Nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces : experimental characterization without external forcing

Laurent Joly, Christophe Ybert, Lydéric Bocquet

► To cite this version:

Laurent Joly, Christophe Ybert, Lydéric Bocquet. Nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces : experimental characterization without external forcing . La Houille Blanche - Revue internationale de l'eau, 2008, 1, pp.83-90. 10.1051/lhb:2008009 . hal-01628764

HAL Id: hal-01628764

<https://hal.science/hal-01628764>

Submitted on 4 Nov 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanohydrodynamique près d'une surface solide : caractérisation expérimentale à l'équilibre¹

*Nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces :
experimental characterization without external forcing*

LAURENT JOLY, CHRISTOPHE YBERT, LYDERIC BOCQUET

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
Université de Lyon, F-69000, France ; Univ. Lyon 1, Laboratoire PMCN ; CNRS, UMR 5586 ; F-69622 Villeurbanne Cedex
Tél : +33 (0)4 72 43 26 11, Fax : +33 (0)4 72 43 26 48, e-mail : laurent.joly@univ-lyon1.fr

We report on a new method to characterize the hydrodynamic boundary condition (HBC) relying solely on the measurement of the thermal motion of confined colloids, using a home build fluorescence correlation spectroscopy (FCS) setup. With this method, we show that, for smooth surfaces, the HBC depends on the wetting properties of the wall : while the no-slip assumption is fulfilled on hydrophilic surfaces, a finite slippage is measured on hydrophobic surfaces, with a characteristic slip length of 18 ± 5 nm.

I ■ INTRODUCTION

En hydrodynamique, un écoulement est décrit par l'équation d'évolution du champ de vitesse du fluide, dans le cadre d'une approche de milieu continu [1]. Selon les hypothèses faites sur la nature de l'écoulement, cette équation peut prendre différentes formes, comme l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un fluide newtonien. L'intégration de cette équation, en vue d'une détermination complète du mouvement du fluide, nécessite la donnée d'une condition limite décrivant les propriétés de la vitesse du fluide aux bords du domaine considéré. En particulier, la question de la condition limite à appliquer lorsque le liquide évolue au voisinage d'une paroi solide a fait l'objet de débats dès la fin du XVIII^e siècle : dans le cadre de cette étude, Navier a introduit en 1823 une condition limite généralisée, dite de glissement partiel, qui relie la vitesse de glissement au taux de cisaillement à la paroi :

$$v_t|_{z=z_w} = b \frac{\partial v_t}{\partial z} \Big|_{z=z_w}, \quad (1)$$

où v_t est la composante de la vitesse parallèle à la paroi, z_w est la position du mur et b est une longueur appelée longueur de glissement (figure 1). Dans cette expression, la longueur de glissement b s'interprète comme la profondeur (à l'intérieur du solide) à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse vient s'annuler. Néanmoins, toutes les observations expérimentales mettant en évidence la grande robustesse de l'hypothèse de non-glissement du liquide à la paroi, cette condition *empirique* a été adoptée pour la des-

Figure 1

cription des écoulements macroscopiques, sans préjuger de la véritable condition limite aux petites échelles, qu'il n'était pas possible de sonder à cette époque [1].

La question de la condition limite est ainsi revenue au premier plan ces dernières années dans le cadre de la récente évolution des micro et nanotechnologies. Les systèmes confinés aux échelles sub-microniques sont naturellement très sensibles aux effets de bords, dont le rôle reste essentiellement marginal aux échelles macroscopiques. Ainsi, la possibilité pour un liquide de glisser sur une surface solide peut avoir des conséquences importantes pour des écoulements en microcanaux en terme non seulement de perte de charge, mais également de profil de vitesse transverse [2]. Dans les techniques d'analyse chimique ou biologique par exemple, la présence de glissement peut réduire la dispersion hydrodynamique due au gradient de vitesse entre le centre et la paroi du canal, cette dispersion étant *a priori* néfaste pour la séparation des espèces. La présence ou non de glissement à la paroi joue également un rôle important dans le cadre d'écoulements au sein de milieux nanoporeux, où la compré-

1. Laurent Joly a obtenu le prix Jean Valembois 2007 pour sa thèse.

hension des effets de dissipation mécanique est essentielle en vue, par exemple, d'une application dans les amortissements de structures [3].

De plus, l'étude du glissement à ces échelles est devenue possible depuis le début des années 2000 grâce au développement d'outils numériques et expérimentaux adaptés [4,5]. Les travaux théoriques et numériques [5] ont permis de dégager un cadre clair et consensuel pour la description du glissement *intrinsèque* d'un liquide simple sur un solide atomiquement lisse et chimiquement homogène, ainsi que pour la description des effets de moyenne (glissement *effectif*) sur les hétérogénéités du solide (rugosité, défauts « chimiques »). Le glissement *intrinsèque* de liquides simples est principalement contrôlé par les propriétés de mouillage du liquide sur le solide. Sur des surfaces mouillantes, la rugosité atomique des surfaces suffit à empêcher le glissement du liquide. Sur des surfaces non-mouillantes en revanche, un glissement peut apparaître. Les longueurs de glissement mises en évidence sont de l'ordre de la dizaine de tailles moléculaires, et restent constantes pour toute la gamme de taux de cisaillement accessibles expérimentalement (condition limite linéaire). Le glissement *effectif* est très sensible à la rugosité de surface, qui *a priori* augmente les frottements et nuit au glissement. Cependant, sur des surfaces non-mouillantes, la rugosité peut promouvoir l'existence de nanobulles de gaz. Dans cette situation, le glissement effectif est exacerbé, et la condition limite effective peut devenir non-linéaire pour les taux de cisaillement expérimentaux.

