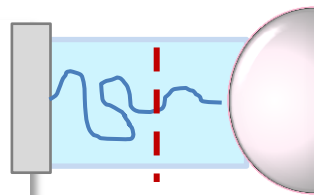
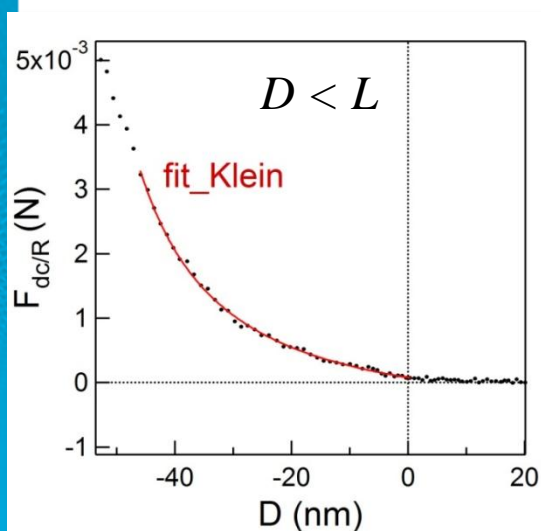


Force statique

Refs. : Taunton, H.J, et al., Nature, Vol. 332, (1998)
de Gennes, P.-G., C.R.A.S, (1985)

$$\frac{F_{dc}}{R} = \frac{8\pi kTL}{\xi^3} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{L}{D+d} \right)^{5/4} + \frac{1}{7} \left(\frac{D+d}{L} \right)^{7/4} \right]$$

	187 kg/mol $h_0 = 25$ nm	105 kg/mol $h_0 = 21$ nm
L	80 ± 5 nm	50 ± 5 nm
ξ	7 ± 2 nm	6 ± 2 nm
d	65 ± 5 nm	40 ± 5 nm

