

Physique des Surfaces et des Interfaces

Josselin MOUETTE,
d'après le cours d'Élisabeth CHARLAIX

4 mai 2002

Table des matières

1	Introduction	3
A	Propriétés spécifiques des surfaces	3
B	Les domaines où l'étude des surfaces est importante	4
Partie I Théorie classique de la capillarité		7
2	La tension de surface	8
A	Introduction	8
B	Grandeurs d'excès	9
C	Contraintes interfaciales	10
D	Entropie interfaciale	12
3	Loi de Laplace de la capillarité	15
A	Expression de la loi	15
B	Surface d'énergie minimale	16
C	Fluctuations thermiques d'une surface	17
4	Applications	21
A	Contact de 3 phases	21
B	Le mouillage	22
C	L'ascension capillaire	23
D	Condensation capillaire	25
Partie II Surfaces à l'échelle colloïdale – Adhésion et films minces		27
5	Interactions de surface	28
A	Expression générale des forces surfaciques	28
B	Cas des forces de Van der Waals	29
C	Cas d'un milieu matériel	30
D	Les forces de Van der Waals retardées	31
E	Énergie de surface et énergie d'adhésion	31
F	Mesures de forces de surface	32
6	Les films liquides minces	35
A	Pression de disjonction	35
B	Films de Rollin	36
C	Force exercée par un film mince	37
D	Applications	38

7	Stabilité des phases de prémouillage	41
A	Stabilité des films minces	41
B	Effets de nucléation	43
 Partie III Les surfaces solides		47
8	Propriétés des surfaces solides parfaites	48
A	Méthodes d'analyse chimique des surfaces	48
B	Structure cristalline de surface	49
C	Propriétés électroniques des surfaces	51
9	Tension superficielle des surfaces solides	55
A	Surfaces cristallines : facettes et terrasses	55
B	Loi de Laplace à l'équilibre thermodynamique	56
C	Forme d'équilibre des cristaux	57
D	Instabilité d'Herring	59
E	Fusion de surface	59
10	Rugosité des surfaces	61
A	Le frottement solide	61
B	Hystérésis de mouillage	64
 Index		70

Chapitre 1

Introduction

Habituellement, on appelle surface une zone séparant deux phases, pouvant être constituées d'un même corps, ou de deux corps différents.

Cependant, il arrive que l'on différencie les surfaces séparant une phase condensée (liquide ou solide) de sa propre vapeur, et les interfaces, pouvant se situer entre deux phases condensées, ou entre une phase condensée et une vapeur.

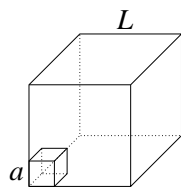
Dans ce cours, nous allons étudier les propriétés de ces surfaces et interfaces, en les dénommant indifféremment *surfaces*.

A Propriétés spécifiques des surfaces

1 L'énergie superficielle

À l'intérieur d'une phase condensée, les interactions entre atomes ou molécules sont à courte portée. Ainsi, un atome placé à l'intérieur d'une phase interagit avec tous ses voisins, avec une énergie de cohésion $u < 0$. Mais les atomes placés au voisinage de la surface, eux, ne vont pas interagir de la même manière avec les atomes situés de l'autre côté de la surface, et se situent donc à un état d'énergie différente.

Explicitons ceci sur un exemple simple :



Considérons ce cube, constitué de N^3 atomes cubiques, avec $N = \frac{L}{a}$. On modélise les interactions par une énergie de cohésion de paire $\epsilon < 0$ entre deux atomes dont les faces se touchent. L'énergie totale du système est :

$$E = 3N^2(N - 1)\epsilon = 3\frac{\epsilon L^3}{a^3} - 3\frac{\epsilon L^2}{a^2} \quad (1.1)$$

$$= \frac{3\epsilon}{a^3}V - \frac{\epsilon}{2a^2}S \quad (1.2)$$

On a donc un terme de volume, négatif, assorti d'un terme de surface d'énergie positive. Nous verrons plus tard pourquoi cette énergie est appelée *tension de surface*.

2 Reconstruction de surface

Afin de minimiser l'énergie de surface, et de limiter le nombre de liaisons pendantes, les atomes ou les molécules s'assemblent d'une manière différente de l'intérieur du cristal. On appelle ce phénomène la *reconstruction*.

3 Adsorption

La surface tend à concentrer les impuretés ; ceci est principalement du à son caractère bidimensionnel. Un très faible nombre d'impuretés en volume sera suffisant pour occulter totalement une surface. Ainsi, l'étude des surfaces ne pourra se faire que sous ultra-vide (UHV pour *Ultra-High Vacuum*).

4 Autres propriétés

Les propriétés des surfaces sont innombrables, on pourra cependant noter :

- leurs propriétés électroniques,
- les modes spécifiques de surface,
- la catalyse,
- l'adhésion (toute surface tendant à adhérer à une autre surface)...

B Les domaines où l'étude des surfaces est importante

Les surfaces interviennent dans de nombreux domaines, jugez plutôt :

1 Les milieux divisés ou dispersés

Dans ces milieux, la surface mise en jeu est importante relativement au volume de l'objet : les suspensions colloïdales, les milieux poreux, les émulsions, poudres, mousses...

Les produits industriels concernés sont divers et variés : encres, peintures, agro-alimentaire, cosmétiques, béton, boues, nuages, aérosols...

2 L'électronique

L'électronique fait intervenir des surfaces à l'intérieur des composants, en particulier au niveau des jonctions. La miniaturisation pose également des problèmes de surface, l'importance de celles-ci augmentant quand la taille des objets diminue.

En général, les problèmes majeurs apparaissent dans la recherche de surfaces solides très propres.

3 La catalyse

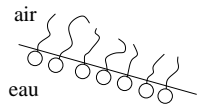
Les surfaces peuvent bien entendu combler les rêves des chimistes. La catalyse en phase solide est une voie de recherche très en vogue depuis longtemps, et elle est utilisée industriellement, par exemple dans les pots d'échappement catalytiques.

4 Les matériaux

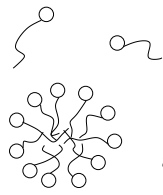
De plus en plus, au lieu d'inventer de nouveaux matériaux, on préfère réaliser des traitements de surface sur des matériaux bien connus. Ceci pose bien entendu des problèmes d'adhésion et de couches minces.

5 Les systèmes moléculaires auto-organisés

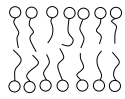
Ceux-ci se rencontrent particulièrement dans les milieux biologiques. Considérons par exemple des molécules amphiphiles.



Si on les place dans l'eau, il peut se former à l'interface eau/air un film de surface, appelé selon les cas *couche de Langmuir*, *couche de Langmuir-Blodgett*, ou *monocouche de Gibbs*.



À partir d'une certaine concentration dite *concentration micellaire critique (CMC)*, il apparaît des micelles : les parties hydrophobes se mettent ensemble afin de minimiser leurs interactions avec l'eau.



Dans certaines conditions, un nouvel objet à 2 dimensions apparaît. Par exemple, les membranes cellulaires sont constituées d'une double couche de phospholipides.

Première partie

Théorie classique de la capillarité

Chapitre 2

La tension de surface

A Introduction

1 Définition

Considérons une enceinte de volume V , contenant des constituants i , séparés en deux phases I et II, l'aire de la surface qui les sépare étant égale à A .

La tension superficielle qui existe entre les deux constituants est :

$$\gamma_{\text{I-II}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N_i, (\text{déformation})} \quad (2.1)$$

On considère l'énergie libre, car elle donne directement le travail nécessaire pour modifier la surface. Nous verrons également plus loin pourquoi cette définition est parfaitement adaptée.

Notons que dans un solide, le calcul de dF doit tenir compte de γ et de la déformation du matériau, beaucoup plus délicate à estimer.

2 Valeurs courantes

Voici quelques ordres de grandeur des valeurs de γ couramment rencontrées :

- Dans un liquide organique, l'énergie d'interaction caractéristique est de l'ordre de $k_B T$. L'ordre de grandeur de γ nous est donc donné par :

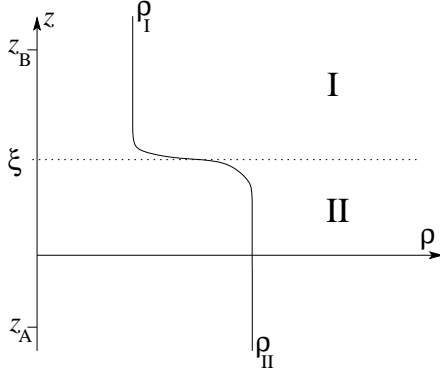
$$\gamma = \frac{k_B T}{a^2}, \quad (2.2)$$

où a est la taille moléculaire. Typiquement, les valeurs sont de quelques 10^{-2} J.m^{-2} . Par exemple, 18 à $25 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ dans les alcanes.

- Dans l'eau, les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, γ est donc très grand : $72 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$.
- Dans un solide moléculaire organique, les ordres de grandeur sont les mêmes ; la surface est dite de basse énergie.
- Sur les métaux, les cristaux ioniques, les semiconducteurs, on a des surfaces de haute énergie : de 500 à $3\,000 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$.
- Dans le mercure, à la fois liquide et métal, $\gamma = 480 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$.

B Grandeurs d'excès

1 Introduction



Ci-contre, on considère la variation d'une grandeur physique (par exemple, la densité moléculaire ρ), au travers d'une interface.

Cependant, on voit bien qu'il n'est pas possible de connaître la position exacte de l'interface. On utilise donc la méthode de Gibbs, qui consiste à la fixer arbitrairement à la valeur ξ , que l'on fait varier entre deux bornes arbitraires z_A et z_B , qui appartiennent chacune à une zone où la nature du milieu est bien définie.

Soit N_{iI} le nombre de molécules de type i dans la phase I (c'est-à-dire la partie de l'enceinte pour laquelle $z > \xi$). On définit de même N_{iII} .

$$\frac{N_{iI}}{A} = \int_{\xi}^{z_B} \rho_{iI} dz = \rho_{iI}(z_B - \xi) \quad (2.3a)$$

$$\frac{N_{iII}}{A} = \int_{z_A}^{\xi} \rho_{iII} dz = \rho_{iII}(\xi - z_A) \quad (2.3b)$$

Si on cherche à définir une grandeur d'excès :

$$N_i^{\Sigma} = A \int_{z_A}^{z_B} \rho_i(z) dz - N_{iI} - N_{iII}, \quad (2.4)$$

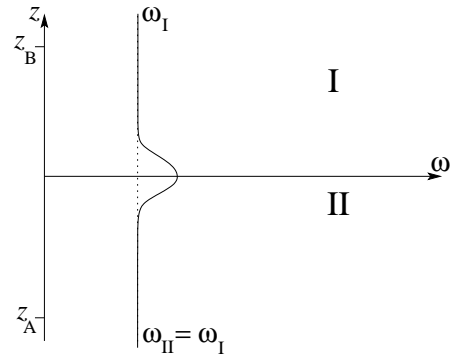
cette grandeur dépend de la valeur de ξ , et ce car ρ_{iI} et ρ_{iII} ne sont pas les mêmes.

2 Le grand potentiel de surface

Pour obtenir une grandeur d'excès ne dépendant pas de ξ , on utilise donc le grand potentiel $\Omega = -PV$. En effet, le grand potentiel par unité de volume $\omega = -P$ est le même de part et d'autre de l'interface (à l'équilibre).

On peut alors définir le grand potentiel de surface Ω^{Σ} :

$$\Omega^{\Sigma} = A \left(\int_{z_A}^{z_B} \omega(z) dz + P(z_B - z_A) \right). \quad (2.5)$$



Le grand potentiel total s'écrit donc :

$$\Omega = \Omega^I + \Omega^{II} + \Omega^{\Sigma}, \quad (2.6)$$

avec $\Omega^I + \Omega^{II} = V\omega$.

On peut donc écrire :

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T, V, N_i} = \frac{\partial (F - \sum_i \mu_i N_i)}{\partial A} = \gamma \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial A} = \gamma. \quad (2.8)$$

Or, Ω^Σ est proportionnel à A . On a donc :

$$\boxed{\Omega^\Sigma = \gamma A}. \quad (2.9)$$

3 L'énergie libre de surface

On calcule l'énergie libre à partir de l'expression du grand potentiel :

$$F = \Omega + \sum_i \mu_i N_i \quad (2.10)$$

$$F^I + F^{II} + F^\Sigma = \Omega^I + \Omega^{II} + \Omega^\Sigma + \sum_i \mu_i N_{iI} + \sum_i \mu_i N_{iII} + \sum_i \mu_i N_i^\Sigma \quad (2.11)$$

$$\text{d'où } F^\Sigma = \Omega^\Sigma + \sum_i \mu_i N_i^\Sigma ; \quad (2.12)$$

F^Σ et N_i^Σ dépendent toujours de ξ . Cependant, dans le cas où on a un seul constituant, c'est-à-dire dans le cas de l'équilibre entre deux phases du même corps, il est possible de fixer ξ de façon à avoir $N^\Sigma = 0$. On a alors :

$$N = N^I + N^{II} \quad \text{et} \quad F^\Sigma = \Omega^\Sigma. \quad (2.13)$$

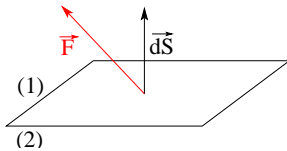
Nous avons donc introduit des grandeurs d'excès, qui sont en fait des grandeurs surfaciques correspondant aux grandeurs volumiques. On peut les mettre en relation comme suit :

3 dimensions	2 dimensions
$\Omega(V, T, \mu_i) = -PV$	$\Omega^\Sigma(A, T, \mu_i) = \gamma A$
$F(V, T, N_i) = -PV + \sum_i \mu_i N_i$	$F^\Sigma(A, T, N_i^\Sigma) = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^\Sigma$

C Contraintes interfaciales

1 Calcul des forces de contact

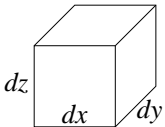
Dans le volume de matière condensée, les contraintes sont décrites par le tenseur des contraintes $\vec{\sigma}$. Cela veut dire que ces contraintes s'exercent uniquement par le biais de forces de contact entre deux éléments de volume voisins.



Considérons un élément de surface dS qui sépare deux éléments de volume (1) et (2).

La force exercée par (1) sur (2) au niveau de la surface dS est :

$$\vec{F}_{(1) \rightarrow (2)} = \vec{\sigma} d\vec{S}. \quad (2.14)$$



On montre que le tenseur $\vec{\sigma}$ est symétrique¹.

Calculons la résultante des forces de contact s'exerçant sur le cube élémentaire $d\tau$ ci-contre (on ne tient pas compte des forces ayant des causes externes) :

$$\begin{aligned} \vec{f}_{int} &= (\vec{\sigma}(x+dx) - \vec{\sigma}(x)) \vec{e}_x dy dz \\ &+ (\vec{\sigma}(y+dy) - \vec{\sigma}(y)) \vec{e}_y dx dz \\ &+ (\vec{\sigma}(z+dz) - \vec{\sigma}(z)) \vec{e}_z dx dy \end{aligned} \quad (2.15)$$

¹voir pour cela tout bon ouvrage de mécanique des milieux continus

$$\vec{f}_{int} = \begin{cases} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx dy dz + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} d\tau + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} d\tau & \vec{e}_x \\ \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} dx dy dz + \dots & \vec{e}_y \\ \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} d\tau + \dots & \vec{e}_z \end{cases} \quad (2.16)$$

$$= \operatorname{div} \vec{\sigma} d\tau \quad (2.17)$$

Le théorème de la résultante dynamique nous donne la condition d'équilibre : la force totale subie par un élément de fluide est nulle.

$$\vec{f}_{ext} + \operatorname{div} \vec{\sigma} = \vec{0}, \quad (2.18)$$

où \vec{f}_{ext} représente les contraintes externes par unité de volume (par exemple, le poids, ou encore des forces magnétiques).

2 Calcul des excès de surface

On se place à présent au voisinage de la surface. On peut alors négliger les forces externes, car elles sont volumiques (et donc négligeables devant les forces de surface). On a donc :

$$\operatorname{div} \vec{\sigma} = \vec{0}. \quad (2.19)$$

On peut également considérer que les variations suivant la direction z seront grandes devant celles des autres directions :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0.$$

On en déduit que $\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0$: les contraintes de cisaillement et de pression dans la direction z ne présentent pas d'excès de surface.

En revanche, σ_{xx} , σ_{xy} et σ_{yy} peuvent varier au travers de l'interface. Cependant, pour σ_{xx} et σ_{yy} , il est possible de définir des grandeurs d'excès, car leurs valeurs sont identiques de part et d'autre (et égales à la pression).

La contrainte de surface supplémentaire σ_{xx}^Σ est donc :

$$\sigma_{xx}^\Sigma = \int_{z_A}^{z_B} \sigma_{xx}(z) dz - (z_A - z_B) \sigma_{xx}^I. \quad (2.20)$$

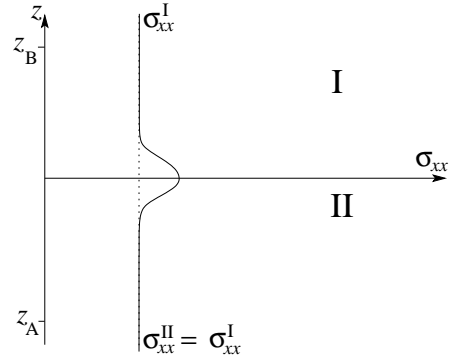
Afin d'évaluer cette variation, on considère que l'on déplace l'une des parois suivant la direction x , à potentiel chimique constant, c'est-à-dire que l'on agrandit le système en apportant de la matière.

Dans la situation considérée (le système est en contact avec un réservoir de particules), la variation du grand potentiel est égale au travail fourni :

$$d\Omega = \delta W \quad (2.21)$$

$$= - \int_{z_A}^{z_B} \sigma_{xx}(z) dx dz Ly \quad (2.22)$$

$$= - ((z_A - z_B) \sigma_{xx}^I + \sigma_{xx}^\Sigma) dx Ly, \quad (2.23)$$



où $\sigma_{xx}^I = \sigma_{xx}^{II} = P$, et L_y est la longueur du système dans la direction y . On en déduit :

$$\delta W = -P(z_A - z_B) dx L_y - \sigma_{xx}^\Sigma dx L_y \quad (2.24)$$

$$d\Omega = -P(dV_1 + dV_2) + \gamma dA. \quad (2.25)$$

Or, $(z_A - z_B) dx L_y = dV_1 + dV_2$, et on peut alors écrire :

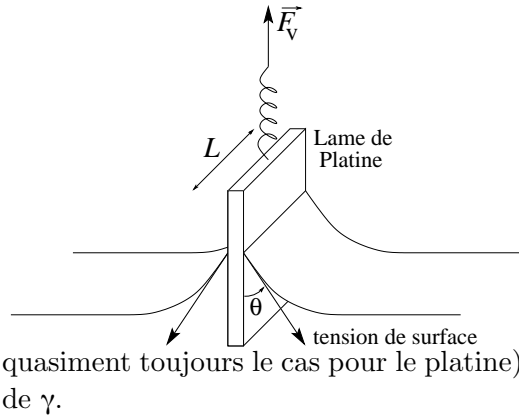
$$\boxed{\gamma = \sigma_{xx}^\Sigma} \quad (2.26)$$

En l'absence d'autres suppositions, la surface est isotrope : en effet, on peut déterminer de même $\gamma = \sigma_{yy}^\Sigma$. Cependant, pour des surfaces anisotropes (par exemple, la surface d'un cristal liquide), on peut avoir $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy}$.

Si de plus on suppose que $\sigma_{xy}^\Sigma = 0$, ce qui revient à supposer que la surface ne crée pas de contraintes de torsion², la forme du tenseur des contraintes de surface est alors particulièrement simple :

$$\overset{\Rightarrow}{\sigma}^\Sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \gamma. \quad (2.27)$$

3 Un exemple



Cette propriété peut être utilisée pour mesurer γ , par exemple avec une *balance de Wilhelmy*, schématisée ci-contre.