En revanche, les nombreuses études expérimentales du glissement (se référer à [4] pour une revue), s'appuyant sur une grande variété de techniques (mesures directes par vélocimétrie, mesures dissipatives), et visant *a priori* à caractériser le glissement intrinsèque du liquide sur le solide, ont de ce point de vue abouti à une grande diversité de résultats, pas toujours compatibles avec le cadre théorique fixé. Cette situation expérimentale confuse traduit la grande difficulté de sonder l'hydrodynamique interfaciale aux échelles nanométriques. En particulier la détermination des longueurs de glissement nécessite presque toujours une étape d'analyse des données expérimentales brutes, en général délicate, et qui pourrait ainsi expliquer une partie des disparités et des écarts au cadre théorique fixé [6]. Les difficultés d'analyse, et de manière plus générale les difficultés expérimentales spécifiques aux différentes techniques utilisées, mettent en évidence le besoin de concevoir des outils expérimentaux dédiés à l'étude du glissement, ainsi que de croiser plusieurs méthodes, reposant sur la mesure d'observables différentes, et sondant des domaines de paramètres complémentaires (par exemple pour le taux de cisaillement). Au-delà des problèmes expérimentaux, le seul cadre théorique qui permet d'expliquer l'observation de longueurs de glissement supérieures à la centaine de nanomètres et de conditions limites non-linéaires concerne la présence de poches de gaz (nanobulles) au niveau des surfaces, susceptibles d'interagir, voire de résulter de la présence de l'écoulement hydrodynamique utilisé pour sonder la condition limite [5]. Pour caractériser le glissement intrinsèque il est donc important de réduire au maximum le risque d'apparition des nanobulles ; dans cette perspective, une mesure de glissement sans forçage extérieur présenterait les meilleures garanties.

Au cours de ce travail, nous avons développé une méthode alternative pour la caractérisation de la nanohydrodynamique au voisinage de parois solides fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. Cette méthode nous permet d'obtenir des informations sur la dissipation aux interfaces sans forçage extérieur, en exploitant les liens intimes existants entre les fluctuations et la dissipation. Les mesures étant effectuée à taux de cisaillement strictement nul, toute altération des propriétés de surface (en particulier la nucléation éventuelle de nano-bulles) induite par le cisaillement est évitée. Cette méthode a été utilisée pour caractériser des surfaces ayant aussi fait l'objet d'une étude par SFA dynamique au sein de notre équipe [7]. L'utilisation de deux méthodes complémentaires sur les mêmes surfaces nous a ainsi permis de tester la robustesse des résultats obtenus, et de donner un poids particulier aux mesures réalisées pour la comparaison avec le reste de la littérature [4].

II ■ MÉTHODE

Nous présentons dans cette section une approche expérimentale originale permettant d'explorer la nanohydrodynamique de liquides au voisinage de parois solides en l'absence de forçage extérieur. Cette particularité nous permet de nous affranchir des problèmes liés, avec les approches hors équilibre, à l'écoulement du liquide. Plutôt que de mesurer la dissipation interfaciale ou la vitesse du liquide à l'interface, nous tirons parti des informations contenues dans la réponse du système aux fluctuations thermiques pour caractériser les propriétés dynamiques à l'interface. Cette technique est analogue, pour des surfaces, à la technique de micro-rhéologie utilisée pour la caractérisation des fluides en volume [8]. Cette nouvelle méthode s'est révélée extrêmement sensible à la condition limite à l'interface, et nous a permis de mesurer des longueurs de glissement avec une résolution de quelques nanomètres.

Nous commençons par décrire le principe général de cette approche. La dynamique de diffusion de traceurs colloïdaux confinés entre deux surfaces d'intérêt est mesurée à l'aide d'un dispositif de spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS) développé au sein de notre équipe (figure 2). La dynamique des traceurs est affectée par le confinement, et cette dépendance reflète les conditions limites hydrodynamiques qui s'appliquent sur chacune des parois confinantes. L'utilisation de surfaces de natures différentes (en particulier de mouillabilité et de rugosité variables) conduit à des différences mesurables de coefficient de diffusion, qui nous permettent de remonter aux propriétés de glissement correspondantes.

● II.1 SPECTROSCOPIE DE CORRÉLATION DE FLUORESCENCE

La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*) est une technique expérimentale qui permet d'étudier des processus dynamiques grâce à l'analyse statistique des fluctuations d'un signal

de fluorescence. Cette technique a trouvé un nouvel intérêt depuis l'introduction en 1993 par Rigler *et al.* [9] du montage optique confocal : la lumière d'un Laser est focalisée à l'aide d'un objectif de grande ouverture numérique de manière à former une zone illuminée de taille très réduite, limitée par la diffraction. Ainsi seuls les marqueurs présents dans l'axe du faisceau Laser sont excités. Afin de limiter la zone de détection dans la direction axiale, un trou d'épingle (PH pour PinHole) est de plus introduit au niveau du plan image du spot Laser, qui bloque la lumière de fluorescence émise en dehors de la région d'intérêt (figure 2). La FCS, qui permet de mesurer les propriétés dynamiques locales de marqueurs fluorescents sans appliquer de contrainte extérieure, est donc un outil parfaitement adapté à l'étude que nous souhaitons réaliser.

Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons au cas simple pour lequel la solution de marqueurs est au repos, et les propriétés de fluorescence des marqueurs ne changent pas au cours du temps ; en conséquence, le seul processus à l'origine des fluctuations est le transport des marqueurs par diffusion. L'étude des fluctuations d'intensité nous renseigne sur le nombre moyen de marqueurs présents dans le volume confocal ainsi que sur leur temps de séjour moyen. En effet, l'amplitude des fluctuations est directement reliée au nombre moyen de marqueurs, noté n : si n obéit à une statistique de Poisson, l'amplitude relative des fluctuations est égale à $1/\sqrt{n}$. D'autre part, le temps de persistance typique du signal d'intensité est relié au temps de séjour des marqueurs dans le volume confocal. Dans la situation considérée, ce temps est directement relié aux propriétés de diffusion des marqueurs ainsi qu'aux dimensions du volume confocal ; il sera donc nommé par la suite temps de diffusion et noté τ . Pour extraire de manière quantitative ces informations, on réalise l'autocorrélation temporelle du signal d'intensité. La fonction d'autocorrélation temporelle quantifie le degré de similitude d'un signal avec lui-même, décalé dans le temps. Celle-ci donne ainsi accès à la distribution en amplitude et en durée des fluctuations du signal.

II.2 CELLULE DE CONFINEMENT

Pour détecter l'effet d'un glissement nanométrique, il est nécessaire de mesurer pour un même système les propriétés de diffusion dans des régions très confinées (là où l'influence de la condition limite est significative), mais aussi dans des régions faiblement confinées : les mesures réalisées dans ces régions serviront en effet de référence car l'influence de la condition limite y est négligeable. Il faut de plus mesurer indépendamment et précisément l'épaisseur de confinement pour toute la gamme de confinements considérés. Afin de pouvoir mesurer sur un même système les propriétés de diffusion de colloïdes pour différentes distances entre les parois, nous avons confiné une solution de billes fluorescentes entre une sphère et un plan. Pour cela, une lentille sphérique et un plan sont serrés entre un fond en plexiglas et un couvercle en Téflon (figure 2).

En chaque point de mesure, la distance locale entre les parois est explicitement mesurée par l'observation des franges d'interférences générées par la réflexion du Laser sur les deux surfaces confinantes.

Figure 2 : schéma de la cellule expérimentale et du dispositif de FCS. Une suspension aqueuse de colloïdes est confinée entre un plan et une lentille sphérique. FCS : (DM) miroir dichroïque, (Obj.) objectif de microscope (PH) trou d'épingle, (APD) photodiode à avalanche.

III ■ SYSTÈMES ÉTUDIÉS

Nous présentons maintenant les systèmes étudiés à l'aide du dispositif expérimental mis en place. Après avoir détaillé les caractéristiques des différents marqueurs colloïdaux utilisés, nous décrirons les surfaces caractérisées dans le cadre de cette étude.

III.1 SOLUTIONS UTILISÉES

Nous détaillons tout d'abord le choix des billes fluorescentes. Dans un premier temps nous avons utilisé des billes de polystyrène, de diamètre $2a = 210 \pm 2$ nm, distribuées par Molecular Probes. Ces billes sont très monodisperses et présentent de très bonnes propriétés d'émission. Malheureusement les billes de polystyrène sont hydrophobes, et nous avons rencontré des problèmes d'adsorption lorsque nous les avons utilisés en présence de surfaces elles-mêmes hydrophobes. Pour nous affranchir de cette difficulté, nous avons aussi utilisé des billes de silice (hydrophiles) distribuées par Kisker. Ces billes sont toutefois relativement polydisperses ($2a = 218 \pm 38$ nm) et présentent de moins bonnes propriétés d'émission que les billes de polystyrène. Il a donc fallu réaliser un nombre beaucoup plus important de mesures pour moyenner la dispersion en taille et obtenir une résolution suffisante.

Les billes sont mises en solution dans de l'eau ultra-pure désionisée. Cette eau est traitée par osmose inversée (système Millipore Direct-Q TM.3) et passe à travers un filtre particulaire de finesse $0,22 \mu\text{m}$. Sa résistivité est de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Le choix de la concentration en billes est dicté par deux contraintes antagonistes : le nombre de billes dans le volume

d'étude ne doit pas être trop grand pour les points de mesure les moins confinés, de manière à ce que les fluctuations relatives du signal de fluorescence conserve une amplitude suffisante ; cependant le nombre de billes ne doit pas être trop faible pour les points de mesure les plus confinés, de manière à pouvoir accumuler une statistique suffisante en un temps raisonnable. La concentration en billes choisie est $c \sim 1 \text{ bille}/\mu\text{m}^3$; ainsi le nombre de bille dans le volume d'étude varie typiquement entre 0,1 et 10 pour les confinements considérés, ce qui constitue un bon compromis vis-à-vis des contraintes présentées.