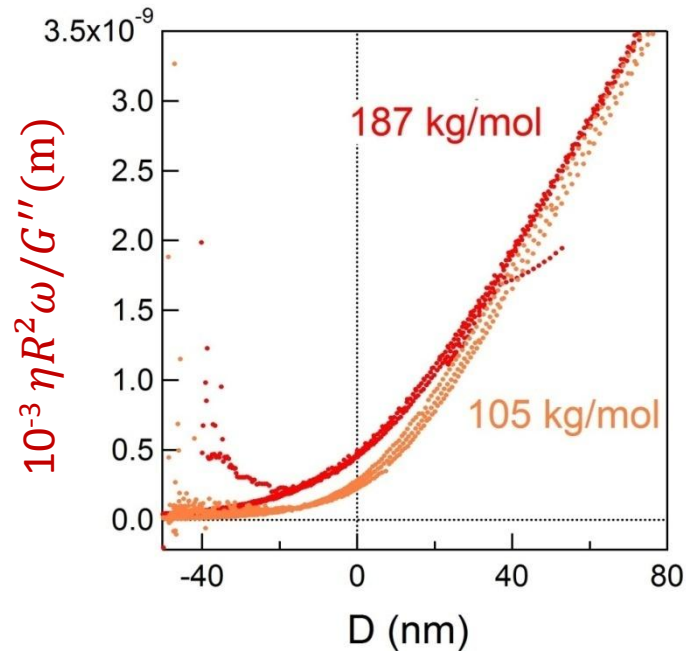


$$L = N^{2/3} h_0^{1/3} a^{2/3}$$

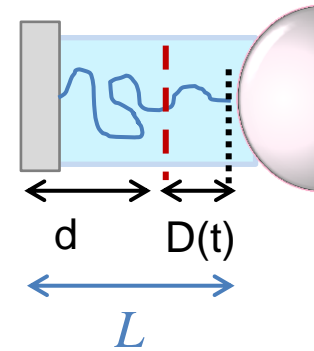
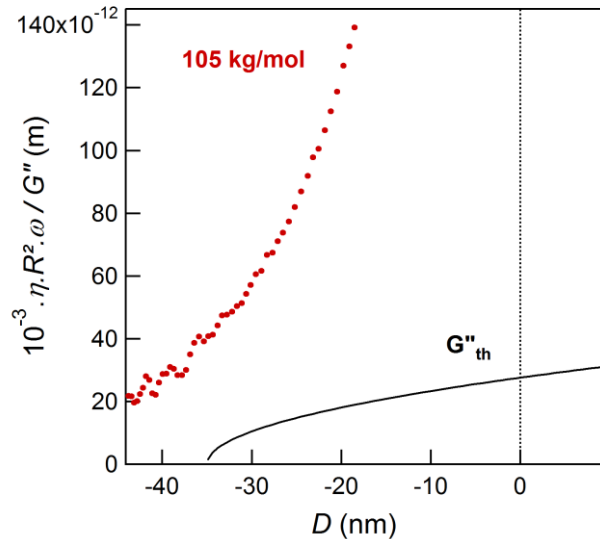
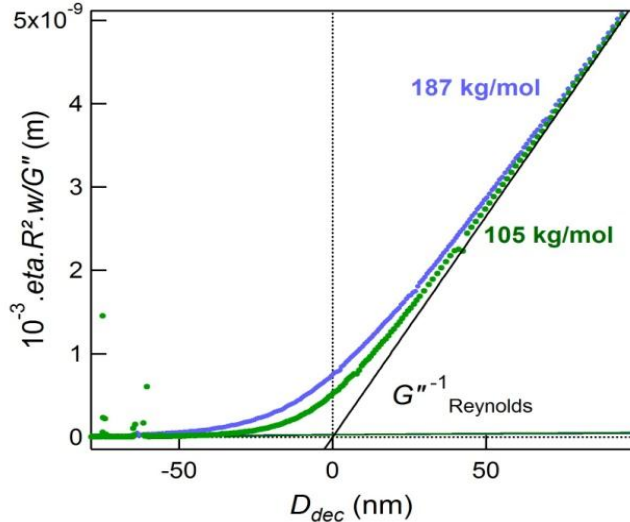
Sensibilité aux paramètres moléculaires des chaînes