À l'équilibre, la force subie au niveau du ressort est :

$$F_V = 2\gamma L \cos \theta. \quad (2.28)$$

L'angle θ dépend du matériau constituant la lame. En utilisant sa valeur tabulée, ou en faisant l'approximation $\cos \theta = 1$ (ce qui est

quasiment toujours le cas pour le platine), on peut déduire de cette force mesurée la valeur de γ .

On peut vérifier que ces forces sont suffisamment importantes pour être mesurables : par exemple, pour l'eau, on a $\gamma = 72.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, donc pour une lame de 2 cm de long, on a $F_V = 2,8 \text{ mN}$, ce qui est mesurable sans avoir besoin d'un dynamomètre de précision.

D Entropie interfaciale

1 Définition

On définit l'entropie de surface par :

$$\boxed{S^\Sigma = - \left(\frac{\partial F^\Sigma}{\partial T} \right)_{N_i^\Sigma, A}} \quad (2.29)$$

Afin de pouvoir appeler cette grandeur « entropie de surface », il nous faut vérifier qu'on a bien la relation :

$$S = S^I + S^{II} + S^\Sigma. \quad (2.30)$$

²De telles contraintes ne peuvent être créées qu'à l'interface entre deux solides, et dans des conditions particulières.

En effet, on a :

$$dF^\Sigma = dF - dF^I - dF^{II} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} &= -S dT + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \\ &\quad + S^I dT - \sum_i \mu_i dN_i^I + S^{II} dT - \sum_i \mu_i dN_i^{II}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\text{mais aussi } dF^\Sigma = -S^\Sigma dT + \sum_i \mu_i dN_i^\Sigma + \gamma dA. \quad (2.33)$$

La relation 2.30 est donc bien vérifiée ; l'entropie S^Σ se rapporte bien à la surface.

2 Les variations de la tension de surface

S^Σ étant une entropie, elle est nécessairement extensive. On peut donc définir l'entropie par unité de surface :

$$s^\Sigma = \frac{S^\Sigma}{A}. \quad (2.34)$$

On applique les relations de Maxwell à l'expression 2.33 :

$$-\left(\frac{\partial S^\Sigma}{\partial A}\right)_{T, N_i^\Sigma} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A, N_i^\Sigma} = -s^\Sigma. \quad (2.35)$$

Comme $s^\Sigma > 0$, on a alors forcément :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A, N_i^\Sigma} < 0. \quad (2.36)$$

γ diminue donc avec la température, *quand les N_i^Σ sont fixés*. C'est donc vrai pour un corps pur (où $N^\Sigma = 0$). Dans ce cas, on montre que $\gamma = 0$ au point critique.

En revanche, si on chauffe un mélange, on modifie les N_i^Σ , à cause des variations de l'adsorption, donc ce n'est pas toujours valable.

3 Relation de Gibbs–Duhem

Sachant que l'on a :

$$F^\Sigma = \Omega^\Sigma + \sum_i \mu_i N_i^\Sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^\Sigma \quad (2.37)$$

$$dF^\Sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dN_i^\Sigma + \sum_i N_i^\Sigma d\mu_i, \quad (2.38)$$

mais que l'on a aussi (équation 2.33) :

$$dF^\Sigma = -S^\Sigma dT + \sum_i \mu_i dN_i^\Sigma + \gamma dA, \quad (2.39)$$

on peut écrire :

$$\boxed{S^\Sigma dT + A d\gamma + \sum_i N_i^\Sigma d\mu_i = 0} \quad (2.40)$$

qui est la relation de Gibbs–Duhem. Elle permet d’écrire, à température et potentiels chimiques des autres espèces fixés :

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_i}\right)_{T,\mu_j} = -\frac{N_i^\Sigma}{A} = -\Gamma_i. \quad (2.41)$$

Γ_i est appelée la *concentration de surface* de l’espèce i .

Chapitre 3

Loi de Laplace de la capillarité

Cette loi décrit la discontinuité de pression de part et d'autre d'une interface courbée.

A Expression de la loi

Considérons un élément de surface \vec{dS} , courbé, dont les rayons de courbure sont R_1 et R_2 dans deux directions orthogonales. Il subit par ses côtés des forces linéiques de tension de surface, exercées par le reste de l'interface.

À l'équilibre, la résultante de ces forces s'annule avec les forces de pression exercées sur la surface. Les composantes tangentielles s'annulent deux à deux, on calcule la composante normale à la surface de la résultante des forces. La force subie par un côté (par exemple le côté bleu) de l'élément de surface est :

$$- d\theta_1 R_1 \gamma \times \sin \frac{d\theta_2}{2} = -\frac{1}{2} d\theta_1 d\theta_2 R_1 \gamma. \quad (3.1)$$

La projection de la résultante s'écrit donc :

$$- \gamma d\theta_1 d\theta_2 R_1 - \gamma d\theta_2 d\theta_1 R_2 + (P_{int} - P_{ext}) \times d\theta_1 R_1 \times d\theta_2 R_2 = 0. \quad (3.2)$$

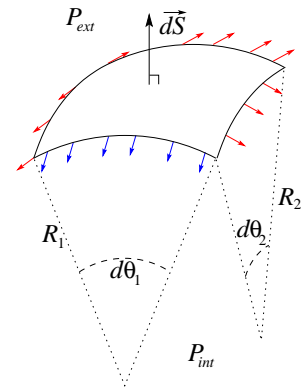
On en déduit :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.3)$$

$$\boxed{P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}}, \quad (3.4)$$

où R est le rayon de courbure moyen au point considéré, défini par $\frac{2}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, qui est la courbure moyenne. Il est important de noter que R ne dépend que du point de la surface considéré, et pas des plans de coupe : si on les fait tourner, on retrouve le même R tant qu'ils sont orthogonaux.

Notons un autre résultat, intuitif mais important : la pression est plus grande à l'intérieur de la concavité.



B Surface d'énergie minimale

1 Position du problème

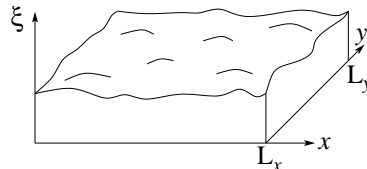
On recherche la forme que va prendre une surface d'aire $L_x \cdot L_y$ à l'équilibre. Pour ce faire, on se place à température et pression externe constantes. Le potentiel thermodynamique à considérer est alors :

$$G^* = F + P_{ext} V. \quad (3.5)$$

Une petite variation de G^* s'écrit donc :

$$\delta G^* = \gamma \delta A - P_{int} \delta V + P_{ext} \delta V. \quad (3.6)$$

La surface est modélisée par la fonction $\xi(x, y)$ qui représente sa hauteur au point (x, y) .



On recherche la forme de la surface à l'équilibre. Dans cette situation, une variation $\delta \xi$ dans la fonction ξ à l'équilibre doit entraîner une variation $\delta G^* = 0$ (car on est alors au minimum de G^*).

2 Calcul unidimensionnel

Afin de simplifier le calcul, on considère que le système est uniforme dans la direction y . La hauteur de la surface est donc la fonction $\xi(x)$.

L'aire d'un élément de surface de dimensions à la base dx et dy est alors :

$$dA = \sqrt{1 + \xi'(x)^2} dx dy. \quad (3.7)$$

L'équation 3.6 s'écrit donc :

$$0 = \delta G^* = (P_{ext} - P_{int}) \iint \delta \xi(x) dx dy + \gamma \iint \delta(dA) \quad (3.8)$$

$$= (P_{ext} - P_{int}) L_y \int_0^{L_x} \delta \xi(x) dx + \gamma L_y \int_0^{L_x} \frac{2\xi'(x)}{2\sqrt{1 + \xi'(x)^2}} \cdot \delta \xi'(x) dx \quad (3.9)$$

$$= \dots + \gamma L_y \left[\frac{\xi'(x)}{\sqrt{1 + \xi'(x)^2}} \delta \xi(x) \right]_0^{L_x} - \gamma L_y \int_0^{L_x} \frac{\xi''(x)}{(1 + \xi'(x)^2)^{3/2}} \delta \xi(x) dx \quad (3.10)$$

Cette dernière expression est nulle pour toutes valeurs de la fonction $\delta \xi$. On peut donc choisir $\delta \xi$ telle que $\delta \xi(0) = \delta \xi(L_x) = 0$, et on a alors :

$$\int_0^{L_x} \left(P_{ext} - P_{int} - \gamma \frac{\xi''(x)}{(1 + \xi'(x)^2)^{3/2}} \right) \delta \xi(x) dx = 0. \quad (3.11)$$

Les fonctions considérées étant continues, il faut, pour que cette intégrale s'annule partout quelle que soit la valeur de $\delta \xi(x)$, que l'on ait en tout point :

$$P_{ext} - P_{int} = \gamma \frac{\xi''(x)}{(1 + \xi'(x)^2)^{3/2}}. \quad (3.12)$$

3 Conséquences

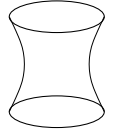
Le calcul à deux dimensions donnerait le résultat suivant (similaire) :

$$\frac{P_{ext} - P_{int}}{\gamma} = C(x, y). \quad (3.13)$$

Le second membre de l'équation 3.13 est égal à la courbure locale moyenne de la surface définie par $\xi(x, y)$, c'est-à-dire le $\frac{2}{R}$ de l'équation 3.4.

Dans le cas (fréquent) où P_{int} et P_{ext} sont uniformes, on a une surface de courbure constante. C'est par exemple le cas d'une goutte de liquide placée en impesanteur : sa forme est sphérique.

Autre exemple : pendant longtemps, pour trouver la surface minimale de courbure nulle qui joignait deux formes (ci-contre, deux anneaux), on utilisait des films de savon. En effet, avec $P_{ext} = P_{int}$, la courbure doit être nulle sur toute la surface, et l'aire de celle-ci est bien entendu minimisée pour minimiser F .



C Fluctuations thermiques d'une surface

Considérons une surface qui, à l'équilibre, est plane ($z = 0$), de dimension L suivant x et y . On étudie les fluctuations de cette surface sous l'influence de la température. Elle est alors définie par $z(x, y, t)$, avec $\langle z \rangle = 0$.

1 Cas simple

On se place à température et volume constants. La seule grandeur qui varie étant l'aire A , l'écart de F à sa valeur d'équilibre est :

$$\delta F = \gamma \delta A = \gamma \left(\iint \sqrt{1 + \nabla^2 z} dx dy - L^2 \right) \quad (3.14)$$

$$\approx \frac{\gamma}{2} \iint \nabla^2 z dx dy \quad (\text{par un développement limité}). \quad (3.15)$$

Pour réaliser le calcul, on écrit z sous forme de la somme de ses composantes de Fourier. Cela est possible car on se situe dans un volume restreint : seuls les vecteurs d'onde ayant des coordonnées multiples de $\frac{2\pi}{L}$ auront des composantes non nulles.

$$z = \sum_{\vec{k}} z_{\vec{k}} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.16)$$

Avec $\vec{k} = \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L} \right)$, et où les $z_{\vec{k}}$ sont les composantes de Fourier de $z(x, y)$:

$$z_{\vec{k}} = \frac{1}{L^2} \iint z(x, y) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy. \quad (3.17)$$

Remarquons que nous avons l'égalité $\bar{z}_{\vec{k}} = z_{-\vec{k}}$. L'équation 3.15 s'écrit alors :

$$\delta F = \frac{\gamma}{2} \iint \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' z_{\vec{k}} \bar{z}_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} dx dy \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\gamma}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' z_{\vec{k}} \bar{z}_{\vec{k}'} \iint e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} dx dy \\ &= \frac{\gamma}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' z_{\vec{k}} \bar{z}_{\vec{k}'} L^2 \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ &= \frac{\gamma L^2}{2} \sum_{\vec{k}} \vec{k}^2 |z_{\vec{k}}|^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\delta F = \gamma L^2 \sum_{k_x \geq 0} \vec{k}^2 |z_{\vec{k}}|^2 \quad (3.20)$$

Cette dernière écriture met δF sous forme d'une somme de termes *indépendants* (l'écriture 3.19 comporte en effet des termes liés, à cause de la relation $\bar{z}_{\vec{k}} = z_{-\vec{k}}$) et quadratiques. On se trouve donc dans les conditions d'application du théorème d'équipartition de l'énergie : chacun de ces termes apporte une contribution $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie libre.

$$\gamma L^2 \vec{k}^2 |z_{\vec{k}}|^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.21)$$

On peut alors calculer l'amplitude moyenne quadratique des fluctuations :

$$\langle z^2 \rangle = \frac{1}{L^2} \iint z^2 dx dy = \frac{1}{L^2} \iint \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} z_{\vec{k}} \bar{z}_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} dx dy \quad (3.22)$$

$$= \frac{1}{L^2} \sum_{\vec{k}} |z_{\vec{k}}|^2 L^2 = \sum_{\vec{k}} \frac{k_B T}{2L^2 \vec{k}^2 \gamma} \quad (3.23)$$

Si L est grand devant la taille moléculaire a , on peut remplacer la somme discrète par une intégration sur le module de \vec{k} . La borne supérieure de l'intégration est limitée par la taille moléculaire (une longueur d'onde inférieure à a n'ayant pas de sens physique).

$$\langle z^2 \rangle = \frac{L^2}{4\pi^2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{k_B T}{2L^2 \gamma k^2} 2\pi k dk \quad (3.24)$$

$$= \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln\left(\frac{L}{a}\right) \quad (3.25)$$

On constate donc que l'amplitude des oscillations augmente avec la température, et diminue quand la tension superficielle augmente.

On constate également que cette amplitude n'est pas bornée ; elle augmente tant que la taille L du système augmente. En effet, en l'absence d'autres forces que la capillarité, la présence de grandes longueurs d'onde est peu coûteuse en énergie ; cela fait donc augmenter indéfiniment $\langle z^2 \rangle$. Il nous faut donc prendre en compte les phénomènes limitants, qui seront à priori des interactions à plus grande distance, à savoir les forces de pesanteur.

2 Influence des forces de pesanteur

Sous l'action d'un champ de gravitation \vec{g} dirigé suivant les z négatifs, la variation d'énergie libre par rapport à l'équilibre s'écrit :

$$\delta F = \gamma \delta A + \rho g \iint \int_0^{z(x,y)} \zeta \, d\zeta \, dx \, dy = \gamma \delta A + \frac{1}{2} \rho g \iint z^2 \, dx \, dy \quad (3.26)$$

$$= \frac{\gamma L^2}{2} \sum_{\vec{k}} \vec{k}^2 |z_{\vec{k}}|^2 + \frac{1}{2} \rho g L^2 \sum_{\vec{k}} |z_{\vec{k}}|^2 \quad (3.27)$$

$$= \frac{\gamma L^2}{2} \sum_{\vec{k}} |z_{\vec{k}}|^2 \left(\vec{k}^2 + \frac{\rho g}{\gamma} \right) \quad (3.28)$$

$$= \frac{\gamma L^2}{2} \sum_{\vec{k}} |z_{\vec{k}}|^2 \left(\vec{k}^2 + \frac{1}{l_c^2} \right), \quad (3.29)$$

où l'on a défini la longueur capillaire :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (3.30)$$

L'application du théorème d'équipartition de l'énergie nous donne alors (de la même façon que pour l'égalité 3.21) :

$$\gamma L^2 |z_{\vec{k}}|^2 \left(\vec{k}^2 + \frac{1}{l_c^2} \right) = \frac{1}{2} k_B T. \quad (3.31)$$

L'amplitude quadratique moyenne des oscillations (équation 3.24) devient alors :

$$\langle z^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{k \, dk}{k^2 + \frac{1}{l_c^2}} \quad (3.32)$$

$$= \frac{k_B T}{8\pi\gamma} \ln \left(\frac{1 + \frac{4\pi^2}{a^2} l_c^2}{1 + \frac{4\pi^2}{L^2} l_c^2} \right). \quad (3.33)$$

Lorsque $L \ll l_c$, on retrouve l'expression 3.25 : sur de petites dimensions, les interactions capillaires sont prépondérantes.

En revanche, pour $L \gg l_c$, on a $\langle z^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left(\frac{2\pi l_c}{a} \right)$; l'amplitude des oscillations ne dépend plus de la taille du système.

3 La longueur capillaire

On a vu que la divergence de l'amplitude des fluctuations est coupée lorsque la taille du système est de l'ordre de l_c . La longueur capillaire est donc une longueur de coupure entre les effets capillaires et les effets de pesanteur.

Dans l'exemple de l'eau, où $\gamma = 7.10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$ et $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^3$, et pour $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$, on a $l_c = 2,5 \text{ mm}$.

Cette longueur est bien caractéristique de la taille, par exemple, d'une goutte lorsqu'elle commence à s'étaler pour devenir une flaque. Sur cette dernière, les effets capillaires ne jouent plus que sur les bords (ils déterminent également la hauteur de la flaque).

Les ondes de surface, de même, sont transmises différemment suivant leur longueur d'onde : si elle est plus petite que l_c , elles sont transmises par la capillarité ; si elle est plus grande, c'est la pesanteur qui les fait se propager (exemple : la houle sur la mer).

Pour conclure sur les fluctuations thermiques de la surface, connaissant l_c , on peut calculer l'amplitude moyenne pour l'eau à température ambiante : $\langle z^2 \rangle = 8.10^{-20} \text{ m}^2$. En général, ces fluctuations sont de l'ordre d'un à quelques nanomètres ; ces calculs ont été corroborés par des mesures expérimentales.

Chapitre 4

Applications

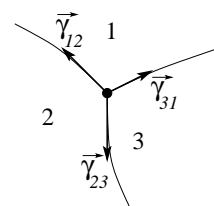
A Contact de 3 phases

On considère 3 phases en contact : 2 au moins d'entre elles sont condensées. L'objet du contact est, dans le cas général, une ligne appelée ligne triple ou ligne de contact triphasique.

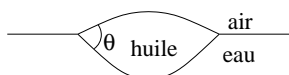
1 Cas de trois phases fluides

Si on appelle $\vec{\gamma}_{ij}$ le vecteur de norme γ_{ij} (la tension de surface entre i et j), dirigé tangentiellment à l'interface $i-j$ et orthogonalement à la ligne triple, on a :

$$\boxed{\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{31} = \vec{0}} \quad (4.1)$$



Cette relation est appelée loi du triangle de Neumann.



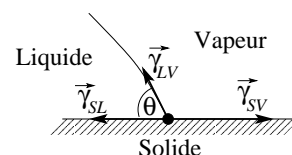
Les caractéristiques géométriques autour de la ligne triple sont donc imposées. Par exemple, dans le cas d'une goutte d'huile posée à la surface de l'eau, tous les angles sont déterminés.

2 Cas où l'une des phases est solide

Considérons le cas d'un solide S, en contact avec un liquide L et un gaz V (les résultats sont également valables dans le cas où V est un autre liquide).

À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant au niveau de la ligne triple s'annule. En projection sur le plan de la surface du solide, on peut donc écrire :

$$\boxed{\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}} \quad (4.2)$$



Cette relation s'appelle la loi d'Young; elle fut découverte en 1856.

Dans la direction normale à la surface, la somme des forces de tension de surface n'est pas nulle. Le solide se déforme donc pour la compenser en exerçant une force de rappel élastique. Afin de rapidement calculer l'ordre de grandeur de cette déformation b , on procède à une analyse dimensionnelle. Le module d'Young E du solide étant homogène à une pression, on peut écrire :

$$b \approx \frac{E}{\gamma}. \quad (4.3)$$

Pour des composés courants, b est de l'ordre de 10^{-11} m, ce qui est inférieur à la taille atomique. Cette déformation est donc totalement négligeable, sauf pour certains gels très mous, sur lesquels la capillarité des liquides présente des propriétés particulières.