Afin que les billes puissent explorer les zones de fort confinement, il est important d'écranter les interactions électrostatiques répulsives entre les billes et les parois. Pour cela nous ajoutons du chlorure de potassium KCl en concentration $\rho_s = 8.10^{-3} \text{ M}$ dans la solution. KCl est un sel monovalent et nous pouvons calculer la longueur de Debye κ^{-1} , qui caractérise la portée des interactions électriques dans une solution d'électrolyte : $\kappa^{-1} = 3,4 \text{ nm}$. Par conséquent, on s'attend à ce que la répulsion électrostatique soit négligeable pour des distances supérieures à une dizaine de nanomètres, et à ce que les marqueurs puissent accéder aux régions très confinées. Nous souhaitons cependant caractériser la condition limite avec une résolution nanométrique ; à cette échelle, les effets électrostatiques devront être pris en compte. La répulsion électrostatique sera donc caractérisée expérimentalement et son rôle sera considéré dans le cadre du modèle théorique utilisé pour l'analyse des résultats expérimentaux (section IV).

Finalement, nous imposons un pH ≈ 9 à la solution en ajoutant de la soude à 10^{-5} M , de manière à charger les marqueurs par ionisation des groupes de surface et éviter ainsi leur agrégation. L'utilisation d'un pH basique permet de plus d'optimiser les propriétés d'émission des marqueurs.

● III.2 SURFACES ÉTUDIÉES

Dans l'introduction, nous avons mis en évidence la nécessité de croiser différentes méthodes expérimentales complémentaires pour étudier les mêmes surfaces, afin d'obtenir des informations fiables sur la condition limite. Dans ce but, nous allons utiliser la technique mise en place pour caractériser le glissement de l'eau sur des surfaces lisses hydrophiles et hydrophobes, déjà étudiées au sein de notre équipe à l'aide d'un SFA dynamique [7]. D'autre part, le dispositif que nous avons développé permet de caractériser la condition limite à taux de cisaillement strictement nul, et devrait ainsi permettre d'obtenir des informations originales concernant le rôle d'éventuelles nanobulles au niveau des surfaces rugueuses hydrophobes, très débattu actuellement. Pour cela, nous allons aussi étudier des surfaces de rugosité nanométrique, obtenues par attaque chimique. Nous allons maintenant présenter la manière dont les surfaces ont été préparées, ainsi que les caractéristiques des surfaces obtenues.

III.2.1 Surfaces hydrophiles

Pour réaliser les surfaces supérieures sphériques, nous avons utilisé des lentilles plano-convexes (Thorlabs, BK7, diamètre 25,4 mm) de grands rayons de courbure (de l'or-

dre de 500 mm) afin d'obtenir une épaisseur de confinement pratiquement constante au niveau de la zone de mesure ($\delta e/e < 0,4 \%$).

Pour réaliser les surfaces inférieures planes, nous avons utilisé des plans de Pyrex (borosilicate) flottés, éventuellement traités de manière à modifier leurs propriétés de surface. Les rugosités mesurées par AFM sont de l'ordre de 1 nm pic-à-pic.

III.2.2 Surfaces hydrophobes

Afin de travailler avec un système solide-liquide non-mouillant, nous avons réalisé des surfaces hydrophobes, obtenues par silanisation (greffage d'organosilanes) des surfaces de Pyrex. Leur rugosité, mesurée par AFM, varie de 1 à 2 nm rms selon la surface. Sur les images d'AFM réalisées, un greffage homogène a toujours été observé. L'efficacité de la silanisation a par ailleurs été vérifiée par des mesures d'angles de contact. Tandis que les angles d'avancée et de recul sont tous deux inférieurs à 5° sur les plans de Pyrex nus, ils sont respectivement de 100° et 95° sur les plans silanisés.

III.2.3 Plans hydrophobes rugueux

Afin d'étudier le rôle de la rugosité, nous avons enfin réalisé des plans hydrophobes rugueux. Ceux-ci sont obtenus en plongeant, sans nettoyage préalable, les plans de Pyrex dans une solution piranha – 1/3 d'eau oxygénée (H_2O_2) et 2/3 d'acide sulfurique (H_2SO_4) – pendant 30 minutes, avant l'étape de silanisation. Il a été montré qu'en l'absence de nettoyage préalable, ce traitement rendait les surfaces rugueuses avec une rugosité pic-à-pic de l'ordre de 30 nm [10]. Les plans sont ensuite silanisés selon le même protocole que pour les plans lisses. Les plans obtenus après silanisation ont été caractérisés par AFM sur des zones de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; nous observons une surface relativement plane, recouverte de pics de hauteur moyenne 23 nm.

● III.3 ETAPE DE MESURE

Les effets attendus étant relativement faibles (de l'ordre de 5 % d'écart relatif pour les points les plus confinés), nous avons accumulé une statistique importante afin d'obtenir une résolution satisfaisante : pour chaque valeur de confinement, plus de 10000 événements (associés au passage d'une bille dans le volume d'étude) ont été accumulés. Pour cela il a été nécessaire d'effectuer plusieurs séries de mesures avec des cellules différentes.

