



HAL
open science

Fluctuations et forces de surface dans les transitions de mouillage

Salima Rafai

► **To cite this version:**

Salima Rafai. Fluctuations et forces de surface dans les transitions de mouillage. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2004. Français. NNT: . tel-00007414

HAL Id: tel-00007414

<https://theses.hal.science/tel-00007414>

Submitted on 16 Nov 2004

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

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

Département de Physique
de l'École Normale Supérieure

LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7 – DENIS DIDEROT
Spécialité: Physique des Liquides

présentée par

Salima RAFAÏ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7

Sujet de la thèse:

**FLUCTUATIONS ET FORCES DE SURFACE
DANS LES TRANSITIONS DE MOUILLAGE**

Soutenue le 5 Novembre 2004 devant le jury composé de :

MME ELISABETH CHARLAIX	Rapporteur
M DANIEL BEYSENS	Rapporteur
M FRANÇOIS GALLET	Examineur
M JOSEPH INDEKEU	Examineur
M JEAN-FRANÇOIS JOANNY	Président
M DANIEL BONN	Invité
M JACQUES MEUNIER	Directeur de thèse

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Le mouillage: statique	3
1.1.1	Tension de surface	3
1.1.2	États de mouillage	4
1.2	Les transitions de mouillage	5
1.2.1	Transition de phase de surface	5
1.2.2	Argument de Cahn	7
1.3	Le mouillage, résultat de la compétition entre plusieurs types de forces	8
1.4	Forces à courte et longue portée	9
1.4.1	Rôle des forces à longue portée (LRCW)	9
1.4.2	Mouillage critique: Forces à courte portée (SRCW)	11
1.5	Forces dues aux fluctuations	13
1.5.1	Fluctuations de surface: répulsion entropique	13
1.5.2	Fluctuations de volume: force de Casimir critique	15
1.6	Récapitulatif: ordre de la transition	16
1.7	Plan de la thèse	17
2	Éléments de théorie: Cahn-Landau	19
2.1	Interface liquide – vapeur	19
2.2	Équilibre à trois phases: le mouillage	22
2.3	Les états de mouillage	24
2.4	La transition de mouillage	26
2.4.1	Transition du premier ordre	26
2.4.2	Transition de mouillage critique: forces à courte portée	27
2.4.3	Rôle des interactions à longue portée	27
3	Techniques expérimentales pour l'étude des transitions de mouillage	31
3.1	L'ellipsométrie: Mesure des épaisseurs de films de mouillage	31
3.1.1	Principe	32
3.1.2	Interprétation des mesures	34
3.1.3	Ellipsomètre à modulation de phase	36
3.1.4	Réglages	37
3.2	La réfractométrie différentielle	38

3.3	L'interférométrie	40
3.4	Montage expérimental pour l'étude de l'effet Casimir	42
3.4.1	Cellule et remplissage	42
3.4.2	Régulation de température	43
3.4.3	Propriétés des systèmes	45
4	Rôle des interactions à longue portée dans les transitions de mouillage	49
4.1	Forces à longue portée et transition de mouillage	50
4.1.1	Forces de van der Waals	50
4.1.2	Transition de mouillage séquentielle	54
4.1.3	Mouillage des alcanes sur l'eau	55
4.2	Observation expérimentale des singularités de l'énergie libre	57
4.2.1	Hexane/Saumure: Résultats antérieurs	57
4.2.2	Mesure des angles de contact	58
4.2.3	Observations et difficultés expérimentales	58
4.2.4	Résultats expérimentaux à l'équilibre	60
4.2.5	Prédictions théoriques pour le mouillage de l'hexane sur saumure – Collaboration avec J.O. Indekeu et V. Weiss	63
4.2.6	Conclusion sur l'étude de l'hexane sur la solution de NaCl	65
4.3	À la recherche d'un point critique terminal	66
4.3.1	Système: Alcanes/Glucose	66
4.3.2	Protocole expérimental	69
4.3.3	Résultats et diagramme de phase de mouillage	71
4.3.4	Discussion	73
4.4	Conclusion	75
5	Mouillage critique dû aux forces à courte portée: Comparaison à la théorie de Cahn-Landau	77
5.1	Problématique	78
5.2	Propriétés du système méthanol/nonane	79
5.3	Prédictions issues de la théorie de Cahn-Landau pour le système méthanol / nonane	81
5.3.1	Minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface	81
5.3.2	Épaisseur du film: notre définition	82
5.3.3	Potentiel effectif d'interaction	83
5.4	Comparaison avec les expériences	86
5.5	Écart entre les expériences et la théorie de Cahn-Landau en termes de pression de disjonction Π_{supp}	87
5.6	Comparaison de Π_{supp} aux pressions de disjonction dues aux forces de van der Waals et aux fluctuations	88
5.6.1	Répulsion due aux forces de van der Waals à longue portée	88
5.6.2	Répulsion entropique due aux fluctuations thermiques d'un interface	90
5.7	Le groupe de renormalisation pour décrire Π_{Supp}	92

5.8	Conclusion	93
6	Forces à longue portée et forces dues aux fluctuations thermiques de surface	97
6.1	Forces de van der Waals, fluctuations et gravité	97
6.2	Observations expérimentales	99
6.2.1	Les expériences de 1992	99
6.2.2	Les expériences de 2002	100
6.3	Épaisseur du film de mouillage près du point critique	102
6.4	Forme du potentiel d'interaction effectif près du point critique	103
7	Effet Casimir Critique	107
7.1	Deux mots sur l'effet Casimir quantique: les fluctuations du vide	108
7.2	Effet Casimir en physique classique	110
7.3	Prédictions théoriques dans le cas des mélanges binaires	113
7.4	Stratégie expérimentale	118
7.5	Résultats expérimentaux	119
7.5.1	Méthanol / Heptane: Situation asymétrique	120
7.5.2	Méthanol / Nonane: Situation symétrique	121
7.6	Interprétation	124
7.7	Conclusion	128
	Conclusion et ouverture	129
	A Expression des fonctions d'échelle pour la pression de Casimir	133
	Annexes	133
	B Étatement de fluides non newtoniens sur une surface hydrophile	135
	Bibliographie	145

Positionnement du problème

Ce manuscrit ponctue trois années de travaux effectués sous la direction de Jacques Meunier et Daniel Bonn dans l'équipe *Matière Molle, Instabilités et Transitions de Phases* du Laboratoire de Physique Statistique de l'École Normale Supérieure. Ma contribution intervient après une dizaine d'années de travaux sur le mouillage et les transitions de mouillage dans le groupe [Bonn and Ross, 2001].

Lorsque l'on dépose une goutte sur une surface solide, deux états thermodynamiques peuvent émerger. La goutte refuse de s'étaler, elle est alors caractérisée par un angle de contact fini, c'est l'angle que fait la surface de la goutte avec le support; on dit que la goutte présente un état de **mouillage partiel**. Le second état de mouillage apparaît lorsqu'il est thermodynamiquement favorable de remplacer l'interface solide / vapeur par deux autres interfaces: solide / liquide et liquide / vapeur, le liquide est en état de **mouillage complet**.

En 1977, Cahn démontre qu'en approchant le point critique d'un mélange binaire, une transition de phase de surface entre mouillage partiel et mouillage complet, que l'on appelle **transition de mouillage**, doit se produire [Cahn, 1977]. Cette transition mène à l'apparition du film de mouillage. Heady et Cahn observent, à la surface libre d'un mélange binaire diphasique, l'existence d'un film de mouillage, film épais caractéristique du mouillage complet, de la phase la plus dense sur la phase la moins dense. Cette inversion de densité est maintenue par les "forces de surface" qui favorisent le mouillage. Dans cette thèse, nous étudierons en détail ces différentes forces de surface et leur effet sur l'épaisseur d'équilibre des films de mouillage. On a longtemps cru que la transition de mouillage était toujours du premier ordre (*i.e.* la première dérivée de l'énergie libre est singulière) jusqu'aux premières observations expérimentales de transitions de mouillage continues.

Des observations récentes ont établi que les transitions de mouillage pouvaient être discontinues ou critiques (*i.e.* continues) selon les forces intermoléculaires impliquées (van der Waals, répulsion entropique, ...). Les transitions de mouillages critiques (ou continues) peuvent être de deux types: les transitions continues induites par les forces à longue

portée de van der Waals (ce que l'on appelle LRCW pour *Long-Range Critical Wetting*) [Ragil *et al.*, 1996], [Shahidzadeh *et al.*, 1998], et les transitions continues dues aux forces à courte portée. (SRCW pour *Short Range Critical Wetting*) [Ross *et al.*, 1999].

La connaissance des mécanismes à l'origine de la transition LRCW nous permet de contrôler cette transition continue. Elle est, essentiellement, liée à la constante de Hamaker qui caractérise le potentiel d'interaction dû aux forces de van der Waals entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage. Dans cette thèse, nous déterminerons si, en présence des forces de van der Waals, la transition de mouillage est continue ou discontinue.

L'étude de la transition SRCW suscite beaucoup d'intérêt. En effet, cette transition de phase permet de délimiter, selon [Brézin *et al.*, 1983a] le domaine de validité des théories de type champ moyen pour les transitions de phase en général. Pour les transitions de phase, les fluctuations critiques peuvent être négligées et la théorie de champ moyen devient exacte au-delà d'une dimension critique d_c , appelée dimension supérieure critique (*upper critical dimension*). Pour une dimension supérieure ou égale à d_c , les exposants critiques caractérisant les transitions de phase sont alors déduits d'une analyse en champ moyen. Dans le cas particulier de la transition de mouillage SRCW, la dimension de l'espace réel et la dimension supérieure critique sont égales. Toutefois, les exposants critiques, d'après [Brézin *et al.*, 1983b], dépendent explicitement de la température de mouillage T_w (température à laquelle a lieu la transition) et de la distance à T_w ; ainsi, loin de T_w , la théorie de champ moyen suffirait à prédire les exposants critiques, plus près de T_w , les exposants sont non universels. La transition SRCW permettrait d'étudier le passage entre le régime décrit par une approche type champ moyen et le régime non universel. Ceci permet alors de délimiter l'intervalle de validité de la théorie de champ moyen pour des transitions de phase se produisant à la dimension supérieure critique d_c . La non-universalité des exposants critiques liés à cette transition induite par les forces dues aux fluctuations critiques de surface, fait de cette dernière le seul exemple connu du caractère non-universel d'une transition de phase. Nous étudierons en détail l'effet des fluctuations sur la transition de mouillage SRCW en comparant les résultats expérimentaux au calcul de type champ moyen correspondant à cette transition.

En plus des fluctuations de surface qui influencent la transition de mouillage SRCW, les systèmes critiques présentent des fluctuations du paramètre d'ordre, on les appellera fluctuations de volume par opposition aux ondes capillaires présentes aux interfaces. Ces fluctuations de volume présentes dans un film de mouillage, peuvent donner lieu à un nouveau type de force. En effet, tous les modes de fluctuations ne sont pas autorisés dans un film de mouillage, cette redistribution spectrale des modes de fluctuations donnent lieu à une force entre les interfaces délimitant le film: c'est l'analogie de la force de Casimir introduite dans le cadre de l'électrodynamique du vide, le film de mouillage est alors utilisé comme une cavité de confinement pour les fluctuations critiques. Nous étudierons l'effet des conditions aux limites pour cette "force de Casimir critique".

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Le mouillage: statique	3
1.1.1	Tension de surface	3
1.1.2	États de mouillage	4
1.2	Les transitions de mouillage	5
1.2.1	Transition de phase de surface	5
1.2.2	Argument de Cahn	7
1.3	Le mouillage, résultat de la compétition entre plusieurs types de forces	8
1.4	Forces à courte et longue portée	9
1.4.1	Rôle des forces à longue portée (LRCW)	9
1.4.2	Mouillage critique: Forces à courte portée (SRCW)	11
1.5	Forces dues aux fluctuations	13
1.5.1	Fluctuations de surface: répulsion entropique	13
1.5.2	Fluctuations de volume: force de Casimir critique	15
1.6	Récapitulatif: ordre de la transition	16
1.7	Plan de la thèse	17

1.1 Le mouillage: statique

1.1.1 Tension de surface

La tension de surface σ est l'énergie nécessaire pour agrandir une interface entre deux phases différentes de l'unité de surface sans changer le volume des phases. Par exemple, la tension liquide-vapeur σ_{LV} de l'eau pure est de 72 mJ/m^2 : il faut 0.072 Joules pour créer

un mètre carré d'interface eau-vapeur d'eau. Cette énergie est due au fait que les molécules près de la surface n'ont pas le même environnement qu'en volume. La minimisation de cette énergie de surface à volume constant explique pourquoi, en l'absence de pesanteur, une goutte liquide est sphérique : la sphère est la forme qui, à volume constant, a la plus petite surface.

Pour définir la tension de surface en thermodynamique, on se place dans l'ensemble grand canonique, la température, le volume et le potentiel chimique sont donc fixés. Le nombre de particules, par contre, varie, on considère ainsi que la région interfaciale est un système ouvert et peut échanger des particules avec le réservoir en volume. La tension de surface est alors définie à partir de la différentielle thermodynamique du grand potentiel Ω :

$$d\Omega = \sigma dA - SdT - pdV - nd\mu,$$

où A est l'aire de l'interface, S l'entropie, T la température, p la pression, V le volume, n le nombre de particules et μ le potentiel chimique.

La tension de surface est donc définie comme l'excès d'énergie libre par unité de surface à température, volume et potentiel chimique fixés: $\left(\frac{\partial\Omega}{\partial A}\right)_{T,V,\mu} \equiv \sigma$

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, trois tensions de surface entrent en jeu et déterminent la forme de la goutte : les tensions solide-vapeur σ_{SV} , solide-liquide σ_{SL} et liquide-vapeur σ_{LV} .

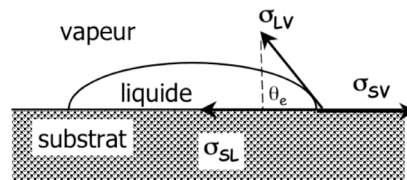


FIG. 1.1: Tensions de surface

1.1.2 États de mouillage

L'étude du mouillage consiste à caractériser l'adsorption à l'interface entre deux phases distinctes d'une troisième phase. Ainsi, on peut étudier le mouillage d'un solide par un liquide en présence de vapeur. L'expérience nous montre que lorsqu'une goutte de liquide, en équilibre avec sa vapeur, est déposée sur une surface solide, deux états en général sont possibles. La goutte ne s'étale pas et son bord forme avec le support un angle dit « angle de contact ». La valeur de cet angle est comprise entre 0 et 180°. Par ailleurs, pour des raisons entropiques, un film d'épaisseur moléculaire du liquide se forme sur le support non couvert par la goutte. Cette situation est appelée mouillage partiel. Le second état apparaît lorsque il est thermodynamiquement favorable de remplacer l'interface solide/vapeur par les deux autres : la goutte s'étale spontanément en formant une interface solide-liquide et

une interface liquide-vapeur. On dit alors que le liquide mouille complètement l'interface solide-vapeur.

La loi de Young 1.1 relie le cosinus de l'angle de contact que présente la goutte aux trois tensions de surface.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos(\theta) \quad (1.1)$$

On peut interpréter cette relation comme un équilibre mécanique de la ligne triple (Fig. 1.1). Sur chaque unité de longueur de la ligne triple s'exercent trois forces d'intensité égale à celle des tensions. En effet, la dimension de la tension de surface étant une énergie par unité de surface ($J.m^{-2}$), elle peut être interprétée comme une force par unité de longueur ($N.m^{-1}$).

L'état de mouillage est déterminé par les trois tensions. Si la tension solide-vapeur est inférieure à la somme des deux autres tensions (solide-liquide et liquide-vapeur), la goutte ne s'étale pas. C'est la situation de mouillage partiel, et l'angle de contact a une valeur comprise entre 0 et 180°, qui peut être déduite directement de la valeur des tensions de surface à l'aide de l'équation de Young. Un second état apparaît lorsque la tension solide-vapeur est suffisamment élevée pour qu'il soit thermodynamiquement favorable de remplacer l'interface solide-vapeur par les deux autres : une interface solide-liquide et une interface liquide-vapeur se forment lorsque la goutte s'étale. Le liquide mouille alors complètement le solide : l'angle de contact est nul et le liquide forme un film de mouillage couvrant complètement le substrat. On définit alors le paramètre d'étalement $S = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV}$ qui conduit au mouillage partiel dans le cas où il est négatif et au mouillage complet s'il est nul.

Dans le cas de la surface libre d'un mélange binaire diphasique, système pour lequel le substrat solide est remplacé par une surface liquide, le mouillage complet a été observé et décrit pour la première fois par Heady et Cahn en 1973. Ces auteurs ont observé l'existence d'un film épais, dit film de mouillage, de la phase lourde à la surface libre du mélange (fig. 1.2). Cette spectaculaire inversion de densité est maintenue par les « forces de surface » qui favorisent la présence de la phase lourde à la surface libre du binaire [Heady and Cahn, 1973].

1.2 Les transitions de mouillage

1.2.1 Transition de phase de surface

La transition de mouillage est une transition entre un état de mouillage partiel et un état de mouillage complet. Si le système est étudié en fonction de la température, on appelle température de mouillage la température à laquelle se produit cette transition de phase de surface. À la température de mouillage, l'énergie libre de surface σ est singulière, la transition de mouillage est donc une transition de phase [Schick, 1990].

Comme pour les transitions de phase de volume, l'ordre de la transition de mouillage est déduit des singularités dans les dérivées de l'énergie libre. On dira d'une transition

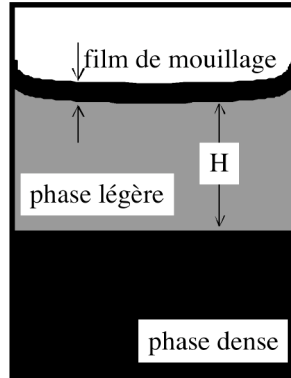


FIG. 1.2: En 1973, Heady et Cahn observent l'apparition d'un film épais, dit film de mouillage, de la phase lourde à la surface libre d'un mélange binaire.

qu'elle est du premier ordre (ou discontinue) si la dérivée première de l'énergie libre présente une discontinuité, qu'elle est continue (ou critique) si les singularités interviennent dans les dérivées d'ordre supérieur.

L'énergie libre pertinente pour l'étude du mouillage est la tension de surface entre le substrat et la vapeur, que l'on peut écrire, en utilisant la loi de Young 1.1:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} - \sigma_{LV}(1 - \cos(\theta))$$

Il apparaît alors que la partie critique de l'énergie libre réside dans le terme proportionnel à $(1 - \cos(\theta))$ qui s'annule à la transition de mouillage et reste nul dans l'état de mouillage complet. On définit alors l'exposant critique associé à la chaleur spécifique de surface (par analogie avec les transitions de phase de volume) α_S comme suit:

$$1 - \cos(\theta) \propto (T_W - T)^{2-\alpha_S},$$

Si $\alpha_S < 1$, la dérivée de l'énergie libre par rapport à la température est continue et la transition de mouillage est critique et si $\alpha_S \geq 1$ la transition de mouillage est alors discontinue [Schick, 1990].

La mesure de l'angle de contact en fonction de la température nous informe donc sur la nature de la transition de mouillage. De même, la mesure de l'épaisseur du film de mouillage, dont on peut montrer qu'elle est liée à la dérivée première de l'énergie libre, permet de déduire l'ordre de la transition. En effet, on peut considérer que l'épaisseur du film adsorbé sur le substrat est proportionnelle à l'adsorption Γ , définie comme étant la quantité de particules en excès par rapport à la phase vapeur adsorbées sur le substrat. En écrivant la différentielle de l'énergie libre de surface comme $d\sigma = -\Sigma dT - \Gamma d\mu$, Σ étant l'entropie de surface en excès du système, il apparaît qu'une discontinuité dans la dérivée première de l'énergie libre (ce qui arrive lors d'une transition de mouillage du premier ordre) suggère une discontinuité de l'adsorption c'est-à-dire un saut abrupt de l'épaisseur du film de mouillage.

1.2.2 Argument de Cahn

Cahn propose le raisonnement élégant suivant : lorsque l'on s'approche du point critique liquide-vapeur, la tension interfaciale σ_{LV} disparaît rapidement [Cahn, 1977], beaucoup plus rapidement, en effet, que la différence de tensions $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$. Ainsi, le paramètre d'étalement s'il était négatif à basse température doit s'annuler avant la température critique et donc mener à un état de mouillage complet. De ce fait, le mouillage¹ doit toujours se produire en s'approchant du point critique, que ce soit pour des systèmes solide/liquide/vapeur, ou des mélanges de liquides binaires en contact avec leur vapeur. Lorsque l'on a mouillage partiel à basse température, il doit donc se produire une transition vers le mouillage complet (ou séchage) en augmentant la température. Cahn affirme aussi que cette transition doit être une transition discontinue : l'apparition du film épais est abrupte.

La loi de Young 1.1 implique l'inégalité suivante:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} \leq \sigma_{LV} \quad (1.2)$$

Cette inégalité caractérise le mouillage du substrat solide par la phase liquide en présence de vapeur. Notons qu'elle est tout à fait transposable au cas du mouillage d'une interface entre un liquide 1 et la vapeur par un liquide 2. Le cas du mouillage partiel correspond à une inégalité *stricte* dans 1.2 et le cas du mouillage complet à l'égalité des deux membres. En suivant l'argumentaire de Cahn, si la quantité σ_{LV} tend vers 0 plus rapidement que la quantité $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ quand on s'approche du point critique liquide/vapeur (ou le point critique de démixtion dans le cas d'un mélange binaire en présence de vapeur), l'inégalité 1.2 deviendra inéluctablement une égalité et de ce fait, le système présentera une transition du mouillage partiel vers le mouillage complet. L'argumentation s'articule autour du fait que la phase solide (ou la phase vapeur dans le cas d'un mélange binaire près de son point critique de démixtion) n'est pas critique. Ainsi la dépendance avec la température des tensions de surface σ_{SV} et σ_{SL} reflète la dépendance avec la température des densités des phases critiques (liquide et vapeur ou liquide 1 et liquide 2). On peut donc écrire:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} \propto \rho_V - \rho_L \propto t^\beta,$$

où t représente la distance à la température critique $t = \frac{T_C - T}{T_C}$, ρ est la densité des phases critiques, $\beta \approx 0.33$ est l'exposant critique de volume qui caractérise l'annulation de la différence de densité entre les phases critiques près de la température T_C . D'autre part, la tension de surface de l'interface critique σ_{LV} s'annule au point critique comme t^μ [Fisk and Widom, 1960] où $\mu \approx 1.3$. Le fait que $\beta < \mu$ implique forcément que l'inégalité 1.2 devienne une égalité près du point critique.

Les hypothèses de Cahn ne sont pas tout à fait exactes. En particulier, le fait que la différence $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ tende vers 0 n'est pas exact [Indekeu, 1991] même si les densités en volume deviennent égales à T_C , les compositions en surface peuvent être différentes. De plus, l'exposant critique pour la différence de tension de surface doit être

1. ou le séchage, qui est le mouillage par la vapeur

pris égal à β_1 , exposant critique de surface et non à β , l'exposant critique de volume [Sullivan and Telo da Gama, 1986], [Pandit *et al.*, 1982]. Toutefois, on peut retenir que malgré les inexactitudes dans les hypothèses qui sont faites, la conclusion du raisonnement de Cahn reste vérifiée dans la plupart des cas: près d'un point critique liquide/vapeur il est très probable qu'un film de mouillage du liquide s'adsorbe sur un substrat solide.

La transition de mouillage est effectivement dans la plupart des cas du premier ordre, on peut citer les travaux de [Moldover and Cahn, 1980] qui confirment les observations de [Heady and Cahn, 1973] et les premières observations d'hystérésis attestant du caractère discontinu de la transition de mouillage [Bonn *et al.*, 1992] pour le système cyclohexane / méthanol et [Taborek and Rutledge, 1993] pour l'hélium sur le césium. Toutefois, on montre tant expérimentalement [Ragil *et al.*, 1996], [Shahidzadeh *et al.*, 1998], [Bertrand *et al.*, 2000] que théoriquement [Nakanishi and Fisher, 1982], [Dietrich, 1988], [Schick, 1990] qu'une transition de mouillage peut tout aussi bien être continue. En particulier, des transitions de mouillage critiques ont été observées dans le cas où les forces de van der Waals (longue portée) jouent un rôle prédominant (voir § 1.4.1) et dans le cas de mélanges binaires près du point critique de démixtion (voir § 1.4.2) .

Ceci soulève deux questions en particulier:

1. Comment passe-t-on de la transition discontinue à une transition critique quand les forces à longue portée de van der Waals entrent en jeu?
2. Quel est le rôle des fluctuations critiques lorsque la transition de mouillage a lieu près d'un point critique dans le cas des forces à courte portée?

1.3 Le mouillage, résultat de la compétition entre plusieurs types de forces

Les propriétés de mouillage peuvent être décrites par un potentiel effectif d'interaction, il représente les forces de surface qui entrent en jeu pour maintenir un film de mouillage à une certaine épaisseur d'équilibre. Ces forces de surface résultent de la prise en compte de différents types de forces intermoléculaires. Les caractéristiques d'une transition de mouillage sont déduites des forces de surface qui entrent en jeu. Nous nous intéressons dans cette thèse à l'évolution de l'épaisseur du film de mouillage en fonction du paramètre de contrôle et de l'ordre de la transition, et étudions comment l'épaisseur du film et l'ordre de la transition sont influencés par les différents types de forces de surface mises en jeu.

Les approches utilisées par Cahn lui permettent de suggérer l'existence de la transition de mouillage et de la caractériser: elle doit être discontinue. Cependant, ces approches ne décrivent strictement que des systèmes pour lesquels les interactions moléculaires mises en jeu sont à courte portée. De telles interactions moléculaires donnent naissance à un potentiel d'interaction à décroissance extrêmement rapide, de type exponentiel par exemple.

En réalité, les liquides ordinaires mettent en œuvre des forces intermoléculaires qui possèdent une décroissance algébrique avec la distance entre les particules. Un exemple familier est celui de la décroissance en $1/\ell^6$ du potentiel d'interaction intermoléculaire

de van der Waals (ℓ étant la distance intermoléculaire). Ce type de potentiel est, par conséquent, qualifié de potentiel à (plus) longue portée.

La distinction entre forces à courte et longue portée ne correspond pas à des origines différentes de ces forces. Une description des interfaces à partir des forces à courte portée constitue une première estimation des profils de densité et des potentiels d'interaction. Inclure à la description des interfaces l'effet des forces à longue portée peut induire des changements importants dans les propriétés de mouillage et la nature des transitions de mouillage. Ceci peut, par exemple, être dû au fait que les forces à courte et longue portée ne favorisent pas forcément le mouillage de la même phase.

La présence d'un champ externe, comme la gravité par exemple, peut également modifier le potentiel d'interaction et donc les propriétés de mouillage. Un film suspendu à une certaine hauteur H subit un coût d'énergie potentiel $\Delta\mu = \rho g H$, où ρ est la densité du liquide constituant le film, g est l'accélération de la gravité. On comprend l'impact directe de ce champ externe, en remarquant que ce potentiel va s'opposer à la croissance du film de mouillage suspendu.

Enfin, les fluctuations critiques peuvent elles aussi induire des forces de surface qui modifient les propriétés de mouillage. Nous considérons dans le cadre de cette thèse, deux types de fluctuations: les fluctuations de surface, ce sont les ondes capillaires présentes sur une interface critique, les fluctuations critiques de volume, elles représentent les fluctuations du paramètre d'ordre d'un système critique, par exemple, les fluctuations de la concentration dans un mélange binaire critique.

1.4 Forces à courte et longue portée

1.4.1 Rôle des forces à longue portée (LRCW)

Voyons ici la première exception au schéma de Cahn: les transitions de mouillage critiques induites par les forces à longue portée. La théorie de Cahn-Landau (présentée dans le chapitre 2), sur laquelle se base le raisonnement de Cahn, présuppose que les interactions intermoléculaires ont une portée comparable aux distances intermoléculaires typiques. Dans les systèmes réels, pour des distances plus grandes que ces distances intermoléculaires, la contribution dominante à ces énergies adhésives (entre les molécules du film et les molécules du substrat) et cohésives (des molécules entre elles au sein du film liquide) est due aux forces de van der Waals. Entre deux molécules, ces forces résultent des interactions entre les moments dipolaires des molécules, qu'ils soient permanents ou induits par le champ électrique local. Elles varient en $(1/\ell^6)$, où ℓ est la distance entre les deux molécules. Lorsque toutes ces interactions sont intégrées sur les deux demi-espaces délimitant un film de mouillage, cela mène à une interaction effective entre les deux interfaces en $-W/(12\pi\ell^2)$ (fig. 1.3), où ℓ^2 est l'épaisseur du film. La constante W dite de Hamaker représente donc le bilan net entre forces cohésives et adhésives. Si les forces cohésives dominent, $W > 0$ et l'interaction tend à amincir le film de mouillage; si les forces adhésives dominent, $W < 0$

2. Ce sera la définition de la constante de Hamaker W qui prévaudra dans cette thèse.

et les forces de van der Waals stabilisent le film de mouillage. Ces forces – que nous appellerons dans la suite forces de van der Waals à *longue portée* par opposition aux forces intermoléculaires à *courte portée* – doivent aussi être considérées pour déterminer l'état de mouillage ([Lipowsky, 1984, Lipowsky and Kroll, 1984, Dietrich and Schick, 1985]): si la transition de mouillage a lieu quand les forces de van der Waals ne favorisent pas la formation d'un film épais ($W > 0$), elles inhibent la croissance du film, et mènent à un état de mouillage intermédiaire, dans lequel l'épaisseur du film n'est ni microscopique, ni macroscopique: elle est mésoscopique [Ragil *et al.*, 1996]. Cependant, si pour ce système la constante de Hamaker change de signe à température plus élevée, favorisant la formation d'un film épais, l'épaisseur du film de mouillage diverge, de façon continue lorsque la température croît, à partir d'un film mésoscopique vers un film épais. Cette transition de mouillage induite par les forces de van der Waals à longue portée pourra être notée LRCW pour *Long-Range Critical Wetting*.

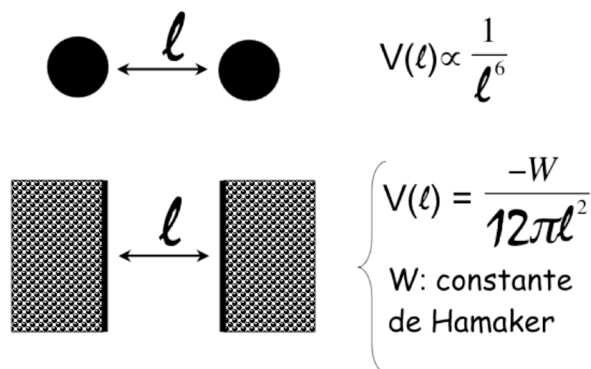


FIG. 1.3: Le potentiel effectif entre les deux interfaces délimitant le film décroît en $1/l^2$ et dépend de la constante de Hamaker W .

L'étude expérimentale du mouillage des alcanes sur des solutions aqueuses a permis de grandes avancées dans la compréhension du rôle des interactions à longue portée dans les transitions de mouillage. En effet, les travaux expérimentaux de [Ragil *et al.*, 1996], [Shahidzadeh *et al.*, 1998] et [Bertrand *et al.*, 2000] montrent que lorsque l'on dépose une goutte d'alcanes sur une solution aqueuse, trois situations peuvent émerger³:

- l'alcanes mouille partiellement le substrat aqueux, les forces intermoléculaires ne favorisent pas le mouillage. Un film d'alcanes d'épaisseur microscopique (quelques Å) s'intercale à l'interface eau/vapeur.

- l'alcanes présente un état de mouillage "complet frustré"; c'est le cas quand les forces à courte portée tendent à favoriser le mouillage complet tandis que les forces de van der Waals s'opposent à la formation d'un film épais. Le film de mouillage est alors d'épaisseur intermédiaire (50 – 100Å).

- l'alcanes mouille complètement le substrat aqueux, les forces intermoléculaires de

3. Selon la valeur des paramètres de contrôle que peuvent être la température, la longueur de chaîne de l'alcanes, la pression, la salinité de la sous-phase aqueuse, etc.

toute nature (courte et longue portée) favorisent le mouillage. Un film de mouillage existe alors, son épaisseur est macroscopique (infinie).

Les observations expérimentales citées ci-dessus ont montré de plus que les transitions de phase entre ces différents états de mouillage étaient de natures différentes. La transition de phase entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré est du premier ordre. C'est la "trace" de la transition de mouillage de Cahn; les forces intermoléculaires induisent une transition de phase vers un film de mouillage, toutefois, l'épaisseur de ce dernier est contrôlée par les forces longue portée de van der Waals qui empêchent la formation d'un film épais. Ainsi, à partir de l'état de mouillage complet frustré, s'il advient que la constante de Hamaker change de signe (et ce, de manière continue), le film de mouillage va s'épaissir continûment jusqu'à atteindre une épaisseur macroscopique: le système présente alors une transition de mouillage continue vers un état de mouillage complet en fonction du paramètre de contrôle utilisé.

Les travaux décrits dans ce paragraphe [Ragil *et al.*, 1996], [Shahidzadeh *et al.*, 1998], [Bertrand *et al.*, 2000] ont donc établi de nouvelles transitions de mouillage où les forces de van der Waals longue portée non seulement modifient l'ordre de la transition mais en plus, peuvent donner naissance à un nouvel état de mouillage intermédiaire entre le mouillage partiel et le mouillage complet.

Ceci mène à la question suivante: comment s'effectue le passage entre le scénario de Cahn (transition de mouillage du premier ordre) et le scénario séquentiel (LRCW) révélé par ces travaux? La réponse à cette question est l'objet du chapitre 4 de cette thèse.

1.4.2 Mouillage critique: Forces à courte portée (SRCW)

Les premiers systèmes qui ont permis l'observation de transitions de mouillage critiques sont dominés par des forces à longue portée (§1.4.1). Dans le cas de systèmes dominés par des forces *courte portée*, la transition de mouillage peut également être critique: elle est caractérisée par une divergence continue de l'épaisseur du film de mouillage qui passe alors d'une épaisseur microscopique à une épaisseur macroscopique. L'intérêt théorique porté à cette transition de mouillage continue réside dans le fait que des exposants critiques non-universels ont été prédits. Dans la suite cette transition de mouillage est notée SRCW pour *Short-Range Critical Wetting*.

[Nakanishi and Fisher, 1982] ont étudié les transitions de mouillage en dérivant en détail la théorie de Cahn-Landau (voir chap. 2) dans le cadre du champ moyen en ne considérant que des forces à courte portée. Ils ont ainsi déterminé un "diagramme de phase global" en fonction de la température, du potentiel chimique et des paramètres caractérisant les interactions avec la surface. Ces auteurs montrent que si la transition "de Cahn" se produit près du point critique (liquide - vapeur), elle devient alors continue. Il faut noter que ces prédictions théoriques ne prennent pas en compte les effets des interactions à longue portée ni les effets des fluctuations critiques.