B Le mouillage

1 Mouillage total

Revenons au cas des 3 phases fluides. La relation 4.1 ne peut être satisfaite que si on a :

$$\gamma_{ij} \leq \gamma_{jk} + \gamma_{ki}. \quad (4.4)$$

Dans le cas où l'une des tensions de surface est trop grande ($\gamma_{ij} > \gamma_{jk} + \gamma_{ki}$), cela signifie que l'énergie de l'interface i/j est plus grande que celle d'une interface i/k suivie d'une interface k/j . À l'équilibre, on n'a donc pas de ligne de contact triphasique, mais on a systématiquement une couche de la phase k entre les phases i et j . On dit que la phase k mouille l'interface i/j : il y a mouillage total.

2 Mouillage partiel

Dans le cas où on a deux phases fluides et une phase solide, la loi d'Young (4.2) impose :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} \leq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}. \quad (4.5)$$

Dans le cas où on a $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, le liquide mouille le solide : $\theta = 0$. On dit que le liquide est parfaitement mouillant¹.

Si on a $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, le liquide mouille partiellement le solide. Sinon, quand $\theta > \frac{\pi}{2}$, il est non mouillant.

Les propriétés de mouillage de l'interface dépendent de la nature du liquide, mais surtout de la nature de la surface solide :

- les surfaces de haute énergie (métaux, céramiques, oxydes, verres), avec leurs importantes énergies de cohésion, sont en général mouillées par les liquides lorsqu'elles sont propres ;
- les surfaces de basse énergie (solides organiques), ayant de moindres énergies de cohésion (dues aux forces de Van der Waals), sont moins facilement mouillées : par exemple, $\theta > \frac{\pi}{2}$ sur l'interface eau/Téflon ;
- les surfaces fonctionnalisées spécialement dans ce but peuvent être très difficiles à mouiller : ainsi, sur du verre silanisé (sur lequel on a déposé des silanes, par exemple R-SiH₃ ou R-SiH₂OH), l'angle θ de l'interface eau/verre peut dépasser 120°.

Lorsque l'on dépose du liquide sur une surface solide, son comportement dépend du type de mouillage.

- Si on a mouillage total, avec $\theta = 0$, ou mouillage partiel ($\theta < \frac{\pi}{2}$), le liquide maximise sa surface de contact avec le solide, qui est plus favorable que l'interface solide/gaz. Il s'étale donc, formant des flaques. Cependant, il ne peut s'étaler indéfiniment, car sa surface de contact avec l'air deviendrait trop grande. C'est pourquoi la hauteur de la flaque ne peut descendre en-deçà d'un minimum, de l'ordre de la longueur capillaire (sauf quand on a mouillage total, l'étalement maximal devenant favorable).

¹L'autre cas, où la vapeur mouille le solide, est beaucoup plus rare, mais similaire.

- Si le liquide est non mouillant sur la surface solide, c'est que le contact entre solide et gaz est plus favorable que le contact solide/liquide. Le liquide a alors un comportement très différent : sous forme de gouttes ou de flaques, il « roule » quasiment sur la surface. Restant toujours d'un bloc, il ne laisse pas de traces.

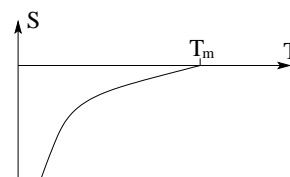
3 Transition de mouillage

Dans tous les cas précédemment considérés, on peut considérer la grandeur S , appelée paramètre d'étalement :

$$S = \gamma_{ij} - \gamma_{jk} - \gamma_{ki}. \quad (4.6)$$

Les phénomènes de mouillage total apparaissent lorsque S devient positif. Cependant, celui-ci peut varier avec la température. Lorsqu'il devient positif à une température T_m , il se produit une transition de mouillage, similaire à une transition de phase.

L'expérience de Moldover et Cahn, réalisée en 1980, a permis d'observer pour la première fois une telle transition : du méthanol et du cyclohexane sont placés dans un récipient. Ces liquides étant non miscibles, le méthanol est au-dessus du cyclohexane. Cependant, au-delà d'une certaine température, une fine couche de cyclohexane vient se placer au-dessus du méthanol, malgré la pesanteur défavorable : le cyclohexane mouille alors l'interface méthanol/air.



C L'ascension capillaire

1 Contact du liquide sur une paroi

Considérons un liquide reposant dans un récipient : le long des parois, que nous allons supposer planes, il forme un angle de contact θ , déterminé par la loi d'Young. Cela induit donc une déformation de la surface au voisinage de la paroi.

Pour calculer le profil de cette déformation, on peut utiliser la loi de Laplace. En tout point de la surface, la pression du liquide est reliée à la pression atmosphérique (que nous supposons constante) :

$$P_L = P_{atm} - \frac{\gamma}{r}, \quad (4.7)$$

r étant ici le rayon de courbure au point (x, z) dans le plan de (xOz) , défini comme étant positif sur le schéma.

Or, on connaît également la distribution de pression dans le liquide, supposé incompressible :

$$P_L = P_{atm} - \rho g z. \quad (4.8)$$

On a donc $\rho g z = \frac{\gamma}{r}$. De plus, on connaît la courbure locale d'une courbe du plan :

$$r^{-1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad (4.9)$$

s étant l'abscisse curviligne dans le sens « montant », avec donc $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2}$, et φ donné par $\tan \varphi = \frac{dz}{dx}$.

On en déduit :

$$\rho g z = \gamma \frac{d\varphi}{ds} = \frac{\gamma d\varphi}{dx \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}} = \frac{\gamma d\varphi \cos \varphi \tan \varphi}{dz} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \rho g z dz &= \gamma \sin \varphi d\varphi \\ \frac{1}{2} \rho g z^2 &= -\gamma \cos \varphi + \text{constante} \\ &= \gamma (1 - \cos \varphi) \end{aligned} \quad (4.11)$$

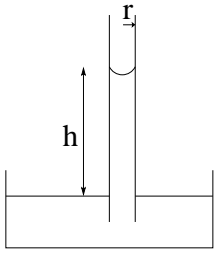
$$= 2\gamma \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (4.12)$$

On a donc :

$$z = 2 l_c \sin \frac{\varphi}{2} \quad (4.13)$$

La déformation de la surface est donc de l'ordre de la longueur capillaire. Pour $\theta = 0$, la hauteur maximale d'ascension est $z_{max} = \sqrt{2} l_c$, soit pour l'eau un peu plus de 3 mm.

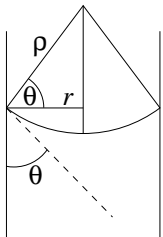
2 Loi de Jurin



On plonge un tube capillaire dans un liquide. Sous l'effet de la déformation de la surface au voisinage des parois, le niveau du liquide dans le capillaire est différent de celui du récipient. On cherche donc à calculer la hauteur h de laquelle le liquide est monté.

Pour cela, on suppose que les effets capillaires sont prépondérants dans le tube. Cela revient à poser que le rayon r du capillaire est petit devant l_c . On peut alors considérer que la pression du liquide est la même sur toute la surface du ménisque. Celle-ci, en vertu de la loi de

Laplace, est alors une calotte sphérique de rayon ρ .



On voit bien, sur le dessin ci-contre, que le rayon de la calotte sphérique est :

$$\rho = \frac{r}{\cos \theta}, \quad (4.14)$$

où θ est l'angle de contact sur la surface.

La pression du liquide au niveau du ménisque est donc :

$$P_L = P_{atm} - \frac{2\gamma}{\rho} \quad (4.15)$$

$$= P_{atm} - \rho g h. \quad (4.16)$$

Par conséquent :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (4.17)$$

$$h = l_c^2 \cdot \frac{2 \cos \theta}{r} \quad (4.18)$$

Par exemple, pour de l'eau dans un capillaire de verre ($\theta = 0$) de rayon $r = 1$ mm, on a $h = 14$ mm.

Pour $r = 1 \mu\text{m}$, on a $h = 14 \text{ m}$. Cependant, la pression atmosphérique équivalant à une colonne d'eau de 10,33 m, la pression dans l'eau au niveau du ménisque serait négative. On s'attend donc à observer, dès que la pression descend en-dessous de P_{sat} , des bulles de vapeur d'eau formées par cavitation. Mais le rayon de ces bulles serait inférieur au rayon du capillaire, ce qui implique que la pression à l'intérieur serait supérieure à la pression atmosphérique, donc très largement supérieure à P_{sat} .

Ainsi, les bulles n'étant pas stables dans ces conditions, on a effectivement une pression négative dans le tube ! Ceci n'est en fait pas si étonnant, sachant qu'un solide peut exercer une force de rappel élastique dans tous les sens. Un liquide sur lequel on « tire » peut donc lui aussi exercer une force attractive sur les parois de son récipient.

3 Cas inverse : la descente capillaire

Si le liquide ne mouille pas les parois du tube capillaire (c'est-à-dire si $\theta > \frac{\pi}{2}$), les effets inverses sont observés.



Ces propriétés sont par exemple celles du mercure. Elles sont utilisées en porosimétrie au mercure : pour faire rentrer du mercure dans les pores d'un solide, il faut appliquer une pression, d'autant plus grande que le rayon des pores est petit.



Pour chaque pression appliquée, les pores de rayon supérieur à $\frac{2\gamma \cos \theta}{P}$ se remplissent de mercure. La mesure du volume de mercure injecté en fonction de la pression d'injection conduit donc à la distribution en taille des pores.

D Condensation capillaire

Considérons deux plaques de solide parallèles, entre lesquelles il y a la vapeur d'un liquide, à une pression inférieure à la pression de saturation. On remarque que si le liquide mouille le solide, et que si les parois sont suffisamment rapprochées, l'espace entre les deux plaques se remplit de liquide.

Ceci est dû au fait que, si $\theta < \frac{\pi}{2}$, cela signifie que $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$: l'interaction solide/liquide est plus favorable que l'interaction solide/vapeur. La forme de l'interface va permettre d'obtenir la pression suffisante à l'intérieur.

Dans le cas où se forme le liquide, on a nécessairement égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_L = \mu_V \tag{4.19}$$

$$\mu_{sat} + (P_L - P_{sat}) \frac{d\mu}{dP} = \mu_{sat} + k_B T \ln \frac{P_V}{P_{sat}} \tag{4.20}$$

Le membre de gauche est obtenu par un développement limité, celui de droite en supposant que la vapeur est un gaz parfait.

Or, on sait que $\frac{d\mu}{dP} = \frac{1}{\rho}$, où ρ est la densité volumique de molécules, dans un liquide incompressible. On en déduit donc :

$$P_L - P_{sat} = \rho k_B T \ln \frac{P_V}{P_{sat}}. \quad (4.21)$$

La pression dans le liquide est donc imposée, mais n'est pas la même que celle de la vapeur. L'état d'équilibre est alors décrit par le grand potentiel, dont nous comparons les valeurs en l'absence de condensation et en sa présence :

$$\Omega_{sec} = \gamma_{SV} \times 2A - P_V V \quad (4.22)$$

$$\Omega_{condensé} = \gamma_{SL} \times 2A - P_L V \quad (4.23)$$

La vapeur se condense donc si $\Omega_{condensé} < \Omega_{sec}$, soit :

$$(P_V - P_L)V < 2A(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (4.24)$$

$$(P_V - P_L)D < 2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}), \quad (4.25)$$

où D est la distance entre les deux plans.

On fait alors l'approximation $P_V - P_L \approx P_{sat} - P_L$, ce qui en général bien vérifié car cela revient à supposer que $P_{sat} - P_V \ll P_{sat} - P_L$. On a alors la condition sur D pour avoir la condensation :

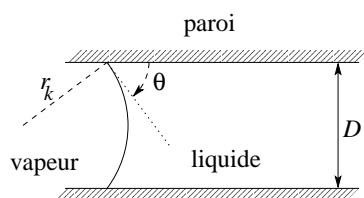
$$D < 2 \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\rho k_B T \ln \frac{P_{sat}}{P_V}}. \quad (4.26)$$

On définit alors le rayon de Kelvin r_k ($r_k < 0$) tel que :

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{r_k \cos \theta} = \frac{\gamma_{LV}}{r_k} = \rho k_B T \ln \frac{P_V}{P_{sat}}. \quad (4.27)$$

La condition pour observer la condensation s'écrit donc :

$$\boxed{D < -2r_k \cos \theta} \quad (4.28)$$



Considérons le cas limite où $D = -2r_k \cos \theta$: il se forme entre les deux parois un ménisque de rayon :

$$R = \frac{D}{2 \cos \theta} = -r_k. \quad (4.29)$$

La condensation apparaît donc lorsqu'il peut se former un ménisque de rayon de courbure $-r_k$.

Les échelles de ces phénomènes sont très petites : en effet, pour l'eau, le rayon de Kelvin est d'environ 2–3 nm. Cette échelle exprime à peu près les limites d'application des lois de la capillarité classique.

Expérimentalement, ces effets au niveau microscopique peuvent avoir des conséquences macroscopiques :

- sur des surfaces même peu rugueuses, l'humidité ambiante venant se condenser entre des aspérités de cet ordre de grandeur, les forces de frottement dépendent du taux d'humidité ;
- sur les microscopes à force atomique, il se forme toujours un ménisque d'eau entre l'extrémité de la pointe et la surface, dont il faut absolument tenir compte dans les mesures.

Deuxième partie

Surfaces à l'échelle colloïdale – Adhésion et films minces

Chapitre 5

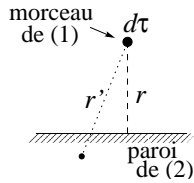
Interactions de surface

Jusqu'ici, nous n'avons pas considéré ce qui se passe au proche voisinage des surfaces. En examinant les interactions à courte portée, nous allons voir comment elles expliquent les phénomènes macroscopiques observés.

A Expression générale des forces surfaciques

Considérons un matériau formé de briques élémentaires (atomes ou molécules) interagissant suivant un potentiel $U(\vec{r})$, où \vec{r} est la position relative de deux briques.

Les forces exercées par ce matériau se font sentir si on s'approche de sa surface une distance où $U(\vec{r})$ devient non négligeable devant les autres énergies (cinétiques, potentielles...) en jeu.

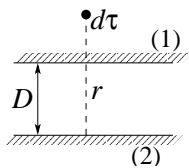


Si on considère deux matériaux ainsi formés, et que l'on place un élément de volume $d\tau$ du matériau (1) à une distance r d'une surface de matériau (2), on peut exprimer l'énergie de cet élément de volume dans le champ d'interaction créé par (2) :

$$w_{plan_{1/2}} d\tau = \iiint_{r' > r} \rho_1 \rho_2 U(\vec{r}') d^3 r' d\tau \quad (5.1)$$

$$\text{soit } w_{plan_{1/2}}(r) = \iiint_{r' > r} \rho_1 \rho_2 U(\vec{r}') d^3 r'. \quad (5.2)$$

$w_{plan_{1/2}}(r)$ est l'énergie par unité de volume du matériau (1) placé à la distance r d'une surface de (2).



Subséquentement, on peut exprimer l'énergie d'une surface de matériau (1) placée à une distance D d'une surface de matériau (2) :

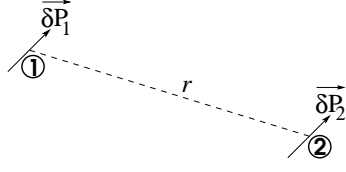
$$W_{12}(D) = \int_D^\infty w_{plan_{1/2}}(r) dr. \quad (5.3)$$

Cette énergie est exprimée par unité de surface. Elle est liée à la force surfacique qui s'exerce sur les parois :

$$\frac{F_{12}}{S} = - \frac{dW_{12}}{dD}. \quad (5.4)$$

B Cas des forces de Van der Waals

1 Expression de l'interaction



Considérons un constituant élémentaire de la matière (atome ou molécule), noté 1, qui possède un moment dipolaire $\vec{\delta P}_1$, ce moment dipolaire pouvant être permanent ou provenant de fluctuations quantiques du nuage électronique. Ce moment dipolaire génère un champ $\vec{E}_1(t)$ à l'emplacement d'un autre atome ou molécule noté 2, de polarisabilité α_2 . Ce champ induit un moment dipolaire pour 2 :

$$\vec{\delta P}_2 = \alpha_2 \vec{E}_1 \propto \alpha_2 \frac{\delta P_1}{r^3}. \quad (5.5)$$

Ce moment dipolaire crée lui-même un champ \vec{E}_2 au niveau de 1, induisant $\vec{\delta P}_1$. Globalement, on a une énergie d'interaction entre 1 et 2 :

$$u_{1/2}(r) \propto \delta P_1 E_2 \propto \frac{\delta P_1^2 \alpha_2}{r^6} \left(= \frac{\delta P_2^2 \alpha_1}{r^6} \right). \quad (5.6)$$

Ainsi, même si $\langle \delta P_1 \rangle = 0$, l'énergie moyenne d'interaction est non nulle en moyenne, car $\langle \delta P_1^2 \rangle \neq 0$ (en fait, $\langle \delta P_1^2 \rangle$ est proportionnel à α_1).

Cette énergie d'interaction est celle des forces de *Van der Waals*. Nous savons donc à propos de ces forces :

- qu'elles existent toujours,
- qu'elles sont attractives dans le vide,
- et que le potentiel d'interaction est proportionnel à $\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$. On pose donc :

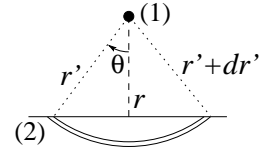
$$u_{1/2}(r) = -\frac{C}{r^6}. \quad (5.7)$$

2 Calcul des interactions de surface

On commence par intégrer l'équation 5.2 :

$$w_{plan_{1/2}}(r) = \rho_1 \rho_2 \int_r^{+\infty} 2\pi r' (1 - \cos \theta) r' dr' \times \frac{-C}{r'^6} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} &= -2\pi C \rho_1 \rho_2 \int_r^{+\infty} \left(\frac{1}{r'^4} - \frac{r}{r'^5} \right) dr' \\ &= -2\pi C \rho_1 \rho_2 \left[-\frac{1}{3r'^3} + \frac{r}{4r'^4} \right]_r^{+\infty} \\ &= -2\pi C \rho_1 \rho_2 \left(\frac{1}{r^3} - \frac{r}{4r^4} \right) \\ &= -\frac{\pi C \rho_1 \rho_2}{6r^3}. \end{aligned} \quad (5.9)$$



Puis on intègre l'équation 5.3 :

$$W_{12}(D) = -\frac{\pi C \rho_1 \rho_2}{6} \left[\frac{1}{2r^2} \right]_D^{+\infty}. \quad (5.10)$$

On en déduit donc l'énergie d'interaction de Van der Waals par unité de surface entre deux surfaces parallèles :

$$W_{12}(D) = \frac{-A}{12\pi D^2} \quad (5.11)$$

3 Ordres de grandeur

A est la *constante de Hamaker*, homogène à une énergie. Elle est de l'ordre de :

$$A \simeq \alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2. \quad (5.12)$$

Or, α_i est de l'ordre de $4\pi\epsilon_0 a_i^3$, où a_i est la dimension atomique, et ρ_i est proportionnel à $\frac{1}{a_i^3}$. Par conséquent, A varie assez peu, et ce même quand les variations des autres caractéristiques du matériau sont importantes.

Les valeurs typiques de la constante de Hamaker sont :

- pour des surfaces de basse énergie (solides organiques), $A \sim 10^{-21}$ J, soit de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$;
- pour des surfaces de haute énergie (métaux, céramiques), A ne dépasse pas 10^{-18} J ;
- dans les phases vapeurs, A est totalement négligeable.

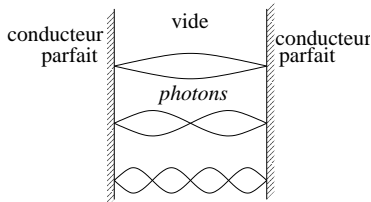
Grâce à cette dernière propriété, l'étude des surfaces au contact de l'air ou d'une vapeur est assimilable à l'étude dans le vide.

C Cas d'un milieu matériel

On considère à nouveau deux surfaces de matériaux 1 et 2 que l'on rapproche, mais, entre les deux surfaces, il y a un milieu matériel noté 3 (en général, un liquide).

Dans le milieu matériel, on peut avoir des interactions de Van der Waals effectives répulsives : en effet, ce n'est plus tant l'interaction entre deux molécules qui compte, mais la différence entre l'interaction avec la molécule et l'interaction avec le milieu.