Cependant, les mesures effectuées au cours de différentes journées et sur différentes cellules peuvent différer légèrement (dans la pratique les écarts absolus restent inférieurs à 5 %), du fait de faibles variations des conditions expérimentales (température, position du focus, évolution du réglage, etc.) influençant la viscosité du liquide et le rayon du volume d'observation. Pour regrouper l'ensemble des mesures, nous avons donc normalisé chaque série de mesure par la valeur mesurée pour le point le moins confiné, prise comme valeur de référence (lorsque le confinement est très faible, le taux d'événements est important et il est possible d'accumuler une statistique suffisante pour chaque série de mesures). Dans la

suite, le temps de diffusion normalisé τ/τ_{ref} sera noté $\tilde{\tau}$, et le nombre moyen de marqueurs normalisé n/n_{ref} sera noté $\tilde{n}$.

Au cours d'une journée de mesure, nous varions l'épaisseur de confinement selon un programme fixé qui permet d'identifier facilement la présence de dérives lentes (les expériences problématiques sont alors éliminées). Nous accumulons beaucoup de statistique pour le point de référence afin de déterminer celui-ci le plus précisément possible. Pour chaque valeur du confinement, nous effectuons de 10 à 15 mesures de corrélation de 2 minutes chacune. Chaque mesure fournit une valeur du nombre de billes dans le volume d'étude et du temps de diffusion.

IV ■ RÉSULTATS

● IV.1 NOMBRE DE BILLES

Bien que nous soyons essentiellement intéressés par les propriétés de diffusion des billes confinées, nous avons tout d'abord étudié l'évolution du nombre moyen de billes dans le volume d'étude en fonction du confinement. Cette étape nous permet en effet de valider un certains nombre d'aspects de notre description théorique, et nous fournit des données quantitatives que nous utiliserons lors de la détermination de la condition limite hydrodynamique.

Sur la figure 3 (encart) est représentée l'évolution du nombre moyen de billes dans le volume d'étude en fonction du confinement pour une série d'expériences typique. On observe une évolution linéaire, ce qui est attendu car le volume d'étude varie linéairement avec l'épaisseur e : $n = \langle c \rangle (\pi w^2) e$, où $\langle c \rangle$ est la concentration moyenne en marqueurs de la solution et w le rayon du volume d'étude. Cette mesure nous permet de valider l'absence de déplétion ou d'adsorption des billes sur les surfaces¹, et confirme que l'extension radiale du volume confocal reste bien constante sur toute l'épaisseur de la cellule, pour tous les confinements considérés. On note cependant que les profils linéaires observés ne viennent pas s'annuler pour $e/2a = 1$ comme attendu. Ce décalage traduit la présence d'une zone d'exclusion d'épaisseur constante. À partir de la valeur du confinement pour laquelle le nombre de billes s'annule, notée $(e/2a)_{min}$, on peut estimer l'épaisseur de la zone d'exclusion sur les parois inférieures et supérieures. Il est assez naturel d'attribuer l'existence de ces zones d'exclusion à la répulsion électrostatique des billes par les parois, et nous avons effectivement pu rendre compte des épaisseurs mesurées à l'aide d'une estimation simple qui compare l'énergie de répulsion électrostatique entre la paroi et les billes avec l'énergie d'agitation thermique des billes.

● IV.2 TEMPS DE DIFFUSION: SURFACES HYDROPHILES

Nous abordons désormais l'étude du temps de diffusion τ . Nous rappelons que ce temps est directement relié aux pro-

¹. Rappelons que nous avons précisément choisi d'utiliser des billes de silice en présence de surfaces hydrophobes dans le but d'éviter les problèmes d'adsorption.

Figure 3 : évolution du temps de diffusion normalisé $\tilde{\tau}$ en fonction du confinement $e/2a$ pour différentes particules colloïdales confinées entre deux parois hydrophiles lisses : (●) : billes de silice ($2a = 218$ nm) ; (○) : billes de latex ($2a = 210$ nm) ; (...) : expression analytique approchée obtenue à partir de la formule de Faxen ; (—) : prédiction exacte – obtenue avec Femlab – pour deux parois non-glissantes. Encart : évolution du nombre de billes normalisé $\tilde{n}$ en fonction du confinement $e/2a$. Billes de latex ($2a = 210$ nm) confinées entre deux parois hydrophiles lisses (○) et régression linéaire (—).

priétés de diffusion des billes dans le volume d'observation : $\tau = w^2/D$, où D est le coefficient de diffusion des marqueurs.