[Ross *et al.*, 1999] ont étudié en détail la transition SRCW pour des mélanges binaires de méthanol et d'alcanes en dessous du point critique de démixtion. Les propriétés de mouillage d'une goutte de méthanol à l'interface entre différents alcanes C_nH_{2n+1} et leur

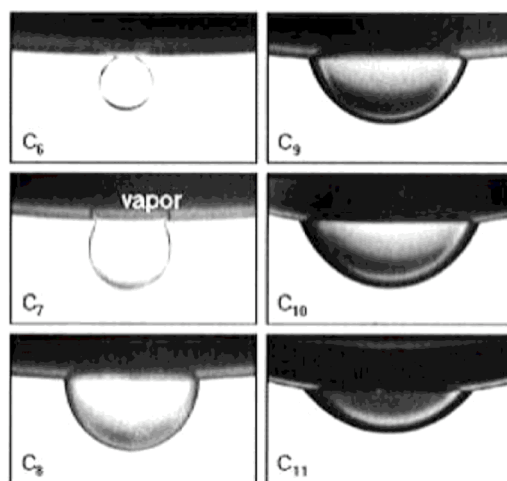


FIG. 1.4: Gouttes de méthanol à l'interface alcane/vapeur pour différents alcanes C_nH_{2n+2} notés C_n .

vapeur ont été déterminées dans le cadre de cette étude (voir fig. 1.4). En faisant varier la longueur de la chaîne carbonée des alcanes, il a été montré qu'il était possible de modifier l'affinité de l'interface liquide/vapeur pour l'une des deux phases ($MeOH$ ou C_nH_{2n+2}). Ainsi, pour les alcanes "courts" ($n = 6$ et 7), par l'argument de Cahn, lorsque la température approche le point critique de démixtion (T_C) la goutte de méthanol tend vers un état de séchage ($\theta \rightarrow 180^\circ$), *i.e.* la vapeur⁴ "préfère" l'alcane au méthanol. Pour des alcanes plus longs ($n = 9, 10$ et 11), c'est le méthanol qui s'adsorbe préférentiellement à l'interface liquide/vapeur, la goutte de méthanol tend donc vers un état de mouillage complet ($\theta \rightarrow 0^\circ$) lorsque $T \rightarrow T_C$. Le fait de pouvoir jouer sur l'affinité du "substrat" (ici la vapeur) permet aux auteurs d'étudier comment la transition de mouillage est modifiée quand elle a lieu de plus en plus près du point critique de démixtion du système binaire (T_c). Ceci a été fait en détails, pour les couples méthanol/nonane et méthanol/undécane pour lesquels une transition de mouillage se produit lorsque la température augmente. La goutte de méthanol passe alors d'un état de mouillage partiel à un état de mouillage complet. La transition de mouillage a lieu pour une température $T_w = 0.99T_c$ dans le cas du nonane et $T_w = 0.90T_c$ dans le cas de l'undécane.

Ross *et al.* ont déterminé l'épaisseur des films de mouillage et les exposants critiques pour ces systèmes afin de caractériser l'ordre de la transition. Plusieurs conclusions en ont été tirées. Tout d'abord, alors que pour l'undécane, le système présente une transition du premier ordre qui illustre parfaitement le raisonnement de Cahn, on observe dans le cas du nonane, une transition de mouillage continue entre un film microscopique et un film macroscopique. Cette divergence est très différente de celle observée dans le cadre LRCW, la transition de mouillage de Cahn est remplacée par une transition critique. C'est la transition de mouillage critique attendue par Nakanishi et Fisher [Nakanishi and Fisher, 1982]. Les auteurs ont ainsi pu confirmer qu'une transition de mouillage critique pouvait se

4. qui joue ici le rôle du substrat

produire près d'un point critique de démixtion. D'autre part, la valeur des exposants critiques⁵ montrent que la description en champ moyen est mieux à même de décrire les résultats de la transition SRCW que les descriptions du groupe de renormalisation.

Ces résultats expérimentaux soulèvent deux questions essentielles.

1 – Dans les systèmes réels, les forces de van der Waals à longue portée sont toujours présentes. Or, il a été montré [Ebner and Saam, 1987] que la prise en compte des forces à longue portée, modifie de manière importante le diagramme de phase de mouillage de Nakanishi et Fisher: les transitions de mouillage sont toujours discontinues (que ce soit loin du point critique ou non). En d'autres termes, la transition de mouillage critique SRCW n'existe pas dès que les forces de van der Waals sont présentes (ce qui est le cas dans tous les systèmes réels). Comment expliquer alors la transition critique observée par Ross *et al.*? Ces auteurs suggèrent [Ross *et al.*, 2001] que très près du point critique de démixtion, les fluctuations de surface peuvent prendre le dessus sur les forces de van der Waals et mener ainsi à cette transition continue.

2 – La prise en compte du rôle des fluctuations altère les prédictions issues de la théorie de champ moyen. Que deviennent alors les exposants critiques et comment décrire l'évolution de l'épaisseur d'un film de mouillage lorsque l'effet des fluctuations de surface est important?

Nous aborderons ces questions en détail dans le chapitre 5.

1.5 Forces dues aux fluctuations

Pour répondre aux questions ci-dessus, il est nécessaire de décrire en quoi les fluctuations thermiques jouent un rôle dans les propriétés de mouillage.

1.5.1 Fluctuations de surface: répulsion entropique

Dans un système à trois phases près d'un point critique, l'une des deux interfaces présentes est critique (l'interface liquide / liquide des mélanges binaires liquides). La tension de surface de cette interface est très petite étant donnée la proximité du point critique de démixtion ($\sigma \propto t^\mu$, t est la température réduite et $\mu \sim 1.3$). Ainsi, l'interface critique va présenter des fluctuations de surface de grande amplitude ζ car $\langle \zeta^2 \rangle \propto kT/\sigma$. La présence de l'autre interface (non critique) empêche le développement de fluctuations capillaires de grande longueur d'onde. Il en résulte une répulsion entropique entre les deux surfaces, l'interface critique de tension de surface très faible voyant l'interface non-critique comme un mur (fig. 1.5.1). Voyons ici comment les fluctuations peuvent être incluses.

La théorie de champ moyen prédit correctement le comportement critique de systèmes proches d'une transition de phase tant que les fluctuations peuvent être négligées. C'est le cas lorsque la dimension du système est au-dessus d'une dimension supérieure critique d_c . Ceci peut se comprendre en considérant le nombre de voisins avec lesquels une particule

5. Les détails concernant ces expériences seront décrits dans le chapitre 6, en particulier la détermination des exposants critiques.

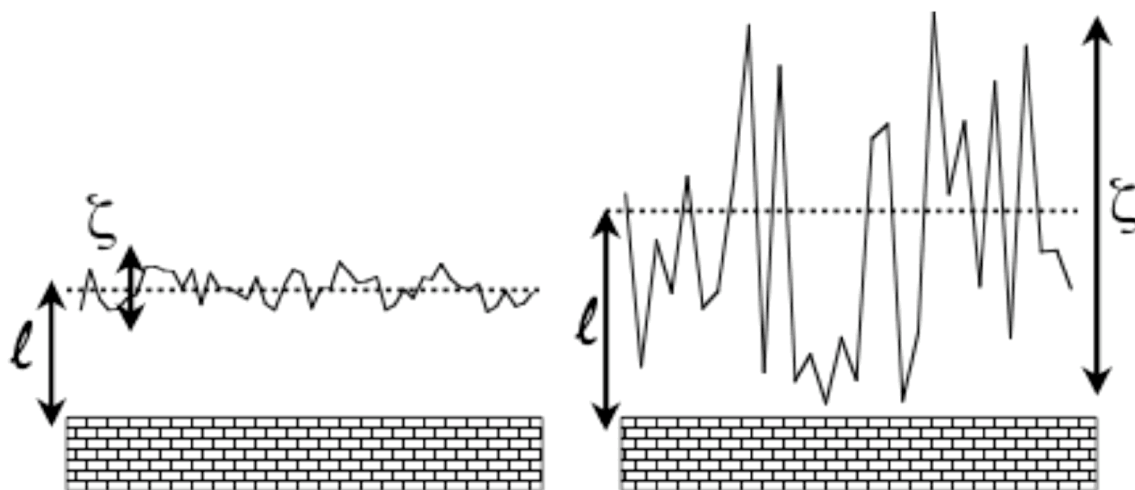


FIG. 1.5: Tant que la longueur caractéristique des fluctuations est petite devant l'épaisseur du film, les propriétés de mouillage ne sont pas affectées. Si la longueur caractéristique liée aux fluctuations de surface devient de l'ordre de l'épaisseur du film, il en résulte une répulsion entropique qui induit un épaissement du film.

interagit. Pour un système de haute dimensionnalité, le nombre de voisins par particule est élevé, la fluctuation de position éventuelle d'une particule n'affectera donc pas drastiquement le champ de forces ressenti par une particule du voisinage. Inversement, pour un système à une dimension, on s'imagine aisément que les fluctuations de position d'une particule doivent être prises en compte, étant donné l'effet qu'elles produiront sur les deux particules voisines. Les interactions, dans ce cas, ne peuvent pas être moyennées sur l'ensemble des particules. La dimension critique représente la limite de validité de la théorie de champ moyen. Ainsi, un système de dimension d sera correctement décrit par une théorie de champ moyen pourvu que $d > d_c$.

Quelle est, dans le cas de la transition de mouillage critique due aux forces à courte portée (SRCW), la valeur de la dimension critique? La partie critique de l'énergie libre d'un système de mouillage, on l'a vue, est proportionnelle à $(1 - \cos\theta)$. Lorsque $T \rightarrow T_w$, cette quantité s'annule comme suit:

$$\sigma_c \propto 1 - \cos\theta \propto t^{2-\alpha_s},$$

où t est la distance à la température de mouillage T_w . D'autre part, l'énergie typique liée à une fluctuation est évaluée à $k_B T$ et l'échelle de longueur caractéristique pour une fluctuation est prise égale à la longueur de corrélation des fluctuations d'épaisseur dans

le film $\xi_{\parallel} = \xi_0 t^{-\nu_{\parallel}}$ ⁶. Il en résulte la contribution à l'énergie par unité de surface suivante:

$$\sigma_{\text{fluc}} \propto \frac{k_B T}{\xi^{d-1}} \propto t^{(d-1)\nu},$$

où d est la dimension du système. Ainsi, la théorie de champ moyen peut être appliquée si la contribution des fluctuations à l'énergie libre de surface est négligeable devant la partie critique de l'énergie libre.

$$t^{(d-1)\nu} < t^{2-\alpha_S}$$

Ceci définit la dimension critique comme suit [Brézin *et al.*, 1983b], [Lipowsky, 1985]:

$$d_c = \frac{2 - \alpha_S}{\nu} + 1.$$

Dans le cas de la transition critique due aux forces à courte portée, les exposants critiques issus de la théorie de champ moyen sont les suivants: $\alpha_S=0$ et $\nu = 1$. On en déduit $d_c = 3$ [Schick, 1990]. Les exposants critiques devraient alors être déduits d'une approche type champ moyen.

Toutefois, les prédictions théoriques issues du groupe de renormalisation ont montré la non-universalité des exposants critiques dans le cas de la transition de mouillage *SRCW* [Brézin *et al.*, 1983a], [Lipowsky and Fisher, 1987]. Les exposants critiques pour cette transition dépendent de la température de mouillage.

Pourtant, d'une part, les simulations effectuées [Binder *et al.*, 1986] et d'autre part les expériences [Ross *et al.*, 2001] semblent indiquer que l'approche de type champ moyen est mieux à même de décrire les observations effectuées.

La question se pose donc quant à l'évaluation du rôle des fluctuations de surface pour les transitions de mouillage. La répulsion entropique s'ajoute aux forces intermoléculaires en présence, le potentiel d'interaction entre les interfaces délimitant le film de mouillage se voit donc modifier par la présence des fluctuations. On cherchera à expliquer les observations expérimentales en prenant en compte le rôle des fluctuations de surface. En particulier, la transition de mouillage critique et les exposants critiques associés seront étudiés dans le chapitre 5. On étudiera également le rôle des fluctuations dans la divergence apparente d'un film de mouillage près d'un point critique (chapitre 6).

1.5.2 Fluctuations de volume: force de Casimir critique

Un autre type de fluctuations est considéré ici, les fluctuations de volume d'un système binaire⁷. En approchant le point critique d'un mélange binaire, les fluctuations critiques du paramètres d'ordre sont de plus en plus importantes. Lorsqu'elles sont confinées dans un film de mouillage, tous les modes de fluctuations ne sont pas autorisés. Nous verrons que la modification de la distribution spectrale des modes de fluctuations induit une

6. On omettra dans la suite les indices \parallel

7. La séparation entre ces deux types de fluctuations est quelque peu arbitraire, l'origine de ces fluctuations est la même, c'est la proximité d'un point critique.

force supplémentaire entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage produisant l'analogie de la force de Casimir, phénomène décrit à l'origine dans le cadre de l'électrodynamique du vide. Nous présenterons dans le chapitre 7 la mise au point d'un montage expérimental qui nous permet d'explorer ce type d'effet.

1.6 Récapitulatif: ordre de la transition

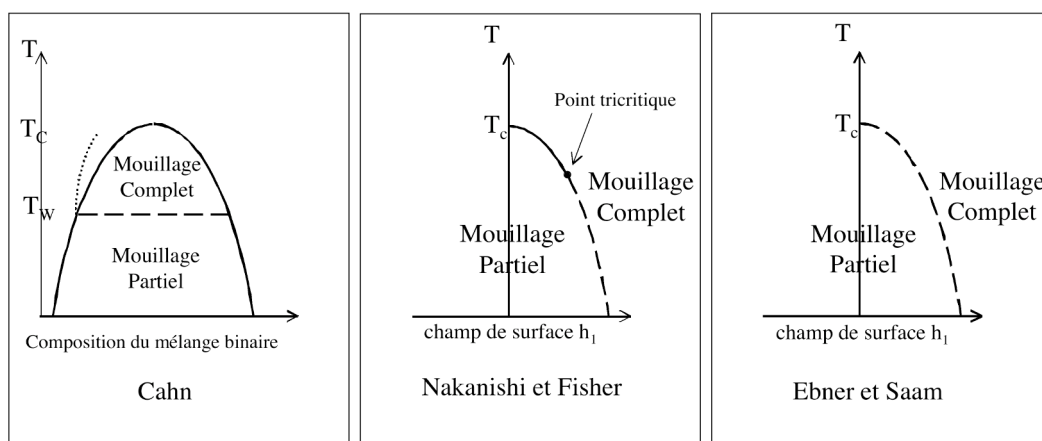


FIG. 1.6: Les différents diagrammes de phase de mouillage proposés. Les courbes en trait discontinu représentent des transitions de mouillage du premier ordre, les courbes en trait plein des transitions critiques. Le champ de surface h_1 est proportionnel à la différence $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$

Cahn, en 1977, propose le diagramme de phase de mouillage de la figure 1.6 (gauche). En ne considérant que des forces à courte portée, dans le cadre de la théorie de champ moyen, il prédit une transition de mouillage du premier ordre quand la température augmente en s'approchant du point critique de démixtion [Cahn, 1977]. Cette transition sera dite de "Cahn" dans la suite. C'est la transition de mouillage observée dans la plupart des cas.

Nakanishi et Fisher proposent un diagramme de phase plus détaillé qui présente en plus de la transition discontinue de Cahn, une transition continue très près du point critique (elle est représentée en trait plein sur le diagramme de Nakanishi et Fisher). C'est la transition de mouillage SRCW observée par Ross *et al.* sur le système méthanol sur nonane. Ces prédictions découlent des mêmes ingrédients que dans le cas de Cahn, i.e. forces à courte portée et champ moyen [Nakanishi and Fisher, 1982].

Ebner et Saam montrent qu'en tenant compte des forces de van der Waals à longue portée (qui ajoutent un minimum local du potentiel effectif d'interaction à l'infini), la transition critique a disparu pour ne laisser place qu'à une unique transition de mouillage qui est toujours du premier ordre [Ebner and Saam, 1987].

Pourtant, des transitions continues sont observées. D'une part, la transition SRCW, posant la question du rôle joué par les fluctuations par rapport aux forces de van der Waals. Ces dernières devraient, d'après Ebner et Saam, rendre cette transition discontinue.

D'autre part, la séquence LRCW comprend une transition continue dans le cas particulier où les forces de van der Waals changent de nature.

1.7 Plan de la thèse

Le mouillage résulte de la compétition entre des forces de nature différente. Je présenterai dans le chapitre 2, le cadre de la théorie de Cahn-Landau qui, même si elle ignore le rôle des fluctuations critiques et des forces à longue portée, constitue le cadre le plus simple et contient les principaux ingrédients pour parler de mouillage et transition de mouillage. Le chapitre 3 présente les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse pour l'étude du mouillage. Les transitions critiques induites par les forces à longue portée (LRCW) sont étudiées dans le chapitre 4 où l'on se propose d'une part de caractériser quantitativement les deux transitions du scénario séquentiel en fournissant une mesure directe des exposants critiques de l'énergie libre et, d'autre part, d'étudier le passage entre la transition du premier ordre dite de "Cahn" et la séquence LRCW.

Malgré la présence des forces de van der Waals, la transition critique SRCW a pu être observée. Cela nous mène à la question du rôle des fluctuations dans les transitions de mouillage. Pour tenter de répondre à cette question, le chapitre 5 présente le calcul de la pression de disjonction due aux fluctuations de surface dans le cadre de la théorie de champ moyen de Cahn-Landau. Je présenterai dans le chapitre 6 une analyse qui permet de mettre en évidence l'importance des fluctuations de surface près d'un point critique de démixtion.

Enfin, je propose dans le chapitre 7 d'étudier expérimentalement l'effet d'un confinement des fluctuations de densité dans un film de mouillage et ainsi de produire l'analogie de l'effet Casimir.

Chapitre 2

Éléments de théorie: Cahn-Landau

Sommaire

2.1	Interface liquide – vapeur	19
2.2	Équilibre à trois phases: le mouillage	22
2.3	Les états de mouillage	24
2.4	La transition de mouillage	26
2.4.1	Transition du premier ordre	26
2.4.2	Transition de mouillage critique: forces à courte portée	27
2.4.3	Rôle des interactions à longue portée	27

Sont décrites ici les bases théoriques qui permettent de déterminer les tensions de surface d'un système et donc de décrire les transitions de mouillage. Le but est de donner qualitativement les raisons de la présence de transitions de mouillage et d'en déduire les principales caractéristiques. Pour une description précise de ce cadre théorique on peut se référer à [Sullivan and telo da Gama, 1986], [Dietrich, 1988], [Schick, 1990]. On se place dans le cadre de la théorie de champ moyen et on ne considère que le rôle des forces à courte portée. Nous évoquerons comment les forces de van der Waals peuvent influencer sur les transitions de mouillage.

2.1 Interface liquide – vapeur

Commençons d'abord par la description de l'interface entre deux phases partiellement miscibles. On considère pour simplifier, qu'il n'y a qu'une espèce présente; le paramètre d'ordre est alors la densité volumique. L'interface prise en exemple ici est l'interface entre un liquide et sa vapeur. Notons que tout ce qui suit s'applique de manière tout à fait analogue au cas de deux fluides partiellement miscibles (le paramètre d'ordre est alors la concentration d'une des deux phases dans l'autre) ou bien au cas de spins d'Ising (le paramètre d'ordre serait la magnétisation). Il s'agit alors de déterminer la tension

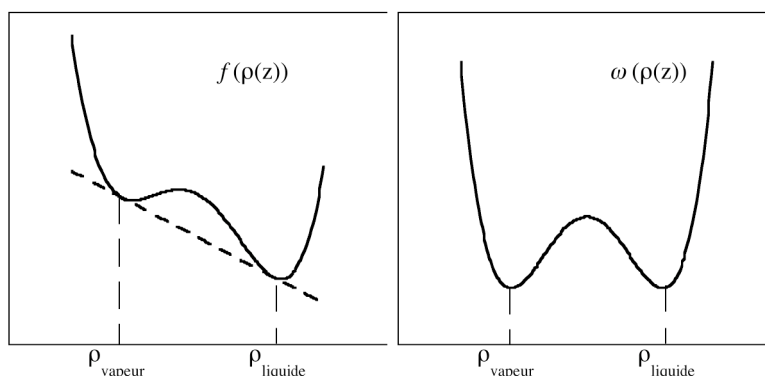


FIG. 2.1: La densité volumique de l'énergie libre d'Helmholtz f (gauche) et le grand potentiel par unité de volume ω (droite) en fonction de la densité ρ .

de surface d'un liquide en coexistence avec sa vapeur ou, de manière équivalente, de la tension interfaciale entre deux liquides partiellement miscibles.

La densité d'énergie libre (d'Helmholtz), f , dépend de la température, T , et de la densité, ρ . Le fait que deux phases coexistent implique que l'énergie libre présente deux minima locaux correspondant aux densités des phases vapeur et liquide dont la tangente est commune, c'est-à-dire que les potentiels chimiques sont égaux (voir fig. 2.1). Dans la région interfaciale, la densité passe de l'une des valeurs de densité en volume à l'autre. L'énergie libre dans cette région inhomogène sera supérieure à l'énergie libre dans chaque phase homogène. On définit l'énergie libre de surface (la tension de surface) comme l'intégrale de la densité d'énergie libre en excès dans la région interfaciale.

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \omega(\rho(z)),$$

où $\omega = f(\rho) - f(\rho_0) - \mu(\rho - \rho_0)$ est le grand potentiel par unité de volume, f est la densité volumique d'énergie libre, μ est le potentiel chimique, ρ est la densité et ρ_0 , la densité dans une phase homogène et z est la coordonnée spatiale perpendiculaire à l'interface.

Le profil $\rho(z)$ qui minimise l'intégrale σ permet d'obtenir la tension de surface d'équilibre. Il est aisé de voir qu'étant donné que le seul ingrédient est un coût d'énergie dans la région interfaciale, le profil qui minimise σ est le profil de densité abrupt qui passe d'une valeur de la densité de la phase homogène à l'autre. L'extension de l'interface est donc nulle et la tension de surface est également nulle. Une solution à ce problème a été proposée par Lord Rayleigh: l'énergie d'une molécule située à une certaine distance d'une surface n'est pas seulement fonction de la densité en ce point. Rayleigh [Rayleigh, 1890] montre que cela mène à un terme supplémentaire dans l'expression de l'énergie qui, en première approximation, est proportionnel au gradient de la densité au carré. Plus tard, van der Waals inclut ce terme supplémentaire dans l'expression de l'énergie libre de surface [Rowlinson and Widom, 1982]. La fonctionnelle de l'énergie libre de surface devient alors:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\omega + \frac{c^2}{4} \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 \right) dz \quad (2.1)$$

Il s'agit donc de déterminer la forme du profil de densité $\rho(z)$ qui minimise cette fonctionnelle d'énergie.

Une analogie mécanique est alors possible:

- le terme de gradient au carré $\frac{c^2}{4} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2$ est l'analogue de l'énergie cinétique E_c
- le potentiel double-puits $-\omega(\rho)$ l'analogue de l'énergie potentielle E_p
- la coordonnée z (perpendiculaire à l'interface) l'analogue du temps t
- la densité volumique ρ est l'analogue de la position.

La conservation de l'énergie mécanique ($E_m = E_c + E_p = \text{Cte}$) se traduit ainsi par:

$$-\omega(\rho) + \frac{c^2}{4} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 = \text{Cte},$$

en tout point du profil $\rho(z)$. Ce résultat se retrouve par une minimisation de la fonctionnelle σ . D'autre part, en phase homogène, on a $\omega=0$ et, de plus, la densité est constante et égale à ρ_0 donc la constante est nulle.

Ainsi, $\omega(\rho) = \frac{c^2}{4} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2$ et il en résulte pour le gradient de densité¹:

$$\frac{d\rho}{dz} = -\frac{2}{c} \sqrt{\omega(\rho(z))}. \quad (2.2)$$

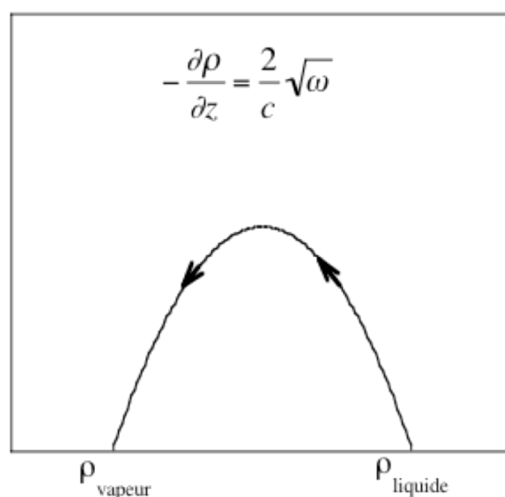


FIG. 2.2: Portrait de phase pour une interface liquide/vapeur

1. Le sens de l'axe z est pris de telle sorte que la phase liquide se trouve dans le demi-espace $z < 0$ et la phase vapeur pour $z > 0$

On illustre usuellement les solutions pour le gradient de densité sous la forme d'un portrait de phase qui représente $-\frac{d\rho}{dz}$ en fonction de ρ c'est-à-dire, en mécanique, la vitesse en fonction de la position (fig. 2.2).

La fonctionnelle de l'énergie de surface devient

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\omega(\rho(z))dz = \frac{c^2}{2} \int_{\rho_L}^{\rho_V} \frac{d\rho}{dz} d\rho = -c \int_{\rho_L}^{\rho_V} \sqrt{\omega(\rho)} d\rho$$

Les conditions aux limites pour la densité étant $\rho(-\infty) = \rho_L$ et $\rho(+\infty) = \rho_V$, l'intégration de 2.2 donne accès au profil de densité $\rho(z)$. Près d'un point critique de démixtion, le grand potentiel peut être développé en un polynôme d'ordre 4 en ρ ($\omega(\rho) \sim (\rho^2 - \rho_L^2)(\rho^2 - \rho_V^2)$), ce qui mène à un profil de densité en tangente hyperbolique (fig. 2.3). Ceci correspond à la trajectoire sur le portrait de phase qui passe de la densité ρ_L du liquide à vitesse nulle à la densité de la vapeur ρ_V en passant par un maximum de vitesse.

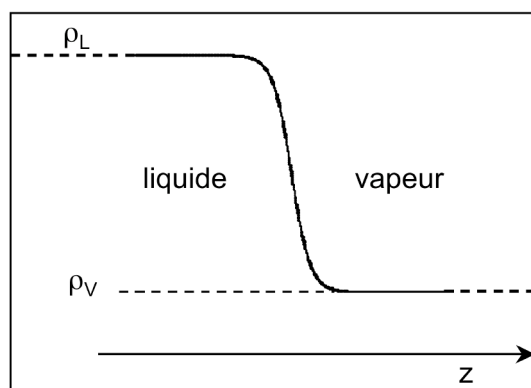


FIG. 2.3: Profil de densité $\rho(z)$ pour une interface liquide/vapeur

On a étudié ici la question d'une interface liquide/vapeur qui peut être généralisée au cas de l'interface entre deux fluides partiellement miscibles. La connaissance de l'équation d'état du fluide ou du mélange considéré nous permet de déterminer le profil de densité à la traversée de l'interface. Par là même, nous avons évalué l'état d'énergie de surface minimale pour le système, cela correspond à la détermination de la tension de surface du liquide en coexistence avec sa vapeur ou bien de la tension interfaciale entre deux liquides dans le cas d'un mélange binaire.

2.2 Équilibre à trois phases: le mouillage

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés au calcul de la tension de surface obtenu en déterminant le profil de densité qui minimisait cette énergie de surface. La caractérisation des propriétés de mouillage et en particulier la description des transitions de mouillage nécessite l'introduction d'une troisième phase: le substrat.

La question qui se pose est la suivante: que devient le profil de densité qui résulte de l'introduction du substrat? En d'autres termes, il s'agit de prédire l'état de mouillage du système: mouillage complet – le substrat est couvert par un film épais de liquide – ou mouillage partiel. Comment cet état de mouillage est modifié quand la température varie?

On considère donc le même système liquide/vapeur en présence d'un substrat solide. Il s'agit maintenant de prendre en compte les interactions avec le solide dans la fonctionnelle de l'énergie libre de surface.

L'énergie libre en excès par unité de surface devient

$$\sigma = \int_{z=0}^{+\infty} \left(\omega + \frac{c^2}{4} \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 \right) dz + \Phi(\rho_S), \quad (2.3)$$

où le substrat est placé à la côte $z = 0$. Le terme intégral correspond à l'énergie libre de l'interface liquide/vapeur non perturbée, Φ est l'énergie libre correspondant à la présence du mur, et ρ_S est la densité volumique de molécules présentes à la surface du substrat. L'hypothèse qui consiste à considérer que Φ ne dépend que de la valeur de la densité à la paroi est justifiée par le fait que l'on ne prend en compte que des interactions à courte portée dans cette description.

L'énergie libre Φ représente le coût énergétique de la présence du substrat, il est usuellement développé en un polynôme du second degré en ρ_S [Nakanishi and Fisher, 1982]; $\Phi(\rho_S) = -h_1\rho_S - \frac{g}{2}\rho_S^2$. D'une part, g , en général négatif, traduit le fait qu'une molécule de fluide près de la surface solide a perdu des interactions fluide-fluide, et, d'autre part, le champ de surface h_1 traduit l'affinité des molécules de fluide pour le substrat, il est en général positif (un substrat solide sera plus volontiers recouvert par des molécules de liquide que par de la vapeur).

La minimisation de cette fonctionnelle mène à la même solution que précédemment mais avec une condition aux limites supplémentaire, dans l'analogie mécanique, il s'agit toujours de minimiser l'intégrale d'action mais cette fois-ci avec des conditions initiales pour la position:

$$c\sqrt{\omega(\rho_S)} = \pm \left. \frac{d\Phi}{d\rho_S} \right|_{\rho_S}$$

La vapeur étant, par convention, située à l'infini, le profil de concentration est décroissant suivant z . Les extrema de l'énergie libre σ correspondent, dans une interprétation graphique, à l'intersection de la droite $-\frac{d\Phi}{d\rho_S} = h_1 + g\rho$ avec la courbe $c\sqrt{\omega(\rho_S)}$ (voir fig 2.4).

Sont représentées sur la figure 2.4 les régions (+) et (–) correspondant respectivement aux régions où $\frac{d\sigma}{d\rho_S}$ est à valeurs positives ou négatives. Les minima de σ (ronds pleins sur la figure 2.4) correspondent aux intersections pour lesquelles on passe d'une région (–) à une région (+), les maxima sont représentés par des symboles vides.

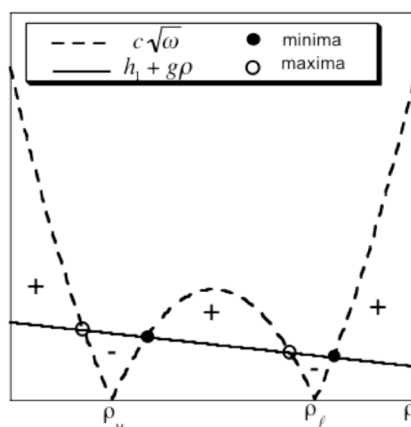


FIG. 2.4: Les valeurs de ρ_S qui extrémisent l'énergie libre sont déduites de l'intersection de la droite $h_1 + g\rho_S$ et de la courbe $c\sqrt{W(\rho)}$. Les minima de σ (ronds pleins) correspondent aux intersections pour lesquelles on passe d'une région (-) à une région (+). Remarque: l'intersection tout à gauche n'est pas physique, elle correspond à une densité infinie

2.3 Les états de mouillage

Les minima de l'énergie de surface correspondent aux états de mouillage du système. Dans le cas où le minimum de l'énergie de surface est situé à une valeur de la densité ρ_S supérieure à la densité du liquide ρ_L (voir fig. 2.5(gauche)), l'état d'énergie minimale du système est l'état de mouillage complet. Le profil de densité selon z est alors représenté sur la figure (fig. 2.6 (gauche)). Le long de la trajectoire partant de ρ_S , le profil de densité présente un premier point d'inflexion en ρ_L , valeur de la densité où, à proprement parler, le système reste bloqué un temps infini. Le profil présente ensuite un maximum de pente pour atteindre finalement ρ_V avec une pente nulle.

Si l'état d'équilibre du système se situe à une valeur de la densité intermédiaire entre la densité du liquide et la densité de la vapeur (voir fig. 2.5 (droite)), le système présente un état de mouillage partiel (fig. 2.6 (droite)). Dans le cas de la figure 2.5(droite) où deux minima locaux sont présents, il s'agit de déterminer le minimum global de l'énergie libre. Le point B_1 correspond à un état de mouillage partiel ($\rho_V < \rho_S < \rho_L$) et le point B_2 correspond à un état de mouillage complet. Le minimum global de F_S dépend de la température et se déduit de la comparaison des aires S_0 d'une part et $S_0 + S_1 + S_2$ (comptées algébriquement). En effet, on peut écrire:

$$\sigma = \underbrace{\Phi(\rho_V)}_{\text{Constante}} + \underbrace{\int_{\rho_V}^{\rho_S} \left(\frac{d\Phi}{d\rho} + c\sqrt{\omega(\rho)} \right) d\rho}_{\text{Représente l'aire entre les deux courbes}}$$

Alors, $\sigma = \sigma_{\text{partiel}} = \Phi(\rho_V) + S_0$ si le système se trouve en B_1 et on a alors un état de mouillage partiel (fig. 2.6 (droite)). $\sigma = \sigma_{\text{complet}} = \Phi(\rho_V) + S_0 + S_1 + S_2$ si le système se trouve en B_2 , on a alors un état de mouillage complet.

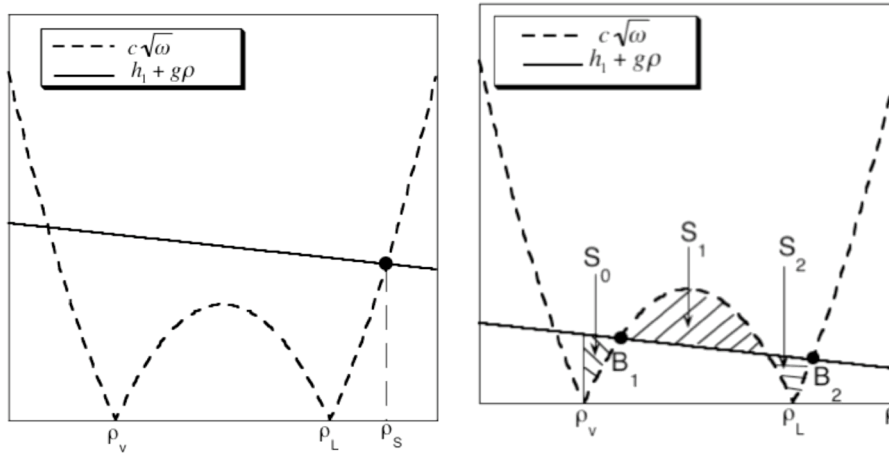


FIG. 2.5: Les valeurs de ρ_S qui extrémisent l'énergie libre sont déduites de l'intersection de la droite $h_1 + g\rho$ et de la courbe $c\sqrt{\omega(\rho)}$. À gauche, pour une affinité importante des molécules de liquide pour le solide (h_1 grand), l'état de mouillage est complet ($\rho_S > \rho_L$). À droite, le point B_1 correspond à un état de mouillage partiel et le point B_2 correspond au mouillage complet; le système choisira l'état d'énergie minimale.

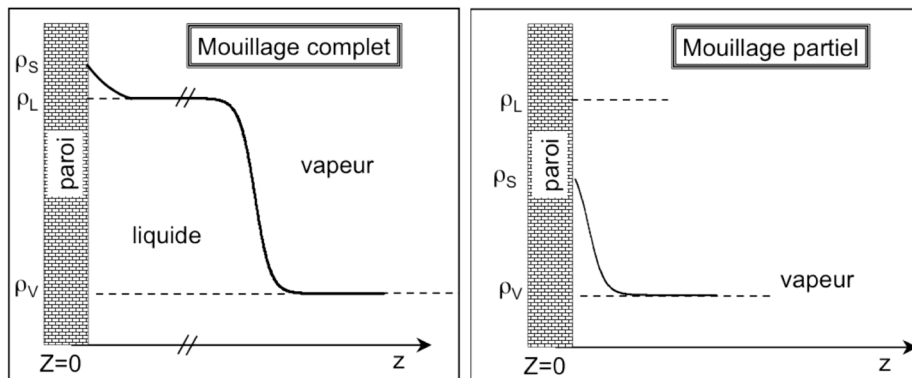


FIG. 2.6: Profils de densité en fonction de z . La paroi est située à la côte $z = 0$. Dans le cas du mouillage complet (gauche), la densité à la paroi ρ_S est supérieure à la densité du liquide ρ_L . Dans le cas du mouillage partiel, la densité ρ_S prend une valeur située entre ρ_L et ρ_V .

Ainsi, le minimum global de σ correspond au cas où l'aire entre les deux courbes est minimale; si $S_0 < S_0 + S_1 + S_2$ alors $\rho_S = \rho(B_1)$ et l'état de mouillage est partiel, et si $S_0 > S_0 + S_1 + S_2$, alors $\rho_S = \rho(B_2)$ et l'état de mouillage est complet. Autrement dit, si $\sigma_{SV} < \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$ (le paramètre d'étalement S est négatif), le mouillage sera partiel.

2.4 La transition de mouillage

Comment évolue l'état de mouillage avec la température? On comprend bien que la température joue un rôle important dans les propriétés de mouillage. Il suffit, par exemple, de remarquer qu'à la température critique liquide/vapeur du système (ou de manière équivalente, à la température critique de démixtion dans le cas d'un mélange binaire) le portrait de phase est modifié drastiquement puisque les densités ρ_L et ρ_V deviennent égales. De ce fait, les propriétés de mouillage peuvent dépendre de manière importante de la température.