La théorie la plus complète dans le domaine a été élaborée par Lifschitz, qui a étudié les fluctuations du champ électromagnétique dans les milieux avec surfaces.



L'idée initiale est celle de l'effet Casimir (1904) : deux surfaces de conducteurs parfaits séparées par du vide sont en équilibre avec les photons du vide. Cependant, les conducteurs imposent des conditions aux limites strictes à leur surface. Seuls certains photons peuvent donc rester dans l'espace qui les sépare. Et qui dit moins de photons, dit moins de pression électrostatique. C'est pourquoi les deux

surfaces, globalement, s'attirent.

Lifschitz a fait un calcul similaire, mais pour 3 diélectriques, de constantes $\epsilon_1(\nu)$, $\epsilon_3(\nu)$ et $\epsilon_2(\nu)$, ce qui a permis de trouver l'expression exacte de l'énergie de surface :

$$W_{12}(D) = \frac{-A}{12\pi D^2} + \dots \quad (5.13)$$

Lifschitz a montré qu'il existe également des termes d'ordre supérieur à 2, mais leurs amplitudes sont extrêmement faibles, si bien que l'on peut quasiment toujours les omettre.

L'expression de la constante de Hamaker est ici :

$$A_{132} = \frac{3}{2}k_B T \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \cdot \frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}, \quad (5.14)$$

$$\text{avec } \nu_n = \frac{nk_B T}{\hbar}, \quad (5.15)$$

et où les $\varepsilon(iv)$ sont exprimés pour des fréquences complexes.

Voici quelques exemples de constantes de Hamaker ainsi calculées pour quelques interfaces :

- octane–eau–octane : $A = 3,6 \cdot 10^{-21}$ J ;
- quartz–eau–quartz : $A = 6,3 \cdot 10^{-21}$ J ;
- cuivre–vide–cuivre : $A = 10^{-18}$ J ;
- eau–vide–eau : $A = 3,7 \cdot 10^{-20}$ J.

En général, les constantes de Hamaker sont ainsi tabulées, pour des interfaces du même type séparées par le vide ou un solvant. Pour calculer l'interaction entre deux surfaces différentes, on utilise souvent l'approximation :

$$A_{132} \simeq \sqrt{A_{131}A_{232}}. \quad (5.16)$$

D Les forces de Van der Waals retardées

Nous avons vu que les forces de Van der Waals ont pour origine les fluctuations du moment dipolaire d'un atome ou d'une molécule. Cependant, ces fluctuations sont très rapides. Ainsi, pendant la durée que met le champ électromagnétique à se propager jusqu'à une autre molécule et à revenir, le moment dipolaire peut avoir varié. Les interactions n'ont alors plus la même forme.

Ces effets retardés apparaissent lorsque la distance r entre les deux molécules considérées n'est plus négligeable devant la longueur d'onde des photons échangés.

Pour une longueur d'onde de 100 nm (ultraviolet), dès que r dépasse 10 nm, les interactions deviennent proportionnelles à $\frac{1}{r^7}$, et de signe indéterminé.

E Énergie de surface et énergie d'adhésion

1 Retour sur la tension de surface

L'énergie nécessaire pour créer deux surfaces en séparant en deux un volume de matériau est :

$$2\gamma = W(\infty) - W(a_0), \quad (5.17)$$

où a_0 est la taille moléculaire. On en déduit une expression de la tension superficielle :

$$\gamma = \frac{A}{24\pi a_0^2} \quad (5.18)$$

Si on calcule $a_0 = \sqrt{\frac{A}{24\pi\gamma}}$ pour différents alcanes, on trouve systématiquement la même valeur : environ 1,65 Å, ce qui correspond à l'idée que l'on peut se faire de la distance entre

deux molécules. Cette expression est donc particulièrement vérifiée chez les alcanes, et plus généralement chez les solides organiques.

En revanche, elle n'est pas bien vérifiée pour des molécules polaires (leurs interactions n'étant pas très bien décrites par des forces de Van der Waals), et pas du tout pour des métaux (la liaison métallique étant une interaction de nature très différente, puisqu'elle n'est pas localisée).

2 Travail d'adhésion

Le travail (réversible) nécessaire pour séparer deux milieux 1 et 2, est noté W_{12} . Il est relié à la tension de surface :

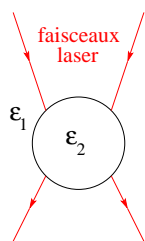
$$2\gamma_1 = W_{11} \quad (5.19)$$

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} \quad (5.20)$$

$$= \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}. \quad (5.21)$$

F Mesures de forces de surface

1 Les pinces optiques



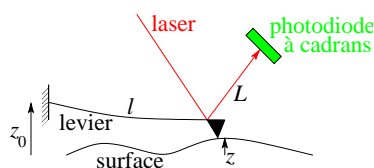
On considère une bille d'un matériau 2, placée dans un milieu 1. On envoie deux faisceaux laser sur cette bille. Dans certaines conditions, la pression électrostatique, qui s'exerce à l'interface à cause de la différence entre les constantes diélectriques, tend à confiner la particule. Ce confinement peut être utilisé pour déplacer la particule avec ces « pinces » optiques.

Ce confinement se traduit par des forces qui tendent à ramener la bille au point de convergence. En exerçant sur la bille une autre force de valeur connue, par exemple une force magnétique, qui peut les compenser, on peut

les mesurer.

2 La microscopie à force atomique

Ce type de microscopie a été inventé par Binnig, Quate et Gerber en 1986, comme dérivé de la microscopie à effet tunnel. Elle consiste à approcher une pointe, d'un rayon de courbure de l'ordre de 50 nm, très près de la surface qu'on cherche à étudier.



La pointe est montée sur un levier nommé *cantilever*, de longueur l (de l'ordre de 100 μm). Elle est appuyée sur la surface, dont la hauteur en ce point est z . Le levier subit alors une déviation angulaire :

$$\alpha = \frac{z - z_0}{l}, \quad (5.22)$$

faisant dévier à son tour le faisceau laser de 2α . L'impact est à son tour dévié de :

$$\zeta = 2\alpha L. \quad (5.23)$$

Si la résolution au niveau de la photodiode est de 0,1 μ , la résolution en hauteur sur la surface est :

$$\Delta z = \frac{l}{2L}\Delta\zeta = 0,1 \mu\text{m} \times \frac{100 \mu\text{m}}{2 \times 5 \text{ cm}} = 1 \text{ \AA} \quad (5.24)$$

L'AFM (pour *Atomic Force Microscopy*) peut donc atteindre la résolution atomique, verticalement. Son application principale est donc l'imagerie des surfaces. Pour cela, on monte la surface sur des céramiques piézo-électriques permettant de la déplacer dans les directions x et y , et la pointe sur un troisième piézo-électrique la faisant se déplacer dans la direction z . On ajuste la position verticale z_0 de la pointe pour avoir une force constante au fur et à mesure que l'on se déplace latéralement sur la surface. On obtient alors l'image d'une surface équipotentielle.

Une autre application est la mesure des forces de surface proprement dites, entre la pointe et la surface. En effet, à l'équilibre, celles-ci sont égales à la force de rappel exercée par le levier, elle-même proportionnelle au déplacement de la pointe par rapport à sa position d'équilibre :

$$F = k(z - z_0), \quad (5.25)$$

où k est la constante de raideur du cantilever, de valeur très variable.

Pour une position z_0 de la pointe par rapport à la surface, il y a, selon les endroits, une ou trois positions d'équilibre possibles. Pour calculer lesquelles sont stables, il nous faut calculer l'énergie potentielle totale du système :

$$U_{pot} = U(z) + \frac{k}{2}(z - z_0)^2, \quad (5.26)$$

$$\text{d'où } \frac{d^2U_{pot}}{dz^2} = -\frac{dF}{dz} + k. \quad (5.27)$$

On a alors $\frac{d^2U_{pot}}{dz^2} > 0$ lorsque $k > \frac{dF}{dz}$. Ainsi, sur les trois positions d'équilibre, celle du milieu est instable, les deux autres étant stables.

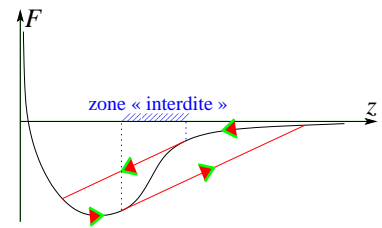
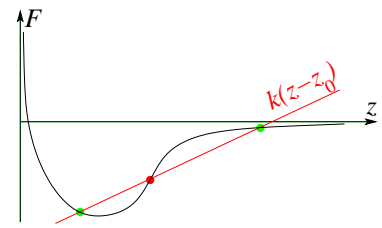
Ainsi, il y a toute une zone où deux positions sont admissibles pour la pointe. Comme on le voit sur le schéma ci-contre, cela implique que, lorsqu'on approche la pointe de la surface, celle-ci passe brusquement d'une position d'équilibre à l'autre au moment où seule l'une des deux devient possible. Ainsi, la pointe que l'on approche et que l'on éloigne subit un cycle d'hystérésis, à cause duquel il y a toute une zone sur laquelle il est impossible de mesurer F .

De plus, pour avoir une bonne résolution en F , il faut que k soit suffisamment petit. Dans ce cas, on va uniquement pouvoir mesurer la force d'arrachement (en fait, le minimum de la courbe). Cette valeur est à prendre avec précaution si la surface n'est pas parfaitement plane, car elle dépend alors de la géométrie de la pointe.

Par contre, si on accroche une macromolécule entre la pointe et la surface, on peut mesurer les forces que celle-ci exerce sur l'une ou l'autre, et déterminer certaines propriétés de la molécule.

3 Les appareils de mesure de forces de surface

Ces appareils, appelées communément SFA, permettent de mesurer les forces exercées entre deux plans de matériaux 1 et 2, mais en s'affranchissant des contraintes sur l'angle entre les deux plans que la mesure brutale impliquerait.



Cette technique consiste à rapprocher l'une de l'autre deux sphères, ou une sphère et un plan, constitués des matériaux à étudier, et à mesurer la force s'exerçant entre elles quand la distance les séparant devient petite devant leurs rayons.

Afin de calculer la force qui s'exerce entre les deux sphères, on utilise l'approximation de Derjaguin : elle consiste à supposer que chaque élément de surface n'interagit qu'avec l'élément de surface situé en face de lui. La force totale qui attire les deux sphères s'écrit donc :

$$F = \int f(z) \cdot 2\pi x dx, \quad (5.28)$$

où $f(z)$ est la force par unité de surface entre deux éléments de surface placés à la distance z . Or, ici on a

$$z = z_1 + D + z_2, \quad (5.29)$$

et il nous faut donc trouver la relation entre z et x . Celle-ci nous est donnée par la relation avec les rayons de courbure :

$$\begin{cases} R_1^2 &= x^2 + (R_1 - z_1)^2 &= x^2 + R_1^2 - 2R_1z_1 + z_1^2 \\ R_2^2 &= x^2 + (R_2 - z_2)^2 &= x^2 + R_2^2 - 2R_2z_2 + z_2^2 \end{cases}$$

On en déduit :

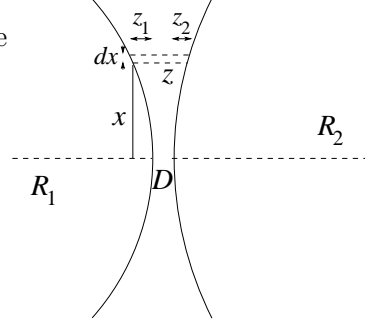
$$\begin{aligned} x^2 &= 2z_1(R_1 - z_1) \approx 2R_1z_1, \\ \text{d'où } 2x dx &= 2R_1 dz_1 = 2R_2 dz_2, \\ \text{soit enfin } dz &= dz_1 + dz_2 = 2x dx \left(\frac{1}{2R_1} + \frac{1}{2R_2} \right). \end{aligned} \quad (5.30)$$

On en déduit la force qui attire les deux sphères :

$$\begin{aligned} F &= \int_D^\infty 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} f(z) dz \\ &= 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left[-W(z) \right]_D^\infty. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Finalement, la force qui attire les deux sphères est proportionnelle à l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans parallèles des deux mêmes matériaux :

$$\boxed{F(D) = \frac{2\pi R_1 R_2}{R_1 + R_2} W(D)}. \quad (5.32)$$

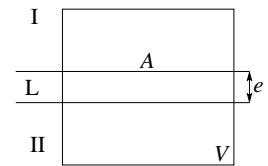


Chapitre 6

Les films liquides minces

A Pression de disjonction

Considérons un film du liquide L, d'épaisseur e , entre deux milieux I et II (au moins l'un des deux étant une phase condensée). À l'équilibre, nous allons voir que la pression dans le liquide n'est pas la même qu'à l'extérieur.



En effet, considérons un volume V de matière situé de part et d'autre du film. On lui fait subir la transformation $e \rightarrow e + de$, sans variation des volumes V_I et V_{II} . Le potentiel chimique μ_L du liquide est imposé, c'est lui qui traduit l'apport de matière nécessaire.

Le travail fourni pour cette transformation est alors :

$$\delta W = d\Omega, \quad (6.1)$$

$$\text{avec } \Omega = \Omega_I + \Omega_{II} + \Omega_L + A(\gamma_{L/I} + \gamma_{L/II} + W_{I/II}(e)), \quad (6.2)$$

où $\Omega_L = -P_L A e$ est le grand potentiel de la couche liquide, et $W_{I/II}$ traduit l'interaction entre les milieux I et II à travers le film liquide, qui est très mince.

L'équation 6.1 s'écrit donc :

$$-P_{ext} A de = -P_L A de + A de \frac{dW_{I/II}}{de}. \quad (6.3)$$

On a donc à l'équilibre la relation :

$$\boxed{P_L = P_{ext} - \Pi_d(e)}, \quad (6.4)$$

où l'on a défini la *pression de disjonction* :

$$\boxed{\Pi_d(e) = -\frac{dW}{de}}. \quad (6.5)$$

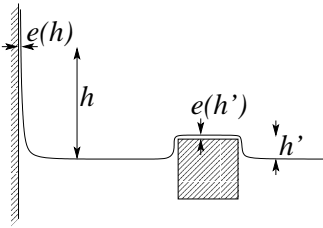
- Si cette pression est positive, $P_L < P_{ext}$: les surfaces se repoussent dans le liquide. Spontanément, celui-ci a tendance à grossir. On est dans le cas où le liquide mouille l'interface I/II.
- Si $\Pi_d(e) < 0$, la pression dans le film est plus grande que la pression extérieure : les surfaces s'attirent dans le liquide. On est donc dans une situation de mouillage partiel.

B Films de Rollin

1 Équilibre d'un film mince avec le liquide

L'hélium liquide, outre sa propriété d'être superfluide en-deçà d'une certaine température, est très peu polarisable. Il mouille donc quasiment toutes les surfaces. Comme il n'a pas de viscosité, il peut former très rapidement un film mince sur les parois du récipient, jusqu'à ce qu'il trouve une sortie. Ainsi, il s'échappe à travers ce film, sa viscosité nulle lui permettant un débit non négligeable.

Nous allons voir que la formation de ce film est thermodynamiquement favorable ; seule la viscosité empêche donc sa formation pour les autres liquides.



On considère donc un liquide placé dans un récipient, formant un film très mince sur ses parois, ainsi que sur tout solide que l'on place à sa surface. La pression à l'intérieur du film est :

$$P_L(h) = P_{atm} - \Pi_d(e(h)), \quad (6.6)$$

$$\text{mais aussi } P_L(h) = P_{atm} - \rho gh. \quad (6.7)$$

La condition d'équilibre du film est donc :

$$\Pi_d(e(h)) = -\frac{dW}{de} = \rho gh. \quad (6.8)$$

Ce film n'existe donc que si la pression de disjonction est positive, c'est-à-dire si le liquide mouille parfaitement la surface.

Si on considère le cas de forces de Van der Waals, W est donné par l'équation 5.11 :

$$W(e) = \frac{-A_{SLV}}{12\pi e^2}; \quad (6.9)$$

la pression de disjonction vaut alors :

$$\Pi_d(e) = \frac{-A_{SLV}}{6\pi e^3}. \quad (6.10)$$

Le liquide forme donc un film si la constante de Hamaker A_{SLV} est négative, auquel cas on a alors :

$$\frac{-A_{SLV}}{6\pi e^3} = \rho gh \quad (6.11)$$

$$e = \sqrt[3]{\frac{-A_{SLV}}{6\pi\rho gh}}. \quad (6.12)$$

Pour $A_{SLV} = -10^{-19}$ J, et une hauteur de 50 cm, l'épaisseur du film est de 10 nm. De plus, la décroissance de cette épaisseur est en $h^{-1/3}$, donc pour que le film atteigne 1 nm, il faut une hauteur de paroi de 500 mètres. On comprend dès lors combien il est facile pour l'hélium liquide superfluide de s'échapper de son récipient par ce chemin.

2 Formation d'un film par condensation

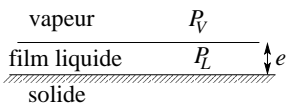
Considérons une surface solide, recouverte d'un film mince de liquide, lui-même au contact de sa vapeur, à une pression $P_V < P_{sat}(T)$. Nous allons examiner les conditions de stabilité de ce film mince.

La pression dans le film liquide est imposée ici encore par :

$$P_L = P_V - \Pi_d(e), \quad (6.13)$$

et l'égalité des potentiels chimiques dans les phases liquide et vapeur s'écrit (voir équation 4.20) :

$$\begin{aligned} \mu_L &= \mu_V \\ \mu_{sat} + \frac{1}{\rho}(P_L - P_{sat}) &= \mu_{sat} + k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right). \end{aligned} \quad (6.14)$$



Par conséquent, on a :

$$\begin{aligned} \rho k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right) &= P_L - P_{sat} \\ &= P_V - P_{sat} - \Pi_d(e). \end{aligned}$$

Cependant, le préfacteur du terme de gauche $\rho k_B T$ vaut de l'ordre de 10^8 , on peut donc considérer que :

$$|P_V - P_{sat}| \ll \left| \rho k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right) \right|. \quad (6.15)$$

On a par conséquent à l'équilibre :

$$\rho k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right) = -\Pi_d(e); \quad (6.16)$$

il y a donc possibilité d'avoir un film liquide à $P_V < P_{sat}$, à condition que $\Pi_d(e) > 0$, c'est-à-dire si la phase liquide mouille la surface.

Dans le cas des interactions de Van der Waals, la pression de disjonction nous est donnée par l'expression 6.10, et on a :

$$\frac{A_{SLV}}{6\pi e^3} = \rho k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right), \quad (6.17)$$

ce qui signifie que le film se forme lorsque $A_{SLV} < 0$.

Ainsi, en présence de vapeur d'un composé mouillant, les surfaces se recouvrent d'un fin film liquide du composé. Cependant, on parle de prémouillage et non de mouillage, car la phase ainsi obtenue est stable sous forme de film, mais ne l'est pas en volume.

C Force exercée par un film mince

On considère toujours un film de liquide compris entre une phase I et une phase II. Si ce film est épais, la force tangentielle qu'il exerce est la somme des tensions de surface des deux interfaces successives. Cependant, comme il devient mince, il nous faut considérer les interactions entre I et II.