187 kg/mol
 $h_0 = 25$ nm

105 kg/mol
 $h_0 = 21$ nm



Comparaison aux modèles



Grandes distances $D \gg L$

Écoulement de Reynolds

Pénétration partielle dans la brosse

OK

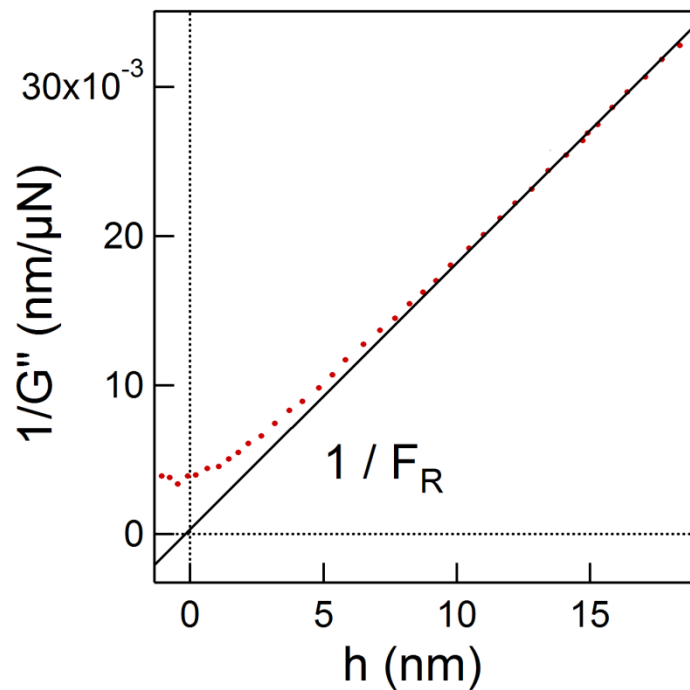
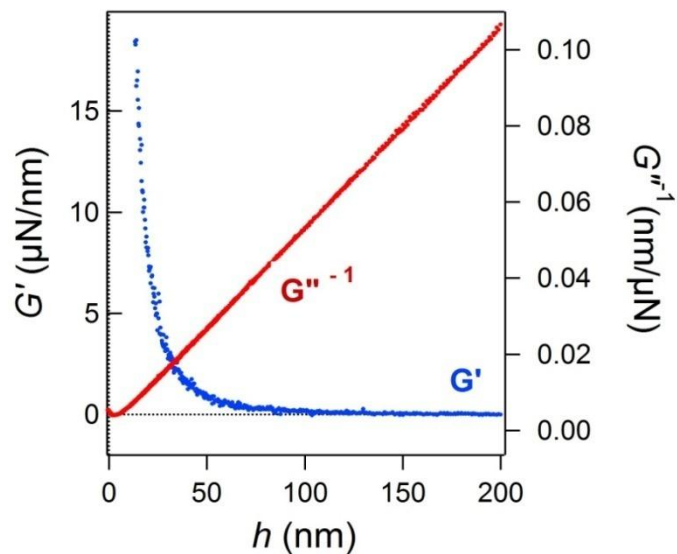
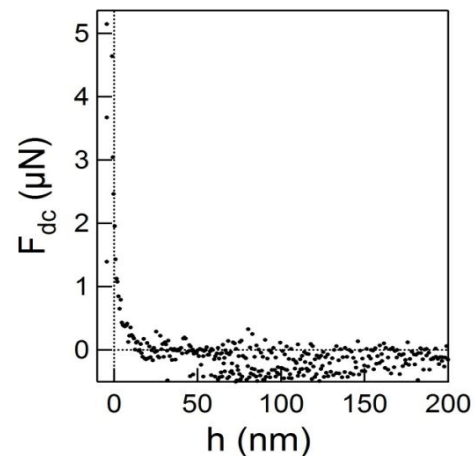
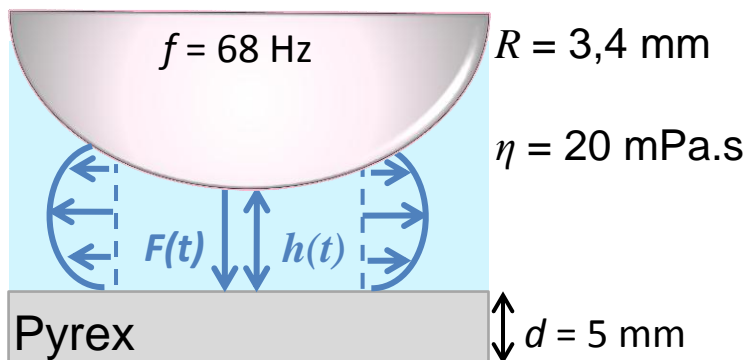
Brosse en compression $D < 0$

Écoulement dans un poreux, taille des pores dépendant de la compression

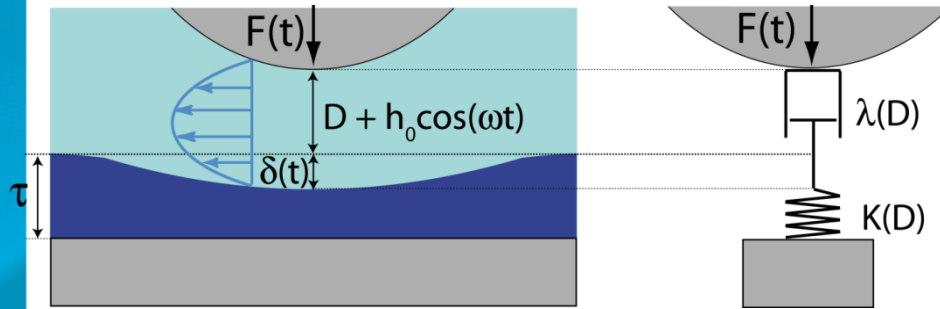
$$G''(D + d) = \frac{4\pi R^2 \eta \omega}{3} \frac{(D + d)}{\xi_H^2 (D + d)}$$

Dissipation mesurée beaucoup trop petite!!