On remarque par ailleurs que la température n'est pas le seul paramètre qui entre en jeu. Tout ce qui intervient sur la forme du portrait de phase influe évidemment sur les propriétés de mouillage qui en découlent. Pour ne citer qu'un exemple, la présence d'un soluté dans l'une des phases, en modifiant les interactions microscopiques en présence (*via* h_1, g, c) peut influencer sur les propriétés de mouillage.

Tout en gardant à l'esprit que la température n'est pas le seul paramètre de contrôle possible (des transitions de mouillage sont observées en modifiant la pression, la concentration d'un soluté, etc.), nous décrivons dans ce paragraphe l'effet de la température sur les propriétés de mouillage.

2.4.1 Transition du premier ordre

Prenons $g = 0$ et $h_1 > 0$.

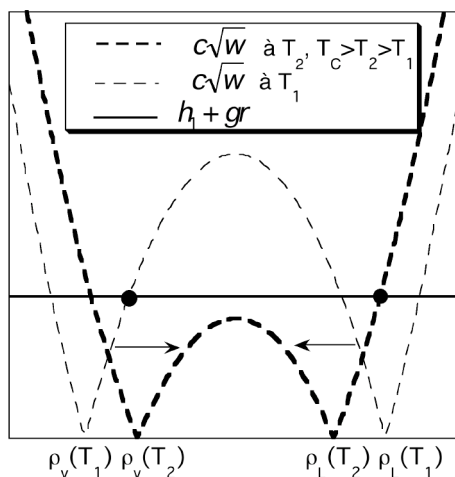


FIG. 2.7: On peut observer une transition de phase depuis un état de mouillage partiel vers un état de mouillage complet en se rapprochant de la température critique de mélange liquide/vapeur mais avant de l'atteindre. L'échange de stabilité entre les états partiel et complet s'effectue à une température $T_{w,1}$ à laquelle les deux états coexistent. C'est une transition du premier ordre.

En approchant le point critique de mélange liquide/vapeur, les densités ρ_V et ρ_L deviennent de plus en plus proches, au point critique T_C elles sont égales: $\rho_V = \rho_L$.

On suppose que l'interaction avec le solide n'est pas modifiée (h_1 et g inchangés) avec la température.

Supposons que le système présente un état de mouillage partiel à basse température. Lorsque la température augmente, h_1 et g étant fixés, la "bosse" de $\sqrt{\omega}$ s'amenuise (fig. 2.7). À une certaine température, $T_{w,1}$, les aires S_1 et S_2 se compensent: il s'agit de la température de mouillage. Elle correspond dans ce cas à l'existence de deux minima de même profondeur de l'énergie de surface, le paramètre d'étalement est nul. À $T = T_{w,1}$, deux états de mouillage coexistent. Pour $T > T_w$, on passe de l'état de mouillage partiel à l'état de mouillage complet: c'est la transition de mouillage et elle est du premier ordre (coexistence de phase et discontinuité de l'épaisseur du film de mouillage). Ceci illustre l'argument de Cahn présenté précédemment.

2.4.2 Transition de mouillage critique: forces à courte portée

Soient $h_1 > 0$ et $g < 0$ donnés. On suppose que ces paramètres ne dépendent pas de la température.

Si la transition de mouillage a lieu plus près de la température critique, il peut arriver que le portrait de phase ne présente qu'une intersection ρ^* entre la droite $h_1 + g\rho$ avec la courbe $c\sqrt{\omega(\rho_S)}$. Si ρ^* est compris entre ρ_V et ρ_L , il correspond à un état de mouillage partiel. Lorsque la température augmente, la "bosse" de $\sqrt{\omega}$ s'amenuise et, à une certaine température, ρ^* sera égal à ρ_L . Cette température correspond au passage *continu* du mouillage partiel au mouillage complet (fig. 2.8), le film de mouillage diverge continûment d'une épaisseur microscopique à une épaisseur macroscopique (nous étudierons cette situation dans le chapitre 5). C'est la transition de mouillage critique induite par des forces à courte portée (SRCW) et prédite par Nakanishi et Fisher [Nakanishi and Fisher, 1982] de cette façon.

On peut définir le potentiel effectif d'interaction entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage comme la différence entre la tension de surface correspondant à l'état de mouillage partiel et la tension de surface dans l'état de mouillage complet. Ce potentiel décrit alors l'état d'équilibre du système. Son minimum se déplace alors continûment vers les grandes épaisseurs dans le cadre du SRCW (fig. 2.9).

2.4.3 Rôle des interactions à longue portée

La situation de mouillage peut être compliquée par la présence des forces de van der Waals à longue portée. Il peut arriver que les forces à longue portée s'opposent à la formation d'un film de mouillage favorisé par les forces à courte portée. Le diagramme de phase de mouillage peut donc être modifié de manière drastique par la présence des forces à longue portée.

La prise en compte des forces à longue portée, quand elles favorisent le mouillage, peut se faire en introduisant un terme supplémentaire dans le potentiel effectif d'interaction entre les interfaces délimitant le film de mouillage. Ce terme est de la forme $-W/12\pi l^2$, où la constante de Hamaker W est ici négative, les forces de van der Waals induisent une

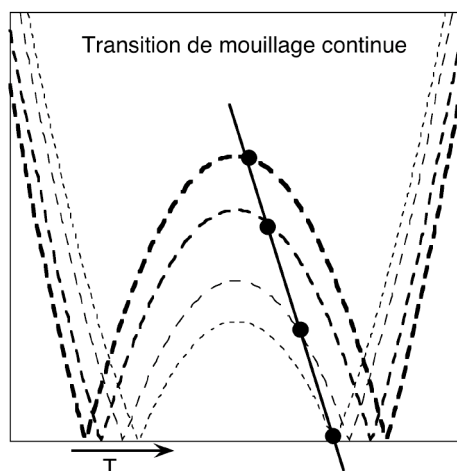


FIG. 2.8: Le trait plein représente la droite $h_1 + g\rho$, les courbes en pointillés représente $c\sqrt{\omega}$; la température augmente depuis les pointillés épais jusqu'aux pointillés plus fins. La transition de mouillage qui s'effectue dans cette configuration est continue. La densité adsorbée à la paroi augmente continûment pour atteindre finalement la densité du liquide ρ_L

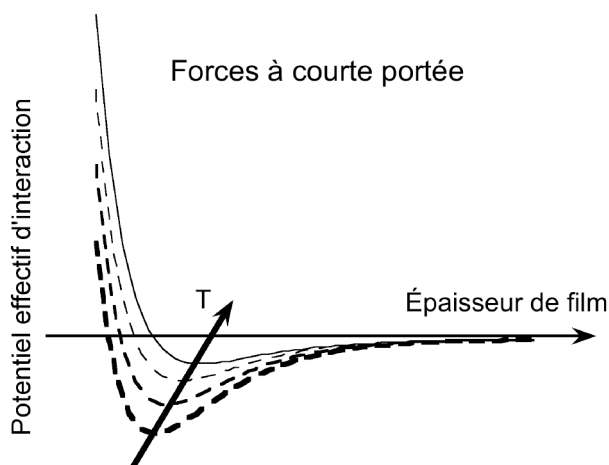


FIG. 2.9: Potentiel effectif d'interaction dans le cas de la transition critique due aux forces à courte portée. Quand la température augmente, le minimum se déplace vers les grandes épaisseurs.

répulsion entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage. Le potentiel effectif d'interaction comprenant les forces de van der Waals présente toujours un minimum d'énergie pour une épaisseur du film de mouillage tendant vers l'infini. Ainsi, étant admis qu'une transition de mouillage a forcément lieu en s'approchant d'un point critique (argument de Cahn), un système qui posséderait un minimum local d'énergie pour une épaisseur finie du film de mouillage présentera forcément une transition de mouillage discontinue vers un film épais. Le diagramme de phase de mouillage de Nakanishi et Fisher, qui prédit une transition critique près de T_c , est donc modifié par la prise en compte des forces à longue portée [Ebner and Saam, 1987]: il ne possède plus que des transitions de mouillage du

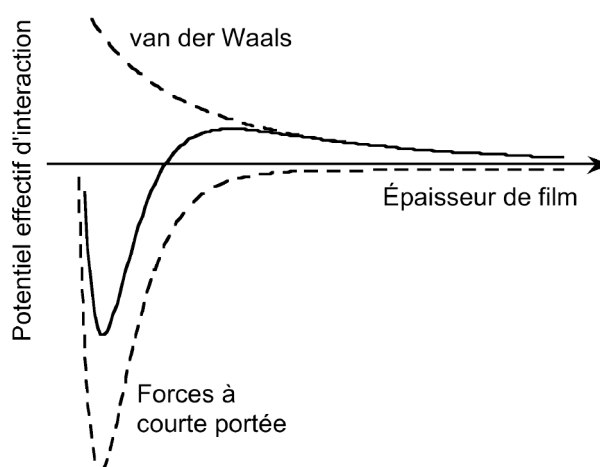


FIG. 2.10: La prise en compte des forces de van der Waals dans l'expression du potentiel effectif d'interaction entre les interfaces délimitant un film de mouillage modifie la nature de la transition de mouillage pour la rendre discontinue.

premier ordre.

Nous verrons dans le chapitre 4 comment la présence de forces à longue portée peut tout de même mener à une transition de mouillage continue, dans le cas particulier de systèmes où la dépendance en température de la constante de Hamaker joue un rôle déterminant: les forces de van der Waals passent (continûment) d'un caractère attractif (inhibant la formation d'un film épais) à un caractère répulsif: c'est ce que l'on a noté LRCW.

Par ailleurs, au vu de ce qui vient d'être décrit, comment expliquer l'observation expérimentale d'une transition critique due aux forces à courte portée (SRCW) [Ross *et al.*, 1999]? La présence des forces de van der Waals à longue portée (répulsives) devrait induire une transition de mouillage discontinue. Nous discuterons cette question au chapitre 5.

Chapitre 3

Techniques expérimentales pour l'étude des transitions de mouillage

Sommaire

3.1	L'ellipsométrie: Mesure des épaisseurs de films de mouillage	31
3.1.1	Principe	32
3.1.2	Interprétation des mesures	34
3.1.3	Ellipsomètre à modulation de phase	36
3.1.4	Réglages	37
3.2	La réfractométrie différentielle	38
3.3	L'interférométrie	40
3.4	Montage expérimental pour l'étude de l'effet Casimir	42
3.4.1	Cellule et remplissage	42
3.4.2	Régulation de température	43
3.4.3	Propriétés des systèmes	45

3.1 L'ellipsométrie: Mesure des épaisseurs de films de mouillage

La mesure de l'épaisseur des films de mouillage se fait à l'aide d'une technique optique très sensible et non perturbatrice: l'ellipsométrie. Elle consiste à mesurer le changement de polarisation subi par un faisceau lumineux polarisé lorsqu'il se réfléchit sur une surface. [Drude, 1959], a montré que si l'indice du film qui couvre l'interface est connu, ce qui est le cas pour un film de mouillage de quelques dizaines ou centaines d'angströms, les lois de l'optique permettent de déduire l'épaisseur du film à partir du changement de polarisation

mesuré. La sensibilité de l'ellipsométrie est telle que des films d'une épaisseur moléculaire donnent un signal aisément mesurable.

Nous utilisons dans cette thèse un ellipsomètre à modulation de phase en réflexion n'utilisant qu'une longueur d'onde.

3.1.1 Principe

Considérons une interface supposée plane entre deux milieux (1) et (2). Soit une onde électromagnétique en incidence sur cette interface [Bruhat, 1997]. Les champs électriques incident, réfléchi et transmis E_i , E_r et E_t se décomposent chacun en deux composantes orthogonales: la polarisation p appartenant au plan d'incidence et la polarisation s orthogonale au plan d'incidence (voir fig.3.1).

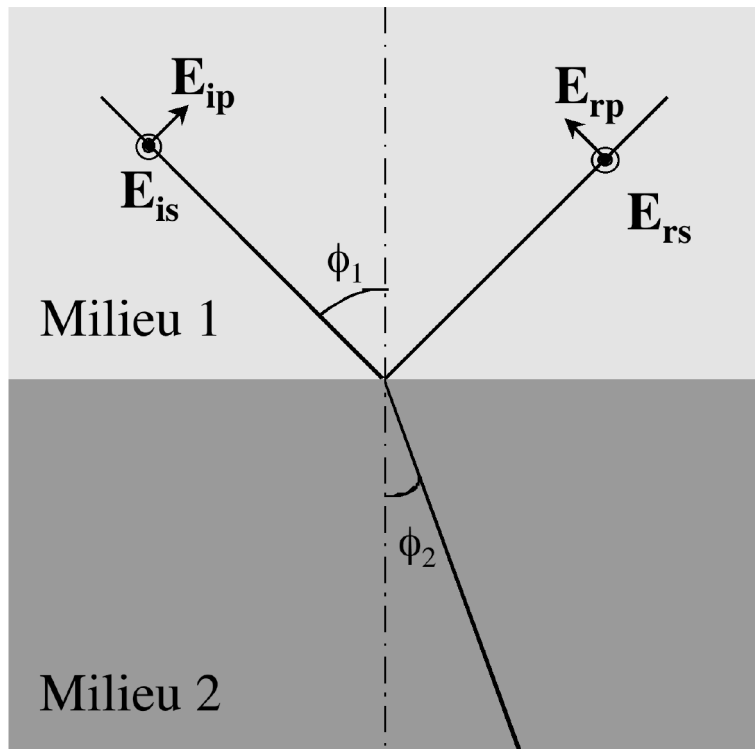


FIG. 3.1: Réflexion d'une onde électromagnétique sur une interface plane

Dans le but de décrire le principe de mesure de l'ellipsométrie en réflexion, nous nous intéressons à l'onde électromagnétique réfléchie sur l'interface de Fresnel considérée (*i.e.* moléculairement plane). On définit les coefficients de réflexion r_p et r_s correspondant respectivement aux polarisations p et s comme le rapport des amplitudes des ondes réfléchie et incidente.

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad (3.1)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (3.2)$$

où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules des coefficients de réflexion complexes r_p et r_s et δ_p et δ_s sont les phases de r_p et r_s , j est l'imaginaire pur de module 1.

Les réflectivités en énergie R_p et R_s pour les polarisations p et s sont définies comme suit:

$$\begin{aligned} R_p &= |r_p|^2 \\ R_s &= |r_s|^2 \end{aligned}$$

L'interface entre les milieux 1 et 2 étant supposée parfaitement plane et infiniment mince (interface de Fresnel), on relie les indices de réfraction N_1 et N_2 aux angles d'incidence ϕ_1 et de réfraction ϕ_2 à l'aide de la loi de Descartes 3.3:

$$N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 \quad (3.3)$$

La continuité des composantes tangentielles du champ électrique mène aux expressions suivantes pour les coefficients de réflexion:

$$r_p = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad (3.4)$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (3.5)$$

Prenons comme exemple l'interface liquide/vapeur pour l'eau. Le milieu 2 est donc l'eau d'indice de réfraction N_2 et le milieu 1 est la vapeur d'indice $N_1 = 1$. Les réflectivités pour les polarisations p et s peuvent être déduites des équations 3.4 et 3.5 en fonction de l'angle d'incidence ϕ_1 ; leur évolution en fonction de l'angle d'incidence est représentée sur la figure 3.2. Ce cas particulier est représentatif de la réflexion d'un faisceau de longueur d'onde λ sur une interface entre deux milieux transparents pour λ . Tandis que la réflectivité pour la polarisation s , R_s , est une fonction croissante de l'angle d'incidence ϕ_1 , la réflectivité R_p s'annule dans l'intervalle $[0, 90^\circ]$ pour un unique angle d'incidence ϕ_B ; il s'agit de l'angle de Brewster défini par:

$$\tan \phi_B = \frac{N_2}{N_1}.$$

Pour l'interface entre l'eau et sa vapeur, à 20°C , pour la longueur d'onde rouge ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), l'angle de Brewster vaut $\phi_B \sim 53^\circ$. Pour cet angle d'incidence, seule la composante de polarisation s est partiellement réfléchi, la composante de polarisation p est totalement transmise.

L'ellipsométrie en réflexion mesure le rapport ρ entre les coefficients de réflexion pour les polarisations p et s : $\rho = \frac{r_p}{r_s}$.

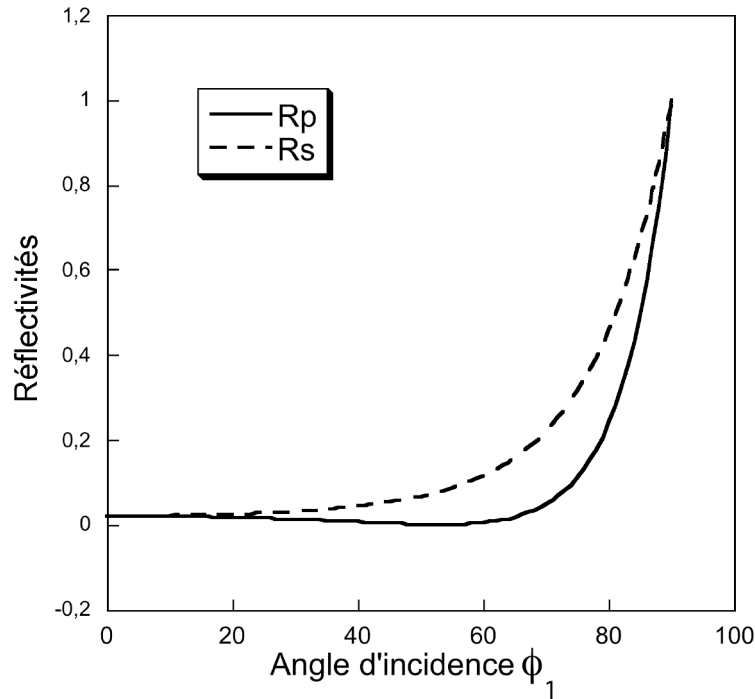


FIG. 3.2: Réflectivités pour les polarisations p et s dans le cas de l'interface eau/vapeur.

L'ellipsométrie en réflexion permet d'étudier des interfaces réelles (*i.e.* ni parfaitement planes ni infiniment minces). Pour une interface réelle, il existe entre les milieux (1) et (2), une zone de transition où la densité évolue de manière continue entre la densité de l'eau et la densité de la vapeur, par conséquent, l'indice de réfraction passe lui aussi continûment de N_2 à N_1 .

Dans le cas d'une interface réelle, la réflectivité pour la polarisation p passe par un minimum à l'angle de Brewster sans s'annuler. L'ellipsométrie en réflexion consiste à mesurer la déviation du minimum de R_p par rapport à 0. Cette déviation est liée à l'épaisseur de l'interface et à la rugosité que cette dernière peut présenter. L'ellipticité $\bar{\rho}$ est la partie imaginaire de ρ dont la partie réelle s'annule à l'angle de Brewster, elle peut être décomposée en deux contributions liées d'une part à l'épaisseur de l'interface et d'autre part à sa rugosité:

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}^E + \bar{\rho}^R.$$

3.1.2 Interprétation des mesures

On définit le paramètre ellipsométrique η à l'angle de Brewster pour des milieux transparents, pour la longueur d'onde λ en fonction des indices de réfraction N_1 et N_2 des milieux délimitant l'interface.

$$\eta = \frac{\lambda}{\pi} \frac{N_1^2 - N_2^2}{\sqrt{N_1^2 + N_2^2}} \bar{\rho}.$$

Le paramètre ellipsométrique a la dimension d'une longueur; il peut être, à l'image de l'ellipticité, décomposé en deux contributions relatives à l'épaisseur de l'interface et à sa rugosité:

$$\eta = \eta^E + \eta^R.$$

On s'intéresse à la contribution liée à l'épaisseur de l'interface. L'évolution continue des propriétés optiques de l'interface s'effectue sur une distance ℓ . L'indice de réfraction $N(z)$ dans cette région est une fonction de la coordonnée z perpendiculaire à l'interface. [Drude, 1959] propose un développement au premier ordre en ℓ/λ de la contribution $\bar{\rho}^E$ dans la région d'épaisseur ℓ . L'approximation de Drude s'exprime en termes de paramètre ellipsométrique comme suit:

$$\eta^E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(N(z)^2 - N_1^2)(N(z)^2 - N_2^2)}{N(z)^2} dz \quad (3.6)$$

La valeur absolue de η^E peut être interprétée comme une épaisseur optique en ce sens que sur la distance η^E l'indice de réfraction n'est pas constant. Dans le cadre de l'étude

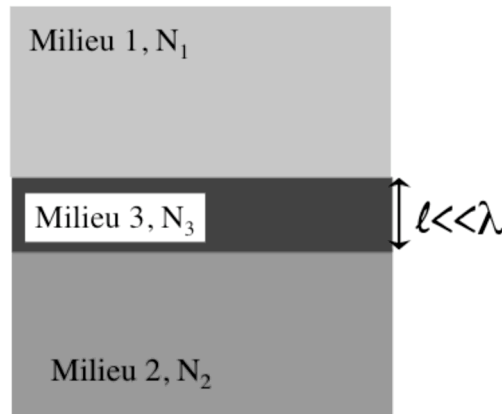


FIG. 3.3: Un film d'épaisseur ℓ d'un milieu (3) est situé entre les milieux (1) et (2)

du mouillage, nous nous intéressons au cas particulier où un film d'épaisseur ℓ d'un milieu (3) est situé entre les milieux (1) et (2) (fig. 3.3). Le but étant de déduire des mesures ellipsométriques l'épaisseur du film de mouillage. Tant que l'épaisseur du film de mouillage ℓ est petite devant λ et du moment que la contribution rugueuse à l'ellipticité peut être négligée (*i.e.* loin des points critiques des binaires constitués des milieux 1 et 3 et des milieux 2 et 3), on peut considérer que le système se résume à deux interfaces de Fresnel (interface entre les milieux 1 et 3 et les milieux 2 et 3) délimitant une région d'indice constant égal à N_3 . L'intégration de l'équation 3.6 permet de relier l'épaisseur du film de mouillage au paramètre ellipsométrique issu des mesures (Eq. 3.7).

$$\eta = \frac{(N_3^2 - N_1^2)(N_3^2 - N_2^2)}{N_3^2} \ell \quad (3.7)$$

De manière équivalente, on relie l'épaisseur ℓ du film de mouillage à l'ellipticité $\bar{\rho}$ via la longueur d'onde λ de la lumière polarisée utilisée et les indices de réfraction des milieux 1 (vapeur), 2 (sous-phase), 3 (film de mouillage). :

$$\ell = \bar{\rho} \frac{\lambda}{\pi} \frac{(N_1^2 - N_2^2)N_3^2}{\sqrt{N_1^2 + N_2^2}(N_3^2 - N_1^2)(N_3^2 - N_2^2)} \quad (3.8)$$

On note ici qu'il est nécessaire de connaître les indices optiques des différents milieux. En particulier, la différence d'indice $n_3 - n_2$ qui intervient au dénominateur dans l'équation 3.8 doit être connue précisément. En effet, cette quantité est susceptible de devenir très petite lorsque l'on s'approche d'une transition de mouillage vers un film épais. Il s'agit donc de la mesurer avec une grande précision, ce qui est effectué grâce au montage présenté dans le paragraphe 3.2.

3.1.3 Ellipsomètre à modulation de phase

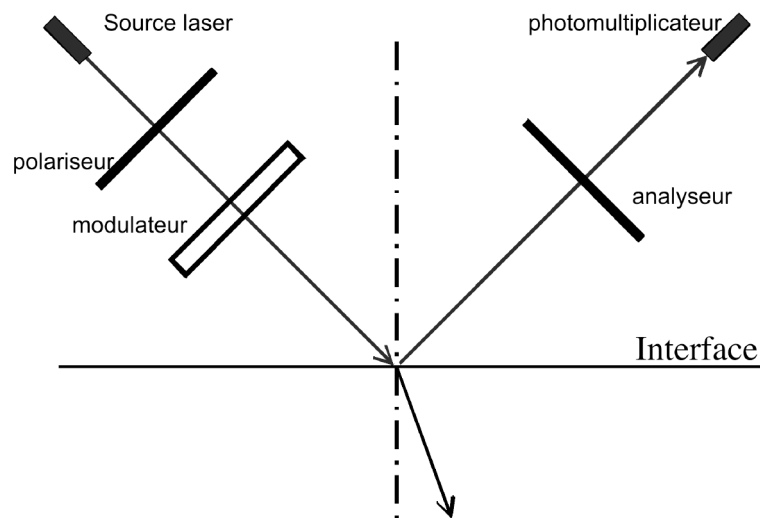


FIG. 3.4: Ellipsométrie à modulation de phase

La partie commune à tous les ellipsomètres consiste en 4 éléments: Source (ici: laser) – Polariseur – Analyseur – Photodétecteur. Ces différents éléments sont montés sur deux bras mobiles. La particularité des ellipsomètres utilisés durant cette thèse est la présence d'un modulateur de phase placé entre le polariseur et l'interface (Figure 3.4). Un ellipsomètre à modulation de phase permet l'automatisation de la détection et une réduction du temps de mesure. La modulation de la polarisation est effectuée à l'aide d'une modulation des propriétés optiques d'un barreau de silice. Initialement isotrope du point de vue optique, ce barreau de silice devient uniaxe par compression. La différence de marche δ entre les deux axes neutres du barreau est modulée à haute fréquence par compression du barreau dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière,

à la fréquence ω de résonance du barreau (de l'ordre de 10^4 Hz). Cette modulation $\delta = \delta_0 \sin(\omega t)$ permet une analyse harmonique du signal.

Soit M l'angle de l'axe neutre du modulateur avec le plan d'incidence, A , l'angle de l'analyseur avec ce même plan d'incidence et P , l'angle de polarisation du faisceau incident. L'intensité du faisceau lorsqu'il atteint l'analyseur s'écrit: $I(t) = I_0 + I_S \sin \delta + I_C \cos \delta$. Les quantités I_0 , I_S et I_C font intervenir les angles M , A et P . Les fonctions $\sin \delta$ et $\cos \delta$ peuvent être développées en série à l'aide des fonctions de Bessel J_m de première espèce et d'ordre m . Les angles ellipsométriques Ψ et Δ définis par $\rho = \tan \Psi \exp(j\Delta)$ sont reliés aux rapports R_ω et $R_{2\omega}$ des intensités des deux premiers harmoniques à l'intensité de la composante continue du signal qui atteint le détecteur:

$$R_\omega = \pm 2J_1(\delta_0) \sin(2\Psi) \sin(\Delta),$$

et

$$R_{2\omega} = \pm 2J_2(\delta_0) \sin(2\Psi) \cos(\Delta),$$

dans le cas des réglages indiqués au paragraphe suivant ($P=45^\circ$, $M=0$, $A=\pm 45^\circ$).

La mesure de R_ω et $R_{2\omega}$ à l'aide de deux détections synchrones reliées aux photomultiplicateurs permet de remonter aux parties réelle et imaginaire de l'ellipticité. À l'angle de Brewster, la partie réelle de l'ellipticité est nulle. Expérimentalement, l'angle d'incidence du faisceau est choisi de manière à minimiser le signal $R_{2\omega}$ mesuré. Une lame demi-onde est utilisée, elle permet de changer le signe du signal qui nous intéresse (R_ω) sans changer le signe du bruit éventuel. Ainsi, en prenant la différence entre le signal avec ou sans lame $\lambda/2$, on est capable d'extraire $2R_\omega$ sans contribution parasite. De plus, l'angle ellipsométrique Ψ étant petit devant 1 tant que l'épaisseur ℓ du film est petite devant la longueur d'onde, on en déduit:

$$R_\omega = 2\bar{\rho} \quad (3.9)$$

En conclusion, la mesure des quantités R_ω et $R_{2\omega}$ permet de déduire la partie imaginaire de l'ellipticité qui est reliée à l'épaisseur d'un film par la relation 3.8.

3.1.4 Réglages

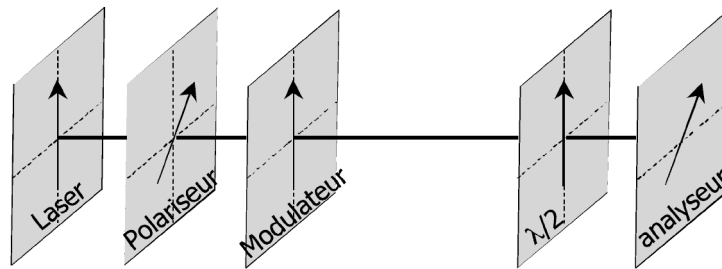


FIG. 3.5: Réglages

L'utilisation de l'ellipsomètre est subordonnée au bon réglage des différentes optiques qui entrent en jeu. Une fois les réglages optiques effectués, les axes principaux du modulateur doivent être parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence; le polariseur et l'analyseur doivent être positionnés à 45° du modulateur. Le déroulement pas-à-pas des réglages optiques est présenté ci-après.

Une lame quart d'onde est placée après le laser afin d'obtenir un faisceau dont l'intensité transmise après le polariseur P soit indépendante de la direction de ce dernier.

Le modulateur étant éteint pour ne constituer qu'une lame isotrope, on détermine ensuite la direction de polarisation p en recherchant la position du polariseur P qui fournit l'extinction du faisceau après réflexion sur une surface d'eau, l'incidence se faisant à l'angle de Brewster pour l'interface eau/air (53°).

Les deux bras de l'ellipsomètre étant à 180° l'un de l'autre, la direction de l'analyseur A est choisie de manière à obtenir l'extinction du faisceau résultant.

Les axes principaux de la lame demi-onde intercalée entre le polariseur (P) et l'analyseur (A) doivent être alignés avec la polarisation verticale. Pour positionner correctement la lame 1/2 onde, on se place à l'extinction (*i.e.* le polariseur et l'analyseur sont croisés), la présence ou non de la lame ne doit pas modifier l'extinction.

Une fois tous ces réglages effectués, il ne reste qu'à positionner le modulateur. On aligne tous les éléments optiques de telle sorte que la polarisation verticale "passe", c'est-à-dire que $L=P=A$. Une fois allumé, le modulateur est alors correctement positionné quand le signal de fréquence double $R_{2\omega}$ est minimum.

Finalement, il s'agit de tourner le polariseur et l'analyseur de sorte que leur axe soit à 45° du modulateur.

Les positions des optiques sont représentées sur la figure 3.5.

3.2 La réfractométrie différentielle

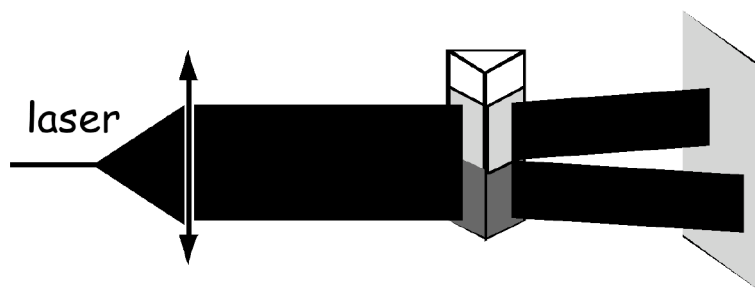


FIG. 3.6: Montage expérimental pour la réfractométrie différentielle.

Il est nécessaire de mesurer précisément les indices de réfraction des différents milieux qui entrent en jeu. D'une part, ils interviennent dans la formule de Drude 3.8 qui permet de déduire les épaisseurs de film de mouillage de l'ellipticité mesurée. D'autre part, l'évaluation des forces d'interaction en jeu, en particulier les forces de van der Waals

longue portée (chap. 4), nécessite de connaître précisément les indices des milieux en présence. Plus précisément, la différence entre l'indice du film de mouillage et l'indice de la sous-phase aqueuse est une quantité à évaluer précisément puisqu'elle est susceptible de s'annuler près de la transition de mouillage vers un film épais. Plutôt que de déterminer indépendamment les indices n_3 et n_2 qui deviennent très proches l'un de l'autre près de la transition, il est plus judicieux de mesurer directement la différence d'indices $n_3 - n_2$ pour éviter de cumuler les erreurs de mesure. De plus, cela permet de mesurer les indices dans des conditions d'équilibre thermodynamique des deux phases.

Dans une cellule à base triangulaire, on met en présence les deux phases liquides dont on veut mesurer la différence d'indices. On envoie une nappe laser sur la cellule.¹ Le dispositif ainsi formé (Fig. 3.6) est l'équivalent de deux prismes d'indices optiques différents et de même angle au sommet. Ainsi la nappe laser incidente sur le système se sépare en deux nappes à la sortie des prismes. En fonction de l'angle d'incidence de la nappe laser sur la cellule prismatique, l'écart entre les deux nappes résultantes varie. En cherchant, par rotation du prisme, l'angle qui correspond à la déviation minimale d'une nappe par rapport à l'autre, il est possible de remonter à la différence d'indices entre les deux phases. Pour cela, on plonge la cellule prismatique dans une des deux phases - l'alcane par exemple - ainsi l'un des deux faisceaux n'est pas dévié à la traversée de la cellule. On obtient alors la déviation minimale entre les deux faisceaux quand le deuxième est parallèle à la base du triangle à l'intérieur du prisme.

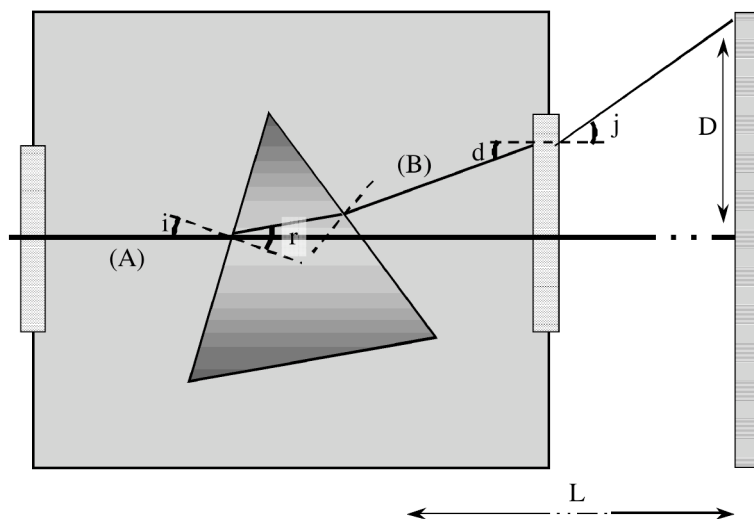


FIG. 3.7: Réfractométrie différentielle: trajet des faisceaux lumineux.

La figure 3.7 montre les trajets effectués par les faisceaux traversant le système. Le faisceau A (trait épais) n'est pas dévié, il arrive en incidence normale sur les fenêtres extérieures et il traverse la cellule prismatique en ne passant toujours que dans la phase A d'indice n_A . La déviation minimale pour le faisceau B est obtenue lorsque ce dernier

1. Il faut utiliser la même longueur d'onde que pour la mesure d'ellipticité puisque l'indice dépend de la longueur d'onde

traverse la cellule prismatique parallèlement à la base du prisme ($r = \pi/6$ avec les notations de la figure 3.7).

Déterminons la déviation D entre les deux faisceaux en fonction des indices n_A et n_B des phases A et B en présence.

Le faisceau traverse la première fenêtre de l'enceinte en incidence normale, il n'est pas dévié à ce niveau.

À l'entrée du prisme, la loi de Descartes s'écrit:

$$n_A \sin i = n_B \sin r \text{ où } r = \pi/6, \text{ donc: } \sin i = \frac{n_B}{2n_A}.$$

Cette technique étant utilisée pour la mesure d'indices très proches, on considère que l'angle d'incidence i du faisceau B est proche de $\pi/6$. On utilise donc le développement $\sin(i) \sim \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}(\frac{\pi}{6} - i)$. On en déduit:

$$\frac{\pi}{6} - i \sim \frac{n_A - n_B}{\sqrt{3}n_A}$$

La loi de Descartes au niveau de la deuxième fenêtre de l'enceinte s'écrit:

$$n_A \sin d = n_{\text{air}} \sin j,$$

où $d = 2(\frac{\pi}{6} - i)$

Puisque l'angle i est proche de $\pi/6$, l'angle d est petit devant 1. De plus, n_{air} est supposé être égal à 1. On en déduit: $\frac{2(n_A - n_B)}{\sqrt{3}} = \sin j$.

On peut alors en déduire la déviation D mesurée sur l'écran. Cette dernière étant reliée simplement à j , on en déduit finalement:

$$n_A - n_B = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{D}{L}.$$

L'erreur sur Δn est du même ordre que l'erreur sur la mesure de D c'est-à-dire de l'ordre du pourcent.