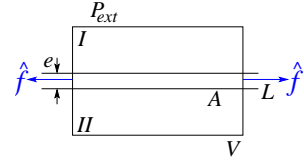
Considérons un volume V de matière, incluant une aire $A = L_x L_y$ de film. Celui-ci exerce sur le film qui l'entoure une force \hat{f} par unité de longueur. On se place à pression extérieure P_{ext} imposée, à volumes V_I et V_{II} constants, et à nombre de molécules N_L dans le liquide constant. Le travail reçu par le système lors d'une transformation est donc¹ :

$$\delta W = dF^\Sigma. \quad (6.18)$$

L'énergie libre surfacique est ici :

$$F^\Sigma = \Omega^\Sigma + \mu_L N_L \quad (6.19)$$

$$= -P_L dV + A (\gamma_{I/L} + \gamma_{II/L} + W(e)), \quad (6.20)$$



l'équation 6.18 s'écrit donc :

$$-P_{ext} dV + \hat{f} dA = -P_L dV + dA (\gamma_{I/L} + \gamma_{II/L} + W(e)) + A \frac{dW}{de} de \quad (6.21)$$

$$= \left(\frac{dW}{de} - P_L \right) dV + \left(\gamma_{I/L} + \gamma_{II/L} + W(e) - e \frac{dW}{de} \right). \quad (6.22)$$

Or, on sait (équation 6.4) que :

$$P_L = P_{ext} + \frac{dW}{de}, \quad (6.23)$$

et on a par conséquent :

$$\hat{f} = \gamma_{I/L} + \gamma_{II/L} + W(e) - e \frac{dW}{de}, \quad (6.24)$$

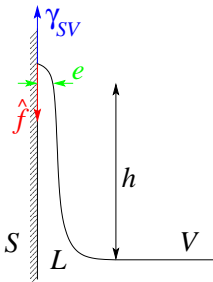
que l'on écrit :

$$\boxed{\hat{f} = \tilde{\gamma}_{I/II}(e) + e \Pi_d(e)}. \quad (6.25)$$

$\tilde{\gamma}_{I/II}$ représente l'énergie surfacique effective de l'interface I/II mouillée par le liquide. Le terme supplémentaire $e \Pi_d(e)$ est dû à la différence de pression entre le liquide et l'extérieur.

D Applications

1 Hauteur maximale d'ascension



Nous avons vu qu'un liquide placé dans un récipient dont il mouille les parois forme un film le long de celles-ci. On examine ici la hauteur qui peut être atteinte à l'équilibre mécanique.

L'épaisseur du film à la hauteur h nous est donnée par l'équation 6.8 :

$$\Pi_d(e) = \rho g h. \quad (6.26)$$

Le film peut alors monter jusqu'à ce que la force \hat{f} qu'il exerce atteigne γ_{SV} . En ce point, on peut écrire l'équilibre mécanique :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e) + e \Pi_d(e), \quad (6.27)$$

¹Dans l'absolu, il faudrait également tenir compte du travail de déformation des phases solides s'il y en a, qui vient s'ajouter à cette valeur, mais il ne concerne que l'énergie volumique de la phase considérée.

soit en considérant le paramètre d'étalement $S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$:

$$S - W(e) - e \Pi_d(e) = 0. \quad (6.28)$$

Cette équation nous donne l'épaisseur e^* du film au point d'équilibre, de laquelle on déduit la hauteur maximale :

$$h_{max} = \frac{-A_{SLV}}{6\pi\rho g e^{*3}}. \quad (6.29)$$

On peut également obtenir la valeur de e^* en calculant la variation d'énergie libre par unité de longueur le long de la paroi :

$$F = \int_0^h (e\rho g z + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e) - \gamma_{SV}) dz ; \quad (6.30)$$

la hauteur maximale est alors telle que F soit minimale, soit pour :

$$\begin{aligned} \rho g h e(h) - S + W(e) &= 0 \\ \Pi_d(e) \cdot e - S + W(e) &= 0, \end{aligned} \quad (6.31)$$

où l'on reconnaît l'équation 6.28.

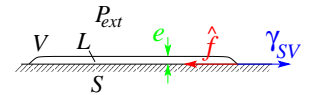
En prenant l'exemple des forces de Van der Waals, on a $W(e) = \frac{-A_{SLV}}{12\pi e^2}$, et par conséquent :

$$\begin{aligned} S - \frac{-A_{SLV}}{12\pi e^{*2}} + e^* \cdot \frac{A_{SLV}}{6\pi e^{*3}} &= 0, \\ \text{soit } S &= \frac{-A_{SLV}}{4\pi e^{*2}}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Pour des grandeurs courantes ($A = -10^{-20}$ J et $S = 0,1$ J.m⁻²), l'épaisseur minimale est $e \approx 1$ Å, soit de l'ordre de la taille moléculaire. Le liquide s'étale donc sur les parois jusqu'à former une couche monomoléculaire sur celle-ci. D'après ce résultat, cela n'a bien entendu pas de sens de calculer la forme de la surface là où le film s'arrête.

2 Épaisseur minimale d'étalement

Considérons une flaque de liquide mouillant parfaitement une surface solide. On suppose son épaisseur e uniforme, son volume (supposé constant) est donc $V = Ae$. Cette flaque induit une variation d'énergie libre par rapport au milieu ambiant :



$$\Delta F = F_L + A (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e) - \gamma_{SV}), \quad (6.33)$$

et une variation de F due à une modification de e s'écrit :

$$\begin{aligned} dF &= -P_L dV + A \frac{dW}{de} de + (W(e) - S) dA \\ &= \left(\frac{dW}{de} - P_L \right) dV + \left(W(e) - S - e \frac{dW}{de} \right) dA. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Comme on se place à V constant, la condition d'équilibre $dF = 0$ impose :

$$S - W(e) + e \frac{dW}{de} = 0. \quad (6.35)$$

L'épaisseur minimale de la flaue (ou plus généralement d'un film sur une surface horizontale) est donc e^* .

3 Raccordement d'un film à un ménisque

Considérons l'ascension capillaire d'un liquide entre deux parois solides parallèles et distantes de d (de l'ordre de la centaine de microns). L'interface est alors constituée :

- d'une calotte hémicylindrique similaire à celle étudiée page 24, sur laquelle on a :

$$P_{ext} - P_L = \frac{\gamma}{r};$$

- d'un film mince étudié page 36, sur lequel on peut écrire :

$$P_{ext} - P_L = \Pi_d(e);$$

- et d'une zone intermédiaire, dont nous ne chercherons pas la forme exacte.

On considère que les variations de P_L sont suffisamment lentes pour que l'on puisse considérer que $\Pi_d(e) = \frac{\gamma}{r}$.

La jonction entre le film et la calotte hémicylindrique va induire un écart à la loi de Jurin. En effet, d est différent de $2r$. On pose donc :

$$d = 2r + x = 2 \frac{\gamma}{\Pi_d(e)} + x \quad (6.36)$$

On réalise alors (à l'équilibre mécanique) un bilan des forces s'exerçant par unité de longueur sur le système compris entre les deux lignes pointillées :

$$P_L d - 2\gamma_{SL} - P_{ext} d + 2(\gamma_{SL} + \gamma + W(e) + e \Pi_d(e)) = 0 \quad (6.37)$$

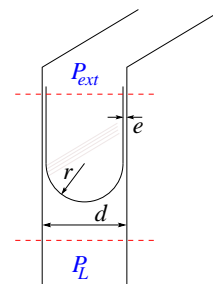
$$2(\gamma + W(e) + e \Pi_d(e)) = \left(2 \frac{\gamma}{\Pi_d(e)} + x \right) \Pi_d(e), \quad (6.38)$$

$$\text{d'où } x = 2 \frac{W(e)}{\Pi_d(e)} + 2e. \quad (6.39)$$

Dans le cas des forces de Van der Waals, d'après les équations 6.9 et 6.10, on a :

$$\frac{W(e)}{\Pi_d(e)} = \frac{e}{2}, \quad \text{et on en déduit :} \quad (6.40)$$

$$d = 2r + 3e. \quad (6.41)$$



Chapitre 7

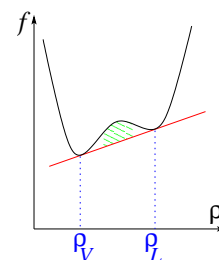
Stabilité des phases de prémouillage

A Stabilité des films minces

1 Construction de la double tangente

1.1 Cas des transitions de phases usuelles

Considérons le cas simple de la transition liquide–vapeur : on représente ci-contre l'énergie libre par unité de volume f en fonction de la densité moléculaire ρ . Pour une température constante, la phase homogène n'est stable que si $f(\rho)$ est confondue avec son enveloppe convexe. Dans le cas contraire (ici, entre ρ_V et ρ_L , l'enveloppe convexe est la double tangente, en rouge), le système est plus stable s'il y a démixtion entre deux phases.



Si on a $\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} < 0$ (c'est-à-dire dans la zone hachurée), une petite fluctuation peut provoquer la démixtion, car elle fait diminuer immédiatement f . On dit alors qu'il y a décomposition *spinodale*.

En revanche, pour $\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} > 0$, le système est stable vis-à-vis des petites fluctuations, mais pas vis-à-vis des grandes (par exemple, la présence d'un germe de l'autre phase). On parle alors de décomposition *binodale*.

On peut réaliser la même construction pour la courbe $\omega(\rho)$, où ω est le grand potentiel par unité de volume.

1.2 Cas du film mince

Dans un film liquide mince mouillant d'épaisseur e , l'énergie libre et le grand potentiel par unité de surface s'écrivent :

$$f^\Sigma(e, T) = e f_L(\rho_L, T) + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e) \quad (7.1)$$

$$\omega^\Sigma(e, T) = e \omega_L(T, \mu) + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e). \quad (7.2)$$

On pose donc :

$$P(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e). \quad (7.3)$$

En effet, à température fixée, le premier terme des expressions de $f^\Sigma(e)$ et $\omega^\Sigma(e)$ est une droite ; trouver l'enveloppe convexe de ces expressions revient donc à trouver celle de $P(e)$.

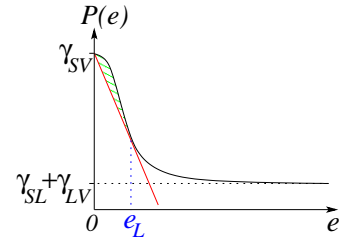
Pour $0 < e < e_L$, l'enveloppe convexe de la courbe est la droite rouge : le film est instable dans ces conditions. Il se sépare en une partie sèche ($e = 0$) et une partie prémouillée où $e = e_L$.

À l'épaisseur limite e_L , on a :

$$\begin{aligned} \gamma_{SV} - \frac{dW}{de} e_L &= \gamma_{SL} + \gamma_{SV} + W(e_L) \\ S - W(e_L) + e_L \frac{dW}{de} &= 0. \end{aligned} \quad (7.4)$$

On reconnaît là l'expression qui définit e^* . On a donc :

$$\boxed{e_L = e^*}. \quad (7.5)$$



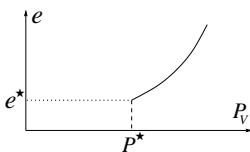
2 Transition de prémouillage

Considérons un film mince de liquide, d'épaisseur e , sur une surface solide, en contact avec sa vapeur à pression $P_V < P_{sat}$. Il règne dans ce film une pression de disjonction (équation 6.16) :

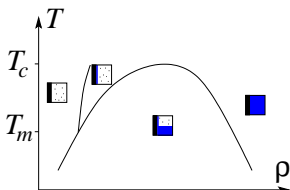
$$\Pi_d(e) = \rho k_B T \ln \left(\frac{P_V}{P_{sat}} \right). \quad (7.6)$$

Pour que le film soit stable, il faut avoir $e \geq e^*$, soit :

$$P \geq P^*(T) = P_{sat} \exp \left(\frac{\Pi_d(e^*)}{\rho k_B T} \right). \quad (7.7)$$



pas.



Ainsi, quand on part de $P_V = 0$ et qu'on augmente la pression de la vapeur, on observe une transition du premier ordre, appelée transition de prémouillage, à $P_V = P^*(T)$: toute la vapeur que l'on insère se condense sous forme d'un film d'épaisseur e^* , et tant que ce film ne recouvre pas l'ensemble de la surface, P_V n'augmente pas.

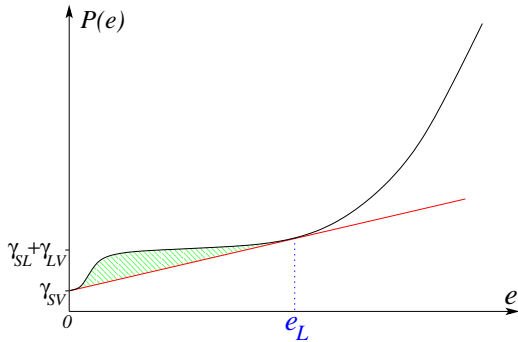
Ainsi, si on considère la transition liquide-vapeur, le diagramme de transition de phase est modifié comme indiqué ci-contre, par l'apparition de la transition de prémouillage sur les parois du récipient, qui se fait pour une pression inférieure à la pression de vapeur saturante.

3 Cas du liquide non mouillant

Le diagramme de phase du liquide non mouillant est similaire à celui du liquide mouillant, à une exception notable : le paramètre de mouillage S est négatif. On voit donc ici que l'enveloppe convexe de la courbe est une droite horizontale : la seule valeur acceptable pour e est 0.

Cependant, si on met suffisamment de liquide, la gravité le force quand même à s'étaler. Afin de tenir compte de ces effets de gravité pour les films épais, il faut ajouter un terme à l'énergie libre ou au grand potentiel, et on a alors :

$$P(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + W(e) + \frac{1}{2}\rho g e^2. \quad (7.8)$$



Pour de grandes épaisseurs, $P(e)$ prend donc une forme parabolique. On observe alors que le film est stable pour une épaisseur $e = 0$ ou $e \geq e_L$. Entre ces deux épaisseurs, le liquide forme des flaques d'épaisseur e_L , mais pas sur toute la surface : ce comportement caractérise bien celui des fluides réels.

À l'épaisseur minimale du film e_L , on peut négliger $W(e)$ et sa dérivée, et cette épaisseur est donc telle que :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \frac{1}{2}\rho g e^2 = \gamma_{SV} + \rho g e \cdot e.$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\rho g e^2 &= \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \\ &= \gamma_{LV}(1 - \cos \theta), \end{aligned} \quad (7.9)$$

et par conséquent :

$$e_L = \sqrt{\frac{2\gamma_{LV}(1 - \cos \theta)}{\rho g}} \quad (7.10)$$

$$e_L = 2 l_c \sin \frac{\theta}{2}.$$

B Effets de nucléation

Les effets de nucléation sont observés de façon générale dans les transitions du premier ordre : la présence d'une interface va bloquer la transformation, induisant des effets de métastabilité.

On considère ici l'exemple simple de la nucléation homogène (sans impuretés ni parois) de la transition liquide/vapeur.

1 Stabilité d'une goutte

Considérons de la vapeur atteignant une pression $P_V > P_{sat}$. Il se forme alors des gouttelettes de liquide. Pour examiner si celles-ci sont stables, nous allons prendre une seule goutte de liquide, de rayon r , au milieu de la vapeur.

L'énergie libre de la goutte est :

$$F = \Omega + \mu N = \gamma A - P_L V + \mu_L N, \quad (7.11)$$

mais ici la pression et le potentiel chimique de la vapeur sont imposés. Le potentiel thermodynamique à considérer est donc :

$$\Phi = F + P_V V - \mu_V N \quad (7.12)$$

$$= 4\pi r^2 \gamma + (P_V - P_L)V + (\mu_L - \mu_V)N. \quad (7.13)$$

Compte tenu de la vitesse de propagation des ondes de pression dans les liquides, on fait l'hypothèse que l'équilibre mécanique est atteint avant l'équilibre chimique. Ceci nous permet d'écrire la loi de Laplace :

$$P_L = P_V + \frac{2\gamma}{r}. \quad (7.14)$$

On pose de plus :

$$\Delta\mu = \mu_V - \mu_{sat} = k_B T \ln \frac{P_V}{P_{sat}}, \quad (7.15)$$

et par conséquent :

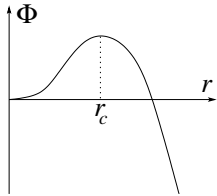
$$\begin{aligned} \mu_L - \mu_V &= \mu_{sat} + \frac{P_L - P_{sat}}{\rho} - \mu_{sat} - \Delta\mu \\ &= -\Delta\mu + \frac{2\gamma}{\rho r} + \frac{P_V - P_{sat}}{\rho}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

La condition 6.15 nous permet de négliger le dernier terme :

$$\Delta\mu \gg \frac{P_V - P_{sat}}{\rho}, \quad (7.17)$$

et on en déduit le potentiel :

$$\begin{aligned} \Phi &= 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{-2\gamma}{r} - \rho \Delta\mu + \frac{2\gamma}{r} \right) \\ &= 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \Delta\mu. \end{aligned} \quad (7.18)$$



Ce potentiel présente un maximum en $r = r_c$: les gouttes qui se forment par fluctuations avec un rayon inférieur à r_c sont instables et disparaissent.

Le rayon critique r_c est le point où $\frac{d\Phi}{dr} = 0$, soit :

$$8\pi r_c \gamma - 4\pi r_c^2 \rho \Delta\mu = 0. \quad (7.19)$$

Il vaut donc :

$$\boxed{r_c = \frac{2\gamma}{\rho \Delta\mu} = r_k}; \quad (7.20)$$

on reconnaît là l'expression du rayon de Kelvin¹. Remarquons qu'une goutte ayant ce rayon est en équilibre instable avec le milieu environnant : $\mu_L = \mu_V > \mu_{sat}$.

2 Taux de nucléation

Ainsi, la condensation ne pourra se faire que si on forme par fluctuations des gouttes de rayon supérieur au rayon de Kelvin. Pour former ces gouttes, il faut franchir une barrière d'énergie :

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 4\pi \frac{4\gamma^2}{(\rho \Delta\mu)^2} \left(\gamma - \frac{1}{3} \rho \Delta\mu \cdot \frac{2\gamma}{\rho \Delta\mu} \right) \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\rho \Delta\mu)^2}. \end{aligned} \quad (7.21)$$

¹Elle diffère d'un facteur 2 par rapport à l'expression 4.27, parce que l'on considère ici un profil sphérique et non cylindrique.

La probabilité qu'une fluctuation thermique franchisse cette barrière est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{\Phi_m}{k_B T}\right)$, le taux de nucléation est donc :

$$J = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Phi_m}{k_B T}\right), \quad (7.22)$$

où τ_0 est une constante de temps microscopique qui caractérise les impacts des molécules à la surface de la goutte.

Ainsi, si on se place à une pression de vapeur P_{sat} , on n'observe pas de changement de phase. Et tant que Φ_m est grand, on n'a aucune chance d'observer du liquide. En revanche, dès que Φ_m devient de l'ordre de quelques $k_B T$, la nucléation est très rapide.

En pratique, ce sont les impuretés, voire les parois du système, qui favorisent la formation de liquide en aidant à franchir la barrière d'énergie.

Ceci est valable pour des transitions du premier ordre. Pour des transitions du deuxième ordre, il n'existe pas de tension superficielle. Tout est donc dominé par les fluctuations, et non par la nucléation.

Troisième partie

Les surfaces solides

Chapitre 8

Propriétés des surfaces solides parfaites

Les surfaces solides présentent des différences majeures avec les surfaces des liquides. Tout d'abord, à l'échelle microscopique, elles ne sont pas du tout planes : elles ne présentent certes pas de fluctuations thermiques, mais une surface sans défauts ne peut être obtenue qu'au laboratoire.

D'autre part, les surfaces solides ne sont jamais propres : elles ont tendance à adsorber toutes les impuretés de l'atmosphère ambiante, les concentrant au niveau de la surface. Il se forme alors rapidement une couche de contamination qui empêche l'étude de la surface. À 300 K, sous une pression de 10^{-8} Torr¹, une surface initialement propre se recouvre d'une couche monomoléculaire en 3 minutes.

Pour éviter ce désagrément majeur, l'étude des surfaces solides doit se faire à une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr, sous UHV (ultra-vide).

Une autre contamination peut provenir des impuretés de l'intérieur du solide, qui peuvent diffuser vers la surface (cette position leur étant généralement plus favorable).

A Méthodes d'analyse chimique des surfaces

1 Les spectroscopies d'électrons

Dans un solide, le libre parcours moyen des électrons est faible : par exemple, des électrons d'énergie 1 keV vont parcourir une dizaine d'Å environ dans la matière. C'est pourquoi les spectroscopies d'électrons sont utilisées pour analyser les surfaces.