Expérience test: surface de pyrex nue



Modèle d'indenteur liquide



$$G = \left(\frac{i\omega\lambda K}{K + i\omega\lambda} \right)$$

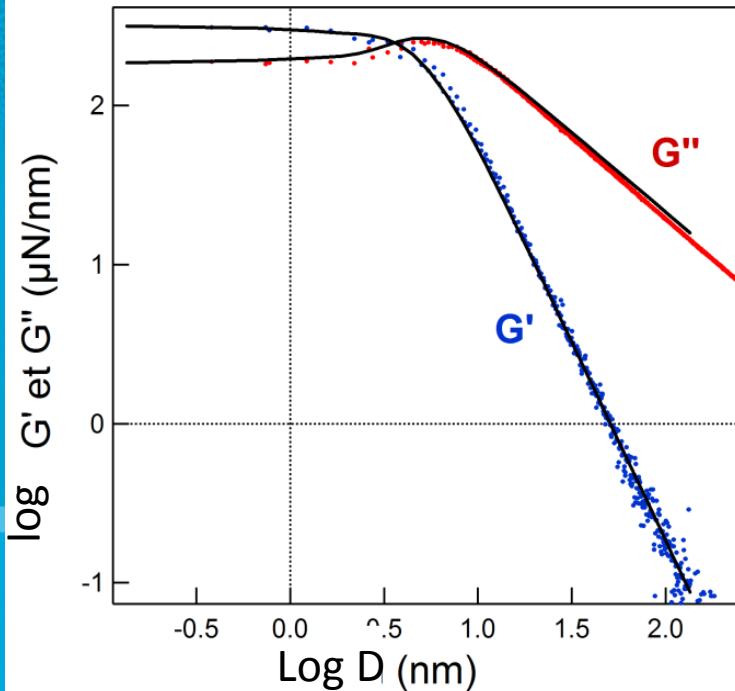
$$\lambda = \frac{6\pi\eta R^2}{D}$$

$$K = \frac{P}{\delta} = \frac{F}{a^2} \frac{1}{\delta} = E^* \frac{\delta}{a} \frac{1}{\delta} = \frac{E^*}{\sqrt{RD}}$$

$$K = \omega\lambda \quad \text{Pour } D = D_k \quad D_k = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E^*} \right)^{2/3}$$

Pour $D \gg D_k$ $G_\omega \simeq i\omega\lambda + \frac{\omega^2\lambda^2}{\kappa}$ $G' = \frac{\eta^2\omega^2 R^{7/2}}{E^* D^{5/2}}$

$$G'' = \frac{6\pi\eta\omega R^2}{D}$$



Caractéristique d'un milieu élastique semi-infini

$D_k = 15 \pm 2$ nm

$E_{\text{pyrex}} = 49 \pm 2$ GPa

Remarque: pour $D=100$ nm $\delta = 20$ pm !!

Conclusions

- Nano-rhéologie en SFA dynamique, comme sonde fluide de la mécanique de films élastomères
- Expériences originales de nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées en bon solvant
 - L'écoulement pénètre partiellement la
 - Les réponses élastiques et dissipatives sont sensibles aux détails moléculaires des brosses
 - La force quasi-statique est en très bon accord avec les modèles et permet de positionner le zéro des distances sphère - plan

MAIS : désaccord des données dynamiques avec les modèles

- Explication plausible: A fort confinement, la sonde fluide n'est pas si douce: elle pico-indent le substrat solide sous jacent. C'est une toute petite indentation, mais le SFA dynamique y est sensible!
 - Besoin de modéliser complètement cet effet
 - Cette pico-indentation affecte-t-elle les autres expériences de nano-rhéologie?

Trois thèses:

S. Leroy

E. Martinot (financement ANR)

R. Villey

Collaboration:

E. Drockenmüller (IMP, Lyon)

D. Damiron (IMP, Lyon)

5 articles publiés, 4 en cours de publication

Le dernier objectif du projet était de construire une nouvelle machine SFA dynamique plus rigide. Ceci est repoussé du fait du déménagement d'E. Charlaix sur Grenoble, mais est en cours



E. Martinot



R. Villey