3.3 L'interférométrie

Pour mesurer des angles de contact très faibles une méthode consiste à utiliser le bord de la goutte comme un optique avec lequel on produit des interférences. Si l'on éclaire une goutte de liquide déposée sur une surface lisse (dans notre cas le substrat est liquide), il est possible d'observer des franges d'interférences localisées sur la goutte pour peu que l'angle de contact soit assez faible (typiquement de l'ordre du degré). Ces franges proviennent d'interférences entre le faisceau réfléchi par la goutte et celui réfléchi par la partie de substrat recouverte par la goutte.

Les franges se produisent pour une distance de liquide traversé bien définie: elles peuvent être assimilées à des courbes de niveau donnant le relief de la surface supérieure

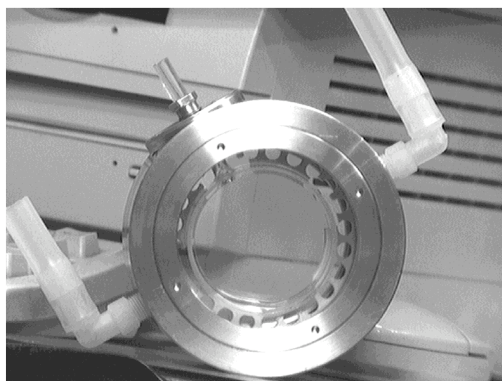


FIG. 3.8: Cellule d'interférométrie

de la goutte. Il est donc possible grâce à ces franges de remonter au profil complet de la goutte et en particulier à son angle de contact.

Cette technique a été utilisée pour mesurer les angles de contact de gouttes d'alcane déposées sur des solutions aqueuses. En particulier dans le cas de l'hexane déposé sur une saumure de NaCl de concentration 2.5 mol/L en fonction de la température. La régulation de température du système se fait à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule en verre contenant le système physique est placée dans un thermostat en laiton qui assure une circulation d'eau tout autour de la cellule (fig. 3.8).

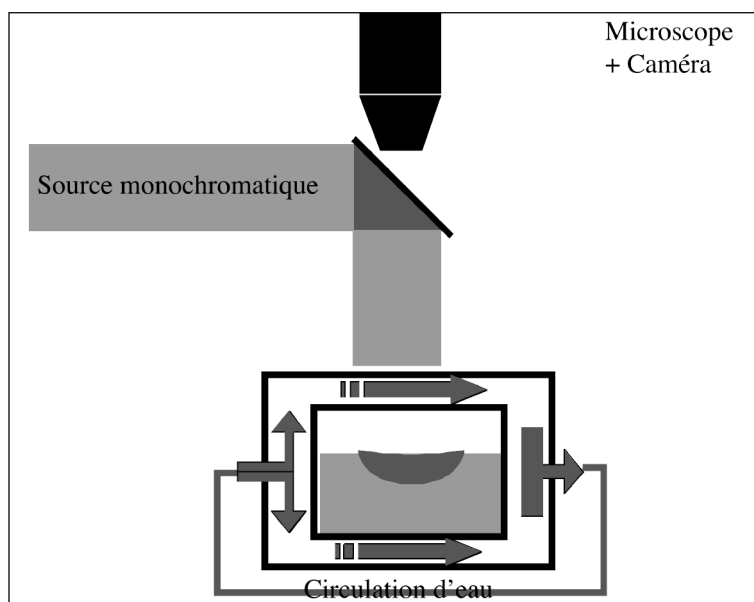


FIG. 3.9: Montage interférentiel pour la mesure des angles de contact. La température du système est régulée par un bain thermostaté. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 546nm$.

La source de lumière utilisée est une lampe à arc de mercure filtrée dans le vert, la

longueur d'onde est alors: $\lambda = 546\text{nm}$. On utilise une lampe monochromatique plutôt qu'une source cohérente afin d'éviter la granularité laser (speckle). Le faisceau incident est vertical et on observe les franges localisées sur la goutte à l'aide d'un microscope (fig. 3.9).

À partir de l'analyse des franges d'interférences observées, on remonte au profil de la goutte en notant que l'interfrange $i = \lambda/2n$, où n est l'indice dans la goutte (Fig. 3.10).

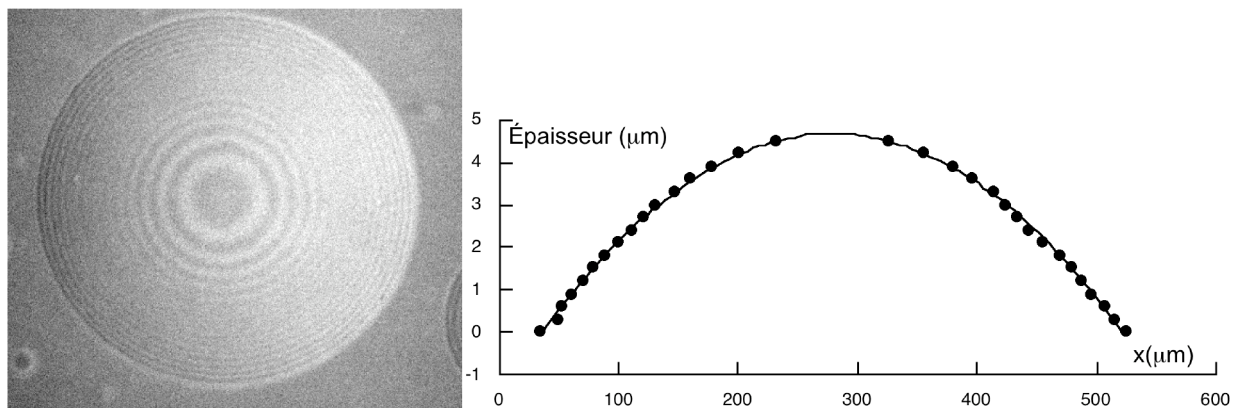


FIG. 3.10: Franges d'interférence formées sur la goutte (vue de dessus). Profil de la goutte déduit de l'analyse des franges d'interférence.

3.4 Montage expérimental pour l'étude de l'effet Casimir

Les travaux présentés dans le chapitre 7 ont nécessité de concevoir un nouveau montage afin de réguler la température du système et effectuer les mesures ellipsométriques.

3.4.1 Cellule et remplissage

Le mélange binaire méthanol/alcane est placé dans une cellule en verre recuit de forme cylindrique dans laquelle se trouve un parallélépipède (dimensions $20\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) en silice (fig. 3.11). L'ensemble a été recuit avec soin pour relaxer les éventuelles contraintes produites lors de la fabrication de la cellule. Ceci consiste à placer la cellule dans un four à 550°C et ce, pendant 24h, puis de descendre en température par pas de 50°C toutes les 12h. Le mélange (méthanol/alcane) est introduit dans la cellule cylindrique de manière à ce que la surface libre du réservoir soit à environ 5 mm en dessous de la surface supérieure du parallélépipède de silice. Le volume de liquide introduit dans la cellule en verre est d'environ 5.6 mL.

Remplir la cellule nécessite quelques précautions. En effet, les liquides utilisés étant volatiles, la composition du mélange risquerait d'être très approximative sans ces quelques précautions. De plus, la cellule devant être scellée à la flamme, il n'est pas conseillé de laisser des traces de produits inflammables dans le queusot. Par conséquent, une fois la

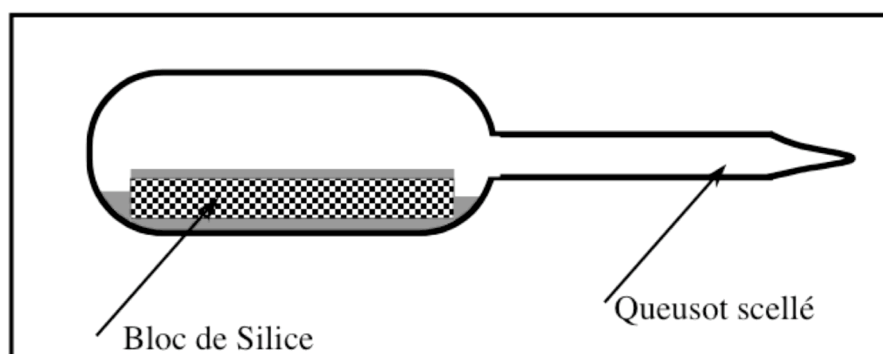


FIG. 3.11: Cellule scellée en verre contenant le substrat de silicium sur lequel le mélange binaire méthanol / alcanes s'adonne sous forme de film de mouillage.

quantité adéquate de méthanol introduite dans la cellule, celle-ci est refermée immédiatement par un bouchon en perbunan et plongée dans un bain d'azote liquide afin de solidifier le liquide au fond de la cellule. La même procédure est suivie pour la deuxième étape qui consiste à introduire l'alcane. La cellule ainsi préparée est alors scellée à la flamme.

3.4.2 Régulation de température

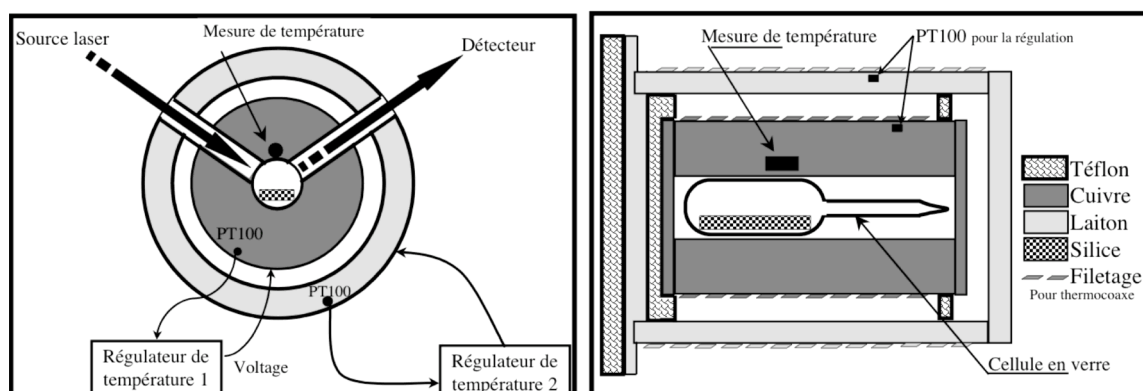


FIG. 3.12: Montage expérimental. La régulation de température est effectuée à l'aide d'un fil thermorésistif spiralé autour de deux cylindres concentriques en cuivre et laiton. À gauche, une coupe de l'ensemble dans le plan contenant le faisceau laser de l'ellipsomètre. À droite, une vue de côté du montage, en coupe.

Les premiers essais ont été effectués en utilisant un bain thermostaté pour réguler la température. Toutefois, ici, il est apparu après des mois d'effort, que de maintenir durant plusieurs jours une température de 50°C voire de 80°C avec une précision d'au moins 0.01 K était difficile pour ne pas dire impossible. En effet, les temps d'équilibre du film de mouillage dans ces systèmes critiques sont de l'ordre de la semaine. Sur cette échelle de temps, l'eau du bain thermostaté, s'évapore inévitablement. Le seul fait d'ajouter de l'eau

dans le bac chaque jour suffit à destabiliser le système et à casser le film éventuellement formé. L'autre inconvénient de l'utilisation d'une circulation d'eau pour la thermostatisation réside dans le fait que la cellule de verre est cylindrique, ainsi, l'eau, autour de la cellule, forme une lentille et transforme le faisceau ponctuel incident en une nappe de lumière. L'intensité arrivant sur le détecteur est de ce fait fortement diminuée.

Après avoir insisté longuement pour essayer de mesurer quoi que ce soit avec ce type de thermostatisation, il a finalement été décidé de renoncer à la régulation par circulation d'eau (qui est très efficace pour la plupart des mesures effectuées précédemment mais qui manifestement n'était pas adaptée à ce genre de système).

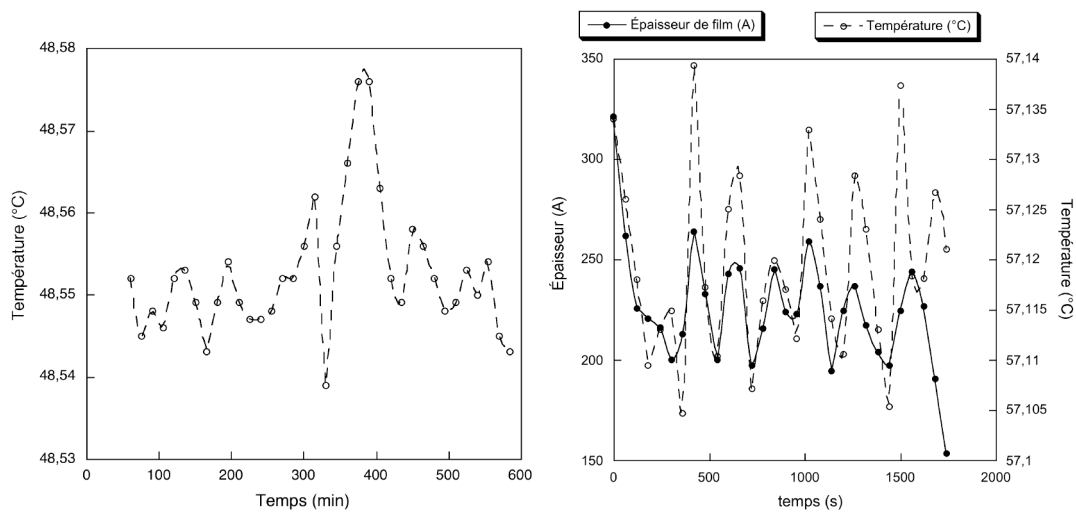


FIG. 3.13: Les fluctuations de température de l'ordre de 0.02°C induisent des fluctuations de l'épaisseur du film de mouillage de l'ordre de 20 %

Un nouveau montage a donc été réalisé. La régulation de température se fait alors à l'aide d'un fil résistif spiralé autour de cylindres conducteurs. Il a donc été nécessaire de concevoir un système et de l'adapter à l'ellipsomètre. La figure 6.3 représente le montage conçu dans ce but. Il s'agit de deux cylindres concentriques, le cylindre extérieur est en laiton, le cylindre intérieur est en cuivre. Le choix des matériaux est simplement lié aux contraintes d'usinage: le cuivre est le matériau le plus conducteur pour la chaleur et il aurait très bien pu être utilisé pour les deux cylindres. Toutefois, c'est un matériau plus délicat à usiner, il a donc été réservé à la partie en contact avec la cellule de verre qui exigeait une précision de température plus importante que l'extérieur. Le fil résistif est un thermocoaxe, il s'agit d'un fil conducteur isolé. Le cylindre extérieur est chauffé à une température légèrement inférieure (quelques degrés) à la température désirée au niveau de la cellule.

Deux boîtiers de régulation commerciaux sont utilisés (JUMO DICON SM à l'intérieur et CAL 3300 de Mecì à l'extérieur). Le principe en est simple, une consigne de température est enregistrée, une sonde de température (PT100) est placée près du fil résistif, la température mesurée est envoyée au boîtier électronique et un système PID se charge de modifier la puissance électrique injectée dans la résistance chauffante afin de réduire

l'écart entre la consigne et la température mesurée. Les boîtiers assurent une régulation au $1/10^e$ de degré. Toutefois, l'inertie des cylindres permet, une fois la température de consigne atteinte, d'obtenir une stabilité de l'ordre de quelques centièmes de degrés (fig. 3.13). La température est mesurée avec une sonde différente de celles qui permettent la régulation. La sonde de mesure est placée au plus près de la cellule en verre dans le cylindre intérieur en cuivre, il s'agit d'une sonde à quartz qui permet de mesurer des écarts de température de 10^{-4} Degrés.

Ce nouveau système de régulation demande à être amélioré. En effet, les fluctuations de température (± 0.02 °C) engendrent des fluctuations du film de mouillage de l'ordre de 20%. L'amélioration pourra se faire, par exemple, en remplaçant les boîtiers de régulation par des systèmes plus performants. Toutefois, étant donnés les temps caractéristiques extrêmement longs des systèmes (les courbes présentées dans le chapitre 7 ont nécessité chacune plus de 200 jours d'acquisition), les résultats préliminaires présentés ci-après sont obtenus en se contentant de cette précision.

3.4.3 Propriétés des systèmes

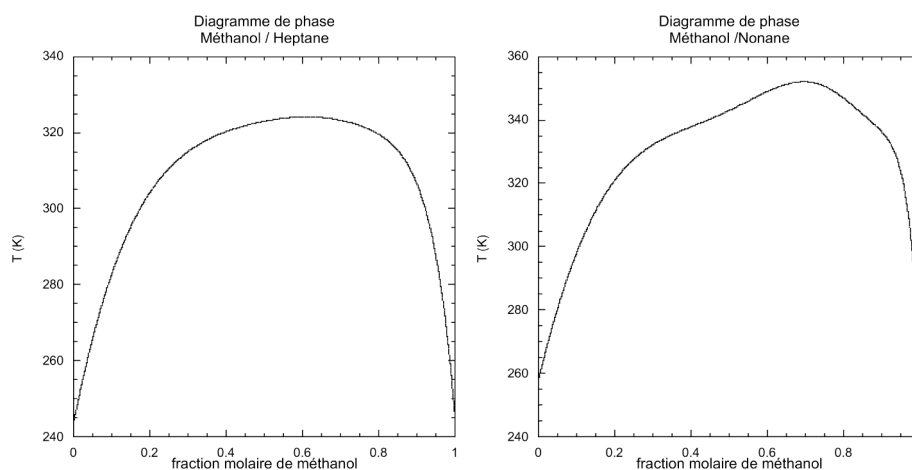


FIG. 3.14: Diagramme de phase pour les mélanges binaires méthanol / heptane et méthanol/nonane

Les diagrammes de phase (T en fonction de la fraction molaire en méthanol) des mélanges binaires méthanol/heptane et méthanol/nonane sont représentés sur la figure 3.14 d'après [Skrzecz, 1991].

Les compositions critiques des mélanges sont les suivantes:

- 0.61 mol de méthanol pour 0.39 mol d'heptane, soit 0.33 g de MeOH pour 0.66 g d'heptane.
- 0.694 mol de méthanol pour 0.306 mol de nonane, soit 0.362 g de MeOH pour 0.638 g de nonane.

Les températures critiques ont été mesurées en observant l'apparition d'une interface entre les deux fluides (méthanol et alcane) en abaissant la température. La température critique ainsi déterminée vaut $49.8^{\circ}C$ pour le mélange méthanol et heptane et $79.5^{\circ}C$

pour le mélange méthanol et nonane. Toutefois, cela ne constitue pas une mesure précise; de plus, la mesure de la température critique a été effectuée sur des mélanges différents de ceux utilisés pour les mesures ellipsométriques. L'erreur sur les compositions, ou bien la quantité d'eau présente dans les mélanges peuvent induire des écarts importants pour la température critique.

Dans la suite, les températures critiques utilisées sont celles issues des diagrammes de phase: pour le mélange méthanol et heptane, $T_C^{MH} = 51^\circ C$ pour le mélange méthanol et nonane, $T_C^{MN} = 79^\circ C$.

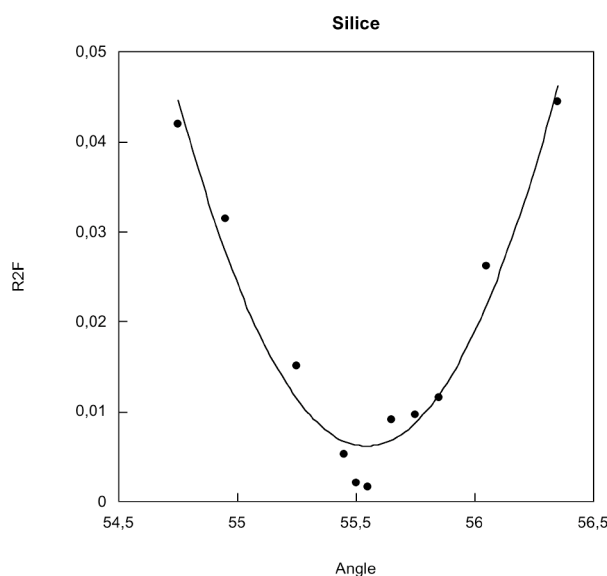


FIG. 3.15: L'angle de Brewster de la silice est de $55,5^\circ$ ce qui mène à un indice de réfraction de 1.457

Les mesures ellipsométriques nécessitent de connaître les indices de réfraction des systèmes. Une façon simple de déterminer l'indice optique du barreau de silice, étant donné notre équipement, consiste à déterminer l'angle de Brewster. On utilise donc l'ellipsomètre, le faisceau laser est envoyé sur le barreau de silice nu et la lumière réfléchie est analysée. On cherche alors l'angle d'incidence pour lequel le signal $R_{2\omega}$ est minimum. La figure 3.15 représente le signal $R_{2\omega}$ en fonction de l'angle d'incidence. L'indice de la silice en est déduit: $n_{SiO_2} = 1.457$ à comparer à la valeur de 1.46 disponible dans la littérature [Weast, 1985].

Dans ces systèmes, la détermination de l'indice du film de mouillage n'est pas délicate. En effet, les quantités intervenant dans la formule de Drude 3.8, sont les différences entre l'indice du film et les indices des deux autres phases. Ici, l'indice du substrat vaut 1.457, l'indice de la vapeur est pris égal à 1 et l'indice du film est de l'ordre de 1.3 comme nous allons le voir dans la suite. Les différences d'indices sont donc grandes et ne nécessitent pas une grande précision dans leur détermination. De plus, les liquides constituant les mélanges binaires sont portés à une température très éloignée des températures critiques liquide/vapeur, les indices des mélanges méthanol / alcanes sont donc pris constants sur

l'intervalle de température considéré.

On se contente alors de déterminer l'indice des mélanges binaires par le calcul sans les mesurer. Pour cela, on utilise le principe d'additivité des réfractivités molaires [Weast, 1985]:

$$R_{\text{mel}} = \sum_i x_i R_i,$$

où la somme se fait sur les différents constituants du mélange, x est la fraction molaire et R est la réfractivité molaire qui s'exprime en fonction de l'indice de réfraction n comme suit: $R = \frac{M n^2 - 1}{\rho n^2 + 2}$, M étant la masse molaire et ρ la densité.

Ainsi, on exprime l'indice optique du mélange en inversant cette dernière relation:

$$n_{\text{mel}} = \sqrt{\frac{M_{\text{mel}} + 2\rho_{\text{mel}}R_{\text{mel}}}{M_{\text{mel}} - \rho_{\text{mel}}R_{\text{mel}}}}$$

En écrivant:

$$\rho_{\text{mel}} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2}} \text{ et } M_{\text{mel}} = x_1 M_1 + x_2 M_2,$$

et sachant que: $n_{\text{MeOH}} = 1.326$, $n_{\text{heptane}} = 1.3655$ et $n_{\text{nonane}} = 1.4054$, on en déduit:

$$n_{\text{MeOH/heptane}} = 1.3532 \text{ et } n_{\text{MeOH/nonane}} = 1.3776.$$

Chapitre 4

Rôle des interactions à longue portée dans les transitions de mouillage

Sommaire

4.1	Forces à longue portée et transition de mouillage	50
4.1.1	Forces de van der Waals	50
4.1.2	Transition de mouillage séquentielle	54
4.1.3	Mouillage des alcanes sur l'eau	55
4.2	Observation expérimentale des singularités de l'énergie libre	57
4.2.1	Hexane/Saumure: Résultats antérieurs	57
4.2.2	Mesure des angles de contact	58
4.2.3	Observations et difficultés expérimentales	58
4.2.4	Résultats expérimentaux à l'équilibre	60
4.2.5	Prédictions théoriques pour le mouillage de l'hexane sur saumure – Collaboration avec J.O. Indekeu et V. Weiss	63
4.2.6	Conclusion sur l'étude de l'hexane sur la solution de NaCl	65
4.3	À la recherche d'un point critique terminal	66
4.3.1	Système: Alcanes/Glucose	66
4.3.2	Protocole expérimental	69
4.3.3	Résultats et diagramme de phase de mouillage	71
4.3.4	Discussion	73
4.4	Conclusion	75

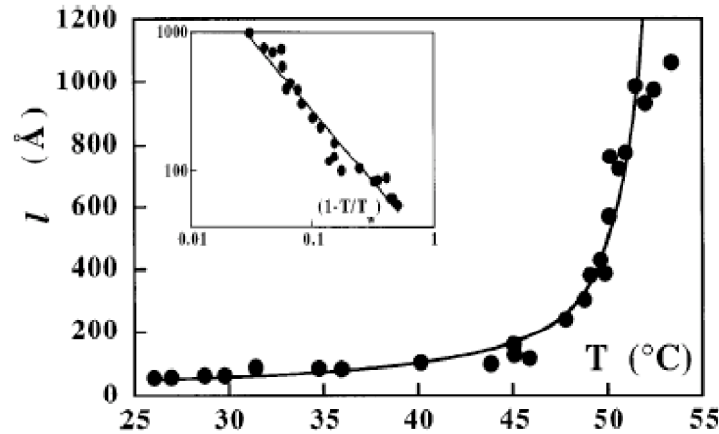


FIG. 4.1: Évolution de l'épaisseur d'un film de pentane déposé sur de l'eau en fonction de la température [Ragil *et al.*, 1996]

4.1 Forces à longue portée et transition de mouillage

La nature d'une transition de mouillage peut être modifiée par la présence de forces de van der Waals à longue portée. Ainsi, une transition de mouillage continue peut se produire du seul fait de la présence de forces à longue portée.

Malgré l'intérêt certain suscité par la nature continue des transitions de mouillage, ce n'est que récemment que la première transition de mouillage critique a été observée expérimentalement. En 1996, [Ragil *et al.*, 1996] ont observé une transition continue entre un film (relativement) mince et un film épais de pentane (en contact avec sa vapeur) sur de l'eau (fig. 4.1). À basse température, un film d'environ 100 Å (mais non moléculaire) est mesuré, en augmentant la température, le film de pentane s'épaissit continûment jusqu'à diverger. La croissance continue du film de mouillage et l'absence d'hystérésis attestent du caractère critique de la transition de mouillage.

Après avoir défini ce que l'on appelle forces à longue portée de van der Waals, nous verrons comment la prise en compte de ces forces peut expliquer l'observation d'une transition critique: le mouillage critique dû aux forces à longue portée (*Long-Range Critical Wetting* noté LRCW). Nous présenterons ensuite une caractérisation du mouillage LRCW. Ceci, d'une part en proposant une mesure directe des singularités de l'énergie libre des systèmes en question, d'autre part, en présentant le diagramme de phase global du mouillage LRCW.

4.1.1 Forces de van der Waals

L'interaction entre deux particules i et j polarisables distantes de ℓ dans le vide, s'écrit: $V(\ell) = -C_{ij}/\ell^6$. C'est une interaction attractive dont l'amplitude C_{ij} dépend des polarisabilités des molécules et de leurs moments dipolaires. Cette attraction est à l'origine de

la cohésion des liquides.

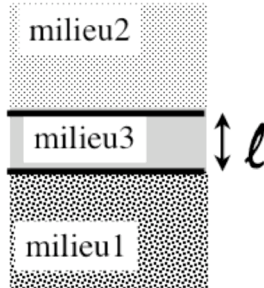


FIG. 4.2: Le potentiel effectif entre les deux interfaces délimitant le film décroît en $1/\ell^2$ et dépend de la constante de Hamaker W .

La généralisation au cas de l'interaction entre deux plans de particules espacés d'une distance ℓ découle alors de l'intégration dans les deux demi-espaces des interactions particule-particule. Ainsi, il est possible de décrire l'interaction de deux demi-espaces distants de ℓ et séparés par un milieu 3 par le potentiel suivant (fig. 4.2):

$$V_{123}(\ell) = -\frac{W}{12\pi\ell^2}, \quad (4.1)$$

où W est la constante de Hamaker qui dépend des trois milieux en présence. W a les dimensions d'une énergie. Le potentiel $V_{123}(\ell)$ ainsi introduit est le potentiel effectif d'interaction entre les interfaces 1-3 et 2-3 séparées par la distance ℓ . La nature attractive ou répulsive de ce potentiel dépend du signe de la constante de Hamaker. Si $W > 0$ alors, les forces de van der Waals sont attractives, elles s'opposent à la formation d'un film. Si $W < 0$, les forces de van der Waals, répulsives, favorisent la formation d'un film. Ainsi la pression $\Pi(\ell)$ qu'il faut exercer pour maintenir le film à une épaisseur ℓ est liée à $V_{123}(\ell)$ par la relation:

$$\text{Pression de disjonction : } \Pi(\ell) = -\frac{\partial V_{123}(\ell)}{\partial \ell}.$$

Soient deux milieux 1 et 2 séparés par un milieu 3. La constante de Hamaker se déduit des propriétés diélectriques des milieux en question. Les simplifications du calcul complet de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (DLP, [Dzyaloshinskii *et al.*, 1961]) et du spectre diélectrique par [Israelachvili, 1985] nous permettent de déduire la constante de Hamaker des indices optiques des milieux, de leur constantes diélectriques statiques et d'une fréquence d'absorption commune ν dans l'ultra-violet en négligeant les effets de retard¹. La constante de Hamaker peut alors s'écrire $W_{\nu=0} + W_{\nu>0}$, où $W_{\nu=0}$ est la contribution à fréquence nulle due aux dipôles et $W_{\nu>0}$ représente la contribution des forces dispersives. Les expressions des deux contributions à la constante de Hamaker sont alors [Israelachvili, 1985]:

1. Ce qui est ici pertinent puisque les épaisseurs de films mesurées par ellipsométrie n'excèdent jamais 1000Å

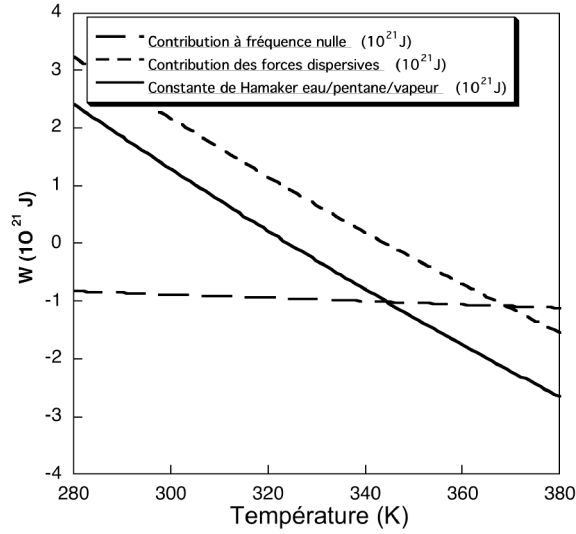


FIG. 4.3: Constante de Hamaker pour le système pentane/eau en fonction de la température. Contribution des forces dispersives et contribution à fréquence nulle.

$$W_{\nu=0} = \frac{3}{4} k_B T \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)}$$

$$W_{\nu>0} = \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)(n_1 + n_3)(n_2 + n_3)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)(\sqrt{n_1^2 + n_3^2})(\sqrt{n_2^2 + n_3^2})}}$$

n_i , avec $i = 1, 2, 3$, sont les indices de réfraction des trois milieux (où le milieu 3 constitue le film), ϵ_i sont les constantes diélectriques des milieux, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système.

Il est important de remarquer que rien ne préjuge du signe de la constante de Hamaker dans le cas de trois milieux distincts. En effet, alors que la quantité $W_{\nu=0}$, correspondant aux forces dipolaires, varie peu avec la température, les indices de réfraction, eux, dépendent fortement de la température du système si bien que la quantité $W_{\nu>0}$ peut voir son signe changer quand la température augmente. La Fig. 4.3 donne un exemple concret de système dont la constante de Hamaker change de signe; il s'agit d'un film de pentane à l'interface entre l'eau et leur vapeur commune. Nous verrons qu'il est également possible de modifier fortement la nature de l'interaction (*i.e.* le signe de W) en changeant la concentration d'un soluté ajouté dans l'une des phases.

Le potentiel effectif d'interaction, agissant entre les deux interfaces qui délimitent le film de mouillage, peut alors passer d'un caractère attractif à un caractère répulsif lorsque la température du système augmente. Introduisons à ce stade le terme suivant du développement en $1/\ell$ du potentiel effectif de van der Waals puisque la constante de Hamaker W peut devenir petite [Dietrich and Schick, 1985]:

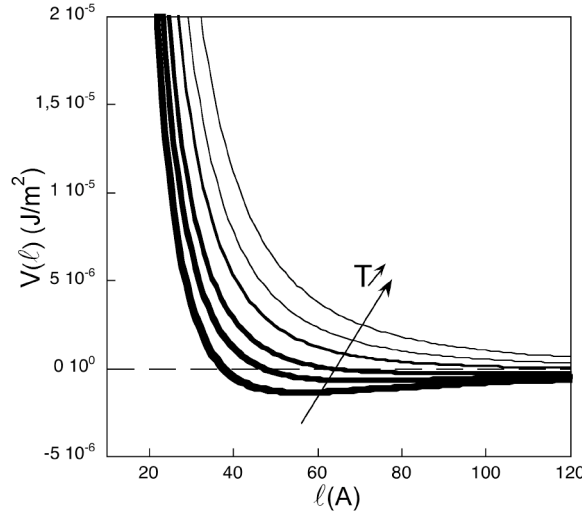


FIG. 4.4: Potentiel de van der Waals en fonction de la distance entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage. Quand la température augmente, le minimum du potentiel est déplacé vers les grandes séparations ℓ .

$$V_{123}(\ell) = -\frac{W}{12\pi\ell^2} + \frac{B}{\ell^3}, \quad (4.2)$$

où B est généralement supposée constante positive et s'exprime en $J.m$. On donnera l'origine physique et le signe de B en détail plus tard.

L'état d'équilibre d'un film de mouillage (milieu 3) déposé sur un substrat (milieu 1) en présence de vapeur (milieu 2) correspond à un minimum du potentiel $V_{123}(\ell)$ ou, de manière équivalente, à l'équilibre des forces en présence.

Considérons de nouveau le cas concret d'un film de pentane (milieu 3) sur de l'eau (milieu 2) en présence de leur vapeur (milieu 1). À 300 K, la constante de Hamaker est de l'ordre de $k_B T$ ($\approx 10^{-21} J$), la constante B correspondant au terme suivant dans le développement du potentiel dû aux interactions intramoléculaires de van der Waals est typiquement de l'ordre de $10^{-31} J.m$ ([Saam and Shenoy, 1995] du côté théorique et [Ragil *et al.*, 1996] côté expérimental). En ne considérant que les forces longue portée de van der Waals, l'épaisseur du film de pentane découle de la minimisation du potentiel V_{123} (voir éq. 4.2):

$$\ell_{eq} = \frac{18\pi B}{W}$$

Pour cet exemple, l'épaisseur d'équilibre du film de pentane est de l'ordre de 100 Å. Lorsque la température du système augmente, les indices de réfraction sont modifiés, plus particulièrement, la différence d'indice entre le pentane et l'eau ($n_3 - n_1$) change de signe. Ainsi, la quantité $W_{\nu>0}$ décroît jusqu'à s'annuler pour une certaine température: la constante de Hamaker du système s'annule et change de signe à une température $T_{w,c}$. On

peut considérer qu'autour de $T_{w,c}$, la constante de Hamaker est proportionnelle à l'écart à la température $T_{w,c}$: $W = W_0(T - T_{w,c})$. Les forces longue portée de van der Waals entre les interfaces pentane/eau et pentane/vapeur, passent alors d'un caractère attractif à basse température à un caractère répulsif après $T_{w,c}$. Le film de pentane voit alors son épaisseur augmenter continûment jusqu'à diverger (fig. 4.4). En effet, l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage se déduit de la minimisation du potentiel de van der Waals et s'écrit donc [Dietrich and Schick, 1985]:

$$\ell_{eq} = \frac{18\pi B}{W_0(T - T_{w,c})}. \quad (4.3)$$

Pour un système donné, pour peu que la gamme de températures soit accessible, il est donc possible de piloter la nature attractive ou répulsive des interactions longue portée. Typiquement, dans le cas d'un film de pentane sur de l'eau la constante de Hamaker change de signe à $50^\circ C$ en accord avec les observations expérimentales de [Ragil *et al.*, 1996] qui seront présentées dans le paragraphe suivant.