De manière générale, les électrons éjectés ont une énergie qui dépend de la nature chimique des atomes de la surface.

1.1 La spectroscopie Auger ou AES²

Cette méthode consiste à envoyer sur la surface un faisceau d'électrons d'énergie 1 keV ou plus. On récupère les électrons émis, ainsi que des électrons éjectés, que l'on trie en énergie.

Lors d'une collision d'un électron avec un atome de la surface, un électron des niveaux de cœur est éjecté. S'ensuit une réorganisation du cortège électronique, l'énergie dégagée

¹1 Torr = 1 mm de mercure \approx 133 Pa.

²pour *Auger Electron Spectroscopy*

étant en général dispersée par émission d'un électron des couches externes, avec une énergie bien définie, chaque atome possédant plusieurs transitions Auger caractéristiques.

On trace donc le spectre en énergie des électrons émis (le nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie), qui permet d'identifier les éléments présents à la surface. Tous les éléments chimiques possédant des transitions Auger dans cette gamme, ils sont tous détectables.

Cependant, aux électrons primaires issus d'une collision d'un électron incident avec un atome, ayant une énergie bien définie, s'ajoutent les électrons secondaires, qui ont subi plusieurs collisions, et qui forment un fond continu sur le spectre. Ainsi, la sensibilité de cette technique n'est que d'1 % de monocouche d'un contaminant.

Un autre inconvénient de cette méthode est qu'elle a une fâcheuse tendance à charger les matériaux isolants.

1.2 La spectroscopie de photoémission ou XPS³

Cette technique consiste à utiliser, non une source d'électrons, mais une source monochromatique de rayons X. Les photons émis arrachent des électrons par effet photoélectrique, et on trace le spectre en énergie de ces électrons. Celui-ci présente des pics pour des énergies :

$$E = \hbar\omega - E_{liaison}, \quad (8.1)$$

les énergies de liaison, surtout des niveaux de cœur, étant bien connues pour chaque élément.

Cette technique possède à peu près la même sensibilité que l'AES, mais sans charger les matériaux isolants.

2 La spectroscopie de masse

En volume, la spectroscopie de masse est une méthode d'analyse très fine des constituants d'un matériau.

Elle peut également être utilisée en surface : on arrache des atomes de celle-ci en la bombardant d'ions, et on les analyse avec un spectromètre de masse tout ce qu'il y a de plus courant. Cette méthode est appelée SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectroscopy*, et possède une très grande sensibilité : elle permet de détecter une concentration de surface de 10^{-6} monocouche d'un contaminant. Elle permet également de détecter la présence de dihydrogène, ce que les autres méthodes ne permettent pas.

Cependant, les différents éléments ne sont pas tous arrachés de la surface dans la même proportion : cette méthode permet une excellente détection, mais pas de déterminer les concentrations en surface. De plus, on notera qu'il s'agit d'une méthode destructive, ne pouvant donc pas être utilisée dans toutes les circonstances.

B Structure cristalline de surface

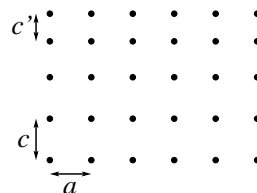
1 Relaxation et reconstruction

Lorsqu'on coupe un solide, même en suivant parfaitement un plan cristallin, la surface obtenue n'est jamais parfaite : elle ne correspond pas à la structure du matériau dans le volume.

³pour *X-ray Photoemission Spectroscopy*

1.1 Relaxation de surface

Dans les cristaux ioniques et de nombreux métaux, la seule modification de la structure cristalline au voisinage de la surface consiste en une variation du paramètre de maille c dans la direction normale à la surface. Le paramètre de maille a dans les autres directions n'est pas modifié.



1.2 Reconstruction de surface

À la surface des solides covalents (incluant les semiconducteurs), et de certains métaux, le solide se réorganise complètement, formant un nouveau réseau bidimensionnel de paramètres différents de ceux du réseau volumique.

Pour nommer la reconstruction qui s'effectue, on commence par considérer la maille du réseau de Bravais de la surface non reconstruite : bidimensionnelle, elle peut avoir 5 formes : carrée, rectangulaire, rectangulaire centrée ou losange, hexagonale, ou oblique (quelconque).

Comme les atomes de la surface restent liés aux atomes de l'intérieur du matériau, la reconstruction reste toujours commensurable avec la structure initiale. Ainsi, si (\vec{a}, \vec{b}) est la maille du réseau initial, et (\vec{a}_r, \vec{b}_r) la maille du réseau reconstruit, on a :

$$\begin{cases} \|\vec{a}_r\| &= N\|\vec{a}\| \\ \|\vec{b}_r\| &= N\|\vec{b}\| \\ (\vec{a}, \vec{a}_r) &= \phi, \end{cases} \quad (8.2)$$

et la reconstruction est alors notée :

$$\boxed{\text{El } (hkl) N \times M - \phi}, \quad (8.3)$$

El étant l'élément considéré, et h , k et l les indices de Miller du plan cristallin parallèle à la surface.

Par exemple, Si (111) 7×7 caractérise la surface (111) du silicium, ou de même Au (110) 2×1 pour l'or.

2 Détermination de la structure de surface

La structure cristalline est habituellement déterminée par diffraction électronique. On utilise typiquement des électrons de longueur d'onde 1 \AA pour avoir une bonne diffraction, correspondant à une énergie cinétique :

$$E_c = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{1}{2m} \approx 150 \text{ eV}. \quad (8.4)$$

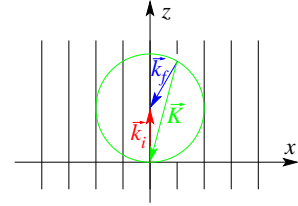
Le libre parcours moyen d'un tel électron en volume est de quelques Angströms. Cette diffraction d'électrons de faible énergie est appelée LEED pour *Low Energy Electron Diffraction* : l'analyse des électrons émis donne accès, comme pour la diffraction en volume, à la forme du réseau réciproque de la surface.

Celui-ci est constitué des vecteurs \vec{k} tels que $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = 1$ pour tout vecteur \vec{r} du réseau direct de la surface, donc pour $\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b}$, ils sont : $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, où k_x et k_y appartiennent au réseau réciproque à deux dimensions de la surface, et où k_z est quelconque. Ce réseau réciproque est donc constitué de lignes suivant la direction Oz (orthogonales à la surface).

Un électron de vecteur d'onde incident \vec{k}_i , diffusé élastiquement par le réseau du voisinage de la surface a un vecteur d'onde final \vec{k}_f . La condition de diffusion de Von Laue s'écrit ici :

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{K}, \quad (8.5)$$

où \vec{K} appartient au réseau réciproque, et avec $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\|$. La liaison entre ces vecteurs et le réseau réciproque se fait par la construction d'Ewald (ci-contre, pour un vecteur d'onde incident normal à la surface). Un point sur la figure de diffraction correspond à un vecteur \vec{k}_f , qui correspond à un point du réseau réciproque.

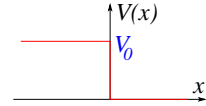


Cependant, l'obtention de la structure de la surface ainsi que des distances interatomiques à partir de ces résultats n'est pas tâche aisée. Ces résultats sont plus facilement obtenus aujourd'hui par observation directe au microscope à effet tunnel. Le microscope électronique à transmission permet également d'atteindre la résolution atomique, mais il n'est pas bien adapté à des observations de surface.

C Propriétés électroniques des surfaces

1 Modèle du jellium

Considérons la surface qui sépare un solide métallique du vide. Le solide est constitué d'ions créant une charge positive, que l'on considère comme uniforme, et d'électrons que cette charge confine à l'intérieur du volume.



Dans ces conditions, les fonctions d'onde électroniques vérifient l'équation de Schrödinger :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \vec{\nabla}_{\parallel}^2 \Psi \right) - eV_0 \Psi = \varepsilon \Psi & \text{pour } x < 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \vec{\nabla}_{\parallel}^2 \Psi \right) = \varepsilon \Psi & \text{pour } x > 0. \end{cases} \quad (8.6)$$

Pour respecter la continuité de Ψ et $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ à la surface, on recherche des solutions sous forme d'ondes planes :

$$\begin{cases} \Psi(x) = \psi_1 e^{ikx} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}} & \text{pour } x < 0, \\ \Psi(x) = \psi_2 e^{Kx} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}} & \text{pour } x > 0. \end{cases} \quad (8.7)$$

Pour un état lié, $\Psi(x = +\infty) = 0$ donc $K < 0$. Le système 8.6 nous donne :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} (K^2 - \vec{k}_{\parallel}^2) = \varepsilon \\ -\frac{\hbar^2}{2m} (K^2 - \vec{k}_{\parallel}^2) - eV_0 = \varepsilon, \end{cases} \quad (8.8)$$

et on en déduit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{K}^2 + k^2) + eV_0 = 0 \quad (8.9)$$

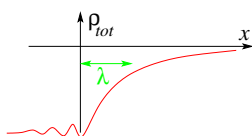
$$\mathbf{K}^2 + k^2 = k_0^2, \quad (8.10)$$

$$\text{où } eV_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}. \quad (8.11)$$

Il faut que $k^2 \leq k_0^2$, sinon \mathbf{K} est imaginaire, et l'état n'est pas lié (l'électron part dans le vide).

Pour un état de fonction d'onde $\Psi(x)$, la densité de charge correspondante à l'extérieur du solide est :

$$\rho(x) = -e|\Psi(x)|^2 \propto e^{2\mathbf{K}x}. \quad (8.12)$$



La densité d'états dans ce puits de potentiel étant proportionnelle à k^2 , la densité de charge totale est donc (à température nulle) :

$$\rho_{tot}(x) \propto -e \int_0^{k_F} k^2 e^{-2\sqrt{k_0^2 - k^2}x} dk, \quad (8.13)$$

et cette expression est dominée par e^{-2k_0x} . La décroissance exponentielle se fait donc sur une longueur de l'ordre de :

$$\lambda = \frac{\hbar}{2\sqrt{2meV_0}}. \quad (8.14)$$

2 Le travail d'extraction

2.1 Définition

Si on considère toujours le modèle du Jellium, les électrons dans le métal occupent les niveaux situés de 0 (fond de la bande de conduction) à ϵ_F . Le travail nécessaire pour extraire un électron situé au niveau de Fermi jusque dans le vide (à l'énergie eV_0) est donc :

$$\boxed{W = eV_0 - \epsilon_F}. \quad (8.15)$$

Il est appelé *travail d'extraction*⁴.

2.2 Quelques valeurs

Voici le travail d'extraction de quelques métaux courants :

Li	2,38 eV	Al	4,25 eV
Na	2,35 eV	Au	4,30 eV
Cu	4,40 eV	Mg	3,64 eV
Ag	4,30 eV	Ca	2,80 eV

⁴Note pour les lecteurs d'ouvrages anglophones : il y est appelé *Work Function*.

2.3 Méthode de mesure

La mesure se fait par une méthode capacitive représentée ci-contre : deux plaques métalliques, l'une d'un métal dont le travail d'extraction W est connu, l'autre du métal pour lequel on veut mesurer W' .

En l'absence de tension appliquée, il existe une différence d'énergie potentielle $-(W' - W)$ entre les niveaux de Fermi des deux surfaces. Les électrons peuvent donc passer du matériau de travail d'extraction le plus faible vers celui où il est plus élevé. Le courant ne pouvant pas passer sans apport d'énergie, cette différence de potentiel est compensée par l'apparition d'une charge surfacique :

$$\sigma = \epsilon_0 E = -\epsilon_0 \frac{W' - W}{ed}. \quad (8.16)$$

En présence d'une tension appliquée supplémentaire V_d créant un champ électrique $-\frac{V_d}{d}$, la charge surfacique sur chacun des plans se faisant face devient :

$$\sigma = \epsilon_0 \frac{W - W' - eV_c}{ed}. \quad (8.17)$$

Par la suite, on fait varier la distance d , en faisant osciller mécaniquement une des surfaces. Par conséquent, on fait varier la charge σ , ce qui se traduit par le passage d'un courant dans l'ampèremètre. Ces variations ne sont nulles que si $W - W' - eV_c = 0$, c'est-à-dire lorsque les niveaux de Fermi des deux métaux sont à la même énergie. On fait donc varier V_c de façon à ne plus observer de courant dans l'ampèremètre, et on a alors :

$$W = W' + eV_c. \quad (8.18)$$

3 Le microscope à effet tunnel ou STM⁵

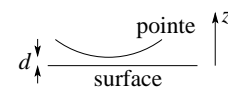
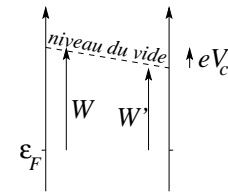
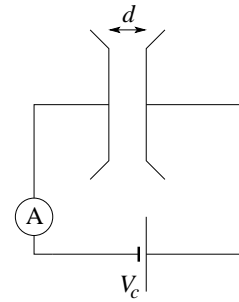
Considérons deux surfaces de métal situées à une distance d . La fonction d'onde électronique prend des valeurs non négligeables sur des distances de quelques λ près de chaque surface (équation 8.14). Par conséquent, si on diminue d jusqu'à ce qu'il soit de l'ordre de λ , les fonctions d'onde se recouvrent, et les deux surfaces peuvent échanger des électrons.

En l'absence de tension appliquée, les électrons n'ont aucune raison de passer préférentiellement vers l'une ou l'autre des surfaces, mais si on applique une différence de potentiel V , on montre qu'il apparaît entre les deux matériaux un courant :

$$I \propto e^{-2Kd}, \quad (8.19)$$

qui est donc non nul même quand une couche de vide ou d'isolant sépare les deux matériaux. On parle alors d'*effet tunnel*, et le courant est appelé *courant tunnel*.

En pratique, on approche une pointe au potentiel V de la surface de l'échantillon qu'on cherche à analyser. Celui-ci est monté sur des céramiques piézoélectriques pour pouvoir se déplacer dans les trois directions de l'espace. On balaye alors la surface en x et en y , tout en asservissant la position en z de façon à garder le courant constant, et donc à maintenir Kd constant de façon très fine, de par la variation exponentielle du courant.



⁵pour *Scanning Tunneling Microscopy*.

Ainsi, la hauteur à donner à la pointe pour maintenir d constante est mesurée en chaque point, et cela donne une image $kz(x, y)$ de la surface. Si celle-ci est homogène, cela correspond directement à une cartographie $z(x, y)$.

La résolution en z du STM est bien entendu excellente, et peut descendre largement en-deçà de la longueur atomique. Cependant, la résolution en x et y est également très bonne. En effet, le courant décroissant exponentiellement avec la distance, le groupe de quelques atomes situé le plus proche de la surface collecte quasiment l'intégralité du courant, les atomes situés ne serait-ce qu'un plan atomique plus loin ayant une influence quasi négligeable.

Ainsi, la résolution latérale du STM peut atteindre des dimensions subatomiques. À cette échelle, on n'observe plus exactement le profil de la surface, mais un profil d'isodensité d'états électroniques correspondant au potentiel appliqué.

En faisant varier cette tension appliquée, positivement et négativement, on a alors une nouvelle application de ce type de microscopie : on peut réaliser en chaque point de la spectroscopie des états électroniques de la surface, et obtenir la densité d'états de surface en énergie $g(E)$.

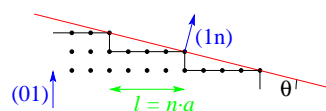
Chapitre 9

Tension superficielle des surfaces solides

A Surfaces cristallines : facettes et terrasses

Considérons un solide que l'on clive : la formation de la surface est plus favorable au voisinage d'un plan cristallin de faibles indices de Miller. Une telle surface est dite vicinale.

Une surface vicinale apparaît comme une succession de terrasses de longueur l , séparées par des marches dont la hauteur est le paramètre de maille a . Globalement, la surface forme un angle $\theta \approx \frac{1}{n}$ avec le plan d'indice de Miller bas (qui est (01) sur le réseau cubique du dessin).



La tension superficielle de cette surface est $\gamma(\theta)$. L'énergie par unité de surface d'une terrasse (dans le plan $\theta = 0$) est donc :

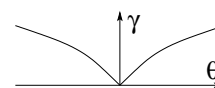
$$E(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{\cos \theta}. \quad (9.1)$$

On introduit alors l'énergie par unité de longueur β due à la présence d'une marche :

$$E(\theta) = \gamma(0) + \frac{\beta}{l} = \gamma(0) + \beta \frac{|\theta|}{a}, \quad (9.2)$$

et on assimile approximativement $E(\theta)$ à la tension de surface :

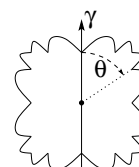
$$\gamma(\theta) = E(\theta) \cos \theta \approx E(\theta) \quad (9.3)$$



$$\boxed{\gamma(\theta) = \gamma(0) + \beta \frac{|\theta|}{a}}. \quad (9.4)$$

La tension superficielle d'un solide cristallin est donc anisotrope. Plus précisément, le tracé de $\gamma(\theta)$ en coordonnées polaires possède un point angulaire en chaque valeur rationnelle de θ , et celui-ci est d'autant plus profond que cette valeur correspond à de bas indices de Miller.

Cependant, à température non nulle, les fluctuations vont plus facilement faire se déplacer les atomes pour les surfaces dont les indices de Miller sont plus grands. Cela a donc pour effet sur la figure de gommer les points anguleux les moins profonds.



B Loi de Laplace à l'équilibre thermodynamique

1 Expression thermodynamique de la tension superficielle

Rappelons l'expression de la tension de surface (équation 2.1) :

$$\gamma_{I-II} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N_i, \text{déformation}}, \quad (9.5)$$

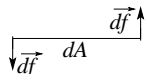
cette expression se calculant à déformation constante, c'est-à-dire sans modification, par exemple, des paramètres cristallins.

Si, en partant d'une surface à déformation nulle, on augmente la surface, il faut attendre un temps extrêmement long pour que la diffusion ait relaxé les contraintes que cette déformation fait apparaître. Cette expression de γ soit donc être calculée en déplaçant imaginairement des atomes, et non en déformant le solide.

2 Forces s'exerçant sur un élément de surface

Considérons un élément de surface solide $dA = dx dy$. Il est soumis, latéralement, aux forces de tension superficielle γ . Mais, si on le fait tourner, à dA constant, d'un angle $d\theta$, il subit une variation d'énergie libre :

$$dF = dA \cdot d\gamma = dA \frac{d\gamma}{d\theta} d\theta. \quad (9.6)$$



Cette variation d'énergie libre correspond forcément au travail δW reçu d'un couple de forces df s'exerçant sur l'élément de surface. Ce travail s'écrit :

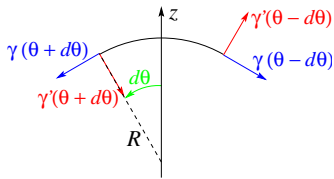
$$\delta W = 2df \cdot \frac{dx}{2} d\theta, \quad (9.7)$$

et son égalité avec dF nous donne :

$$\frac{df}{dy} = \frac{d\gamma}{d\theta}. \quad (9.8)$$

Cette force est donc une force linéique qui s'exerce le long de la ligne de contact telle la tension de surface, mais elle est dirigée orthogonalement à la surface. Sa valeur est $\gamma'(\theta)$, et son origine est chimique : elle correspond à une tendance à orienter la surface le plus près possible des plans cristallins de bas indice de Miller.

3 Expression de la loi de Laplace



Considérons un élément de surface solide courbé. En projection sur la normale Oz à la surface, la force subie par cet élément de surface est :

$$\begin{aligned} & - \gamma(\theta + d\theta) \sin d\theta - \gamma(\theta - d\theta) \sin d\theta \\ & - \gamma'(\theta + d\theta) \cos d\theta + \gamma'(\theta - d\theta) \cos d\theta \end{aligned} \quad (9.9)$$

$$= - \gamma \cdot 2d\theta - \gamma'' \cdot 2d\theta.$$

À l'équilibre, cette force est compensée par les forces de pression, dont la projection suivant Oz vaut $(P_{int} - P_{ext}) \cdot 2R d\theta$. La loi de Laplace s'écrit donc dans un solide :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{\gamma + \gamma''}{R} = \frac{\tilde{\gamma}}{R}. \quad (9.10)$$

Il faut prendre garde au fait que γ'' est la dérivée seconde de $\gamma(\theta)$ dans la direction de la courbure. Dans le cas général, la surface est courbée dans les deux directions, et il faut alors définir deux dérivées secondes.