Les études précédentes de l'influence du confinement sur les propriétés de diffusion ont toujours utilisé des surfaces hydrophiles [11,12]. Avant de considérer l'influence des propriétés de surface, nous allons donc tout d'abord nous intéresser au cas « standard » de billes confinées entre deux parois hydrophiles lisses. Sur une paroi hydrophile lisse et dans le cas de liquides simples (molécules de petite taille), les études théoriques et un grand nombre d'études expérimentales préconisent l'application de la condition limite de non-glissement [13,7,6,14]. On s'attend alors à ce que la mobilité des billes soit réduite en présence des parois [11,12], et à ce que les temps de diffusion augmentent avec le confinement. Sur la figure 3, nous avons représenté l'évolution du temps de diffusion en fonction du confinement pour différentes particules colloïdales (billes de silice et billes de latex) confinées entre deux parois hydrophiles lisses : le comportement attendu est effectivement observé. On constate de plus que cette évolution est la même pour les deux types de particules (les résultats sont plus dispersés dans le cas des billes de latex car la statistique est moins importante) ; cette observation est une indication supplémentaire de l'absence d'interaction spécifique entre les billes et les parois en plus de la répulsion électrostatique, que nous avons bien caractérisée. Ce point est très important car il signifie que des écarts de temps de diffusion peuvent être attribués à une modification des propriétés hydrodynamiques (une fois la contribution de la répulsion électrostatique prise en compte).

Pour les faibles confinements ($e/2a \gg 1$), il est possible de construire une solution analytique approchée pour la mobilité, à partir de l'expression de Faxen pour une paroi [15], et en supposant que chaque paroi contribue indépendamment à la mobilité. Cette expression permet de rendre compte des temps de séjour mesurés jusqu'à des confinements assez importants ($e/2a > 3$), mais on constate un écart pour les points très confinés (figure 3). Afin d'éviter toute approximation théorique, nous avons donc résolu numériquement les équations de l'hydrodynamique pour une sphère (non-glissante) se déplaçant parallèlement à deux parois confinantes, chaque paroi étant caractérisée par une longueur de glissement donnée. Nous avons pour cela réalisé des calculs d'éléments finis sous Femlab [15]. La prédiction théorique pour le coefficient de diffusion d'une bille confinée obtenue par cette méthode a ensuite été moyennée sur toutes les valeurs accessibles de positions verticales des marqueurs, en tenant compte des zones d'exclusion électrostatiques, pour une comparaison aux résultats expérimentaux. Cette fois-ci, la description théorique « exacte », où l'on a imposé une condition de non-glissement aux deux parois, est en excellent accord avec les mesures expérimentales, et ce jusqu'aux très forts confinements (figure 3). On note que cet accord quantitatif a été obtenu pour les deux types de billes utilisées, ce qui confirme sa robustesse. Le cas non-glissant, correspondant au confinement par des surfaces lisses hydrophiles, va donc servir de référence pour l'étude de l'influence des propriétés de surface.

● IV.3 EFFET DU MOUILLAGE

Nous allons à présent étudier comment les propriétés de mouillage de surface lisses modifient la condition de non-glissement. Sur la figure 4, nous avons représenté l'évolution du temps de diffusion en fonction du confinement pour des billes de silice confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans. En présence d'une paroi hydrophobe lisse, les temps de diffusion mesurés sont systématiquement plus faibles que pour le cas hydrophile, ce qui correspond à une mobilité accrue des billes. Afin de mettre en valeur les écarts de temps de diffusion observés, nous avons tracé dans l'encart de la figure 4 l'évolution du coefficient de diffusion « moyen », défini comme l'inverse du temps de diffusion, normalisé par le comportement théorique en l'absence de glissement. Tout écart à la condition de non-glissement doit se traduire par à un éloignement des points expérimentaux de $\tilde{D}/\tilde{D}_{NG} = 1$, ce qui est effectivement observé pour le plan lisse hydrophobe.

Il est possible de quantifier cet écart en introduisant une longueur de glissement finie b sur une des surfaces confinantes dans le modèle théorique. Tandis que les mesures sont, comme annoncé, compatibles avec l'absence de glissement dans le cas mouillant ($b = -2 \pm 4$ nm), nous devons prendre en compte une condition limite de glissement partiel au niveau de la paroi hydrophobe. L'accord de la prédiction théorique et des points expérimentaux est très bon, avec une longueur de glissement mesurée : $b = 18 \pm 5$ nm (figure 4). Cette valeur est en parfait accord avec les résultats obtenus par Cécile Cottin-Bizonne *et al.* [7], par des mesures de SFA

Figure 4 : évolution du temps de diffusion normalisé $\tilde{\tau}$ en fonction du confinement $e/2a$ pour des billes de silice ($2a = 218$ nm) confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans : (●) : plan hydrophile lisse ; (□) : plan hydrophobe lisse ; (Δ) : plan hydrophobe rugueux (rugosité de 23 nm pic-à-pic) ; les courbes représentent les résultats théoriques obtenus pour une condition de non-glissement sur la lentille et différentes conditions limites sur le plan : (—) : non-glissement ; (---) : glissement partiel avec $b = 18$ nm ; (-.-) : non-glissement appliqué dans le liquide, à une distance $|z_s - z_w| = 40$ nm de la paroi ; pour comparaison, les pointillés (...) représentent la prédiction théorique pour $b = 100$ nm. Encart : évolution du coefficient de diffusion « moyen » $\tilde{D} = 1/\tilde{\tau}$, normalisé par le comportement théorique calculé en l'absence de glissement aux parois $\tilde{D}_{NG}$, en fonction du confinement $e/2a$. Les symboles sont les mêmes que pour le graphe principal.

dynamique, sur les mêmes surfaces : une longueur de glissement $b = 19 \pm 2$ nm a en effet été mesurée. Le fait d'obtenir des résultats cohérents avec deux méthodes complémentaires donne du poids à cette mesure pour la comparaison avec le reste de la littérature.