4.1.2 Transition de mouillage séquentielle

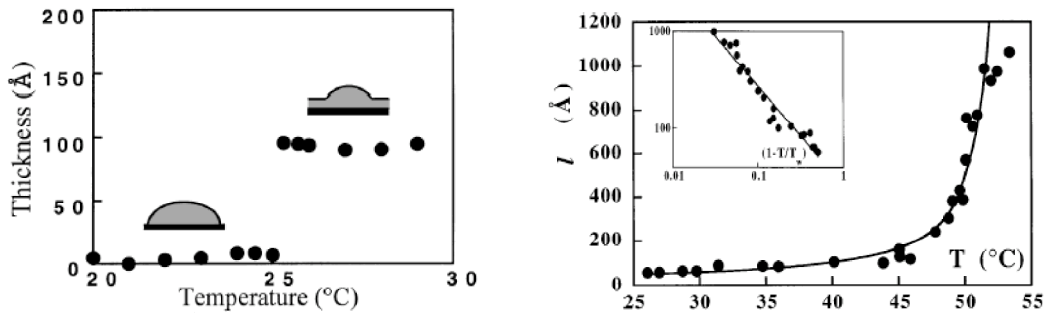


FIG. 4.5: Évolution de l'épaisseur d'un film de pentane déposé sur de l'eau en fonction de la température À gauche: [Bertrand *et al.*, 2000], à droite: [Ragil *et al.*, 1996]

En 1996, la première transition de mouillage critique a été observée expérimentalement. Ragil *et al.* observent une divergence continue de l'épaisseur d'un film de pentane déposé sur de l'eau quand la température augmente. Après avoir exploré une plus large gamme de température, il a été montré [Bertrand *et al.*, 2000] que le pentane sur l'eau présentait en fait une séquence de deux transitions de mouillage en fonction de la température. La Fig. 4.5 montre le scénario de mouillage correspondant au cas du pentane sur l'eau en fonction de la température. À $25^\circ C$, une transition entre un film moléculaire et un film mince ($\approx 100 \text{ \AA}$) présente les caractéristiques d'une transition du premier ordre (*i.e.* un saut abrupt de l'épaisseur de film et la présence d'hystérésis). Cette transition est suivie d'une croissance continue du film de pentane jusqu'à une valeur macroscopique du film de mouillage.

Ce scénario séquentiel peut s'expliquer aisément à la lumière du paragraphe 4.1.1. À basse température, le pentane ne mouille que partiellement le substrat aqueux, on

mesure alors l'épaisseur d'un film de mouillage microscopique. Les forces d'interaction longue portée de van der Waals (eau/pentane/vapeur) sont à ce stade de nature attractive. Lorsque la température du système augmente, les forces à courte portée tendent à favoriser une transition de mouillage et on observe alors l'apparition abrupte d'un film de mouillage à la température $T_{w,1}$: c'est la transition de mouillage "habituelle" de Cahn. L'épaisseur de ce film de mouillage n'est toutefois pas macroscopique (comme on l'attendrait pour un état de mouillage complet). En effet, l'attraction de van der Waals longue portée contraint ce film à une épaisseur de l'ordre de 100 Angströms. La température augmentant, la contribution attractive de l'interaction de van der Waals est de moins en moins importante - la constante de Hamaker voit sa valeur absolue décroître avec la température - déplaçant ainsi le minimum d'énergie vers des épaisseurs plus importantes (Fig. 4.4). On observe alors une croissance continue du film de mouillage qui finit par diverger quand la constante de Hamaker change de signe et contribue elle-même à une répulsion. Cette seconde transition de mouillage est critique et elle est bien ajustée par une loi hyperbolique de la forme:

$$\ell(T) \propto \frac{1}{T_{w,c} - T} ,$$

en accord avec la prédiction de l'équation 4.3.

Une goutte de pentane déposée sur de l'eau présente donc une succession de deux transitions; la première s'effectue entre un film microscopique et un film d'épaisseur mésoscopique, la seconde s'effectue entre ce film mésoscopique et un film d'épaisseur macroscopique. Ceci donne donc lieu à trois états de mouillage.

Ainsi, un nouvel état de mouillage a vu le jour, il a été baptisé mouillage complet frustré [Indekeu *et al.*, 1999]. Ce terme illustre bien le mécanisme qui est à l'origine de cet état de mouillage: à la température $T_{w,1}$ le système tend à favoriser une transition de mouillage vers un film qui aurait été épais s'il n'avait pas été frustré par les forces à longue portée, attractives à cette température, qui le contraignent à une épaisseur finie et mésoscopique.

4.1.3 Mouillage des alcanes sur l'eau

Les travaux suivants ont mené au diagramme de phase complet pour le mouillage des alcanes sur l'eau en fonction de la température (fig. 4.6 gauche). Il a également été montré qu'un mélange d'alcanes se comportait comme un alcane dont la longueur de chaîne effective se déduisait de la moyenne des longueurs de chaîne des alcanes du mélange pondérée par leur fraction molaire. Ainsi, un mélange équimolaire de pentane ($n = 5$) et d'hexane ($n = 6$) se comporte comme un alcane dont la chaîne de carbones aurait une longueur effective $n_{eff} = 5.5$ [Bertrand *et al.*, 2000]. Pour toutes les valeurs de longueur de chaînes explorées (du butane à l'octane), les alcanes présentent le scénario de mouillage séquentiel (*i.e.* une transition de mouillage critique précédée par une transition discontinue).

La compréhension du mécanisme du mouillage critique dû aux forces à longue portée a permis de moduler à souhait les interactions en présence sur le système alcane/saumure. En effet, en modifiant la concentration en sel, l'indice de réfraction de la sous-phase aqueuse n_1 varie. L'indice de l'alcane n_3 constituant le film restant inchangé, la quantité $n_3 - n_1$ est modulée à souhait. Il est donc possible de modifier les interactions longue portée, en particulier, il est possible d'influer sur la valeur de la constante de Hamaker qui intervient dans le potentiel effectif entre les interfaces délimitant le film de mouillage. Ainsi, les propriétés de mouillage du système hexane/saumure ont été caractérisées en fonction de la température pour différentes salinités (fig. 4.6 droite [Shahidzadeh *et al.*, 1998]). Là encore, les alcanes déposés sur des solutions de chlorure de sodium (NaCl) présentent, en fonction de la température, une succession de deux transitions de mouillage, la première étant discontinue, la seconde critique.

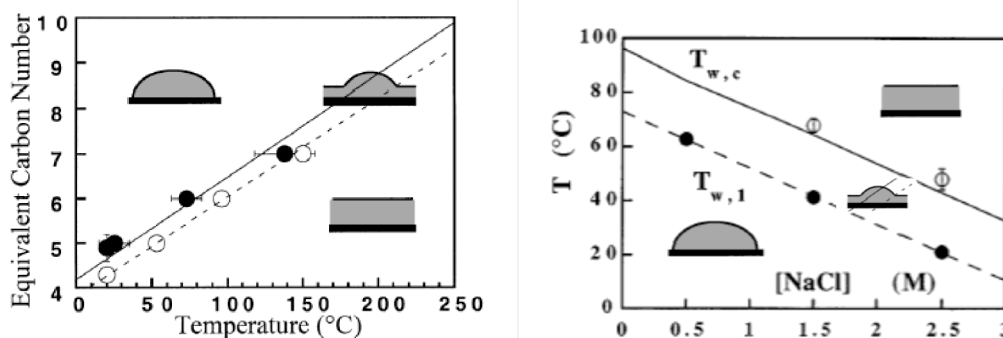


FIG. 4.6: Diagrammes de phase de mouillage pour le système alcanes/eau en fonction de la température [Bertrand *et al.*, 2000], température - salinité pour l'hexane [Shahidzadeh *et al.*, 1998]

Une nette avancée dans la compréhension du mouillage critique dû aux forces à longue portée a vu le jour. Le mouillage des alcanes sur de l'eau a été entièrement caractérisé en fonction de la température. S'il est clair que la transition vers l'état de mouillage complet frustré est du premier ordre, le saut discontinu de l'épaisseur de film accompagné d'hystérésis constitue un argument solide dans ce sens, la divergence hyperbolique de l'épaisseur est le seul signe du caractère continu de la transition vers le mouillage complet. La détermination directe de l'exposant critique de l'énergie libre attesterait de manière inambigüe du caractère continu de cette transition LRCW. De plus, la caractérisation de la transition du premier ordre par la mesure des angles de contact aurait non seulement l'intérêt de confirmer l'ordre de cette transition mais permettrait de démontrer la coexistence de gouttes d'angles finis et d'un film dans l'état de mouillage complet frustré. Le caractère discontinu de cette transition suggère, enfin, une discontinuité de pente de la quantité $1 - \cos \theta$ à angle fini non nul.

D'autre part, la particularité remarquable des diagrammes de phases établis jusque là est l'absence d'intersection entre les deux lignes de transition de mouillage. Les lignes de transition sont en effet parallèles dans les fenêtres expérimentales explorées. Est-à dire qu'un lien fort existe entre les forces à courte portée responsable de la transition

du premier ordre et les forces de van der Waals qui pilotent la transition critique? Nous nous proposons dans la suite de fournir un diagramme de phase de mouillage global qui montre le passage de la transition habituelle de Cahn à la séquence LRCW. Ce diagramme de phase présente une intersection des lignes de transition, c'est-à-dire un point critique terminal (PCT).

Avant cela, nous présentons la mesure des exposants critiques liés aux transitions de mouillage de la séquence LRCW. Ces exposants qui caractérisent l'ordre des transitions de mouillage, n'ont jamais été caractérisés pour la transition du premier ordre.

4.2 Observation expérimentale des singularités de l'énergie libre

On se propose ici de caractériser quantitativement les transitions de mouillage de la séquence LRCW. Pour cela, l'exposant critique de l'énergie libre est déterminé.

Une propriété remarquable des problèmes de mouillage réside dans la possibilité d'avoir un accès direct et expérimental à l'énergie libre. En effet, la mesure des angles de contact permet de déduire l'exposant critique de l'énergie libre *via* la relation de Young. Est présentée ici la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'hexane déposée sur une solution de chlorure de sodium à 2.5 M. Ce système présente une séquence de transitions: partiel - complet frustré - complet observée précédemment [Shahidzadeh *et al.*, 1998]. La détermination des singularités de l'énergie libre confirme ici la nature continue de la transition de mouillage entre mouillage complet frustré et mouillage complet et la nature discontinue de la transition partiel-complet frustré. De plus, la mesure des angles de contact permet d'attester que l'état de mouillage complet frustré est bien caractérisé par la coexistence d'un film mésoscopique (mesuré par ellipsométrie) et de gouttes dont les angles de contact non nuls sont mesurés ici.

4.2.1 Hexane/Saumure: Résultats antérieurs

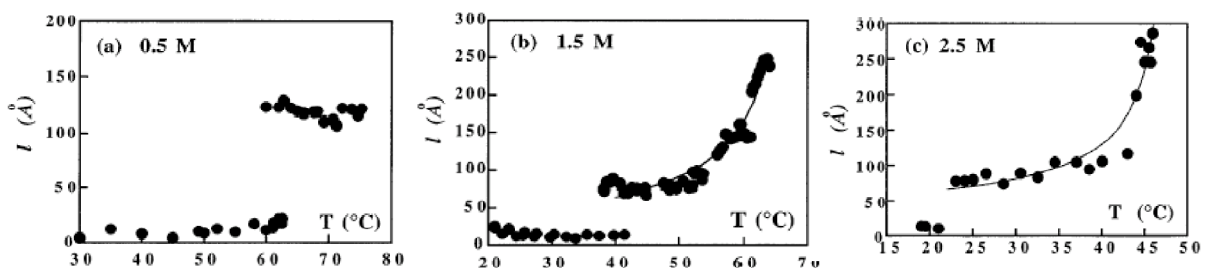


FIG. 4.7: Évolution avec la température de l'épaisseur d'un film d'hexane déposé sur une saumure de NaCl de différentes concentrations [Shahidzadeh *et al.*, 1998])

[Shahidzadeh *et al.*, 1998] ont étudié le mouillage d'un film d'hexane sur une solution aqueuse de NaCl. Ce système présente le scénario séquentiel de mouillage déjà évoqué (transition du premier ordre suivie d'une transition continue).

On propose de mesurer les angles de contact d'une goutte d'hexane déposée sur une saumure de chlorure de sodium (2.5 M) en fonction de la température. Pour ce système, on s'attend à observer, à la température de mouillage du premier ordre, une discontinuité dans la pente de $1 - \cos\theta$ pour un angle de valeur *finie*, ce qui n'a jamais été observé auparavant. La seconde transition de mouillage de la séquence correspondra alors à une décroissance continue de l'angle de contact vers une valeur nulle.

4.2.2 Mesure des angles de contact

Il est possible d'accéder directement à l'énergie libre de surface d'un système en mesurant les angles de contact de mouillage qu'une goutte forme sur un substrat donné. En effet l'équation de Young permet de relier l'angle de contact θ à l'énergie libre:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos(\theta), \quad (4.4)$$

où les σ_{ij} sont les tensions interfaciales pour les interfaces solide / vapeur (SV), solide / liquide (SL) et liquide / vapeur (LV).

Les singularités de l'énergie libre déterminent la nature d'une transition de phase. Ainsi, l'exposant critique α_S caractérisant la partie singulière de l'énergie libre:

$$1 - \cos\theta \propto (T_w - T)^{2-\alpha_S},$$

nous renseigne sur la nature de la transition de mouillage.

Si $\alpha_S \geq 1$ la transition de mouillage est du premier ordre, la dérivée première de l'énergie libre de surface est discontinue.

Si $\alpha_S < 1$ la transition de mouillage est continue.

On a choisi de travailler sur un système dont les propriétés de mouillage avaient déjà été caractérisées par ellipsométrie: l'hexane sur une solution de NaCl de concentration 2.5 M (fig. 4.7.c). À cette concentration en sel, les deux températures de transition sont accessibles expérimentalement.

Par interférométrie (voir chapitre 3), les angles de contact d'une goutte d'hexane déposée sur une saumure de Chlorure de Sodium à 2.5 M de concentration ont été mesurés en fonction de la température dans une gamme allant de 10 à 40°C.

Les solutions de sel sont préparées à partir d'eau pure et de NaCl ultrapur fourni par *Prolabo*. L'hexane utilisé est d'une grande pureté ($\approx 99.9\%$), on se le procure chez *Merck*.

4.2.3 Observations et difficultés expérimentales

On utilise le montage interférométrique présenté dans le chapitre 3, §3.3 pour mesurer l'angle de contact que produit une goutte d'hexane déposée sur une saumure de chlorure de sodium (2.5 M). On mesure alors l'angle de contact en fonction de la température pour un intervalle entre 15 et 50 ° C

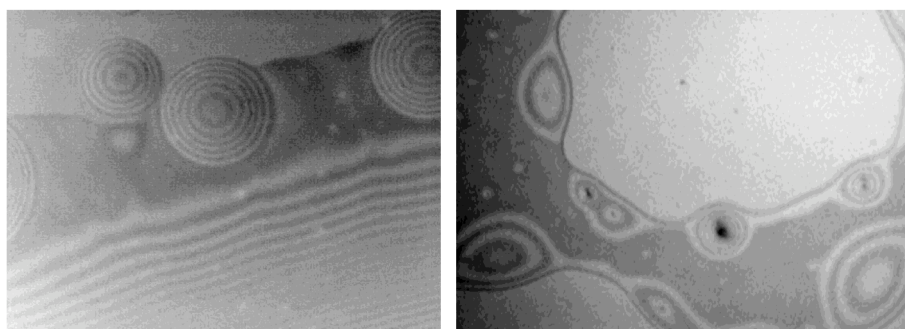


FIG. 4.8: Des gouttes d'hexane déposées sur un substrat aqueux. Le système est manifestement hors-équilibre. La largeur des photos est d'environ $500 \mu\text{m}$.

Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre du système sont très longs, à chaque température, plusieurs jours sont nécessaires avant d'atteindre un état d'équilibre. Le système présente une très grande sensibilité aux gradients thermiques et aux vibrations. Il est donc essentiel d'obtenir une très bonne isolation thermique du système. Pour cela, un bain thermostaté est utilisé. Une circulation d'eau dont la température est contrôlée à 0.01°C de degré est produite autour de la cellule en verre. Malgré cela, les premières observations s'avèrent peu concluantes. La figure 4.8 montre quelques exemples des phénomènes qui ont pu être observés. Des gouttelettes satellites se forment autour d'une plus grosse goutte. Ces observations, qui correspondent à des états hors équilibre, pourraient expliquer de précédentes observations par [Delcerro and Jameson, 1980] et restées inexplicables (fig. 4.9). Ces auteurs observent le même genre de phénomènes dans le cas d'une goutte de pentane déposée sur de l'eau, à l'équilibre selon les auteurs; ils évoquent un radeau flottant de pentane dans lequel une crevasse (d'eau) est formée. Des bosses, perles, îlots, ... sont décrits.

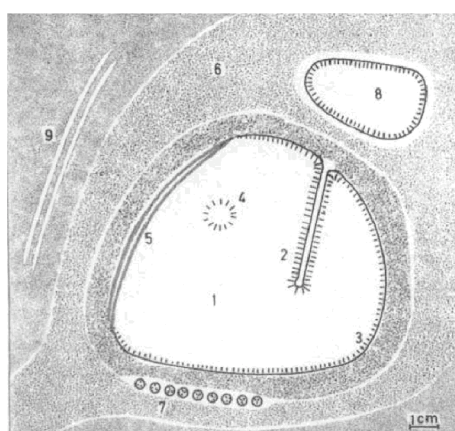


FIG. 4.9: Figure tirée de la référence [Delcerro and Jameson, 1980]. Des gouttes de pentane sont déposées sur de l'eau. Ces observations ont très vraisemblablement été effectuées hors équilibre.

Tout porte à croire que ces observations ont été effectuées pour des systèmes fortement hors de l'équilibre.



FIG. 4.10: Mise à l'équilibre. Le temps entre deux images est de l'ordre de l'heure.

Une fois la cellule thermostatée mieux isolée à l'aide de tissus de feutre, le système peut atteindre un état d'équilibre. La figure 4.10 montre une séquence d'images correspondant à la mise à l'équilibre du système. Le temps typique d'équilibration est de quelques heures. On observe alors des franges régulières sur le bord de la goutte (voir fig. 4.11) dont il est possible de déduire un angle de contact en analysant l'interfrange.

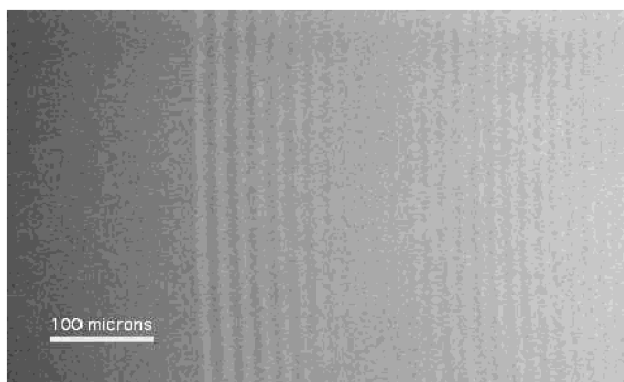


FIG. 4.11: Franges d'interférence

4.2.4 Résultats expérimentaux à l'équilibre

La mesure des angles de contact de gouttes d'hexane déposées sur une saumure de NaCl (2.5 mol/L) en fonction de la température permet d'avoir un accès direct à l'énergie libre du système.

La figure 4.12 (droite) représente les mesures des angles de contact, plus précisément la quantité $1 - \cos \theta$, qui représente la partie singulière de l'énergie de surface, en fonction de la température. Plusieurs informations en ressortent.

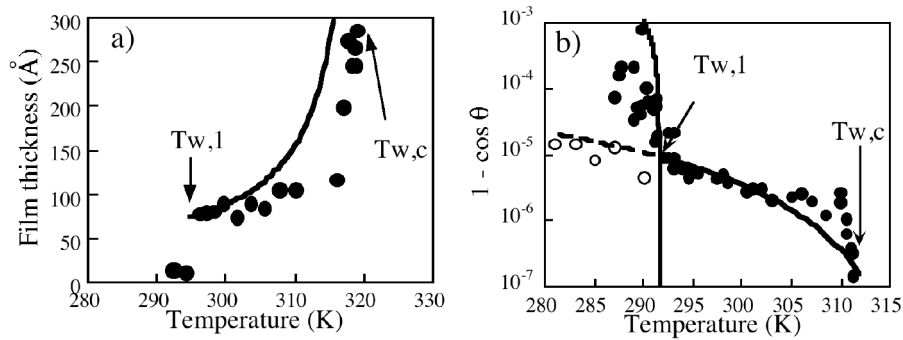


FIG. 4.12: Évolution de l'angle de contact (droite) et de l'épaisseur (gauche) d'un film d'hexane déposé sur une saumure de NaCl de concentration 2.5M. Les courbes d'ajustement découlent du modèle théorique présenté dans le § 4.2.5

Tout d'abord, on y repère deux transitions de mouillage: la première se produit à $T_{w,1} = 292 \text{ K}$, elle est caractérisée par une discontinuité de pente à un angle non nul. La seconde a lieu à $T_{w,c} = 314 \text{ K}$, l'angle de contact mesuré s'annule alors de manière continue.

La rupture de pente observée aux alentours de 292 K pour une valeur de l'angle de contact finie atteste du caractère discontinu de la première transition de mouillage. En effet, une discontinuité dans la pente de la quantité $1 - \cos \theta$ signifie une discontinuité dans la dérivée première de l'énergie libre.

À plus basse température ($T < 292 \text{ K}$), deux valeurs possibles de l'angle de contact sont mesurées. La valeur de l'angle la plus élevée (ronds pleins sur la figure 4.12) correspond à l'état de mouillage partiel qui est situé avant la transition du premier ordre. Les valeurs plus faibles de l'angle de contact (ronds vides sur la figure) correspondent à la branche métastable (due à l'hystérésis de la transition) de l'état de mouillage complet frustré. En augmentant la température, le système, dans l'état de mouillage complet frustré, évolue jusqu'à subir la seconde transition (critique) qui a lieu à 314 K. L'hystérésis observé persiste sur toute la gamme de températures explorées. En particulier, une fois que l'on se retrouve sur la branche hystérétique (la branche en pointillés) c'est-à-dire qu'un film mésoscopique s'est formé, il est très difficile de le casser et de retrouver l'état stable qui correspond au mouillage partiel: toute perturbation du système quel qu'elle soit est prétexte à la formation d'un film épais (correspondant pourtant à l'état métastable). Ainsi, pour être en mesure d'accumuler des données correspondant à l'état de mouillage partiel, il faut être très précautionneux (c'est-à-dire diminuer la température par pas de $0.1 \text{ }^\circ \text{C}$ et isoler le système des vibrations potentielles). Il s'agit alors de s'avancer doucement le long de la branche supérieure pour ne pas chuter vers la branche hystérétique. Ainsi, les mesures expérimentales situées sur la branche supérieure, ont toutes été obtenues en allant des températures les plus hautes vers les températures les plus basses. Ce comportement hystérétique est similaire à ce qui a été observé en ellipsométrie et atteste du caractère discontinu de la transition observée. La localisation de la transition de mouillage est en

accord avec les mesures d'épaisseur de film de mouillage sur le même système. En effet, le saut entre un film microscopique et un film mésoscopique de l'ordre de la centaine d'Angstroems a été observé à 294 K (à comparer à 292 K).

De plus, les mesures d'angles de contact effectuées dans le régime de mouillage complet frustré (avant 292 K sur la branche inférieure) couplées avec les mesures d'épaisseur de film démontrent pour la première fois qu'il y a coexistence entre gouttes et film dans ce régime. En effet, les angles mesurés dans l'état de mouillage complet sont de valeur finie non nulle.

La branche inférieure de la figure 4.12 correspond à l'état de mouillage complet frustré, elle coupe l'axe des abscisses en $T = 314 K$ pour une valeur nulle de l'angle de contact. La décroissance de l'angle de contact vers 0 se fait de manière continue. La figure 4.13 montre un ajustement en loi de puissance de la quantité $1-\cos\theta$ en fonction de la température. L'exposant de la chaleur spécifique ainsi déterminé est $\alpha_S = 0.1 \pm 0.2$. La transition est donc critique. À température plus élevée, l'hexane mouille complètement la solution de NaCl (2.5 M).

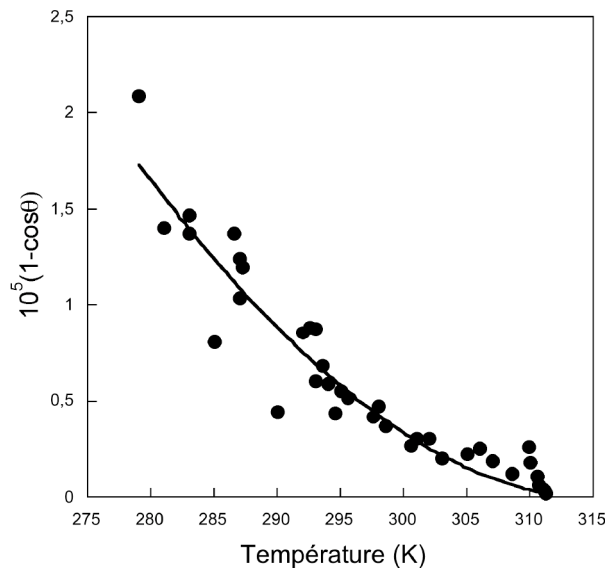


FIG. 4.13: Évolution de l'angle de contact d'un film d'hexane, déposé sur une saumure de NaCl de concentration 2.5M, dans l'état de mouillage complet frustré. La courbe d'ajustement fournit un exposant critique $\alpha_S = 0.1 \pm 0.2$ démontrant le caractère critique de cette transition vers le mouillage complet.

Les singularités de l'énergie libre de surface déduites des mesures des angles de contact peuvent être comparées à celles déduites des mesures ellipsométriques. Ceci grâce à la relation qui existe entre les différents exposants critiques de surface: α_S , l'exposant des angles de contact, β_S , celui de l'épaisseur de film et γ_S , l'exposant de susceptibilité de surface.

$$\alpha_S + 2\beta_S + \gamma_S = 2, \quad (4.5)$$

où, dans le cas de forces de van der Waals non retardées, $\alpha_S = -1$, $\beta_S = -1$ et $\gamma_S = 5$.

Un ajustement des mesures d'angles donne $2 - \alpha_S = 1.9 \pm 0.2$, les mesures ellipsométriques avaient donné $\beta_S = -0.57 \pm 0.19$ [Shahidzadeh *et al.*, 1998].

La relation 4.5 est vérifiée aux erreurs expérimentales près, toutefois, les valeurs théoriques prédites pour les exposants critiques de surface sont notablement différentes de celles déduites des expériences.

Pour tenter de comprendre l'écart entre les valeurs des exposants déduites des expériences et celles découlant de la théorie, on se propose dans le paragraphe suivant de calculer à l'aide de la théorie de Cahn-Landau les angles de contact pour ce système.

4.2.5 Prédictions théoriques pour le mouillage de l'hexane sur saumure – Collaboration avec J.O. Indekeu et V. Weiss

Est décrit ici le calcul menant aux angles de contact et à l'épaisseur de film dans le cas de l'hexane sur la solution de chlorure de sodium. Le point de départ pour le calcul des angles de contact dans le cas de la séquence LRCW est la théorie de Cahn-Landau modifiée de manière à tenir compte des forces de van der Waals à longue portée [Indekeu *et al.*, 1999, Bertrand *et al.*, 2000, Weiss and Widom, 2001]. Pour obtenir les tensions de surface qui entrent en jeu, il s'agit toujours de minimiser la fonctionnelle de l'énergie de surface par rapport au profil de densité. La fonctionnelle d'énergie de surface pour ce système s'écrit [Weiss and Indekeu, 2003]:

$$\begin{aligned}
\sigma[\rho] = & \Phi(\rho_S) + \int_{\Delta z}^{\infty} \left\{ \omega + \frac{c^2}{4} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 \right\} dz \\
& + \left\{ \omega + \frac{c^2}{4} [(\rho_S - \rho(\Delta z))/\Delta z]^2 \right\} \Delta z \\
& - \int_{z_c}^{\infty} \left(\frac{a_3}{z^3} + \frac{a_4}{z^4} \right) \rho(z) dz - \int_{z_c}^{\infty} \left(\frac{a'_3}{(z + \delta)^3} + \frac{a'_4}{(z + \delta)^4} \right) \rho(z) dz \\
& - \frac{a'_3}{\delta^3} \rho_S \Delta z.
\end{aligned} \tag{4.6}$$

On reconnaît dans la première ligne de cette expression les éléments habituels de la théorie de Cahn: Φ est l'énergie de contact et décrit les interactions à courte portée entre le substrat et le film, elle ne dépend que de la densité à la paroi ρ_S . Le premier terme intégral concerne le film de mouillage, ω est l'énergie libre de volume, elle dépend de la différence entre la densité locale $\rho(z)$ et la densité en volume ρ_0 , c est le paramètre d'influence. L'intégrale est calculée depuis Δz jusque l'infini, la première couche du film d'alcane qui s'étend de $z = 0$ à $z = \Delta z$ est traitée séparément. C'est l'objet du terme suivant (deuxième ligne), qui est la version discrétisée du premier terme intégral. Ceci en raison du fait que la théorie de Cahn-Landau ne permet de prédire les transitions de mouillage du premier ordre que très approximativement, elle n'est pas adaptée à la description des états de

faible adsorption [Dobbs, 2001]. On identifie Δz au diamètre d'une molécule d'alcane qui suit de l'équation d'état; pour l'hexane, $\Delta z = 4.4\text{\AA}$ (ceci évite d'introduire un paramètre ajustable). La raison du traitement séparé de la première couche d'alcane réside dans le fait que le terme de gradient au carré dans l'intégrale correspond à une linéarisation or il existe, à la paroi, un fort gradient de densité.

Les termes suivants dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie libre 4.6, représentent la contribution des interactions à longue portée. Un modèle à cinq couches basé sur la théorie Dzyaloshinskii–Lifshitz–Pitaevskii [Weiss and Indekeu, 2003] est utilisé pour déterminer les amplitudes a_3 , a_4 , a'_3 et a'_4 des forces à longue portée. Les simplifications de [Israelachvili, 1985] pour le spectre diélectriques sont utilisées, ce qui permet d'obtenir les interactions à longue portée à partir des constantes diélectriques statiques, des indices de réfraction et d'une fréquence d'adsorption commune dans l'ultra-violet pour les milieux en présence. Les cinq couches constitutives du modèle sont:

- la phase de saumure d'épaisseur infinie,
- une couche mince d'eau pure d'épaisseur δ située à la surface du substrat; c'est une couche de déplétion, la concentration en sel y est prise nulle. Son épaisseur δ est donnée par le diamètre de la sphère d'hydratation des ions [Levin and Flores-Mena, 2001]. On considère ici que l'ajout de sel dans la sous-phase aqueuse ne modifie que les interactions à longue portée, les interactions à courte portée étant les mêmes que dans le cas de l'eau pure.
- La première couche de molécules d'alcane d'épaisseur Δz est traitée séparément.
- La quatrième couche est représentée par le film d'alcane d'épaisseur ℓ .
- Enfin, la phase vapeur constitue la cinquième couche.

La distance de coupure z_c pour les interactions de van der Waals est prise égale à $1.5\Delta z$, ce qui correspond à la distance d'approche la plus petite des molécules d'alcane qui ne sont pas dans la première couche.

Une fois les tensions de surface évaluées, il est aisé d'en déduire les angles de contact *via* la relation de Young 4.4 qui relie les tensions interfaciales σ_{SL} , σ_{SV} et σ_{LV} à l'angle de contact.

Dans le cas du mouillage partiel, on en déduit donc:

$$\cos\theta = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL})/\sigma_{LV}$$

La valeur de l'épaisseur δ de la couche de déplétion utilisée est 1.72\AA ce qui correspond à une température de mouillage pour la transition du premier ordre $T_{w,1} = 291.9K$. Le paramètre δ est le seul paramètre ajustable qui intervient ici. Il ne peut toutefois pas être ajusté librement puisque sa valeur doit rester de l'ordre de 2\AA .

Dans le cas du mouillage complet frustré, on utilise le fait que cet état de mouillage est proche de l'état de mouillage complet. La différence entre ces deux états se manifestant loin du substrat, il est possible d'évaluer le paramètre d'étalement et, par conséquent, l'angle de contact à partir de la forme asymptotique des forces à longue portée seulement. Il vient:

$$1 - \cos \theta = -\frac{\rho_L (a_3 + a'_3)^3}{6\sigma_{LV} (a_4 + a'_4)^2}, \quad (4.7)$$

où ρ_L est la densité d'alcane dans la phase liquide. Cette relation est indépendante de l'épaisseur δ de la couche de déplétion tant que $\delta \ll \ell$, ce qui est le cas dans le cas du mouillage complet frustré où $\ell \geq 100 \text{ \AA}$ alors que δ est de l'ordre de 2 \AA .

Les prédictions théoriques issues de ce modèle décrivent relativement bien les données expérimentales. Le seul paramètre ajustable étant l'épaisseur δ de la couche de déplétion dans le cas du mouillage partiel. Il est ajusté dans un intervalle raisonnable pour donner une température de mouillage proche des expériences. La valeur de l'angle de contact est prédite remarquablement bien puisque la courbe théorique passe dans les points expérimentaux (fig. 4.14).

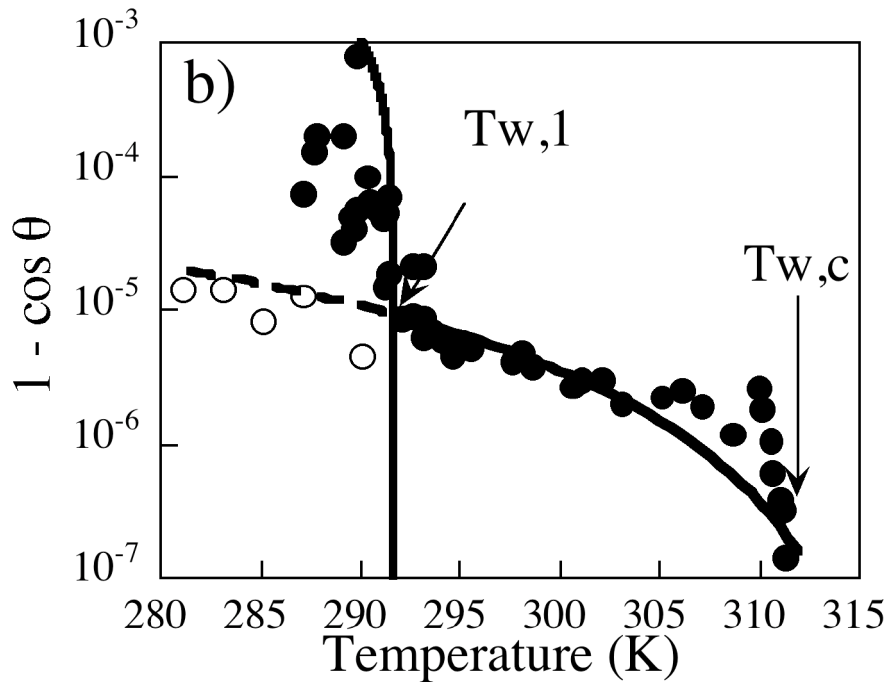


FIG. 4.14: Comparaison des mesures expérimentales et des prédictions théoriques.

Toutefois, les prédictions théoriques ne permettent pas d'expliquer l'écart observé entre les exposants critiques mesurés et les exposants critiques théoriques.

4.2.6 Conclusion sur l'étude de l'hexane sur la solution de NaCl

Le mécanisme du mouillage critique dû aux forces à longue portée semble relativement bien compris. Les prédictions des températures de transition sont possibles. Toutefois, la divergence de l'épaisseur du film de mouillage n'est pas très bien décrite par le modèle théorique (fig 4.12 (gauche)).

D'autre part, on ne s'explique pas que les diagrammes de phase établis ne présentent pas d'intersection des lignes de transition, rien ne relie dans le modèle les deux types de transition.