4 Conséquences sur la croissance d'un cristal

Si, dans le cas des liquides, on a toujours $\gamma > 0$, pour un solide, $\tilde{\gamma}$ n'est pas forcément positif.

Considérons un cristal en train de croître dans un milieu de pression P_{ext} . Si, suite à une fluctuation, une portion du cristal croît plus rapidement qu'une autre, le rayon de courbure R à cet endroit diminue. La suite dépend du signe de $\tilde{\gamma}$:

- si $\tilde{\gamma} > 0$, P_{int} augmente localement, ce qui provoque un reflux de matière vers l'intérieur du cristal, simultanément à une augmentation locale du potentiel chimique du solide; ainsi, la croissance du cristal à cet endroit ralentit, et on est donc en présence d'un équilibre stable, qui conduit à une surface plane.
- En revanche, si $\tilde{\gamma} < 0$, P_{int} diminue localement, faisant affluer la matière, et diminuer le potentiel chimique, ce qui augmente encore la vitesse de croissance; l'équilibre est alors instable, et le rayon de courbure diminue rapidement jusqu'à ce qu'on obtienne un point anguleux.

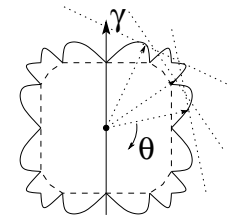
Il va alors se former des faces planes pour des $\tilde{\gamma}$ grands, c'est-à-dire au niveau des plans cristallins de bas indices de Miller. Entre ces facettes, on a des points anguleux.

C Forme d'équilibre des cristaux

1 Construction de Wulff

Un germe cristallin qui croît suffisamment lentement aura comme forme la surface d'énergie minimale : cette surface minimale, contrairement aux liquides et aux matériaux isotropes, n'est pas une sphère dans les cristaux.

Pour trouver cette surface, on utilise la construction de Wulff : on trace la courbe $\gamma(\theta)$ en coordonnées polaires, et la forme d'équilibre s'en déduit (à un facteur homothétique près) en traçant l'enveloppe des normales au rayon vecteur de $\gamma(\theta)$ (cette courbe est appelée la podaine).

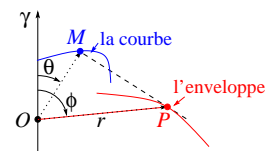


Le dessin ci-contre représente la construction pour plusieurs angles θ . La podaine apparaît en tirets, elle est l'enveloppe des normales au rayon vecteur (en pointillés).

2 Démonstration à deux dimensions

On part de la courbe $\gamma(\theta)$, et on en trace la podaine. On cherche à montrer que celle-ci est la surface d'équilibre, la pression de Laplace y est donc constante. Cela signifie qu'on doit donc avoir :

$$\frac{\gamma + \gamma''}{R} = \text{constante}. \quad (9.11)$$



Considérons un point P de la podaine : c'est la normale au rayon vecteur en un point M de la courbe qui est tangente à la podaine en P . L'orientation de la surface en P est donc θ . Il nous faut donc exprimer γ et γ'' en θ , et le rayon de courbure R de la podaine en P .

On note r et ϕ les coordonnées polaires du point P. Notons également s l'abscisse curviligne le long de la podaine. Les vecteurs unitaires dans la base polaire sont notés \vec{u}_θ et \vec{v}_θ en θ , et de même en ϕ .

Le rayon de courbure en ϕ s'écrit :

$$R = \frac{ds}{d\theta}, \quad (9.12)$$

où l'on a :

$$ds = \|\vec{dP}\| = \sqrt{dr^2 + (r d\phi)^2}, \quad (9.13)$$

et par conséquent :

$$R = \sqrt{\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 + \left(r \frac{d\phi}{d\theta}\right)^2}. \quad (9.14)$$

Il nous faut donc exprimer r et ϕ en fonction de θ , γ et γ'' . Commençons par r . Il est égal à :

$$r = OP = \frac{OM}{\cos(\phi - \theta)} = \frac{\gamma}{\cos(\phi - \theta)}, \quad (9.15)$$

expression que l'on peut dériver :

$$\gamma' = \frac{d\gamma}{d\theta} = \frac{dr}{d\theta} \cos(\phi - \theta) - r \left(\frac{d\phi}{d\theta} - 1 \right) \sin(\phi - \theta). \quad (9.16)$$

Or, la droite (MP) étant tangente à la podaine en P, le vecteur \vec{dP} de la variation de P sur la courbe est parallèle à \vec{v}_θ :

$$\begin{aligned} 0 &= \vec{dP} \cdot \vec{u}_\theta = dr \vec{u}_\phi \cdot \vec{u}_\theta + r d\phi \vec{v}_\phi \cdot \vec{u}_\theta \\ &= dr \cos(\phi - \theta) - r d\phi \sin(\phi - \theta), \end{aligned} \quad (9.17)$$

ce qui permet de simplifier l'expression 9.16 :

$$\gamma' = r \sin(\phi - \theta) = PM. \quad (9.18)$$

On peut alors écrire :

$$r = \sqrt{\gamma^2 + \gamma'^2} \quad (9.19)$$

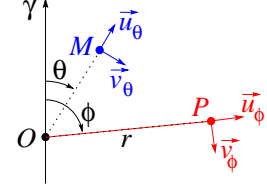
$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{2\gamma\gamma' + 2\gamma'\gamma''}{2\sqrt{\gamma^2 + \gamma'^2}} = \frac{\gamma'}{r} (\gamma + \gamma''). \quad (9.20)$$

Reste alors à calculer ϕ . L'équation 9.17 nous donne :

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{r \tan(\phi - \theta)} = \frac{1}{r} \frac{OM}{PM} = \frac{\gamma}{r\gamma'}, \quad (9.21)$$

et on en déduit :

$$\frac{d\phi}{d\theta} = \frac{d\phi}{dr} \frac{dr}{d\theta} = \frac{\gamma}{r\gamma'} \frac{\gamma'}{r} (\gamma + \gamma'') = \frac{\gamma}{r^2} (\gamma + \gamma''). \quad (9.22)$$



Ainsi, le rayon de courbure en P vaut :

$$R = \sqrt{\frac{\gamma'^2 + \gamma^2}{r^2}} (\gamma + \gamma'') = \gamma + \gamma'', \quad (9.23)$$

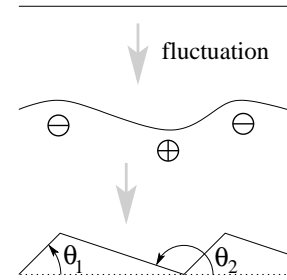
ce qui signifie que :

$$\frac{\gamma + \gamma''}{R} = 1. \quad (9.24)$$

Ainsi, par homothétie à partir de cette courbe, on obtient la forme du cristal à l'équilibre thermodynamique, donc celle qu'il acquiert lors de sa croissance, connaissant les variations de la tension de surface $\gamma(\theta)$.

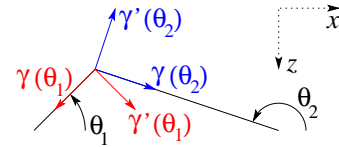
D Instabilité d'Herring

L'autre aspect du problème de la croissance cristalline est celui de la croissance sur une surface plane d'un cristal. En effet, si on a une surface où $\tilde{\gamma} = \gamma + \gamma'' < 0$, il peut apparaître, suite à des fluctuations de la croissance, des irrégularités. Comme nous l'avons vu page 57, dans ce cas, la pression dans le cristal en formation augmente au niveau des « creux », et diminue dans les « bosses ». La croissance du cristal a alors tendance à amplifier ces déformations. On a donc une instabilité, nommée instabilité d'Herring, au niveau de cette surface.



La forme finale de la surface est facettée : c'est une succession de plans formant des angles θ_1 et θ_2 avec le plan de la surface.

Afin de déterminer les angles, on peut écrire la condition d'équilibre au niveau des points anguleux. Celle-ci s'écrit, en projection sur les axes z et x :



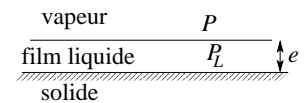
$$\gamma(\theta_1) \sin \theta_1 + \gamma'(\theta_1) \cos \theta_1 + \gamma(\theta_2) \sin \theta_2 + \gamma'(\theta_2) \cos \theta_2 = 0 \quad (9.25a)$$

$$\gamma'(\theta_1) \sin \theta_1 - \gamma(\theta_1) \cos \theta_1 + \gamma'(\theta_2) \sin \theta_2 - \gamma(\theta_2) \cos \theta_2 = 0. \quad (9.25b)$$

Ces deux équations aux deux inconnues θ_1 et θ_2 possèdent plusieurs couples de solutions, correspondant aux formes possibles de la surface.

E Fusion de surface

Considérons la surface d'un solide en équilibre avec une vapeur quelconque (par exemple, un gaz inerte) à la pression P . Nous allons voir dans quelles conditions le solide peut fondre en surface pour former un film liquide d'épaisseur e .



La variation de grand potentiel par unité de surface induite par la présence du film est :

$$\Delta\omega = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} - P_L e + P e + W(e), \quad (9.26)$$

où la pression dans le liquide est imposée par la pression de disjonction (équation 6.4) :

$$P_L - P = -\Pi_d(e) = \frac{dW}{de}. \quad (9.27)$$

De plus, si on note $P_{coex}(T)$ et $\mu_{coex}(T)$ la pression et le potentiel chimique à la coexistence du liquide et du solide, on a les relations :

$$\mu_S = \mu_{coex} + \frac{1}{\rho_S}(P - P_{coex}) \quad (9.28a)$$

$$\mu_L = \mu_{coex} + \frac{1}{\rho_L}(P_L - P_{coex}), \quad (9.28b)$$

et on doit avoir à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \mu_S &= \mu_L & (9.29) \\ \frac{P - P_{coex}}{\rho_S} &= \frac{P_L - P_{coex}}{\rho_L} = \frac{-\Pi_d(e)}{\rho_L} + \frac{P - P_{coex}}{\rho_L} \\ (P - P_{coex}) \left(\frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho_L} \right) &= \frac{-\Pi_d(e)}{\rho_L}. \end{aligned}$$

Ceci nous donne une condition sur la pression de disjonction pour l'existence de ce film :

$$\Pi_d(e) = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S}(P - P_{coex}) = (\rho_S - \rho_L)(\mu_S - \mu_{coex}) \quad (9.30)$$

$$= \Delta\rho \Delta\mu. \quad (9.31)$$

Or, $\Delta\rho$ et $\Delta\mu$ sont de même signe : en effet, le cas $\Delta\rho < 0$ (par exemple, pour l'eau) correspond à une pente $\frac{dP_{coex}}{dT} < 0$, donc à $\Delta\mu < 0$, et vice versa.

Le film existe donc si la pression de disjonction est positive, c'est-à-dire si le liquide mouille l'interface solide-gaz. On a donc bien dans ce cas une fusion de surface apparaissant en-dessous de la température de fusion du solide.

Dans le cas des forces de Van der Waals, on a :

$$\Pi_d(e) = \frac{-A_{SLG}}{6\pi e^3} = \Delta\rho \Delta\mu, \quad (9.32)$$

et par conséquent :

$$e = \sqrt[3]{\frac{-A_{SLG}}{6\pi \Delta\rho \Delta\mu}}. \quad (9.33)$$

Cependant, même si le film liquide se formant à la surface est stable, il faut également que sa formation soit thermodynamiquement favorable par rapport au cas sec, c'est-à-dire que :

$$\Delta\omega = -S + W(e) - e \frac{dW}{de} < 0. \quad (9.34)$$

Ceci est vrai si e est supérieur à l'épaisseur e^* déjà définie page 39 telle que :

$$S - W(e) - e\Pi_d(e) = 0. \quad (9.35)$$

L'expression 9.33 est donc limitée à des épaisseurs supérieures à e^* .

Chapitre 10

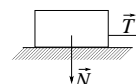
Rugosité des surfaces

Par rapport aux surfaces idéales, les surfaces solides réelles sont non seulement poluées, mais également rugueuses. En effet, une surface métallique même parfaitement polie conserve des aspérités de l'ordre du micron. Hormis certaines surfaces très particulières (comme le *float glass*, vitrifié sur de l'étain fondu pour avoir une surface plane), on ne trouve donc que des surfaces solides très rugueuses à l'échelle microscopique.

A Le frottement solide

1 Lois d'Amontou et de Coulomb

Considérons deux surfaces solides en contact. On exerce (par exemple par le biais du poids) une force \vec{N} normale à ces surfaces.



En 1699, Amontou a déterminé que la force tangentielle \vec{T} seuil à exercer pour mettre les deux solides en mouvement ne dépend pas de l'aire du contact, mais qu'elle est proportionnelle à N :

$$T_{seuil} = \frac{1}{3}N. \quad (10.1)$$

En 1785, Coulomb a largement précisé cette loi phénoménologique, qui porte à présent son nom. En fait, le coefficient de proportionnalité n'est pas le même pour tous les matériaux :

$$\boxed{\frac{T_{seuil}}{N} = \mu_s}. \quad (10.2)$$

Le coefficient de frottement statique μ_s varie de 0,2 à 1,2, suivant la nature des deux matériaux formant le contact.

De plus, si on a glissement, la force \vec{T} ne dépend pas de la vitesse :

$$\boxed{\frac{T(v \neq 0)}{N} = \mu_c}, \quad (10.3)$$

avec un coefficient de frottement cinétique $\mu_c < \mu_s$.

Notons que la force de frottement solide va dissiper de l'énergie même lorsque l'avancement est quasi-statique, contrairement aux frottements fluides.

L'interprétation de ces propriétés avait déjà été suggérée par Amontou. Selon lui, les deux surfaces étant rugueuses, il faut les déplacer dans la direction verticale de la hauteur

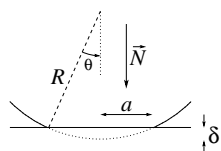
d'une aspérité pour la franchir. L'énergie nécessaire à ce déplacement est alors dissipée irréversiblement lorsqu'elles redescendent.

Cependant, leur interprétation rigoureuse n'a été proposée qu'en 1950 par Tabor.

2 Modèle de Tabor

Ce modèle est basé sur le fait que deux surfaces en contact n'ont en fait que très peu d'aire de contact réelle.

2.1 Contact au niveau d'une aspérité



Considérons une aspérité sphérique de rayon R , en contact avec une surface plane supposée indéformable. Si on exerce une force normale \vec{N} sur le contact, la sphère se déforme élastiquement comme représenté ci-contre. Dans la géométrie considérée, on a :

$$\sin \theta = \frac{a}{R} = \frac{\delta}{a}, \quad (10.4)$$

$$\text{soit } a^2 = R\delta. \quad (10.5)$$

À partir de cette forme, Hertz a montré que l'on a :

$$a^3 = \frac{3NR}{4E^*}, \quad (10.6)$$

où le module d'Young réduit est :

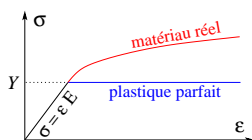
$$E^* = \frac{E}{1-\nu}. \quad (10.7)$$

E est le module d'Young, et ν le coefficient de Poisson du solide considéré¹.

La pression moyenne qui s'exerce sur la surface est donc :

$$P_m = \frac{N}{\pi a^2} = \frac{N^{1/3}(4E^*)^{2/3}}{\pi(3R)^{2/3}}. \quad (10.8)$$

2.2 Plastification du matériau



Si on applique à un matériau une contrainte d'étirement ou de compression σ , il subit une déformation ϵ . Tant que σ reste inférieure à une contrainte limite Y ², la déformation est élastique. Au-delà de cette limite, il se déforme irréversiblement (la déformation est plastique).

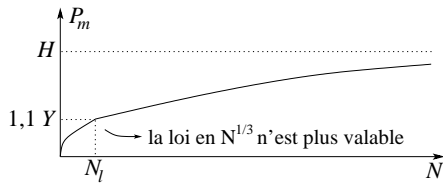
Revenons à notre sphère qui se déforme. Lorsque la pression moyenne sur la surface atteint $1,1 Y$, le matériau commence à se plastifier en son point le plus fragile. Si la pression moyenne atteint une valeur $H \approx 3Y$ appelée *dureté* du matériau, le matériau se plastifie complètement et se déforme de façon à ce que P_m garde cette valeur H .

En réalisant une expérience similaire de contact plan-sphère à l'échelle macroscopique, on peut mesurer Y et H : par exemple, pour le cuivre, Y correspond (pour la pesanteur terrestre) à une masse de 31 kg.mm^{-2} . Pour l'acier, $Y = 65 \text{ kg.mm}^{-2}$. Dans ces deux

métaux, on a $\frac{H}{Y} = 2,8$.

¹ E caractérise la déformation longitudinale du matériau sous la contrainte, alors que ν caractérise la déformation latérale due ici à la compression.

²Avec un Y comme *yielding stress*.



Comme on le voit sur la courbe de déformation de la sphère ci-contre, la relation 10.8 n'est valable que jusqu'à $P_m = 1,1 Y$, correspondant à une charge :

$$N_l = \frac{(1,1 Y)^3 \pi^3 9R^2}{16 E^*2} \tag{10.9}$$

Au-delà, le matériau se plastifie, et on atteint rapidement $P_m = H$.

Examinons à présent ce qui se passe dans les matériaux réels :

Matériau	Y (kg.mm ⁻²)	N _l (en équivalents masse)		
		R = 1 cm	R = 100 μ	R = 1 μ
Cuivre	31	250 g	25 mg	2,5 μg
Acier dur	200	140 kg	14 g	1,4 mg

Ainsi, dans un solide même dur, les aspérités sont plastifiées même avec de petites charges normales. Elles atteignent un état où la pression P_m ne dépend plus de N , et est égale à sa valeur maximale H .

2.3 Aire réelle du contact

Si on somme sur toutes les aspérités en contact, la pression totale est égale au quotient de la force normale totale par la somme des aires :

$$P_m = \frac{N}{A_r} = H, \tag{10.10}$$

et l'aire réelle de contact est donc :

$$A_r = \frac{N}{H} \tag{10.11}$$

A_r est proportionnel à la charge. On notera que, dans le cas du cuivre, $A_r = 1 \text{ mm}^2$ pour une charge de 90 kg. L'aire de contact réelle est donc en général très petite devant l'aire apparente.



Notons que cette petitesse de l'aire de contact explique la faiblesse des forces d'adhésion entre solides, qui sont absolument négligeables par rapport à celles des liquides.

2.4 Retour sur la loi de Coulomb

Si on déplace les surfaces l'une par rapport à l'autre, il faut rompre en permanence des contacts tout en en créant d'autres, de façon à maintenir l'aire de contact A_r constante.

Si on veut rompre un contact d'aire δA_r , il faut fournir une énergie :

$$\delta E = 2\gamma_{SV} \delta A_r. \tag{10.12}$$

En pratique, l'existence de cette énergie de liaison est à l'origine d'une force de rappel lors du déplacement des surfaces l'une par rapport à l'autre. Le solide se déformant pour s'opposer au mouvement, celui-ci ne sera possible que pour une force supérieure à une

valeur seuil τ par unité de surface. Au total, la force tangentielle à exercer pour mettre en mouvement les surfaces est alors :

$$T = \tau A_r = \frac{\tau}{H} N. \quad (10.13)$$

Au final, le coefficient de frottement est :

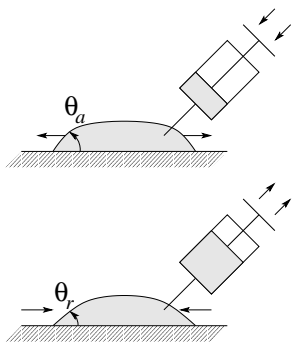
$$\boxed{\mu = \frac{\tau}{H}}. \quad (10.14)$$

μ ne dépend que de la nature des matériaux, et s'exprime comme un quotient de grandeurs mécaniques. Ainsi, même si ces grandeurs varient, d'un matériau à l'autre ou avec la température, on comprend que μ varie peu.