Afin d'illustrer la très grande sensibilité des mesures, nous avons représenté sur la figure 4 la prédiction théorique pour une longueur de glissement de 100 nm. On constate que cette courbe est très largement au dessus des barres d'incertitudes.

● IV.4 INFLUENCE DE LA RUGOSITÉ

Nous nous intéressons enfin à l'influence de la rugosité sur les propriétés hydrodynamiques aux interfaces. Notons que dans ce cas l'effet de la rugosité est moyenné à l'échelle de la zone de mesure : nous mesurons donc une condition limite effective. Les temps de diffusion mesurés avec les plans rugueux sont plus importants que ceux estimés théoriquement pour une condition limite de non-glissement

(figure 4). Cette observation traduit un décalage à l'intérieur du liquide de la position z_s du plan moyen d'annulation de la vitesse, noté plan de non-glissement, par rapport à la position effective z_w de la paroi déterminée par la méthode optique. Pour rendre compte de cet effet, nous avons introduit une couche de liquide immobile dans le modèle numérique ; en ajustant l'ensemble des points expérimentaux, on mesure $|z_s - z_w| = 40 \pm 20$ nm, soit un plan de non-glissement décalé d'au moins 20 nm dans le liquide par rapport à la paroi « optique ». La faible précision avec laquelle z_s est déterminé trouve son origine dans l'importante dispersion des mesures. Nous suggérons que l'inhomogénéité de l'épaisseur de confinement sur la zone de mesure (due à la rugosité de la surface) puisse en partie expliquer cette dispersion (d'autre part ces mesures bénéficient de moins de statistique que les mesures réalisées sur surfaces lisses). Bien que la position de la paroi optique ne soit pas bien déterminée, celle-ci est nécessairement contenue entre les bornes de la rugosité. Le plan de non-glissement se situe ainsi au moins au niveau de la partie supérieure de la rugosité. Il ressort donc finalement que le glissement est bien détruit par la rugosité de surface.

Ce résultat confirme la très grande sensibilité de la technique développée, puisque celle-ci permet de détecter des modifications des propriétés de surface à l'échelle de la dizaine de nanomètres via leur influence sur la nanohydrodynamique. D'autre part cette étude fournit d'importantes informations par rapport au débat actuel sur l'influence conjuguée de l'hydrophobie et de la rugosité sur les propriétés de frottement à l'interface. Nous montrons que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et nuit au glissement. En particulier, nous n'observons pas de forte amplification du glissement promue par la présence éventuelle de nano-bulles à l'interface. Ces conclusions sont en parfait accord avec les résultats récents de Vinogradova et Yakubov [6] sur le rôle de la rugosité, obtenus par des mesures d'AFM.

V ■ CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à la détermination de la condition limite hydrodynamique à l'interface liquide/solide ; pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. D'une part, l'utilisation d'une approche à l'équilibre (*i.e.* à taux de cisaillement strictement nul) permet en effet une caractérisation parfaitement passive des surfaces, en opposition avec l'ensemble des méthodes existantes. D'autre part, nous avons montré que cette méthode possède une excellente résolution de l'ordre de quelques nanomètres : il est donc possible de caractériser des propriétés nanohydrodynamiques par une méthode optique.

À l'aide du dispositif mis en place, nous avons étudié le comportement hydrodynamique de l'eau aux interfaces. Nous montrons que, sur des surfaces lisses, la condition limite est influencée par les propriétés de mouillage de la paroi : tandis que l'hypothèse de non-glissement est respectée sur les parois mouillantes, nous observons un glissement

du liquide sur les parois non-mouillantes, avec une longueur caractéristique de 18 ± 5 nm. Ces résultats s'associent avec ceux de l'étude par SFA dynamique réalisée au sein de notre équipe sur les mêmes surfaces [7] pour proposer une vision expérimentale cohérente des propriétés hydrodynamiques de l'eau aux interfaces, parfaitement compatible avec le cadre théorique actuel. En particulier, ces deux études reportent des longueurs de glissement identiques (18 ± 5 nm et 19 ± 2 nm) pour des taux de cisaillement très différents (0 s⁻¹ et $10^2 - 10^4$ s⁻¹). Ceci exclut d'une part tout effet de seuil en cisaillement pour l'apparition du glissement, et confirme d'autre part la linéarité de la condition limite dans une très large gamme de taux de cisaillement. Enfin, cet ensemble de résultats est parfaitement compatible avec des mesures plus récentes de glissement, rendues possibles grâce au développement de méthodes avancées de vélocimétrie optique à résolution nanométrique [16,17]. Nous montrons de plus que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et supprime le phénomène de glissement. En particulier, nous n'observons pas de forte amplification du phénomène de glissement promue par la présence éventuelle de nano-bulles à l'interface. Il semble donc que le forçage soit un paramètre de contrôle important pour la nucléation des nano-bulles, comme il l'a déjà été suggéré [18,19].