4.3 À la recherche d'un point critique terminal

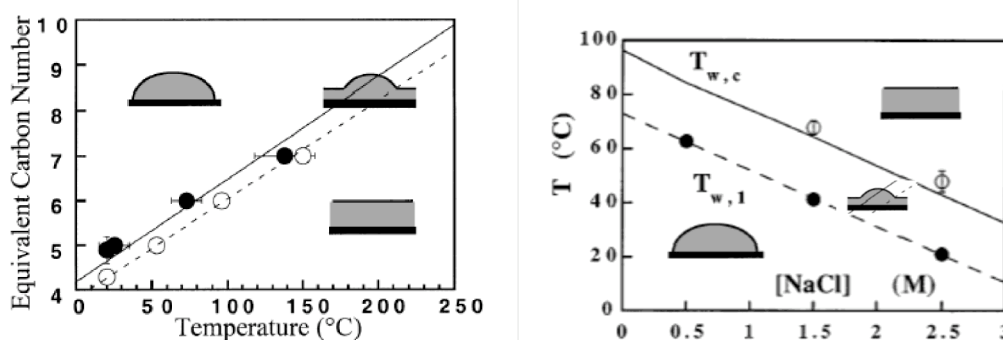


FIG. 4.15: Diagrammes de phase de mouillage pour le système alcanes/eau en fonction de la température [Bertrand *et al.*, 2000], température - salinité pour l'hexane [Shahidzadeh *et al.*, 1998]

La transition de mouillage "de Cahn" a été observée, d'autre part les systèmes d'alcanes à l'interface entre des solutions aqueuses présentent un comportement séquentiel de mouillage. Comment passe-t-on du cadre de la transition discontinue de Cahn à la séquence LRCW? Tous les systèmes explorés précédemment présentaient des diagrammes de phase de mouillage dont les lignes de transition étaient parallèles (du moins, ne présentaient pas d'intersection dans la fenêtre expérimentale accessible) (voir fig. 4.15). Il était donc légitime de s'interroger sur les liens potentiels entre les deux mécanismes à l'origine des transitions: les forces à courte portée qui sont responsables de la transition du premier ordre et les forces de van der Waals à longue portée qui contrôlent la divergence continue du film de mouillage. Est-il possible d'observer un point critique terminal dans le diagramme de phase de mouillage d'un système donné? Nous verrons que le mouillage de gouttes d'alcanes sur des solutions de glucose à température ambiante présente un diagramme de phase dont les deux lignes de transition (1^{er} ordre et critique) se croisent pour donner lieu à un point critique terminal.

4.3.1 Système: Alcanes/Glucose

Nous étudions ici, le mouillage d'alcanes déposés sur des solutions aqueuses de glucose. Le paramètre de contrôle, ici, est la concentration en glucose de la sous-phase aqueuse. L'épaisseur du film d'alcanes est mesurée par ellipsométrie (voir chapitre 3). Toutes les expériences sont conduites à la même température ($20^\circ \pm 0.5^\circ$).

Ce système s'avère être un candidat potentiel à l'observation d'un point critique terminal. En effet, l'octane déposé sur des solutions aqueuses de glucose présente un

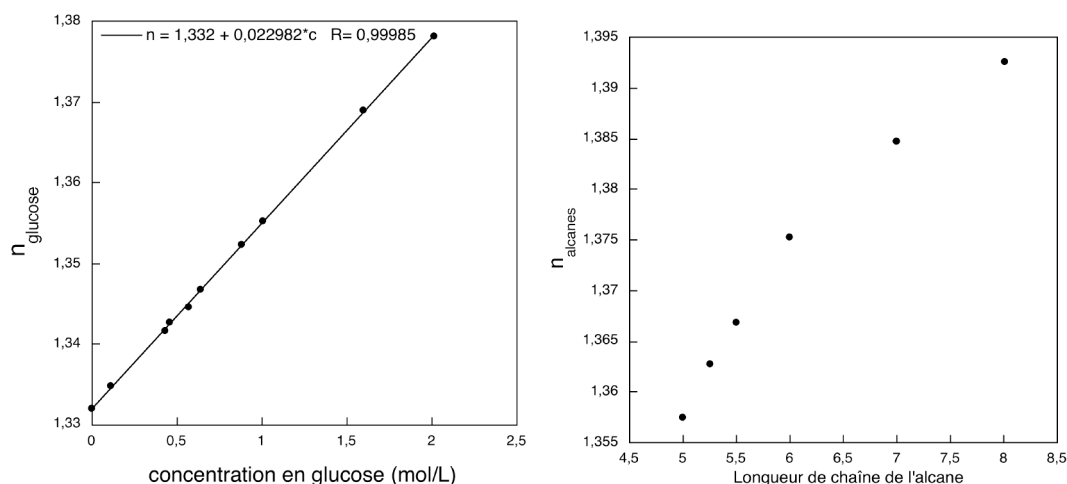


FIG. 4.16: Indices de réfraction à 20°C. À gauche: indice optique de solutions de glucose en fonction de la concentration en mol/L: $n_{\text{glucose}} = 1.332 + 0.0230c$. À droite, indices optiques des alcanes et mélanges d’alcanes en fonction de la longueur de la chaîne carbonée

Longueur de la chaîne carbonée n_c	Indice de réfraction ¹	Constante diélectrique
5 (pentane)	1.3575	1.84 ⁽²⁾
5.25	1.3628	1.845 ⁽³⁾
5.5	1.3669	1.86 ⁽³⁾
6 (hexane)	1.3753	1.90 ⁽²⁾
7 (heptane)	1.3848	1.92 ⁽³⁾
8 (octane)	1.3926	1.97 ⁽²⁾

FIG. 4.17: Indices de réfraction et constantes diélectriques pour les alcanes et mélanges d’alcanes à 20°C. ⁽¹⁾Indices mesurés par réfractométrie différentielle par rapport aux indices des solutions de glucose. ⁽²⁾d’après [Weast, 1985]. ⁽³⁾Valeurs extrapolées selon l’équation: $\epsilon(n_c) = 0.59 + 0.48n_c - 0.059n_c^2 + 0.0025n_c^3$

état de mouillage partiel quelque soit la concentration en glucose. Ce résultat a été établi par [Bertrand *et al.*, 2001] dans le cadre d’un commentaire à la publication de [Pfohl and Riegler, 1999]. D’autre part, à 20°C, le butane mouille complètement l’interface entre l’eau pure et la vapeur. Enfin, le pentane présente, à cette température, un état de mouillage complet frustré sur l’eau pure. Il est alors tentant d’imaginer, sur les bases de ce qui a été établi pour le mouillage séquentiel LRCW, que le pentane déposé sur des solutions de glucose peut présenter un scénario séquentiel de mouillage puisque l’indice des solutions de glucose augmente avec la concentration.

Les solutions de glucose sont préparées avec de l’eau pure fournie par un système Milly-Q Plus. Le glucose anhydre ($C_6H_{12}O_6$) fourni par Prolabo est utilisé tel quel (très pur), sa masse molaire est de 180.16g/mol

On utilise le principe du nombre effectif de carbones [Bertrand *et al.*, 2000] qui permet de travailler avec des mélanges d’alcanes. On utilise pour ces expériences, des quantités

relativement importantes d’alcanes ($\approx 20\text{mL}$ à chaque expérience), on n’utilise donc pas les alcanes de grande pureté que l’on ne possède qu’en petites quantités. Les alcanes sont donc fournis par *Sigma*, ils possèdent une pureté de l’ordre de 99 %. Ils sont tout de même passés à travers une colonne remplie d’alumine neutre activée afin d’en éliminer les éventuelles molécules polaires.

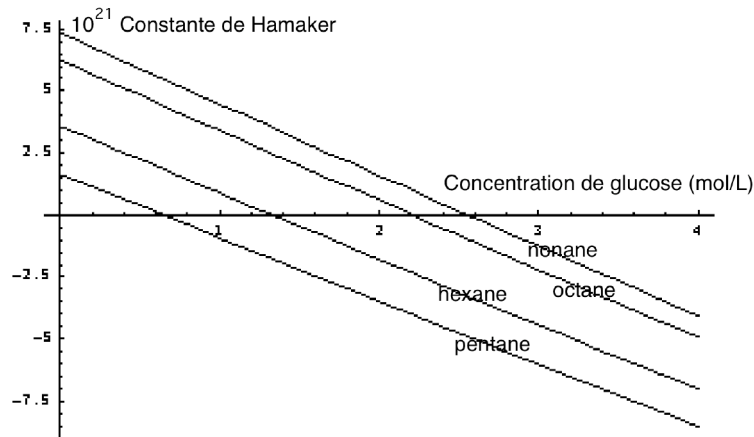


FIG. 4.18: Constante de Hamaker pour les systèmes alcanes/glucose/vapeur pour plusieurs alcanes en fonction de la concentration de glucose en mol/L

Les indices de réfraction présentés dans la figure 4.16 sont déterminés par réfractométrie différentielle (voir chapitre 3) à 20°C . À proprement parlé, la réfractométrie différentielle ne permet de mesurer que des différences d’indices entre deux phases (les phases en présence ici sont les alcanes ou mélange d’alcanes et les solutions de glucose). Toutefois par souci de clarté, je présente ici les indices de réfraction et non les différences d’indices. Pour cela, il a fallu prendre une référence (l’indice de l’eau a été pris égal à 1.332). Il s’agit de noter que cette référence n’entre en jeu que dans la présentation des indices mais pas dans l’interprétation des ellipticités en épaisseur. Ainsi, on obtient pour les solutions de glucose en présence d’alcanes à 20° les indices suivants:

$$n_{\text{glucose}} = 1.332 + 0.0230c,$$

où c est la concentration de glucose mesurée en mol/L. De même, les indices des différents alcanes ont été mesurés (voir fig. 4.17). La constante diélectrique du glucose est tabulée dans la référence [Hasted, 1973]: $\epsilon_1(c) = 80 - 4.27c$, où c est la concentration de glucose mesurée en mol/L. Les constantes diélectriques des alcanes sont tirées de la référence [Weast, 1985] ou extrapolées pour les mélanges d’alcanes suivant $\epsilon(n_c) = 0.59 + 0.48n_c - 0.059n_c^2 + 0.0025n_c^3$

Il est alors possible de déterminer la constante de Hamaker du système glucose / alcanes / vapeur en fonction de la concentration en glucose pour différents alcanes (fig. 4.18) grâce à l’expression rappelée ici:

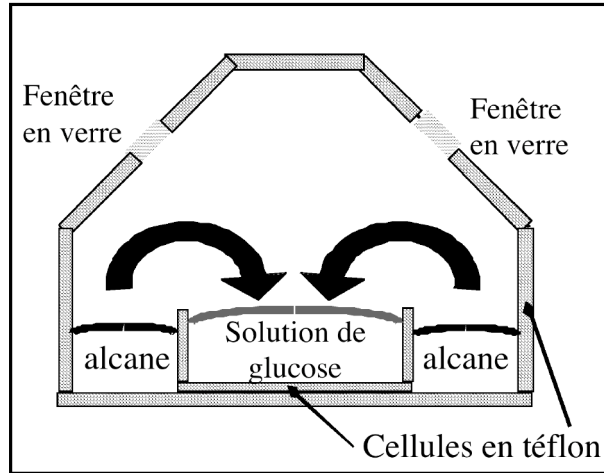


FIG. 4.19: Cellule en téflon utilisée pour les expériences de mouillage d'alcanes sur des solutions de glucose.

$$W = \frac{3}{4}k_B T \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)(n_1 + n_3)(n_2 + n_3)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)(\sqrt{n_1^2 + n_3^2})(\sqrt{n_2^2 + n_3^2})}},$$

où la fréquence commune d'absorption ν est prise égale à $3 \cdot 10^{15} s^{-1}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ et T est la température à laquelle sont conduites les expériences, ici $T = 293 K$.

4.3.2 Protocole expérimental

On mesure par ellipsométrie l'épaisseur des films d'alcanes et de mélanges d'alcanes déposés sur des solutions aqueuses de glucose dont on fait varier la concentration.

Pour cela, on utilise une cellule en téflon munie de deux fenêtres de verre. L'intérêt du téflon réside dans sa nature hydrophobe. Ainsi, le ménisque formé par l'eau sur le téflon possède une courbure telle qu'il constitue un réservoir pour l'alcanes éventuellement en surplus. Plutôt que de déposer directement une goutte d'alcanes sur la solution aqueuse, on utilise le montage présenté dans la figure 4.19, qui consiste à placer dans la cellule en téflon, un petit récipient lui-même en téflon. La solution aqueuse est placée dans la petite cuve et l'alcanes est versé tout autour. Ainsi par évaporation puis condensation, un film d'alcanes s'adsorbe à l'interface entre la solution de glucose et la vapeur.

Les temps d'équilibre sont de l'ordre de l'heure. On retranche de la valeur du signal ellipsométrique l'ellipticité de l'interface entre la solution aqueuse et la vapeur pour obtenir l'ellipticité qui correspond à la présence du film d'alcanes.

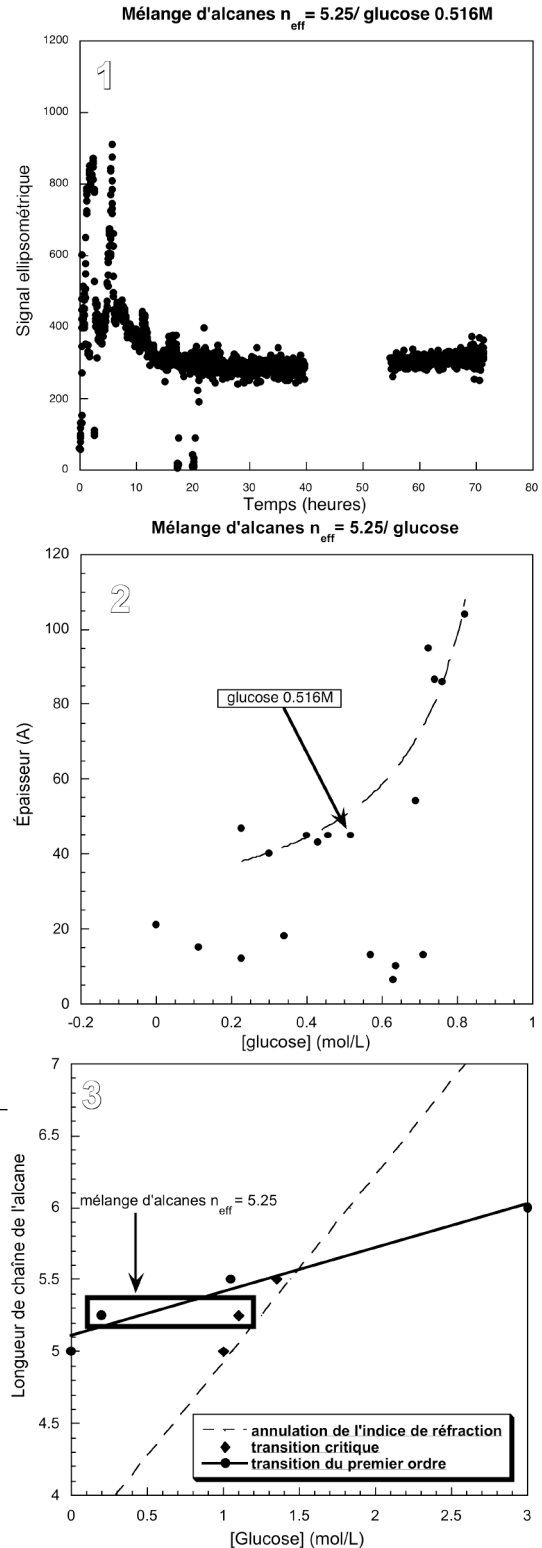
Nous présentons sur la page suivante les différentes étapes expérimentales nécessaires à l'établissement du diagramme de phase de mouillage pour le système alcanes / glucose.

Différentes étapes pour l'établissement du diagramme de phase

1. Pour une concentration de glucose donnée (ici 0.516 mol/L) et pour un mélange d'alcane (ici $n_{eff} = 5.25$), l'ellipticité est mesurée pendant plusieurs heures afin d'atteindre un état stationnaire. Il est alors possible d'en déduire l'épaisseur du film d'alcane adsorbé à l'interface entre la solution aqueuse de glucose et la vapeur. Cette procédure est effectuée au moins deux fois pour un système donné. En particulier, pour les régions de métastabilité, il est nécessaire d'effectuer l'expériences plusieurs fois, puisque selon les cas, on obtiendra soit un film d'épaisseur moléculaire, soit un film d'épaisseur mésoscopique.

2. Pour un mélange d'alcane donné (toujours $n=5.25$), on effectue typiquement une vingtaine d'expériences pour des concentrations en glucose différentes. On obtient ainsi l'évolution de l'épaisseur du film d'alcane en fonction de la concentration de la sous-phase aqueuse. Pour traduire les ellipticités en épaisseur, la contribution à l'ellipticité de l'interface entre la solution aqueuse et la vapeur est soustraite du signal mesuré. De cette évolution, on peut déduire les concentrations correspondant aux transitions de mouillage.

3. La procédure 2 est effectuée pour différents alcanes ou mélanges d'alcane, on obtient ainsi le diagramme de phase de mouillage longueur de chaîne - concentration de glucose.



4.3.3 Résultats et diagramme de phase de mouillage

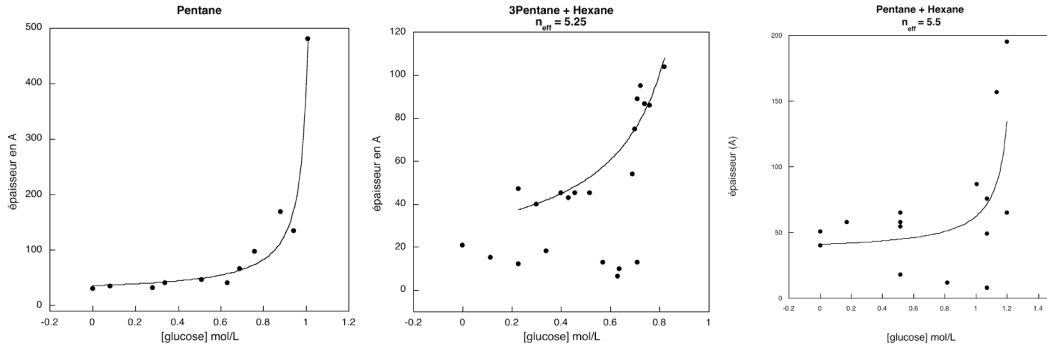


FIG. 4.20: La divergence du film de mouillage entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet est assez bien décrite par une croissance hyperbolique.

Pour chaque alcane ou mélange d'alcane, l'épaisseur du film de mouillage est mesurée en fonction de la concentration en glucose de la sous-phase. La figure n°2 de la page précédente montre l'évolution typique de l'épaisseur d'un film de mouillage d'un mélange d'alcane ($n_{eff} = 5.25$) en fonction de la concentration en glucose. On y voit une séquence de deux transitions de mouillage, une transition critique précédée d'une transition du premier ordre. À faible concentration, le mélange d'alcane forme un film microscopique ($\approx 10\text{\AA}$); à partir d'une concentration en glucose de 0.2 M, on observe deux valeurs possibles de l'épaisseur du film d'alcane: un film microscopique ou bien un film mésoscopique ($\approx 50\text{\AA}$). Ce comportement hystérétique s'observe jusqu'à une concentration en glucose de l'ordre de 0.7 M. Il est difficile ici de définir une boucle hystérétique possédant un sens. Au contraire des systèmes dont le paramètre de contrôle est la température, ici, on ne peut pas passer continûment d'une valeur de la concentration à une autre concentration. Le saut de l'épaisseur du film est suivi d'une divergence continue de l'épaisseur du film de mouillage quand on augmente la concentration en glucose: c'est la transition de mouillage critique vers un état de mouillage complet due aux forces de van der Waals longue portée. La constante de Hamaker variant linéairement avec la concentration, il est donc possible de mener exactement le même raisonnement que dans le §4.1.1, la concentration de glucose étant l'analogue de la température. Ainsi, on déduit de la divergence continue de l'épaisseur du film de mouillage la concentration $C_{w,c}$ correspondant à la transition de mouillage critique par un ajustement hyperbolique (fig. 4.20):

$$\ell(C) \propto \frac{1}{C_{w,c} - C}.$$

Selon la longueur de la chaîne carbonée des alcane (ou mélange d'alcane), on observe: -soit la succession de deux transitions de mouillage, dans le cas des alcane ou mélanges d'alcane dont la longueur de la chaîne carbonée est inférieure à 6.

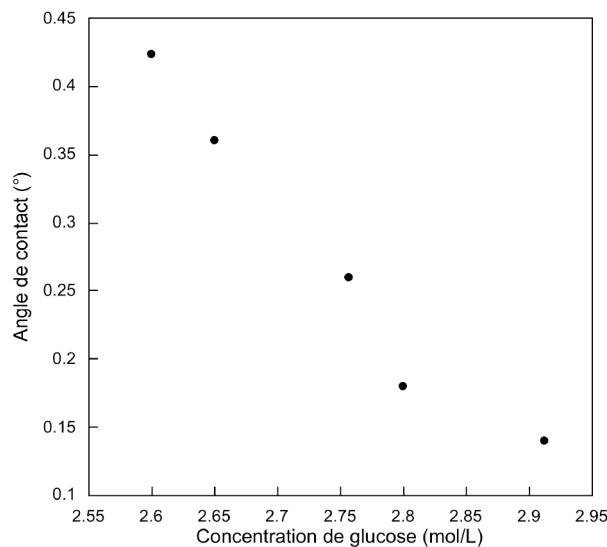


FIG. 4.21: Angle de contact d'une goutte d'hexane déposée sur une solution de glucose

-soit une transition discontinue entre le mouillage partiel (caractérisé par un film d'épaisseur microscopique) et le mouillage complet (film d'épaisseur macroscopique), c'est le cas de l'hexane et des alcanes plus "longs" ($n \geq 6$). dans ce cas là, le signal ellipsométrique ne peut pas être interprété en épaisseur. Toutefois, la signature de l'interface eau/vapeur et alcanes/vapeur est différente donc il est possible de localiser l'apparition d'un film d'alcanes même si son épaisseur n'est pas mesurable. toutefois, pour le cas de l'hexane, la localisation de la transition de mouillage a été confirmée par des mesures d'angles de contact: il a donc été vérifié que l'angle de contact s'annulait pour une concentration proche de 3 mol/L de glucose.

La figure 4.22 synthétise les résultats et présente une intersection des lignes de transition: c'est le Point Critique Terminal (PCT). Les lignes servent à délimiter les régions. Le PCT sépare trois régions du diagrammes correspondant aux trois états de mouillage: mouillage partiel (P), mouillage complet (C) et mouillage complet frustré (CF).

Au-delà du PCT, seule la transition discontinue usuelle (entre un film microscopique et un film macroscopique) persiste. Ceci se comprend assez bien: prenons le cas concret de l'hexane; à faible concentration en glucose, l'hexane ne mouille que partiellement la sous-phase aqueuse. Lorsque la concentration en glucose augmente, la constante de Hamaker change de signe pour contribuer de manière répulsive aux forces de van der Waals. Toutefois, à ce stade, le film de mouillage est microscopique et il n'y a aucune raison pour que le système transite vers un état de mouillage complet: les forces à courte portée ne le favorise pas. Ainsi, l'hexane continue de ne mouiller que partiellement la sous-phase jusqu'à ce que les interactions à courte portée provoque la transition de mouillage vers un état de mouillage complet. Mais lorsque la transition de mouillage se produit, les interactions de van der Waals sont déjà répulsives donc rien n'empêche la formation d'un film macroscopique.

En dessous du PCT, les systèmes présentent le mouillage séquentiel LRCW constitué

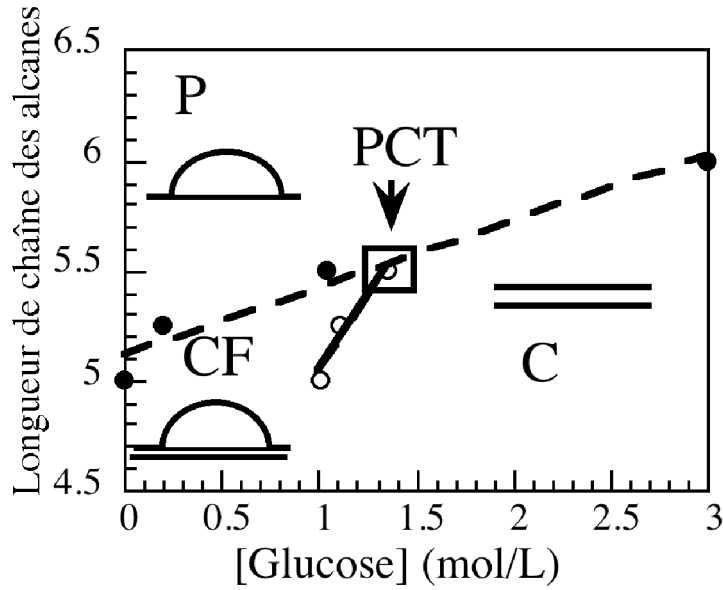


FIG. 4.22: Diagramme de phase de mouillage pour le système alcanes/glucose. 3 régions le constituant P (Mouillage Partiel), C (Mouillage Complet) et CF (Mouillage Complet Frustré). Observation d'un point critique terminal (PCT).

des deux transitions de mouillage: la transition de mouillage du premier ordre entre le mouillage partiel et le mouillage complet frustré et la transition critique vers le mouillage complet.

Quand on approche le point critique terminal, les transitions de mouillage se produisent à des concentrations $C_{w,1}$ et $C_{w,c}$ de plus en plus proches. Que se passe-t-il pour le saut de l'épaisseur observé lors de la transition du premier ordre?

4.3.4 Discussion

Comme on l'a vu, la divergence continue du film de mouillage entre l'état de mouillage complet frustré (à partir de la concentration correspondant à la transition du premier ordre $C_{w,1}$) et le mouillage complet ($C_{w,c}$) est décrite par une hyperbole de la forme:

$$\ell(C) \propto \frac{1}{(C_{w,c} - C)}.$$

En supposant que l'adsorption est presque nulle dans l'état de mouillage partiel, l'amplitude du saut de l'épaisseur lors de la transition du premier ordre est la suivante:

$$\Delta\ell \approx \ell(C_{w,1}) \propto (C_{w,c} - C_{w,1})^{-1}.$$

Ainsi, lorsqu'on approche le point critique terminal, la différence entre les deux concentrations ($C_{w,c}$ et $C_{w,1}$) s'amenuisant jusqu'à l'annulation au PCT, on s'attend à ce que

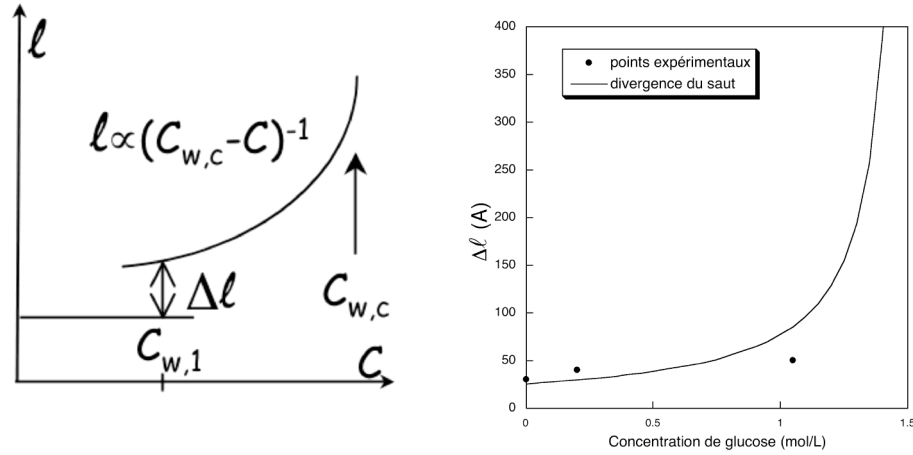


FIG. 4.23: Divergence du saut.

la saut de l'épaisseur observé à $C_{w,1}$ diverge au PCT.

Expérimentalement on observe, pour tous les alcanes et mélanges d'alcanes explorés, un saut de l'épaisseur de film à la transition du premier ordre du même ordre de grandeur à chaque fois.

Comparons les valeurs des sauts observées à la divergence attendue. Pour cela, il s'agit d'exprimer le saut Δl en fonction de l'écart de concentration par rapport au PCT. D'après l'équation 4.3, la divergence hyperbolique de l'épaisseur du film de mouillage est caractérisée par la constante de Hamaker W et la constante B :

$$\ell(C) = \frac{18\pi B}{W(C)}$$

La constante B est déduite de l'ajustement des divergences observées et de la connaissance de la constante de Hamaker. B est effectivement constante et vaut : $B \approx 10^{-31} J.m$. Ce qui nous intéresse maintenant c'est d'évaluer l'épaisseur du film de mouillage le long de la ligne de transition du premier ordre \mathcal{D}_1 (la ligne discontinue sur le diagramme de phase 4.22) et l'exprimer en fonction de la distance au PCT:

$$\ell(\text{le long de } \mathcal{D}_1) \approx \Delta l = \frac{18\pi B}{W(\text{le long de } \mathcal{D}_1)}$$

Déterminons donc la constante de Hamaker le long de la ligne discontinue \mathcal{D}_1 . On évalue tout d'abord les indices de réfraction des alcanes sur cette ligne par extrapolation: $n_{\text{alcanes}}(\text{sur } \mathcal{D}_1) = 1.358 + 0.0053 C$, où C est la concentration en glucose. De même, on extrapole la constante diélectrique sur cette droite \mathcal{D}_1 pour obtenir : $\epsilon_{\text{alcanes}}(\text{sur } \mathcal{D}_1) = 1.84 + 0.01977 C$. L'indice de réfraction et la constante diélectrique des solutions de glucose en fonction de la concentration sont connus. On a ainsi déterminé la constante de Hamaker

le long de la ligne de la transition du premier ordre, elle s'exprime donc en fonction de : $C_{PCT} - C$, où C_{PCT} est la concentration en glucose correspondant à la position du point critique terminal. La localisation du PCT déduite de ce calcul donne $C_{PCT} \approx 1.1 \text{ mol/L}$, la localisation expérimentale donne 1.5 mol/L . Cet écart entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales induit une divergence différente du saut dans chacun des cas. La divergence étant plus raide d'après les prévisions théoriques.

On peut tout de même évaluer la divergence attendue du saut de l'épaisseur du film observé à la transition du premier ordre en fonction de la distance au point critique terminal et la comparer aux observations expérimentales. Ceci en utilisant la localisation expérimentale du PCT. Cette comparaison est présentée sur la figure 4.23 (droite). Il apparaît que les expériences ont été menées trop loin du PCT pour pouvoir aborder la divergence du saut dans l'épaisseur.

4.4 Conclusion

Un diagramme de phase de mouillage présentant à la fois la transition "de Cahn" (du premier ordre entre le mouillage partiel et le mouillage complet) et la séquence *Long Range Critical Wetting* a été établi. Il permet ainsi de prédire l'existence de transitions discontinues ou critiques dans le cadre du mouillage contrôlé par les forces à longue portée de van der Waals.

De plus, les exposants critiques associés aux transitions du mouillage séquentiel LRCW ont été déterminés, fournissant par la même un cadre théorique permettant de décrire et prédire les transitions de mouillage dues aux forces à longue portée. Ceci, en n'utilisant aucun paramètre ajustable pour la transition critique et en ajustant dans une fenêtre raisonnable l'épaisseur de la couche de déplétion de manière à retomber sur $T_{w,1}$.

Toutefois, il reste à comprendre l'écart existant entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales, en particulier, la théorie prédit une divergence beaucoup plus raide de l'épaisseur du film de mouillage que ce qui est observé expérimentalement. Écart que l'on retrouve lorsqu'il s'agit de décrire l'évolution du saut lors de la transition du premier ordre.

Chapitre 5

Mouillage critique dû aux forces à courte portée: Comparaison à la théorie de Cahn-Landau

Sommaire

5.1	Problématique	78
5.2	Propriétés du système méthanol/nonane	79
5.3	Prédictions issues de la théorie de Cahn-Landau pour le système méthanol / nonane	81
5.3.1	Minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface	81
5.3.2	Épaisseur du film: notre définition	82
5.3.3	Potentiel effectif d'interaction	83
5.4	Comparaison avec les expériences	86
5.5	Écart entre les expériences et la théorie de Cahn-Landau en termes de pression de disjonction Π_{supp}	87
5.6	Comparaison de Π_{supp} aux pressions de disjonction dues aux forces de van der Waals et aux fluctuations	88
5.6.1	Répulsion due aux forces de van der Waals à longue portée	88
5.6.2	Répulsion entropique due aux fluctuations thermiques d'une interface	90
5.7	Le groupe de renormalisation pour décrire Π_{Supp}	92
5.8	Conclusion	93

La transition de mouillage critique due aux forces à courte portée (SRCW) a été observée par [Ross *et al.*, 1999]. Cette observation expérimentale reste inexpliquée; en effet, on ne comprend pas que la transition SRCW puisse perdurer malgré la présence inévitable des forces à longue portée dans les systèmes réels. [Ross *et al.*, 1999] suggèrent

que les fluctuations critiques peuvent jouer un rôle important et prendre le dessus sur les forces de van der Waals et ainsi mener à la transition critique observée.

Nous nous proposons de comparer les observations expérimentales de [Ross *et al.*, 1999] aux résultats de la théorie de Cahn-Landau. Pour cela, nous adoptons l'approche de [Brézin *et al.*, 1983b] (BHL) qui s'attache à décrire la transition SRCW.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'écart entre les expériences et la théorie. L'approche de BHL ne prend en compte que les forces à courte portée et se place dans le cadre de la théorie de champ moyen. Le désaccord entre les expériences et la théorie contient donc les informations relatives au rôle des forces à longue portée et des fluctuations critiques de l'interface critique du film de mouillage.

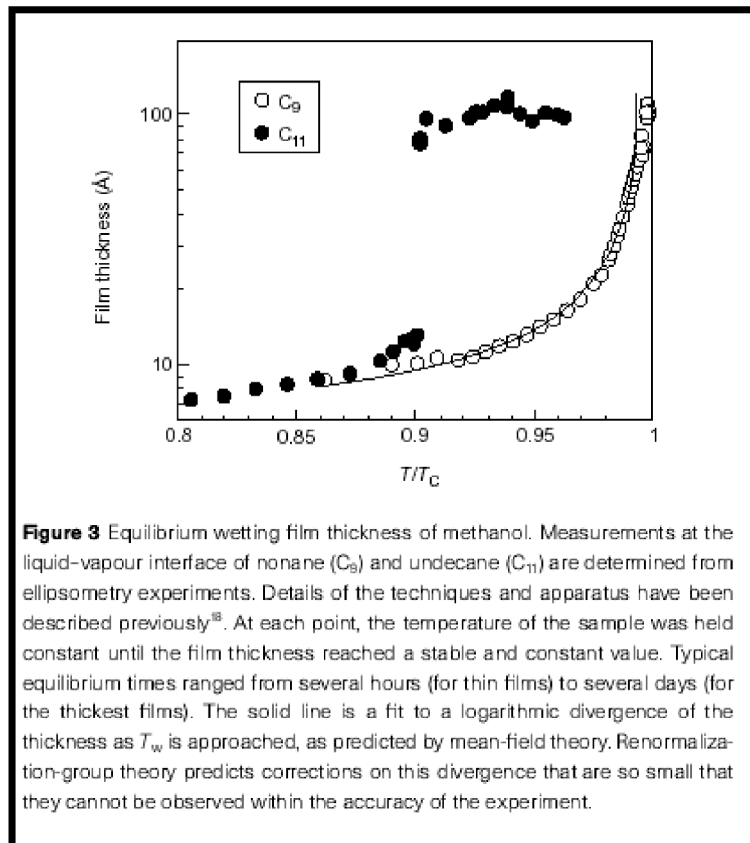


FIG. 5.1: Figure tirée de la référence [Ross *et al.*, 1999]. Les auteurs ont montré que la divergence observée pour le nonane était compatible avec une approche de champ moyen

5.1 Problématique

L'observation de la transition de mouillage critique due aux forces à courte portée (SRCW) pose un problème. En effet, la prise en compte des forces de van der Waals à longue portée empêche la transition critique de se produire. Le diagramme de phase

proposé par [Ebner and Saam, 1987] ne présente plus de transition critique dès que les forces à longue portée sont prises en compte. Pourtant, [Ross *et al.*, 1999] observent une divergence continue de l'épaisseur du film de méthanol déposé sur du nonane près du point critique de démixtion du mélange binaire. De plus, la divergence logarithmique du film de mouillage exclut toute contribution algébrique (comme les forces de van der Waals à longue portée) dominante dans ce système. Ross *et al.* proposent que les fluctuations thermiques de surface peuvent induire la transition critique en ajoutant une répulsion entropique dominante par rapport aux forces de van der Waals dans la fenêtre expérimentale explorée.