Notons que ce modèle simple n'explique pas la différence entre les coefficients de frottement statique et dynamique.

B Hystérésis de mouillage

1 Présentation



Dans les cas réels, la loi d'Young (équation 4.2, page 21) n'est pas bien vérifiée. En effet, si on considère une goutte de liquide sur une surface que l'on fait grossir, elle progresse en faisant un angle de contact θ_a avec la surface. Cependant, si on la force à diminuer de taille (par exemple, avec une seringue), elle le fait en formant un angle de contact $\theta_r < \theta_a$.

Dans le cas général, l'angle de contact θ peut prendre toutes les valeurs intermédiaires :

$$\theta_r \leq \theta \leq \theta_a. \quad (10.15)$$

Ainsi, une goutte déposée sur un plan incliné ne glisse pas toujours dessus. En effet, les angles à ses deux extrémités peuvent varier, l'un pouvant augmenter jusqu'à θ_a , l'autre diminuer jusqu'à θ_r . La goutte commence à glisser lorsque l'on dépasse ces valeurs.

La présence de cette hystérésis a également un effet sur la loi de Jurin. En effet, si on trempe un capillaire dans une bassine contenant un liquide, ce dernier monte à une hauteur :

$$h_a = \frac{2\gamma \cos \theta_a}{\rho g r}; \quad (10.16)$$

mais si on commence par emplir le capillaire de liquide que l'on laisse redescendre, il se stabilise à la hauteur :

$$h_r = \frac{2\gamma \cos \theta_r}{\rho g r} > h_a. \quad (10.17)$$

2 Modélisation

2.1 Force s'exerçant sur la ligne de contact

La force par unité de longueur exercée par l'interface liquide-vapeur sur le solide au niveau de la ligne triple est (dans la direction parallèle à la surface) :

$$\hat{f} = -\gamma \cos \theta. \quad (10.18)$$

On a donc équilibre si cette force se situe dans la gamme :

$$-\gamma \cos \theta_r \leq \hat{f} \leq -\gamma \cos \theta_a. \quad (10.19)$$

On introduit alors l'angle « moyen » θ_m tel que :

$$2 \cos \theta_m = \cos \theta_a + \cos \theta_r, \quad (10.20)$$

et la force moyenne $\hat{f}_m = -\gamma \cos \theta_m$, et on a :

$$\gamma \frac{\cos \theta_a - \cos \theta_r}{2} \leq \hat{f} - \hat{f}_m \leq \gamma \frac{\cos \theta_r - \cos \theta_a}{2}, \quad (10.21)$$

ou encore, en introduisant l'hystérésis $H = \cos \theta_r - \cos \theta_a$:

$$-\frac{\gamma H}{2} \leq \hat{f} - \hat{f}_m \leq \frac{\gamma H}{2}. \quad (10.22)$$

Cette écriture montre l'hystérésis de mouillage sous une forme similaire à la loi de Coulomb (page 61), où on doit avoir $-\mu_s N \leq T \leq \mu_s N$.

2.2 Aspect énergétique

Considérons une ligne de contact de longueur L qui se déplace, faisant des aller-retours dans la direction x .

À l'aller, l'interface forme un angle θ_a avec le plan, et le travail fourni est :

$$W_a = \Delta x (-\gamma \cos \theta_a) L. \quad (10.23)$$

Au retour, l'angle devient θ_r , et on fournit un travail :

$$W_r = \Delta x (-\gamma \cos \theta_r) L. \quad (10.24)$$

Au total, on fournit sur un aller-retour un travail :

$$W_{cycle} = L \Delta x \gamma H = A \gamma H, \quad (10.25)$$

A étant l'aire balayée lors de l'aller-retour. L'hystérésis H caractérise donc la dissipation d'énergie lors d'un cycle.

3 Une première tentative d'interprétation

Depuis longtemps, on a compris que l'origine de cette hystérésis se trouve dans les hétérogénéités et la rugosité de la surface.

On peut estimer que l'angle de contact ne varie pas, alors que la surface réelle est rugueuse. Ainsi, l'angle de contact apparent varie quand on se déplace sur la surface.



Cependant, ce modèle est très insatisfaisant. En effet, ce phénomène est réversible, il n'induit donc pas de dissipation d'énergie pendant le cycle. De plus, il ne produit pas d'hystérésis, puisqu'on a :

$$\langle \theta_a \rangle = \langle \theta_r \rangle. \quad (10.26)$$

En outre, la surface réelle est bidimensionnelle. De telles variations n'ont donc pas lieu simultanément tout le long de la ligne de contact, et l'angle apparent reste constant.

4 Le modèle de Joanny – De Gennes

Ce modèle d'instabilité élastique, datant de 1984, a permis d'expliquer rigoureusement les propriétés de l'hystérésis de mouillage.

Il permet de décrire la façon dont la ligne de contact est déformée par les défauts, qu'il s'agisse de défauts chimiques (induisant une variation locale de tension superficielle) ou de rugosités. En pratique, l'effet de ces deux types de défauts est le même. Comme l'étude de l'influence de la rugosité est très calculatoire, nous allons étudier l'effet d'un défaut chimique.

4.1 Modélisation d'un défaut

Sur la surface solide en l'absence de défaut, on a la loi d'Young :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta_0. \quad (10.27)$$

Le défaut induit une variation des énergies de surface :

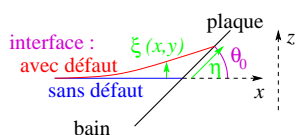
$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})(x, y) = \gamma \cos \theta_0 + W(x, y), \quad (10.28)$$

où $W(x, y)$ est non nul sur une zone de dimension d .

Dans le cas présent, on pourra considérer un défaut gaussien :

$$W(x, y) = W_0 \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{d^2}\right). \quad (10.29)$$

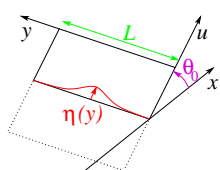
4.2 Forme et énergie de la surface libre



On plonge une plaque solide dans un bain de liquide, en lui faisant faire un angle égal à l'angle de contact θ_0 . Ainsi, en l'absence de défaut, la surface n'est pas perturbée.

Lorsqu'on a un défaut, la déformation correspondante de la surface est $\xi(x, y)$. La forme de la ligne de contact sur la plaque

est donc $\eta(y)$:



$$\xi(\eta(y) \cos \theta_0, y) = \eta(y) \sin \theta_0. \quad (10.30)$$

Le défaut induit donc une variation de l'énergie libre de l'interface liquide-gaz :

$$F_{cap} = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\int_{-\infty}^{\eta(y) \cos \theta_0} \left(\gamma \left(\sqrt{1 + \nabla^2 \xi} - 1 \right) + \frac{1}{2} \rho g \xi^2 \right) dx + \gamma \eta(y) \cos \theta_0 \right] dy. \quad (10.31)$$

Si le déplacement maximal $\eta(y)$ est petit devant la longueur capillaire l_c , on peut négliger le terme de gravité $\frac{1}{2} \rho g \xi^2$.

À présent, on va calculer, pour un profil $\eta(y)$ donné, l'énergie capillaire F_{cap} minimale. Cette énergie minimale est atteinte lorsque la forme de la surface libre $\xi(x, y)$ est la forme à l'équilibre, donc la forme respectant la loi de Laplace, soit si l'on néglige les effets de gravité :

$$-\gamma \Delta \xi = 0, \quad (10.32)$$

On calcule alors $\xi(x, y)$ sous forme de ses coefficients de Fourier dans la direction y :

$$\xi_q(x) = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-iqy} \xi(x, y) dy \quad (10.33)$$

$$\xi(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{iqy} \xi_q(x), \quad \text{avec } q = \frac{2\pi n}{L}. \quad (10.34)$$

L'équation 10.32 s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 \xi_q(x)}{\partial x^2} - q^2 \xi_q(x) = 0 \quad (10.35)$$

$$\xi_q(x) = \xi_q(0) e^{+|q|x}. \quad (10.36)$$

Seul le terme en $+|q|$ est conservé, car les expressions doivent tendre vers 0 en $x = -\infty$.

D'autre part, on peut faire un développement limité sur l'équation 10.30 :

$$\eta(y) \sin \theta_0 = \xi(\eta(y) \cos \theta_0, y) \approx \xi(0, y) + \eta(y) \cos \theta_0 \left. \frac{\partial \xi}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (10.37)$$

Or, $\frac{\partial \xi}{\partial x}$ est de l'ordre de η . Dans le cas où η est petit, on peut donc écrire :

$$\eta(y) \sin \theta_0 = \xi(0, y), \quad (10.38)$$

$$\text{soit } \xi_q(0) = \eta_q \sin \theta_0, \quad (10.39)$$

$$\text{où l'on a introduit } \eta_q = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-iqy} \eta(y) dy. \quad (10.40)$$

La forme de la surface libre est donc :

$$\xi_q(x) = \eta_q \sin \theta_0 e^{+|q|x}. \quad (10.41)$$

Connaissant cette forme, on en déduit l'énergie correspondante par l'équation 10.31 :

$$F_{cap} = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\int_{-\infty}^0 \frac{\gamma}{2} \nabla^2 \xi dx + \int_0^{\eta(y) \cos \theta_0} \frac{\gamma}{2} \nabla^2 \xi dx \right] dy + \gamma \cos \theta_0 \eta_0. \quad (10.42)$$

La première intégrale est de l'ordre de η^2 , et la seconde de l'ordre de η^3 , on peut donc la négliger. Par conséquent :

$$\begin{aligned} F_{cap} &= \sum_{q, q'} \int_{-\infty}^0 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\gamma}{2} q q' \xi_q(x) \overline{\xi_{q'}(x)} e^{i(q-q')y} dy dx + \gamma \cos \theta_0 \eta_0 \\ &= \sum_q \int_{-\infty}^0 \frac{\gamma}{2} q^2 |\xi_q(x)|^2 dx + \gamma \cos \theta_0 \eta_0 \\ &= \sum_q \int_{-\infty}^0 \frac{\gamma}{2} \sin^2 \theta_0 q^2 |\eta_q|^2 e^{2|q|x} dx + \gamma \cos \theta_0 \eta_0 \\ &= \sum_q \frac{\gamma}{2} \sin^2 \theta_0 q^2 |\eta_q|^2 \times \frac{1}{2|q|} + \gamma \cos \theta_0 \eta_0 \\ F_{cap} &= \sum_q \frac{\gamma}{4} \sin^2 \theta_0 |\eta_q|^2 |q| + \gamma \cos \theta_0 \eta_0 \end{aligned} \quad (10.43)$$

4.3 Énergie de mouillage

Parallèlement à la variation d'énergie capillaire, on a une variation de l'énergie libre de mouillage, au niveau de la lame de matériau que l'on plonge :

$$\begin{aligned} F_m &= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\int_{-\infty}^{\eta(y) \cos \theta_0} \gamma_{SL}(u, y) du + \int_{\eta(y) \cos \theta_0}^{\infty} \gamma_{SV}(u, y) du \right. \\ &\quad \left. - \int_{-\infty}^0 \gamma_{SL}^0 du - \int_0^{\infty} \gamma_{SV}^0 du \right] dy \end{aligned} \quad (10.44)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\infty}^{\eta(y) \cos \theta_0} [(\gamma_{SV}(u, y) - \gamma \cos \theta_0 - W(u, y)) - \gamma_{SV}(u, y)] dx dy \\ F_m &= -\gamma \cos \theta_0 \eta_0 - \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{\eta(y) \cos \theta_0} W(u, y) dx dy. \end{aligned} \quad (10.45)$$

4.4 Forces s'exerçant sur la ligne de contact

Le profil $\eta(y)$ à l'équilibre est celui qui minimise l'énergie libre totale :

$$F_{tot} = F_{cap} + F_m ; \quad (10.46)$$

on a donc pour tous les q :

$$\frac{\partial F_{cap}}{\partial \eta_q} + \frac{\partial F_m}{\partial \eta_q} = 0. \quad (10.47)$$

Ces dérivées terme à terme correspondent aux coefficients de Fourier de deux forces : la force capillaire f_{cap} et la force de mouillage f_m . Cette équation d'équilibre traduit donc simplement l'égalité de ces forces.

La force de mouillage vaut (d'après l'équation 10.45) :

$$\frac{\partial F_m}{\partial \eta_q} = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-iqy} W(\eta(y), y) dy. \quad (10.48)$$

Si cette force est localisée sur un défaut de taille d que l'on néglige devant les autres grandeurs du système, elle se présente sous la forme d'un pic de Dirac : ses coefficients de Fourier sont donc tous identiques :

$$\frac{\partial F_m}{\partial \eta_q} = f_m = -W_0 d. \quad (10.49)$$

La force capillaire, elle, se dérive de l'équation 10.43 :

$$f_{cap} = \frac{\partial F_{cap}}{\partial \eta_q} = \frac{\gamma}{2} \sin^2 \theta_0 \eta_q |q|. \quad (10.50)$$

De l'égalité de ces forces, on tire :

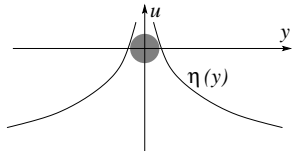
$$\eta_q = \frac{-W_0 d}{\frac{\gamma}{2} \sin^2 \theta_0 |q|} \quad (10.51)$$

$$\eta(y) = \frac{-W_0 d}{\pi \gamma \sin^2 \theta_0} \ln \frac{|y|}{d}. \quad (10.52)$$

La distorsion totale de la ligne de contact est donc :

$$\Delta\eta = \frac{W_0 d}{\pi\gamma \sin^2 \theta_0} \ln \frac{L}{d}. \quad (10.53)$$

Notons que cette distorsion augmente indéfiniment avec la largeur de la plaque, mais que c'est le cas uniquement car nous avons négligé les effets de gravité : en pratique, cette longueur n'excéderait pas l_c .



Mais dans le cas présent où les longueurs en jeu sont nettement plus petites, la distorsion est proportionnelle à la force ponctuelle de mouillage $f_m = W_0 d$:

$$\Delta\eta = \frac{f_m}{k}, \quad (10.54)$$

$$\text{avec } k = \frac{\pi\gamma \sin^2 \theta_0}{\ln \frac{L}{d}}. \quad (10.55)$$

L'interface liquide–vapeur exerce donc une force que l'on peut considérer comme une force de rappel élastique vers la position d'équilibre, avec une constante de raideur k .

k dépend de la tension superficielle et de l'angle de contact : notons que pour $\theta_0 = 0$ (cas du mouillage total), la force de rappel reste nulle même avec une très grande déformation : c'est une autre façon de traduire l'effet du mouillage total.

4.5 Application à l'hystérésis de mouillage

Pour simplifier, on se place à présent dans le cas unidimensionnel : on considère une ligne de contact rectiligne, se situant à une hauteur u sur la plaque. On fait varier le niveau de liquide dans la cuve de façon à faire varier la hauteur de la ligne de contact u_{max} à l'équilibre en l'absence de défaut. En $u = 0$, sur une largeur d , on a notre défaut.

L'équilibre se traduit toujours par l'égalité des forces f_{cap} et f_m . f_{cap} est une force de rappel élastique :

$$f_{cap} = k(u_{max} - u), \quad (10.56)$$

et f_m est localisée sur une largeur d autour du défaut. Par exemple, c'est une gaussienne si on considère notre défaut gaussien.

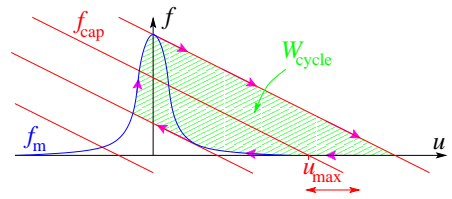
Si le défaut est suffisamment petit et crée une force assez grande, il existe une plage de u_{max} pour laquelle on a 3 positions d'équilibre. Comme dans le cas de la microscopie à force atomique page 33, celle du milieu est instable.

Ainsi, lorsqu'on fait varier u_{max} autour du défaut, selon qu'on l'augmente ou qu'on le diminue, la position réelle u de l'interface ne prend pas les mêmes valeurs. Sur un cycle complet d'hystérésis, on fournit un travail total :

$$W_{cycle} = \int f du, \quad (10.57)$$

égal donc à l'aire hachurée sur le graphique.

Ainsi, ce modèle élastique permet d'expliquer les propriétés de l'hystérésis de mouillage, et en particulier l'existence d'un travail dissipé lors d'un aller–retour. En effet, un matériau réel présente de tels défauts sur toute sa surface, et ce phénomène microscopique se reproduit en chaque point au fur et à mesure du déplacement de la ligne de contact sur la surface.



Index

- A**
- Adhésion voir Travail d'adhésion
Adsorption 4, 48
AES 48
AFM voir Microscopie à force atomique
Amonton
 loi d' 61
Amphiphiles
 molécules amphiphiles 4
Auger
 effet 49
- B**
- Basse énergie
 surfaces de 22
Binodale 41
Bravais
 réseau de 50
- C**
- Capillaire
 longueur 19–20
Casimir
 effet 30
Catalyse 4
Condensation
 capillaire 25–26
Contamination 48
Contraintes
 interfaciales 11–12
 tenseur des 10
Coulomb
 loi de 61, 64
Courbure 15, 17
 rayon de 15
- D**
- Démixtion 41
Derjaguin
 approximation de 34
Diffraction 50
Dureté 62
- E**
- Énergie libre
 interfaciale 10, 38
Énergie superficielle voir Tension de surface
Entropie
 interfaciale 12–13
- F**
- Facettes 57
Films
 de Rollin 36–37, 41
Frottement solide 61–62
Fusion de surface 59–60
- G**
- Gibbs
 entropie de voir Entropie interfaciale
Gibbs–Duhem
 relation de 13
Grand potentiel
 interfacial 9–10
- H**
- Hamaker
 constante de 30–31, 36
Haute énergie
 surfaces de 22
Hélium liquide superfluide 36
Herring
 Instabilité d' 59
Hertz
 loi de 62
- I**
- Interactions de surface 28, 31–34
- J**
- Jellium
 modèle du 51
Joanny – De Gennes
 modèle de 66–69

-
- Jurin
loi de 24–25, 40, 64
- K**
- Kelvin
rayon de 26, 44
- L**
- Laplace
loi de 15, 56
- LEED 50
- Lifschitz
théorie de 30
- M**
- Ménisque 24, 26, 40
- Microscopie
à effet tunnel 51, 53–54
à force atomique 26, 32–33
électronique à transmission . . . 51
- Moldover et Cahn
expérience de 23
- Mouillage 22–23
d'un récipient 23–24
hystérésis de 64–69
partiel 22
total 22, 23, 69
transition de 23
- N**
- Neumann
loi de 21
- Nucléation 43–45
- P**
- Plastification 62
- Poisson
coefficient de 62
- Porosimétrie 25
- Prémouillage 37, 60
transition de 42
- Pression
de disjonction 35–36
électrostatique 30, 32
négative 25
- R**
- Rayon
de Kelvin voir Kelvin
- Reconstruction 3, 50
- Relaxation 50
- Rollin voir Films de Rollin
- S**
- SFA 33–34
- SIMS 49
- Spectroscopie 48–49
- Spinodale 41
- STM . . voir Microscopie à effet tunnel
- T**
- Tabor
modèle de 62–64
- Tension de surface 3, 8, 13, 31, 32
dans les solides 55, 56
effective 38
- Terrasses 55
- Travail
d'adhésion 32
d'extraction 52–53
- Tunnel
effet tunnel 53
- U**
- UHV voir Ultra-vide
- Ultra-vide 4, 48
- V**
- Van der Waals
forces de 29–30
retardées 31
- Vicinale
surface vicinale 55
- W**
- Wilhelmy
balance de 12
- Wulff
construction de 57
- X**
- XPS 49
- Y**
- Young
loi d' 21, 64
module d' 21, 62
-