L'ensemble de ces travaux fournit une réponse claire au problème académique de la validité de l'hypothèse de non-glissement aux petites échelles. Néanmoins, d'un point de vue pratique, on ne s'attend pas *a priori* à ce que la présence d'un glissement nanométrique affecte les écoulements aux échelles supérieures. En particulier, les résultats obtenus semblent donc interdire la possibilité d'influencer les écoulements micro-échelle en jouant uniquement sur les propriétés de mouillage des parois. Dans le but d'exploiter le phénomène de glissement hydrodynamique, un enjeu crucial consiste à concevoir des surfaces permettant de générer des glissements particulièrement importants. À l'aide de simulations de dynamique moléculaire [20], il a par exemple été suggéré que l'utilisation de surfaces hydrophobes nano-structurées devrait permettre d'obtenir des effets de glissement géant, grâce à l'apparition d'un état démoillé, similaire à l'état « fakir » étudié dans le groupe de D. Quéré [21]. Des mesures expérimentales récentes [22] reportent effectivement des longueurs de glissement supérieures au micromètre sur des surfaces hydrophobes structurées. Il reste cependant à comprendre et à contrôler la robustesse des effets mis en évidence. Dans cette perspective, la méthode que nous avons développée s'avèrerait un outil de choix. Il s'agit en effet de l'unique méthode qui permet de sonder les propriétés de glissement à taux de cisaillement strictement nul, et donc de manière tout à fait passive.

VI ■ REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par le Programme Interdisciplinaire Microfluidique du CNRS, l'ACI Nanosciences du Ministère de la Recherche, et le programme Émergence de la région Rhône-Alpes.

VII ■ REFERENCES ET CITATIONS

- [1] BATCHELOR G.K. (1973) — *An introduction to fluid dynamics*, Cambridge University Press..
- [2] STONE H.A., STROOCK A.D., AJDARI A. (2004) — Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annual Review Of Fluid Mechanics*. **36** : 381-411
- [3] LEFEVRE B., SAUGEY A., BARRAT J.L., BOCQUET L., CHARLAIX E., GOBIN P.F., VIGIER G. (2004) — Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. *J. Chem. Phys.* **120(10)** : 4927-4938
- [4] LAUGA E., BRENNER M., STONE H. (2006) — Microfluidics: The no-slip boundary condition. In. *Handbook of experimental fluid dynamics*. Springer, NewYork; cond-mat/. 0501557
- [5] BOCQUET L., BARRAT J.L. (2007) — Flow boundary conditions from nano- to micro-scales. *Soft Matter*. **3(6)** : 685-693
- [6] VINOGRADOVA O.I., YAKUBOV G.E. (2006) — Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Physical Review E*. **73(4)** : 045302
- [7] COTTIN-BIZONNE C., CROSS B., STEINBERGER A., CHARLAIX E. (2005) — Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Phys. Rev. Lett.* **94(5)** : 056102
- [8] MASON T.G., WEITZ D.A. (1995) — Optical Measurements Of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli Of Complex Fluids. *Phys. Rev. Lett.* **74(7)** : 1250-1253
- [9] RIGLER R., METS U., WIDENGREN J., KASK P. (1993) — Fluorescence Correlation Spectroscopy With High Count Rate And Low-Background - Analysis Of Translational Diffusion. *European Biophysics Journal With Biophysics Letters*. **22(3)** : 169-175
- [10] ESKE L.D., GALIPEAU D.W. (1999) — Characterization of SiO₂ surface treatments using AFM, contact angles and a novel dew-point technique. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*. **154(1-2)** : 33-51
- [11] FAUCHEUX L.P., LIBCHABER A.J. (1994) — Confined Brownian-Motion. *Physical Review E*. **49(6)** : 5158-5163
- [12] LIN B.H., YU J., RICE S.A. (2000) — Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls. *Physical Review E*. **62(3)** : 3909-3919
- [13] BARRAT J.L., BOCQUET L. (1999) — Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.* **82(23)** : 4671-4674
- [14] CHAN D.Y.C., HORN R.G. (1985) — The Drainage Of Thin Liquid-Films Between Solid-Surfaces. *J. Chem. Phys.* **83(10)** : 5311-5324
- [15] SAUGEY A., JOLY L., YBERT C., BARRAT J.L., BOCQUET L. (2005) — Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *Journal Of Physics-Condensed Matter*. **17(49)** : S4075-S : 4090
- [16] POUYA S., KOOCHESFAHANI M., SNEE P., BAWENDI M., NOCERA D. (2005) — Single quantum dot (QD) imaging of fluid flow near surfaces. *Experiments In Fluids*. **39(4)** : 784-786
- [17] HUANG P., BREUER K.S. (2007) — Direct measurement of slip length in electrolyte solutions. *Phys. Fluids*. **19(2)** : 028104
- [18] DE GENNES P.G. (2002) — On fluid/wall slippage. *Langmuir*. **18(9)** : 3413-3414
- [19] LAUGA E., STONE H.A. (2003) — Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *Journal Of Fluid Mechanics*. **489** : 55-77
- [20] COTTIN-BIZONNE C., BARRAT J.L., BOCQUET L., CHARLAIX E. (2003) — Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nat. Mater.* **2(4)** : 237-240
- [21] LAFUMA A., QUERE D. (2003) — Superhydrophobic states. *Nat. Mater.* **2(7)** : 457-460
- [22] OU J., PEROT B., ROTHSTEIN J.P. (2004) — Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluids*. **16(12)** : 4635-4643