La divergence logarithmique de l'épaisseur du film de mouillage d'une part, et la détermination directe de l'exposant critique α_S pour la chaleur spécifique ($\alpha_S \sim 0$) sont en accord avec les résultats issus de la théorie de champ moyen. Notre démarche consiste à comparer les observations expérimentales de Ross *et al.* aux prédictions issues de la théorie de Cahn-Landau. On cherchera alors à évaluer l'importance relative des fluctuations en caractérisant l'écart entre les observations expérimentales et la théorie de champ moyen.

L'approche adoptée est celle de Brézin, Halperin et Leibler (BHL). Elle a l'avantage de fournir un traitement analytique du problème [Brézin *et al.*, 1983b], [Schick, 1990].

5.2 Propriétés du système méthanol/nonane

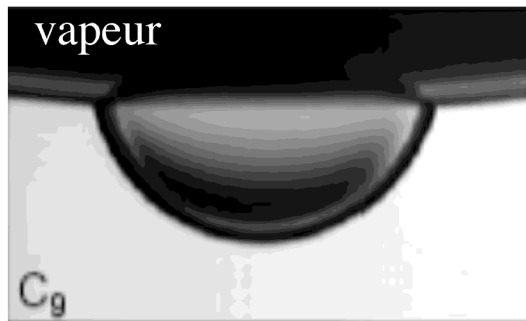


FIG. 5.2: Goutte de méthanol suspendue à l'interface nonane/vapeur. La vapeur joue le rôle du substrat et l'interface nonane/méthanol est près de sa température critique de démixtion. [Ross *et al.*, 1999]

Une goutte de méthanol suspendue à l'interface entre du nonane et la vapeur subit une transition de mouillage critique. C'est le système qu'il s'agit de décrire. Pour cela nous définissons ici les principaux ingrédients nécessaires à la description des propriétés de mouillage de ce système. Dans la suite, on parlera toujours de substrat, liquide et vapeur en gardant à l'esprit les correspondances: substrat \rightarrow vapeur, liquide \rightarrow méthanol et vapeur \rightarrow nonane (fig. 5.2).

Rappelons ici l'expression de la fonctionnelle de l'énergie de surface de Cahn-Landau:

$$\sigma[\rho] = \int_0^{+\infty} \left(\omega(\rho) + \frac{c^2}{4} \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 \right) dz + \Phi(\rho_S), \quad (5.1)$$

Il s'agit donc d'expliciter toutes les quantités qui interviennent dans la fonctionnelle pour ce système en particulier. $\omega(\rho)$ est la densité d'énergie libre du mélange binaire, $\Phi(\rho_S)$ est l'énergie de contact qui n'est supposée dépendre que de la densité à la paroi ρ_S et c est le paramètre d'influence.

Dans notre système, ρ représente la différence de concentration entre le méthanol et l'alcane $x_M - x_A$ moins la différence de concentration au point critique $x_{M,C} - x_{A,C}$.

On note N le nombre de molécules du système et Ω le grand potentiel; on définit la densité réduite du grand potentiel comme: $\omega = \Omega/Nk_B T_C$. Dans les phases homogènes, le grand potentiel est nul (*i.e.* pour $\rho = \rho_0$ et $\rho = -\rho_0$), de plus, ω est supposé inchangé quand ρ change de signe. Ainsi, le développement de Landau près de T_c de la densité d'énergie libre s'écrit ici:

$$\omega(\rho) = \frac{1}{12}(\rho^2 - \rho_0^2)^2$$

Le terme de gradient au carré est lié au coût énergétique dû à la création de l'interface liquide / vapeur quantifié par le paramètre d'influence c .

L'énergie de contact $\Phi(\rho_S)$ représente la contribution énergétique liée à la présence du substrat, elle possède deux termes, le premier fait intervenir le champ de surface qui traduit l'affinité du solide pour l'une ou l'autre des phases ($-h_1\rho_S$) le second représente le coût énergétique lié à la création d'une interface, les molécules situées près d'une interface ont perdu des voisines ($-g\rho_S^2/2$).

Afin de déterminer les paramètres c , h_1 et g , un modèle de gaz sur réseau analogue à un réseau de spins d'Ising est généralement utilisé. Un réseau de maille carrée ($\lambda \times \lambda$ avec $\lambda = 4.83\text{\AA}$) est considéré. Les états de "spins" correspondent à la présence d'une molécule de méthanol (+1), d'une molécule de nonane (-1). Pour un traitement détaillé de ce modèle dans le cas de transitions de mouillage de mélanges binaires lire [Posazhennikova *et al.*, 2003]. Les paramètres c , h_1 et g sont alors reliés aux énergies d'interaction de paires des molécules [Maritan *et al.*, 1991].

Les paramètres ainsi déterminés valent:

$$h_1 = 0.0206, \quad g = -0.133 \text{ et } c = 1/\sqrt{3}.$$

La détermination du paramètre g utilise la proximité du point tricritique dans les systèmes méthanol / alcanes (*i.e.* passage de la transition critique à la transition discontinue), il est alors déduit de la température de mouillage expérimentale en utilisant la relation valable au point tricritique: $g = -h_1/\rho_0(t_w)$. La température de mouillage déduite des expériences est $t = 0.008$. La valeur de g ainsi déterminée est proche de la valeur issue du champ moyen $g_{MF} = 1/6$, elle nous permet d'imposer la température de mouillage qui, sinon, n'est toutefois pas très éloignée de la température expérimentale.

Le champ de surface h_1 est positif, il correspond ici à une préférence du substrat pour le liquide. Le paramètre g et le paramètre d'influence c correspondent à un coût énergétique défavorable. De ce choix de paramètres, on déduit des tensions interfaciales en accord avec les mesures expérimentales disponibles [Carillo *et al.*, 1996]. Pour une discussion détaillée de ce choix de paramètres lire [Posazhennikova *et al.*, 2003].

5.3 Prédictions issues de la théorie de Cahn-Landau pour le système méthanol / nonane

Une fois déterminées les valeurs des paramètres intervenant dans la fonctionnelle de l'énergie de surface, il est possible de déduire les principales prédictions quant aux propriétés de mouillage du méthanol sur le nonane. En particulier, nous nous intéressons, ici, à l'épaisseur du film de mouillage en fonction de la température et au potentiel effectif d'interaction qui pilote les transitions de mouillage.

5.3.1 Minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface

Comme on l'a vu au chapitre 2, le profil de densité caractérisant l'état de mouillage du système résulte de la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface. Celle-ci mène aux deux relations suivantes:

$$\frac{d\rho}{dz} = \pm \frac{2}{c} \sqrt{\omega(\rho(z))}, \quad (5.2)$$

$$c\sqrt{\omega(\rho_S)} = \pm h_1 + g\rho_S. \quad (5.3)$$

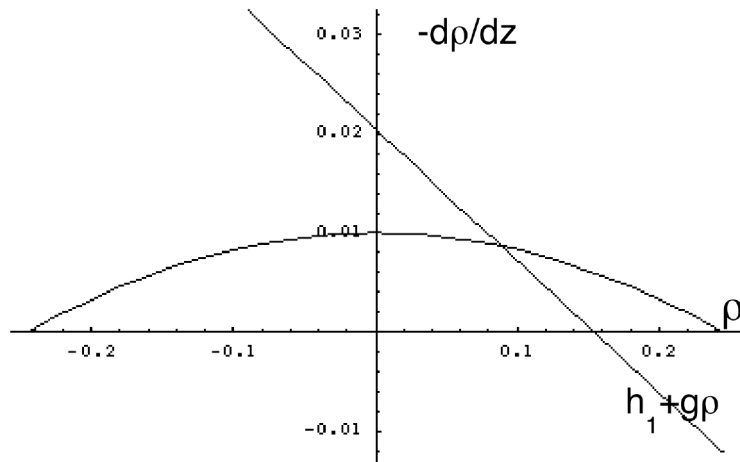


FIG. 5.3: Portrait de phase. L'intersection de la droite et de la courbe donne la valeur de la densité à la paroi pour chaque température. Remarque: Suivant l'approche de Brézin et al., seule la branche supérieure du portrait de phase est considérée ici, il faut noter que la vraie solution pour le mouillage complet est située sur la branche inférieure.

L'équation (5.2) permet de déduire le profil de densité à partir de la connaissance du grand potentiel du système; l'équation (5.3) permet de déterminer la valeur de la densité à la paroi, celle-ci correspond à l'intersection de la droite $h_1 + g\rho$ avec la courbe $c\sqrt{\omega(\rho)}$ (fig. 5.3). La figure 5.4 représente la quantité $\frac{\rho_S}{\rho_0}$ en fonction de la température réduite: loin de la température de mouillage (*i.e.* $t \gg 0.008$), le système présente un état de

mouillage partiel et la valeur de la densité à la paroi est alors proche de la densité de la vapeur ($-\rho_0$). Près de t_w , un film de méthanol s'adsorbe sur la paroi et la densité ρ_S est proche de la valeur de la densité du méthanol (ρ_0).

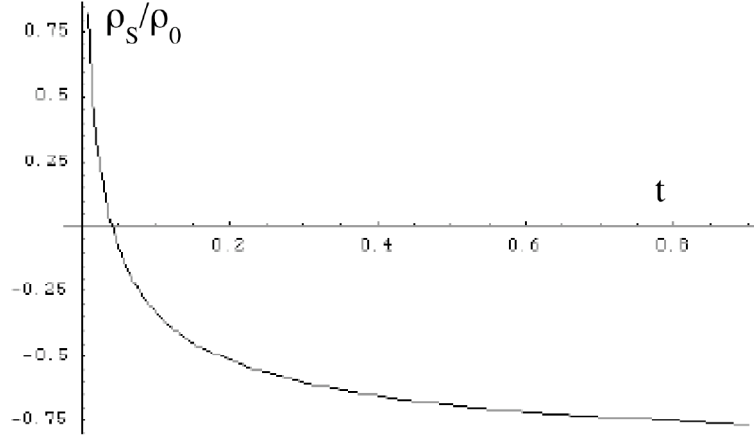


FIG. 5.4: $\frac{\rho_S}{\rho_0}$ en fonction de la température réduite

5.3.2 Épaisseur du film: notre définition

Dans l'approche BHL, l'épaisseur du film de mouillage est définie de manière plus ou moins arbitraire comme étant la côte z pour laquelle le profil de densité s'annule: $\rho(\ell) = 0$. Ceci peut mener à des valeurs négatives de l'épaisseur, signifiant simplement un état de faible adsorption (fig. 5.5). Bien que fondamentalement ce ne soit pas gênant, dans l'optique d'une comparaison directe aux expériences cet aspect est alors gênant. Nous avons donc, plutôt que d'ajuster arbitrairement les épaisseurs calculées aux épaisseurs mesurées expérimentalement, préféré définir l'épaisseur du film de mouillage de façon moins équivoque. Dans le but de comparer la théorie aux quantités mesurées expérimentalement, définissons l'adsorption Γ . Il s'agit de la quantité de molécules en excès par rapport à la densité en volume de la phase vapeur ($-\rho_0$):

$$\Gamma = \int_{\rho_S}^{-\rho_0} (\rho(z) + \rho_0) \frac{dz}{d\rho} d\rho \quad (5.4)$$

En intégrant (5.4) et en utilisant (5.2), il vient:

$$\Gamma = 2\xi(t)\rho_0(t) \ln \left(\frac{2}{1 - \frac{\rho_S}{\rho_0}} \right), \quad (5.5)$$

où $\xi(t) = \sqrt{3}c/2\rho_0$.

On définit alors une épaisseur de film de mouillage à l'équilibre à partir de l'adsorption $\ell_{MF}(t) = \frac{\Gamma(t)}{2\rho_0(t)}$. Il est également utile d'inverser cette dernière relation pour en déduire

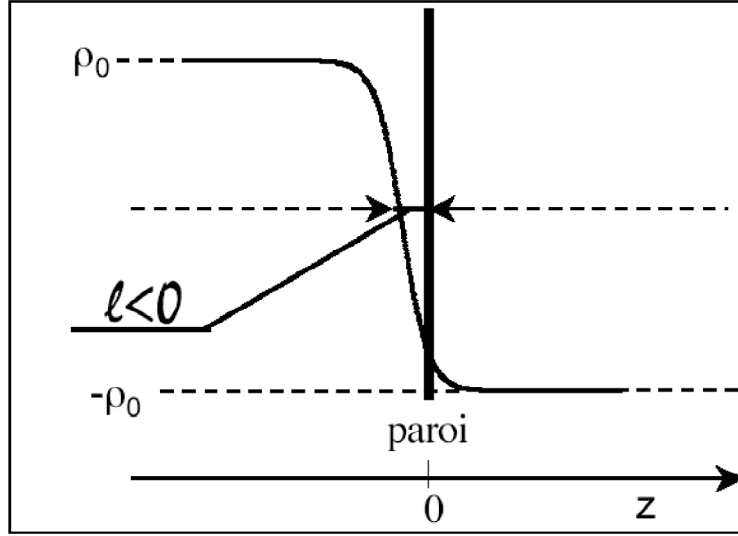


FIG. 5.5: Une épaisseur négative dans l'approche BHL correspond à un état de faible adsorption.

l'expression de la densité à la paroi en fonction de l'épaisseur du film de mouillage définie ci-dessus:

$$\rho_S = \rho_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{\ell}{\xi}\right)\right) \quad (5.6)$$

5.3.3 Potentiel effectif d'interaction

Le potentiel effectif d'interaction est défini à partir de la fonctionnelle de l'énergie de surface du système. Il représente la différence entre l'énergie dans l'état de mouillage partiel et l'énergie dans l'état de mouillage complet. Ainsi, il nous informe sur l'état stable du système et son évolution avec la température illustre la transition de mouillage.

En utilisant la relation 5.2 il est possible d'intégrer la fonctionnelle de l'énergie de surface et ainsi d'exprimer cette énergie de surface en fonction de ρ_S et ρ_0 et des paramètres issus du modèle microscopique.

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\rho_0}^{\rho_S} d\rho \sqrt{\omega(\rho)} + \Phi(\rho_S) \\ &= \frac{c}{3\sqrt{3}} \rho_0^3 \left(1 + \frac{3\rho_S}{2\rho_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_S}{\rho_0}\right)^3\right) - h_1 \rho_S - g \frac{\rho_S^2}{2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

On définit le potentiel effectif d'interaction comme la différence d'énergie entre les deux états de mouillage:

$$V_{MF}(\ell) = \sigma_{\text{partiel}}(\rho_S(\ell)) - \sigma_{\text{complet}}(\rho_0) \quad (5.8)$$

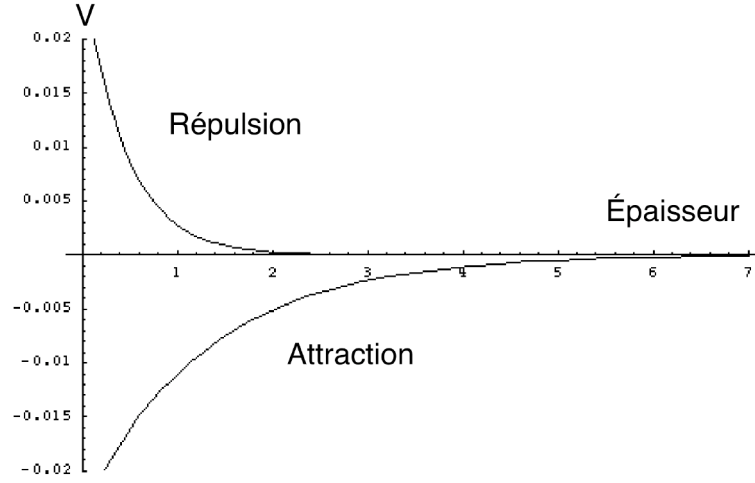


FIG. 5.6: Le potentiel effectif d'interaction ainsi calculé se décompose en une contribution attractive ($Ae^{-\ell/\xi}$, $A < 0$) et une contribution répulsive ($Be^{-2\ell/\xi} + Ce^{-3\ell/\xi}$, $B > 0$ et $C > 0$ près de t_w).

Ceci en considérant que dans l'état de mouillage complet, la densité à la paroi est égale à la densité du méthanol (ρ_0) et, dans l'état de mouillage partiel, la densité ρ_S à la paroi est reliée à une valeur finie de l'épaisseur de film de mouillage *via* l'équation 5.6. Le potentiel effectif d'interaction ainsi défini (5.8) se déduit alors de l'équation 5.7 et s'écrit:

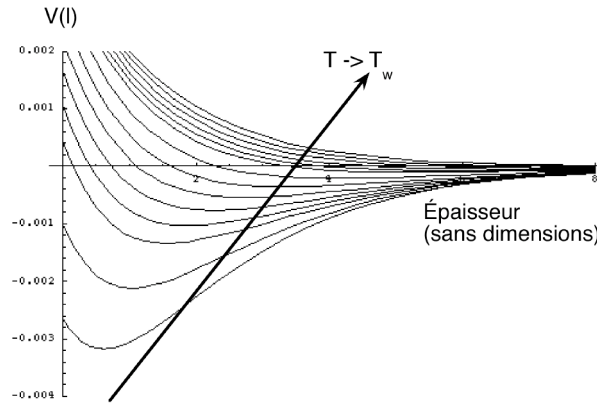


FIG. 5.7: Potentiel effectif d'interaction $V_{MF}(\ell)$ (sans dimension) en fonction de l'épaisseur du film de mouillage adimensionnée.

$$V_{MF}(\ell) = (2\rho_0 (h_1 + g\rho_0)) e^{-\frac{\ell}{\xi}} - 2\rho_0^2 (g + \frac{c}{\sqrt{3}}\rho_0) e^{-\frac{2\ell}{\xi}} + \frac{4c}{3\sqrt{3}}\rho_0^3 e^{-\frac{3\ell}{\xi}}$$

Le potentiel V_{MF} ainsi calculé est donc nul pour des épaisseurs infinies du film de mouillage. Il est composé de deux contributions de signe opposé: une attraction $Ae^{-\ell/\xi}$ où A est négatif et une répulsion $Be^{-2\ell/\xi} + Ce^{-3\ell/\xi}$ (B et C étant positifs près de t_w) (fig. 5.6).

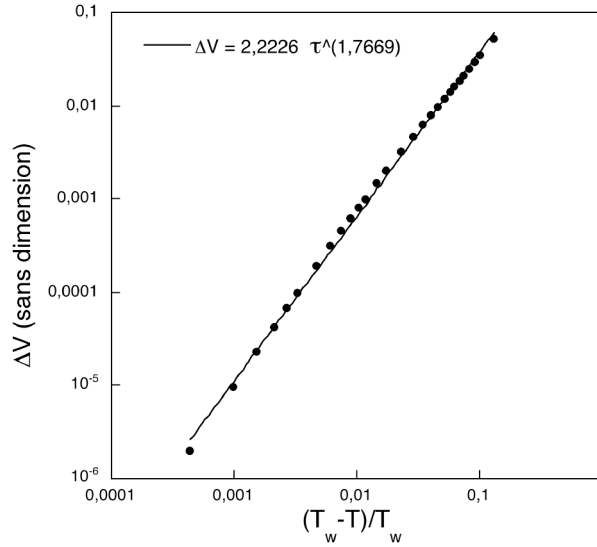


FIG. 5.8: $\Delta V = V(\infty) - V(\ell_{eq})$ en fonction de $\tau = \frac{T_w - T}{T_w}$. On déduit de l'ajustement en loi de puissance $\Delta V \propto \tau^{2-\alpha_S}$, l'exposant critique $\alpha_S = 0.23$ (voir texte). Plus près de T_w , l'exposant critique tend vers sa valeur asymptotique qui est nulle.

L'état de mouillage résulte de la compétition entre l'attraction qui s'exerce entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage – cette attraction empêche donc la formation d'un film – et la répulsion qui favorise l'épaississement du film de mouillage. Au premier ordre, la quantité $A(t)$ est proportionnelle à l'écart à la température de mouillage ($t_w - t$). Ainsi, à la température de mouillage t_w , il n'y a plus qu'une contribution répulsive au potentiel d'interaction et plus rien n'empêche la divergence du film de mouillage. Remarquons que cette expression diffère légèrement de celle de BHL du fait de notre définition différente de l'épaisseur de film mais les principales caractéristiques sont retrouvées.

La figure 5.8 représente l'évolution du potentiel effectif d'interaction avec la température. Les minima correspondent aux valeurs de l'épaisseur du film de mouillage prédites à l'équilibre; ces minima se déplacent vers les grandes épaisseurs quand la température augmente. Ce modèle rend bien compte d'une transition critique qui se traduit par la divergence continue de l'épaisseur du film de mouillage.

La quantité $V(\infty) - V(\ell_{MF})$ est liée à l'exposant critique α_S de la chaleur spécifique de surface comme suit:

$$V(\infty) - V(\ell_{MF}) \propto \tau^{2-\alpha_S}.$$

La figure 5.8 présente l'ajustement de ce paramètre d'étalement généralisé en fonction de l'écart à la température de mouillage $\tau = (T_w - T)/T_w$. L'exposant de la chaleur spécifique en est déduit et vaut $\alpha_S = 0.23$ indiquant une transition critique puisqu'il est inférieur à 1. Il n'est toutefois pas nul sur cet intervalle de température, le point critique du mélange n'est pas assez proche (voir discussion dans [Ross *et al.*, 2001]).

Enfin, la pression de disjonction peut être définie ici, elle est l'opposée de la dérivée par rapport à ℓ du potentiel effectif, il s'agit de la pression qu'il faut exercer pour maintenir

un film de mouillage à une épaisseur différente de l'épaisseur d'équilibre:

$$\Pi(\ell) = -\frac{\partial V}{\partial \ell}$$

5.4 Comparaison avec les expériences

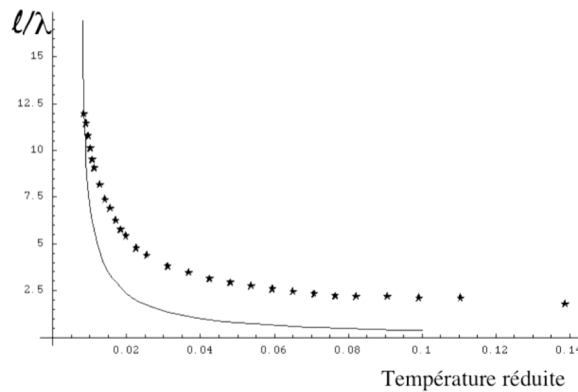


FIG. 5.9: Comparaison des valeurs mesurées du film de méthanol (Étoiles) et des valeurs calculées (Trait plein). Toutes les quantités sont sans dimension; l'épaisseur est adimensionnée par le paramètre de maille λ , la température réduite est $t = (T_c - T)/T_c$.

Le calcul de l'adsorption présenté précédemment peut être transposé en épaisseur de film de mouillage. La figure 5.9 montre la comparaison entre les épaisseurs de film de mouillage mesurées expérimentalement ℓ_{expt} ¹ en fonction de la température et la valeur déduite du calcul théorique ℓ_{MF} via l'adsorption. La première remarque réside dans le fait que la transition continue de mouillage découle bien de ce modèle basé sur la prise en compte des interactions directes à courte portée. La divergence de l'épaisseur du film de mouillage est en effet continue. Il apparaît que les valeurs mesurées des épaisseurs sont plus importantes que les valeurs déduites du modèle. Ceci laisse supposer qu'une force supplémentaire, *répulsive*, se manifeste dans les expériences et n'est pas prise en compte dans le modèle. Déterminons donc les interactions effectives entre les interfaces délimitant le film de mouillage qui entrent en jeu dans le modèle. Pour cela nous définirons dans la suite les notions de potentiel effectif d'interaction entre les deux interfaces délimitant le film de mouillage et une notion corollaire qui est la pression de disjonction, pression effective qu'il faut exercer pour maintenir un film de mouillage à une épaisseur ℓ .

En comparant les valeurs de $V(\ell_{MF})$ et $V(\ell_{expt})$ (fig 5.10), on retrouve l'écart déjà rencontré qui laisse penser que dans la réalité une répulsion supplémentaire intervient. Nous nous proposons d'évaluer cette répulsion.

1. Les épaisseurs sont adimensionnées par le paramètre de maille du réseau qui a servi de base à la détermination des paramètres.

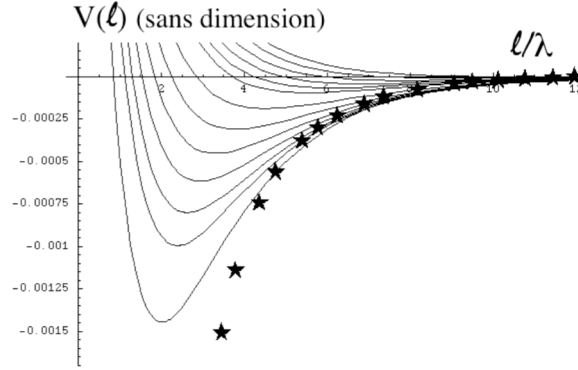


FIG. 5.10: Comparaison des valeurs mesurées du film de méthanol (Étoiles) et des valeurs calculées (Trait plein). Toutes les quantités sont sans dimension.

5.5 Écart entre les expériences et la théorie de Cahn-Landau en termes de pression de disjonction Π_{supp}

Le modèle précédemment décrit ne prend en compte que les interactions directes à courte portée. On propose ici de déterminer le potentiel ou, de façon équivalente, la pression de disjonction due aux contributions omises dans ce modèle.

Une façon de quantifier les interactions omises dans ce modèle consiste à considérer que l'épaisseur du film de mouillage mesurée expérimentalement résulte de la minimisation du potentiel effectif complet, qui comprend la contribution issue du champ moyen et toutes les interactions supplémentaires, ceci en supposant que les contributions sont additives:

$$V_{\text{tot}}(\ell) = V_{MF}(\ell) + V_{\text{supp}}(\ell)$$

En d'autres termes, les valeurs mesurées de ℓ_{expt} annulent la pression de disjonction totale:

$$\Pi_{\text{tot}}(\ell_{expt}) = 0 = \Pi_{MF}(\ell_{expt}) + \Pi_{\text{supp}}(\ell_{expt}) \quad (5.9)$$

Découle de 5.9 une expression de la pression de disjonction $\Pi_{\text{supp}}(\ell_{expt})$ due aux contributions autres que les interactions directes à courte portée (fig. 5.11):

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{supp}}(\ell_{expt}) &= -\Pi_{MF}(\ell_{expt}) \\ &= -\frac{1}{\xi(t)} \left(A(t)e^{-\frac{\ell_{expt}}{\xi(t)}} + 2B(t)e^{-2\frac{\ell_{expt}}{\xi(t)}} + 3C(t)e^{-3\frac{\ell_{expt}}{\xi(t)}} \right) \end{aligned}$$

Il apparaît que la pression de disjonction due aux forces autres que les interactions directes à courte portée est relativement grande (on la comparera aux autres interactions

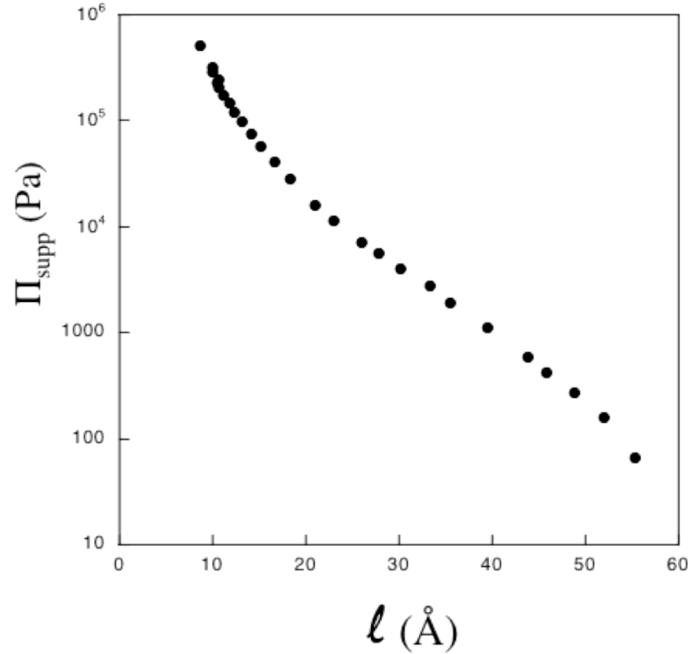


FIG. 5.11: Pression de disjonction due aux contributions supplémentaires Π_{supp}

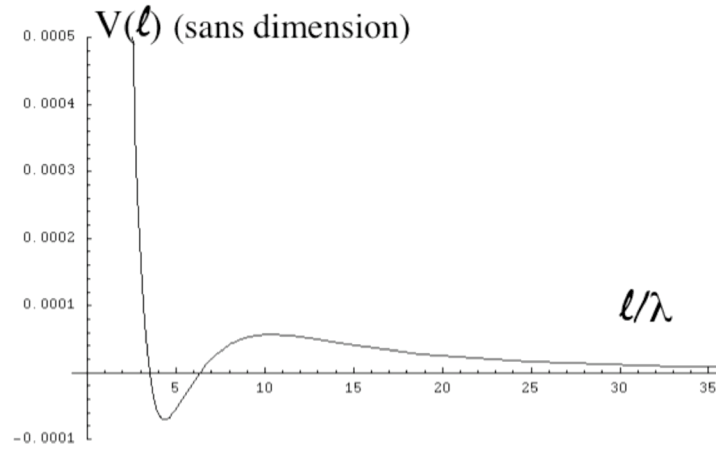
dans la suite). Sa forme presque exponentielle, (*i.e.* à courte portée) est décroissante sur presque cinq décades.

5.6 Comparaison de Π_{supp} aux pressions de disjonction dues aux forces de van der Waals et aux fluctuations

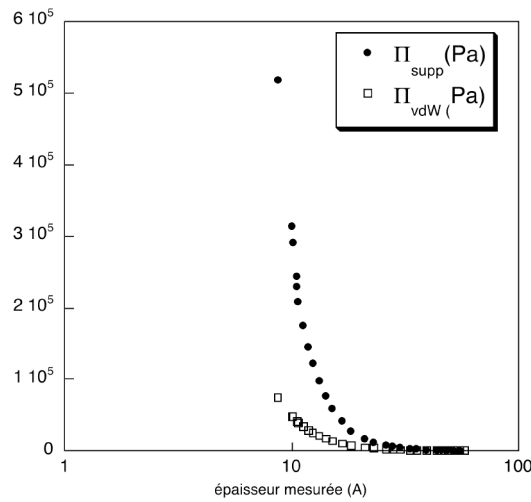
Dans le paragraphe précédent nous avons déterminé la pression de disjonction Π_{supp} due aux interactions omises dans le modèle présenté. Il s'agit maintenant d'attribuer cette pression de disjonction supplémentaire à un type d'interaction en particulier. Pour cela, nous proposons de comparer Π_{supp} aux pressions de disjonctions dues aux interactions de van der Waals d'une part, et aux fluctuations thermiques d'autre part.

5.6.1 Répulsion due aux forces de van der Waals à longue portée

La présence d'interactions de forme algébrique modifie la nature de la transition de mouillage. Le potentiel effectif d'interaction comprend, d'une part, les interactions directes à courte portée (ce que l'on a appelé V_{MF}) et d'autre part, la contribution due aux forces à longue portée de van der Waals V_{vdW} . Le potentiel ainsi constitué présente deux minima locaux: l'un situé à une épaisseur finie, l'autre situé à l'infini (fig. 5.12). Ceci est donc

FIG. 5.12: V_{vdw} ajouté à V_{MF}

caractéristique d'une transition de mouillage du premier ordre. L'ordre de grandeur de

FIG. 5.13: $\Pi_{\text{Supp}}(\ell)$ et $\Pi_{\text{vdW}}(\ell)$

la pression de disjonction est à comparer à la pression de disjonction de van der Waals à longue portée pour ce système. La constante de Hamaker est prise de l'ordre de: $12\pi \cdot 0,4 k_B T_C$ [Ross *et al.*, 2001]. La figure 5.13 représente les pressions de disjonction Π_{supp} et Π_{vdW} .

La contribution due aux forces de van der Waals s'avère être au moins un ordre de grandeur inférieure à la pression de disjonction Π_{supp} . Ainsi, en admettant que les interactions soient additives, les contributions ajoutées des forces de van der Waals et des interactions directes à courte portée ne suffisent pas à décrire les observations expérimentales. Comme le proposent les auteurs de la référence [Ross *et al.*, 2001], la contribution à la pression de disjonction des fluctuations thermiques de surface peut être dominante et

pourrait expliquer la persistance de la transition critique de mouillage malgré la présence des interactions à longue portée.

On propose de comparer alors la pression de disjonction résiduelle à la contribution due aux fluctuations. Pour cela, il est avant tout nécessaire d'adopter un modèle pour décrire le rôle des fluctuations.

5.6.2 Répulsion entropique due aux fluctuations thermiques d'une interface

Sous l'effet de l'agitation thermique, une interface présente des ondes capillaires, *i.e.* des fluctuations de la position de l'interface en question. Lorsque cette interface est située près d'une paroi rigide, ou près d'une autre interface de tension interfaciale plus importante, les collisions entre l'interface fluctuante et le mur engendrent une interaction répulsive de nature entropique entre les deux interfaces: tous les modes de fluctuations de l'interface ne sont pas accessibles à cause de la présence de la paroi de haute tension interfaciale (fig. 5.6.2).

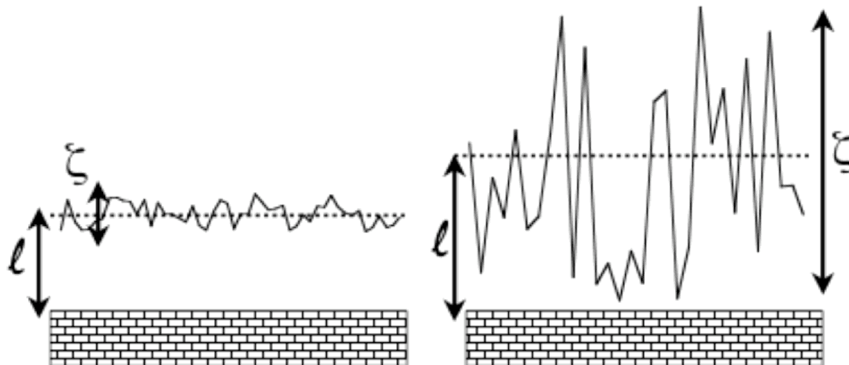


FIG. 5.14: Tant que la longueur caractéristique des fluctuations ζ est petite devant l'épaisseur du film ℓ , les propriétés de mouillage ne sont pas affectées. Si la longueur caractéristique liée aux fluctuations de surface devient de l'ordre de l'épaisseur du film, il en résulte une répulsion entropique qui induit un épaissement du film.

La forme de la pression exercée par l'interface fluctuante sur la paroi rigide a été décrite par Helfrich dans le cas de membranes fluctuantes (vésicules géantes de lécithine) dont la tension de surface est nulle [Helfrich, 1990] (le modèle de Helfrich prend en compte une tension de surface, elle est prise nulle dans le cas des membranes). Les auteurs de la référence [Kellay *et al.*, 1992] reprennent son raisonnement pour décrire la répulsion entropique entre une interface fluctuante de tension de surface non nulle et une paroi rigide. On considère donc une interface fluctuante située à une distance ℓ d'une paroi rigide (*i.e.* une interface de plus haute tension interfaciale). Divisons par la pensée l'interface fluctuante en carrés d'aire $\mathcal{A} = L^2$ indépendants les uns des autres. On traite alors chaque

élément d'aire \mathcal{A} comme une particule libre d'un gaz parfait unidimensionnel. La force exercée par une telle particule sur une paroi située à une distance ℓ s'écrit $\frac{k_B T}{2\ell}$. On en déduit la pression de Helfrich (force par unité de surface) exercée sur la paroi:

$$\Pi_{\text{Helfrich}} = \frac{k_B T}{2\ell L^2} \quad (5.10)$$

Il s'agit maintenant d'exprimer la longueur L . Pour cela, on écrit la moyenne sur tous les modes de fluctuations de l'amplitude au carré $\langle \zeta^2 \rangle$ des ondes capillaires de surface [Buff *et al.*, 1965], [Meunier, 1987]:

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\sigma} \ln \frac{q_{\text{max}}^2}{q_{\text{min}}^2},$$

où σ est la tension interfaciale de l'interface fluctuante (on note ici, que l'amplitude des ondes capillaires d'une interface de haute tension de surface est petite), q_{max} et q_{min} correspondent à des coupures aux grands et petits vecteurs d'onde.

La coupure aux petites échelles est donnée par la longueur de corrélation de volume: $q_{\text{max}} = \frac{2\pi}{\xi_{\text{volume}}}$, tandis que q_{min} est reliée à une longueur macroscopique: $q_{\text{min}} = \frac{2\pi}{L}$.

La moyenne des amplitudes au carré des ondes capillaires s'écrit alors:

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln \frac{L}{\xi_{\text{volume}}}.$$

Par ailleurs, Helfrich propose, dans son modèle appliqué aux membranes, de relier l'amplitude des ondes capillaires à la distance ℓ qui sépare la membrane fluctuante de la paroi rigide comme suit: $\langle \zeta^2 \rangle = u\ell^2$, où u est une constante dont Helfrich détermine la valeur dans le cas des membranes ($u = 1/6$) [Helfrich, 1990].

On en déduit une expression pour L :

$$L = \xi_{\text{volume}} \exp\left(\frac{\pi\sigma\ell^2}{3k_B T}\right)$$

En utilisant l'expression obtenue pour L , l'équation 5.10 devient:

$$\Pi_{\text{Helfrich}} = \frac{k_B T}{2\ell\xi^2} \exp\left(-\frac{2\pi\sigma\ell^2}{3k_B T}\right) \quad (5.11)$$

Il est d'usage d'introduire le paramètre sans dimension ω_w qui compare l'agitation thermique à l'énergie liée aux fluctuations: $\omega_w = \frac{k_B T_w}{4\pi\sigma\xi^2}$; ceci, en remarquant que ce paramètre est indépendant de la température puisque les exposants critiques liés d'une part à la tension de surface (μ) et d'autre part à la longueur de corrélation (ν) sont liés par la relation $\mu = 2\nu$. Le paramètre ω_w est donc indépendant de la température et vaut $\omega_w \approx 0.77$ pour une température de mouillage proche du point critique. [Fisher and Wen, 1992]. La pression de disjonction de Helfrich (adaptée au cas d'une tension interfaciale non nulle) s'écrit donc:

$$\Pi_{\text{Helfrich}}(\ell) = \frac{k_B T}{2\ell\xi^2} \exp\left(-\frac{\ell^2}{6\omega_w \xi^2}\right)$$

La figure 5.15 présente la comparaison entre d'une part la différence de pression de disjonction $\Pi_{\text{supp}} - \Pi_{\text{vdW}}$ et d'autre part, la pression de disjonction de Helfrich modélisant l'effet des fluctuations. La répulsion entropique due aux fluctuations constitue une contribution importante et peut expliquer comme l'ont suggéré Ross *et al.*, la persistance d'une transition de mouillage critique malgré la présence des forces de van der Waals à longue portée. Toutefois, la contribution due aux fluctuations semble être surestimée dans le modèle basé sur le raisonnement de Helfrich qui omet de prendre en compte le couplage entre les interactions.

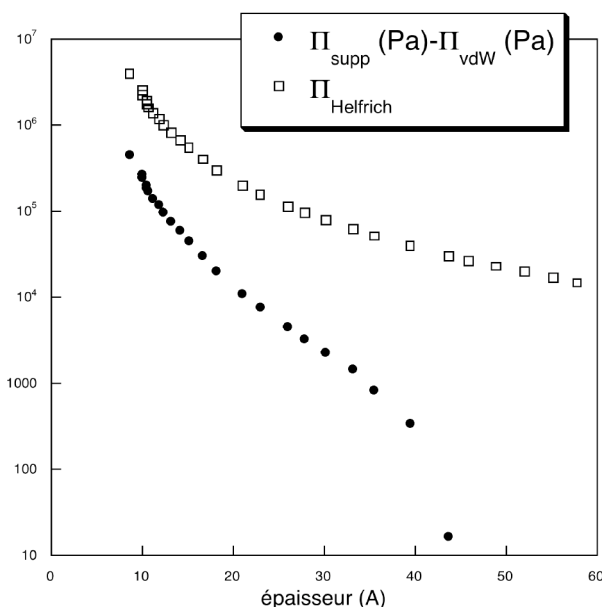


FIG. 5.15: $\Pi_{\text{Supp}}(\ell) - \Pi_{\text{vdW}}(\ell)$ et $\Pi_{\text{Helfrich}}(\ell)$.

5.7 Le groupe de renormalisation pour décrire Π_{Supp}

Le mouillage dans les systèmes contrôlés par des forces à courte portée précisément à la dimension supérieure critique $d_c = 3$ est depuis une vingtaine d'années très débattu. En particulier, la question du rôle des fluctuations sur les transitions de mouillage – [Brézin *et al.*, 1983a] suggèrent que les exposants critiques deviennent non universels du fait de la présence des fluctuations – a reçu plusieurs réponses contradictoires: [Jin and Fisher, 1993] ont avancé que les fluctuations pouvaient rendre discontinue une transition à l'origine critique tandis que [Clarysse and Boulter, 2002], en revisitant l'approche de Fisher et Jin, montrent au contraire, qu'une transition devient critique justement sous l'effet des fluctuations thermiques. Cette analyse est en accord avec les observations expérimentales [Ross *et al.*, 1999] et les simulations numériques [Binder *et al.*, 1986].

Pour étudier l'effet des fluctuations sur les résultats du champ moyen, une analyse théorique issue du groupe de renormalisation a été proposée [Lipowsky and Kroll, 1984], [Brézin *et al.*, 1983a], [Fisher and Huse, 1985]. Cette analyse prédit trois régimes distincts paramétrisés par le paramètre de mouillage ω_w déjà introduit comparant l'agitation thermique à la tension de surface dont nous rappelons l'expression:

$$\omega_w = \frac{k_B T_w}{4\pi\sigma\xi^2}.$$

La limite $\omega_w \rightarrow 0$ mène aux prédictions issues de l'approche en champ moyen puisqu'elle correspond à une interface non-fluctuante. Par contre, dès que ω_w devient non nul, les prédictions issues du groupe de renormalisation sont fortement non universelles. Plus précisément, trois régimes émergent de ce type d'analyse [Brézin *et al.*, 1983b]:

Régime I: $\omega_w < 1/2$; c'est le régime des faibles fluctuations.

Régime II: $1/2 < \omega_w < 2$; c'est le régime intermédiaire pertinent dans notre cas puisque $\omega_w \approx 0,77$ [Fisher and Wen, 1992].

Régime III: $\omega_w > 2$; c'est le régime des fortes fluctuations.

Clarysse et Boulter établissent plusieurs résultats suite à cette analyse.

– Pour une valeur de ω_w supérieure à $1/2$, les transitions de mouillage de premier ordre peuvent être rendues critiques par la répulsion entropique supplémentaire due à la présence des fluctuations thermiques. Ceci est compatible avec les observations de Ross *et al.* qui affirment que la transition de mouillage observée pour le méthanol déposé sur le nonane est critique. Toutefois, Clarysse *et al.* attirent l'attention sur le fait que la comparaison entre les expériences et leur modèle n'est peut-être pas pertinente si les expériences ne sont pas menées "assez" près de la température de mouillage.

– La prise en compte des fluctuations revient à ajouter une contribution exponentielle dans le potentiel effectif d'interaction de la forme: $\omega_w \exp(-2\ell/\xi)$. Qualitativement, la pression de disjonction que l'on attribue aux fluctuations selon la démarche présentée dans ce chapitre est compatible avec une forme exponentielle (fig. 5.16). Ainsi, la prise en compte du rôle des fluctuations par le groupe de renormalisation est quantitativement différente du modèle de Helfrich proposé précédemment. Toutefois, le désavantage, ici, est que l'amplitude du potentiel dû aux fluctuations n'est pas connue contrairement au modèle d'Helfrich qui, lui, propose le préfacteur du potentiel.

5.8 Conclusion

L'interprétation de [Ross *et al.*, 1999] consistant à invoquer le rôle des fluctuations pour expliquer l'observation d'une transition critique SRCW semble pertinente. En effet, les observations expérimentales mettent en évidence une répulsion supplémentaire qui peut justifier l'observation d'une transition critique. De plus, les forces de van der Waals se sont avérées être inférieures d'un ordre de grandeur à cette répulsion dans la fenêtre expérimentale explorée. Toutefois, en comparant la pression de disjonction attribuée aux fluctuations au modèle de Helfrich, il s'avère que le modèle surestime la pression déduite des observations expérimentales. Plusieurs explications sont alors envisageables:

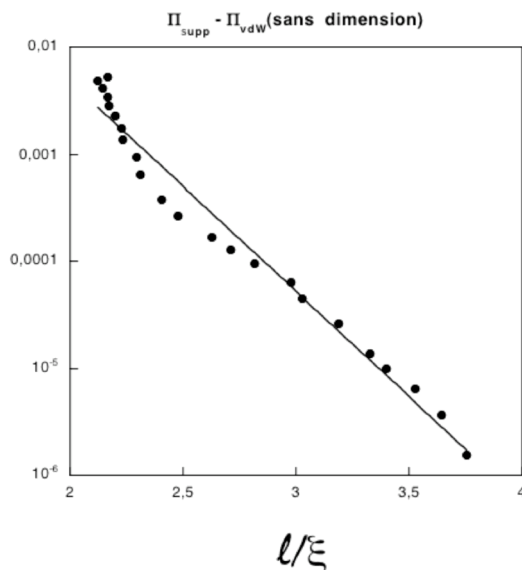


FIG. 5.16: $\Pi_{supp} - \Pi_{vdW}$ en fonction de ℓ_{expt}/ξ . L'ajustement exponentiel est compatible avec l'approche issue du groupe de renormalisation.

– La théorie de Cahn-Landau ne décrit pas bien ce système et ce qu'on pense être la pression de disjonction due aux fluctuations n'a pas été correctement évaluée. Nous avons pris le parti de suivre la démarche de [Brézin *et al.*, 1983b, Schick, 1990] pour décrire la transition de mouillage critique due aux forces à courte portée SRCW. Toutefois, la méthode suivie par ces auteurs n'est pas tout à fait adaptée à la comparaison directe avec l'expérience. Nous relevons principalement deux écueils: le premier est le fait de ne pas prendre en compte la forme du profil de densité près de la paroi en prenant pour la densité à la paroi dans l'état de mouillage complet la valeur de la densité du liquide. Ceci peut toutefois se justifier en remarquant la proximité du point tricritique (passage de la transition du premier ordre de Cahn à la transition SRCW [Posazhennikova *et al.*, 2003, Ross *et al.*, 2001]). Le second, plus gênant, réside dans la définition de l'épaisseur du film de mouillage. Une condition tout à fait arbitraire est adoptée par ces auteurs, elle consiste à définir l'épaisseur ℓ du film à l'endroit où le profil de densité s'annule. Cette définition mène par exemple à des épaisseurs de film négatives, ce qui n'est pas gênant dans la plupart des réflexions menées par ces auteurs. Toutefois, dans notre cas, où nous proposons la première comparaison directe du calcul en champ moyen avec les observations expérimentales, cette définition ne pouvait pas être conservée. Nous avons remédié à ce problème en travaillant en termes d'adsorption (§ 5.3.2), une quantité qui est directement connectée aux mesures ellipsométriques.

La démarche de [Brézin *et al.*, 1983b, Schick, 1990] ainsi modifiée permet, nous semble-t-il, de décrire raisonnablement bien ce système: en particulier, la transition critique SRCW en découle. L'un des avantages de cette approche réside dans le traitement analytique qui peut en être fait.

– Le modèle de Helfrich n'est pas pertinent pour décrire les fluctuations de ce système. Ce modèle, initialement destiné à décrire des membranes, a été utilisé de manière à tenter de décrire les interfaces liquides [Kellay *et al.*, 1992]. Toutefois, il a été transposé aux interfaces liquides en important un résultat propre aux membranes: le coefficient u reliant l'amplitude au carré des ondes capillaires à la distance au carré entre la membrane et la paroi ($\langle \zeta^2 \rangle = u\ell^2$) est pris égal à $1/6$.

Les résultats du groupe de renormalisation proposent une répulsion exponentielle des fluctuations en accord qualitatif (les préfacteurs ne sont pas connus) avec notre détermination de Π_{supp} .

– Les interactions ne sont pas additives. Le couplage des interactions n'a pas du tout été pris en compte excepté dans la cadre du groupe de renormalisation. Toutefois, la conclusion quant à l'importance des interactions de van der Waals par rapport à la pression de disjonction attribuée aux fluctuations semble être indicative: les forces de van der Waals ne contrôlent pas la nature de la transition de mouillage. La pression de disjonction attribuée aux fluctuations critiques de surface semble être compatible avec l'approche du groupe de renormalisation qui prend en compte le couplage des forces à courte portée et des fluctuations et suggère qu'une transition de mouillage peut être rendue continue à cause de la présence de ces fluctuations.

Chapitre 6

Forces à longue portée et forces dues aux fluctuations thermiques de surface

Sommaire

6.1	Forces de van der Waals, fluctuations et gravité	97
6.2	Observations expérimentales	99
6.2.1	Les expériences de 1992	99
6.2.2	Les expériences de 2002	100
6.3	Épaisseur du film de mouillage près du point critique	102
6.4	Forme du potentiel d'interaction effectif près du point critique	103

Dans un système où les forces de van der Waals sont prédominantes et répulsives, la transition vers un état de mouillage complet lorsqu'elle se produit est discontinue. À l'approche du point critique de démixtion du système, les fluctuations de surfaces deviennent de plus en plus importantes. L'épaisseur du film de mouillage résulte dans ce cas d'une compétition entre, d'une part, l'attraction due aux forces gravitationnelles et, d'autre part, les répulsions dues aux forces à longue portée de van der Waals et aux fluctuations critiques de surface.

6.1 Forces de van der Waals, fluctuations et gravité

Dans le cas de la surface libre d'un mélange binaire diphasique, système pour lequel le substrat solide est remplacé par une surface liquide, le mouillage complet a été observé et décrit pour la première fois par Heady et Cahn en 1973. Ces auteurs ont observé l'apparition d'un film de mouillage de la phase lourde à la surface libre du mélange. Cette spectaculaire inversion de densité est maintenue par les «forces de surface» qui favorisent la présence de la phase lourde à la surface libre du binaire. Dans l'état de mouillage

complet, une fois le film formé, voyons ce qui détermine son épaisseur en évaluant les forces en présence.

Le système en question est constitué de deux phases liquides 1 et 2 en présence de leur vapeur. Un film constitué de la phase 2 la plus dense est adsorbé à l'interface entre le liquide 1 et la vapeur (voir fig. 6.1).

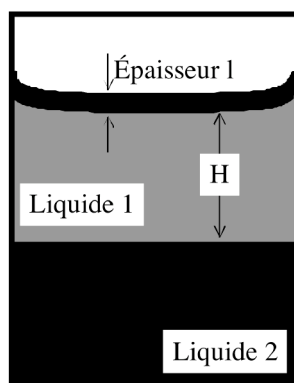


FIG. 6.1: Le système en question est constitué de deux phases liquides 1 et 2 en présence de leur vapeur. Un film constitué de la phase 2 la plus dense est adsorbé à l'interface entre le liquide 1 et la vapeur.

Tout d'abord, un coût énergétique dû à la gravité doit être pris en compte. Il s'oppose à la croissance d'un film de la phase 2 la plus dense à l'interface entre le liquide 1 et la vapeur. Ce potentiel dépend de l'épaisseur ℓ du film de mouillage de la différence de densité $\Delta\rho$ entre le liquide constituant le film (2) et la phase liquide qui le supporte (1), de la hauteur H entre le film et le réservoir de la phase 2 et de l'accélération de la gravité g ; il s'écrit:

$$V_{grav}(\ell) = \Delta\rho g H \ell.$$

Pour un film de mouillage de l'ordre de la centaine d'angstroems, les forces de van der Waals à longue portée sont importantes. Dans le cas où elles sont répulsives ($W < 0$) et favorisent la croissance du film, l'épaisseur d'équilibre ℓ_{eq} du film de mouillage résulte de la compétition entre la répulsion de van der Waals et l'attraction due à la gravité. La pression de disjonction du système s'annule alors pour l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage ℓ_{eq} :

$$V'(\ell_{eq}) = 0 \rightsquigarrow \ell_{eq} = \left(\frac{-W}{6\pi\Delta\rho g H} \right)^{(1/3)}$$

De plus, la variation de la constante de Hamaker avec la température étant de la même forme que celle de la différence de densité $\Delta\rho$, l'exposant critique pour la différence d'indice optique est le même que celui pour la différence de densité. Il en résulte que l'épaisseur du film de mouillage doit être constante.

Une autre répulsion à prendre en compte, à plus courte portée, provient de la criticalité du système. Nous verrons que son origine est liée aux fluctuations thermiques de surface. La compétition entre les forces à courte portée et la gravité s'écrit:

$$V(\ell) = Ae^{-\ell/\xi} + \Delta\rho g H \ell,$$

où le second terme dans le second membre représente toujours le coût énergétique dû à la gravité, le terme exponentiel représente l'interaction due aux forces à courte portée qui deviennent importantes quand l'épaisseur devient de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation.

La minimisation de cette énergie mène à une épaisseur du film de mouillage proportionnelle à la longueur de corrélation à un facteur logarithmique près:

$$\ell_{eq} = \xi \ln \left(\frac{A}{\Delta\rho g H \xi} \right)$$

L'exposant critique $\nu = 0.63$ caractérise la divergence de la longueur de corrélation avec la température: $\xi \sim t^{-0.63}$, où t est la température réduite. Dans le cas de systèmes décrits par des interactions courte portée, en s'approchant du point critique, la divergence du film de mouillage est donc caractérisée par le même exposant critique que la longueur de corrélation.

On a ainsi mis en évidence deux régimes:

Régime (i): van der Waals. Loin de T_c , l'épaisseur du film de mouillage est contrôlée par les forces à longues portée: $\ell \propto \Delta\mu^{-1/3} t^0$, où $\Delta\mu = \rho g$. Dans ce régime, l'épaisseur du film de mouillage est constante.

Régime (ii): criticalité. Plus près de T_c , l'épaisseur du film de mouillage est donnée par les forces à courte portée: $\ell \propto \xi_0 t^{-0.63} \Delta\mu^0$ (si on omet la dépendance logarithmique).

6.2 Observations expérimentales

6.2.1 Les expériences de 1992

Les expériences menées par [Bonn *et al.*, 1992] montrent la transition de mouillage de mélanges binaires à la composition critique dans la région diphasique ($T < T_c$). Les mélanges binaires sont composés de méthanol et de cyclohexane, du méthanol deutéré a été également utilisé pour jouer sur la différence de densité entre les phases. Lorsque l'on augmente la température de ces systèmes, en s'approchant du point critique, un film de la phase riche en méthanol (la phase la plus dense) s'introduit entre la vapeur et la phase riche en cyclohexane, en accord avec les prédictions de [Cahn, 1977]. La transition de mouillage caractérisée par un saut de l'épaisseur du film de mouillage accompagné d'hystérésis (fig. 6.2) est du premier ordre.

L'épaisseur du film de méthanol, une fois formé à l'interface entre la vapeur et la phase riche en cyclohexane, ne varie pas avec la température. L'épaisseur du film de méthanol est constante, elle correspond à la compétition entre les forces de van der Waals et le coût énergétique dû à la gravité: ceci correspond au régime (i) évoqué dans le paragraphe précédent. Pour le méthanol, loin du point critique, une épaisseur de 300 Å est mesurée tandis que pour le méthanol deutéré l'épaisseur mesurée est de 130 Å. Cette différence vient du

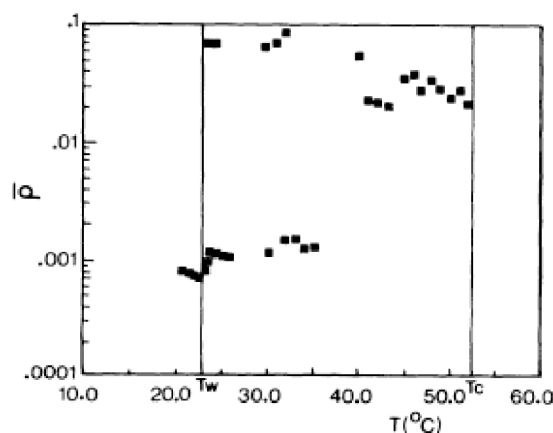


FIG. 1. The measured ellipticity vs the temperature. For temperatures exceeding $T_w = 22.3^\circ\text{C}$, either the large- or the small-ellipticity state is observed. The critical temperature for this sample is 53.3°C .

FIG. 6.2: Mesure de l'ellipticité en fonction de la température d'un film de méthanol à l'interface entre le cyclohexane et la vapeur. [Bonn *et al.*, 1992]. L'hystérésis observé est la marque de la transition de mouillage du premier ordre.

fait que le méthanol deutéré subit un coût gravitaire plus important car la différence de densité est plus importante que dans le cas du méthanol. Ce système, dans la gamme de températures explorée, est dominé par les forces à longue portée qui contrebalance le coût dû à la gravité.

Cette description reste vraie loin du point critique de démixtion. À l'approche du point critique, on s'attend à un passage à un régime dominé par les effets critiques. Qu'est ce qui régit l'épaisseur du film de mouillage plus près de la température critique?

6.2.2 Les expériences de 2002

Les expériences décrites dans ce paragraphe ont été réalisées en collaboration avec D. Fenistein

Nous étudions ici le comportement près du point critique des films de mouillage dans les systèmes binaires méthanol/cyclohexane évoquées dans le paragraphe précédent. L'épaisseur du film de mouillage de la phase riche en méthanol, intercalé entre la vapeur et la phase riche en cyclohexane, est mesurée beaucoup plus près du point critique que les expériences présentées précédemment. Il s'agit donc de mesures effectuées dans l'état de mouillage complet (*i.e.* après la transition de mouillage) en s'approchant du point critique de démixtion du mélange méthanol / cyclohexane.

L'épaisseur des films de mouillage de méthanol (CH_3OH) et de méthanol deutéré (CD_3OD) a été mesurée par ellipsométrie. La régulation de température est assurée par un

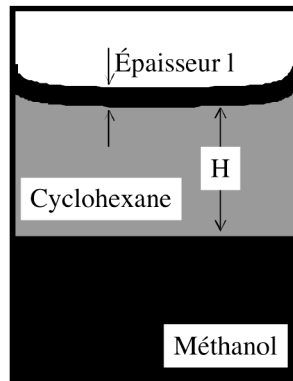


FIG. 6.3: Montage expérimental pour le mouillage dans des mélanges binaires

bain thermostaté. La stabilité en température est alors de quelques mK. L'équilibre du film de mouillage est suivi dans le temps par les mesures ellipsométriques. Typiquement, après des fluctuations de l'ellipticité pendant une heure le système atteint un état stationnaire après une trentaine d'heures. Pour chaque température, l'acquisition est effectuée sur trois jours.

Les mesures ont été effectuées beaucoup plus près de la température critique que précédemment (jusqu'à 49.3°C ce qui correspond à une température réduite de 3.10^{-5}). Alors que l'épaisseur du film de mouillage de méthanol, loin de T_C est constante, on observe une forte augmentation de l'épaisseur quand le point critique est approché (fig. 6.4).

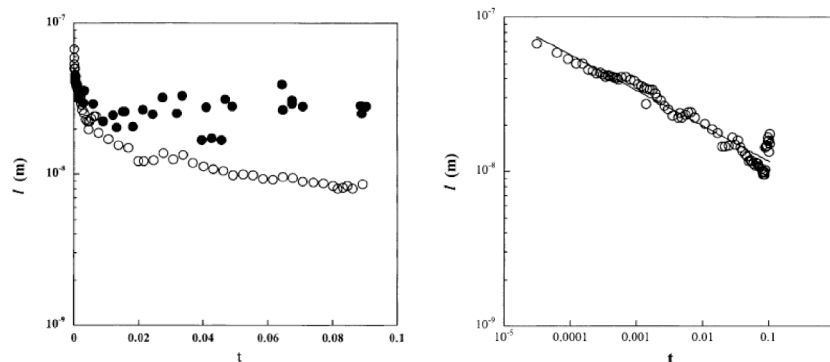


FIG. 6.4: Épaisseur du film de mouillage. À gauche: les ronds pleins correspondent au méthanol non deutéré, les ronds vides au deutéré. À droite: un ajustement en loi de puissance de l'épaisseur du film de mouillage dans le cas du CD_3OD mène à un exposant $\hat{\beta} = 0,23 \pm 0,06$ [Fenistein *et al.*, 2002].

Lorsque l'on s'approche du point critique la divergence apparente du film de mouillage dans le cas du méthanol deutéré peut être décrite par une loi de puissance $l \sim t^{-\hat{\beta}}$ avec un exposant critique effectif $\hat{\beta} = 0.23 \pm 0.06$ (fig. 6.4.droite), t étant la température

réduite: $t = \frac{T_c - T}{T_c}$. Notons que, dans le cas du méthanol non deutéré, la température pour laquelle l'épaisseur du film cesse d'être constante $T = 1,005T_c$ ne permet pas de décrire la divergence sur un intervalle de température si restreint.

Ainsi, la divergence observée de l'épaisseur du film de CD_3OD n'est pas de la forme attendue dans le cas de systèmes décrits par des interactions à courte portée, *i.e.* $\hat{\beta} \neq 0.63$.

Comment expliquer la forme de cette divergence? Et comment relier l'exposant critique effectif $\hat{\beta}$ aux exposants critiques de volume?

6.3 Épaisseur du film de mouillage près du point critique

On cherche à déterminer si la divergence de l'épaisseur du film de méthanol deutéré correspond à un régime intermédiaire entre le régime dominé par les forces de van der Waals (pour $T \ll T_c$) et le régime près du point critique dominé par des forces à courte portée. On utilisera des arguments de lois d'échelle en considérant que le seul paramètre sans dimension qui intervient est $y = \Delta\mu/t^\Delta$, où μ est le potentiel chimique et son exposant critique est $\Delta = 1.53$. En effet, le système est légèrement hors coexistence (à cause de la gravité) et il n'est pas à la température critique, il est donc naturel de penser que le chemin suivi dans ces expériences est décrit, d'une part, par une différence de potentiel $\Delta\mu$ d'autre part, par une distance au point critique t .

Régime (i): van der Waals. Loin de T_c , l'épaisseur du film de mouillage est contrôlée par les forces à longues portée: $\ell \propto \Delta\mu^{-1/3}$ où $\Delta\mu$ est le potentiel dû à la gravité. Dans ce régime, l'épaisseur du film de mouillage est grande devant la longueur de corrélation ($\xi = \xi_0 t^{-\nu}$). Cet intervalle de température est donc caractérisé par $\Delta\mu \ll t^{3\nu}$.

Régime (ii): criticalité. Plus près de T_c , l'épaisseur du film de mouillage est donnée par les forces à courte portée: $\ell \propto \xi_0 t^{-0.63}$, ceci correspond à un intervalle de température tel que $\Delta\mu \gg t^{3\nu}$.

Entre les deux régimes, la divergence de l'épaisseur du film de mouillage est supposée être de la forme: $\ell = \xi f(y)$, où f est une fonction d'échelle de la variable y définie précédemment. On cherche à déterminer cette fonction f , qui doit dépendre des interactions en présence, de manière à décrire quantitativement la divergence du film observée près du point critique en termes de *crossover* entre les régimes (i) et (ii). Ainsi, dans le régime (ii) (critique), f ne dépend pas de la température puisque les forces de van der Waals n'interviennent pas et $\ell \propto \xi$. Dans le régime (i) de van der Waals, l'épaisseur du film étant proportionnelle à $\Delta\mu^{-1/3}$ avec $\Delta\mu = gH$, on en déduit que $f(y) \propto y^{-1/3}$ pour $y < t^{3\nu-\delta}$.

De la forme de la fonction f , il vient immédiatement que, dans le régime intermédiaire, $\ell \propto t^{-\nu} \left(\frac{\Delta\mu}{t^\Delta} \right)^{-1/3}$ et donc $\hat{\beta} = \nu - \Delta/3 = 0.11$. Cette valeur déduite des arguments d'échelle ne décrit pas de manière satisfaisante l'exposant $\hat{\beta}$ déduit des expériences.

Nous proposons ici une explication à cet écart et un raffinement du raisonnement qui

permet de décrire de manière plus satisfaisante les observations expérimentales. Il s'agit de remarquer que dans cette gamme d'épaisseurs ($\ell \approx 200\text{\AA}$), il est pertinent d'invoquer les effets de retard des forces de van der Waals [Casimir and Polder, 1948]. Le potentiel retardé s'écrit alors: $V_{ret}(\ell) = \frac{B}{\ell^3}$. Le même raisonnement que précédemment peut s'appliquer et avec cette fois-ci: $\ell \propto \Delta\mu^{-1/4}$, on obtient: $\hat{\beta} = \nu - \Delta/4 = 0.2475$, valeur en très bon accord avec les observations expérimentales.

Ainsi, on a montré ici que la divergence observée du film de mouillage de méthanol pouvait être la manifestation d'un régime intermédiaire entre le régime de van der Waals ($T \ll T_c$) et le régime critique plus près de T_c . Ce dernier est dominé par les effets des fluctuations critiques de surface. Nous nous proposons dans le paragraphe suivant de caractériser la forme du potentiel effectif d'interaction dans ce régime intermédiaire et de montrer qu'il peut résulter de la présence de fluctuations critiques.

6.4 Forme du potentiel d'interaction effectif près du point critique

La divergence du film de mouillage observée près du point critique est, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, compatible avec la prise en compte de l'effet des fluctuations critiques de surface. Ces dernières sont à l'origine d'une répulsion entropique (c'est l'objet du chapitre 5).

Quelle est la forme du potentiel effectif d'interaction dans le régime intermédiaire où l'on observe la divergence du film de méthanol?

En supposant que les différentes contributions au potentiel d'interaction sont additives, on peut écrire:

$$V(\ell) = \frac{-W}{12\pi\ell^2} + \Delta\rho g H \ell + V_{\text{fluc}},$$

où V_{fluc} est un potentiel effectif représentatif des fluctuations. La condition d'équilibre du système permet d'obtenir des informations sur le potentiel d'interaction, étant admis qu'il possède la forme proposée. En effet, l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage mesurée correspond à un état d'énergie minimum, d'où:

$$\frac{dV(\ell)}{d\ell} = 0$$

En termes de pressions de disjonction ($\Pi(\ell) = -\frac{dV(\ell)}{d\ell}$), ceci revient à:

$$\Pi_{\text{fluc}} = \frac{W}{6\pi\ell^3} + \Delta\rho g H \quad (6.1)$$

Cette expression de la pression de disjonction peut être déduite directement des expériences et de la connaissance de la variation de la différence de densité et de la constante de Hamaker avec la température. Ainsi, la figure 6.5 représente la pression de disjonction tirée

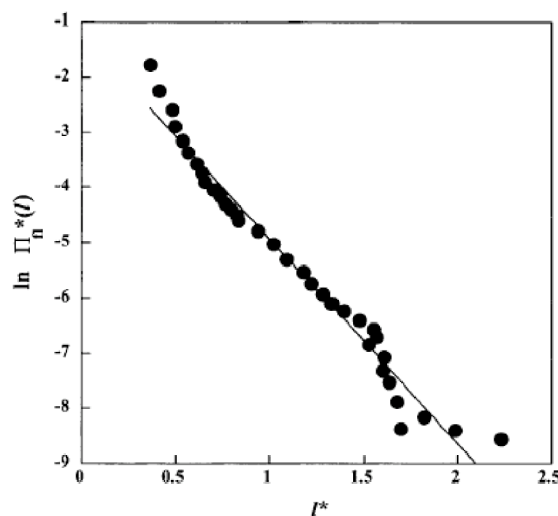


FIG. 6.5: Pression de disjonction adimensionnée en fonction de l'épaisseur réduite du film de méthanol deutéré. [Fenistein *et al.*, 2002]

de l'expression 6.1 où $W=2.10^{-22}t^{0.325}J$ et $\Delta\rho \approx 150t^{0.325}kg.m^{-3}$. Le graphe représente le logarithme de la pression de disjonction sans dimension: $\Pi^*(\ell) = \xi^3\Pi(\ell)/k_B T$ en fonction de l'épaisseur réduite ℓ/ξ . Pour une épaisseur de l'ordre de ξ , une droite fournit le meilleur ajustement de $\ln \Pi_{\text{fluc}}$ en accord avec une forme exponentielle du potentiel effectif $V_{\text{fluc}} \sim A \exp(-\ell/\xi)$ avec $A \sim \xi^2$.

La forme du potentiel effectif V_{fluc} déduite des résultats expérimentaux est en accord, du moins semi-quantitativement, avec les prédictions théoriques [Parry, 1996].

L'étude de l'épaisseur de films de mouillage dans des mélanges binaires a mené à plusieurs conclusions:

- Loin de la température de démixtion du système, l'épaisseur du film composé de la phase la plus dense est constante. Elle résulte de la compétition entre les forces de van der Waals et le coût énergétique lié à la gravité, ce sont les résultats établis par [Bonn *et al.*, 1992].

- Lorsque l'on atteint des températures proches de T_C (*i.e.* lorsque la longueur de corrélation devient de l'ordre de l'épaisseur du film), l'épaisseur du film de mouillage diverge. Cette divergence est caractérisée par un exposant critique effectif $\hat{\beta} = 0.23$ [Fenistein *et al.*, 2002].

- On a montré, par des arguments en lois d'échelle, que ce comportement pouvait être la marque d'un régime intermédiaire entre longue et courte portée, à condition de prendre en compte les effets de retard des forces de van der Waals.

- Enfin, il a été montré que ce comportement de l'épaisseur ℓ était compatible avec la prise en compte d'un potentiel effectif d'interaction induit par la répulsion entropique due aux fluctuations. La forme exponentielle de ce potentiel est en accord avec les arguments du groupe de renormalisation [Clarysse and Boulter, 2002] évoqués dans le chapitre 5.

Dans le cas d'un film de mouillage issu d'une transition du premier ordre, c'est le cas ici, et dans le cas du film issu d'une transition critique SRCW, le rôle des fluctuations a été mis en évidence. Toutefois, la comparaison avec le groupe de renormalisation ne peut être plus quantitative car les préfacteurs intervenant dans la forme du potentiel ne sont pas connus.

Chapitre 7

Effet Casimir Critique

Sommaire

7.1	Deux mots sur l'effet Casimir quantique: les fluctuations du vide	108
7.2	Effet Casimir en physique classique	110
7.3	Prédictions théoriques dans le cas des mélanges binaires . . .	113
7.4	Stratégie expérimentale	118
7.5	Résultats expérimentaux	119
7.5.1	Méthanol / Heptane: Situation asymétrique	120
7.5.2	Méthanol / Nonane: Situation symétrique	121
7.6	Interprétation	124
7.7	Conclusion	128

En 1948, le physicien néerlandais Hendrik Casimir prédisait un phénomène surprenant [Casimir, 1948]: dans le vide, deux plaques métalliques parallèles (*i.e.* des miroirs parfaits vis-à-vis du champ électromagnétique) et très proches s'attirent l'une vers l'autre. Cette force qui porte aujourd'hui le nom de son découvreur, faute de confirmations expérimentales est longtemps restée une curiosité théorique. Les progrès technologiques récents, comme le développement de la microscopie à force atomique (AFM), ont permis des vérifications très précises de la théorie [Reynaud *et al.*, 2001], [Bordag *et al.*, 2001]. Le regain d'intérêt pour ce phénomène est lié, en partie, au développement des nanotechnologies pour lesquelles il est nécessaire de manipuler des éléments métalliques à des distances micro ou nanométriques. Cette manipulation peut alors être compliquée par une force attractive entre les éléments. Un résultat important pour cette application en particulier est que le signe de la force de Casimir dépend des conditions aux limites sur les miroirs. En d'autres termes, il est possible d'obtenir une force répulsive entre les plaques pour peu que les matériaux constituant ces dernières soient choisis correctement et ainsi simplifier la manipulation de systèmes microélectromécaniques (MEMS).

L'un des plus beaux aspects de la physique est la façon avec laquelle une multitude de phénomènes différents peuvent être décrits à l'aide de la même formulation mathématique. Alors qu'en électromagnétisme, l'effet Casimir est dû au confinement des fluctuations de point zéro du champ électromagnétique, de manière tout à fait analogue, le confinement des fluctuations critiques de volume dans un film de mouillage, mène à une force supplémentaire appelée alors force de Casimir critique. Les premières prédictions sur le confinement des fluctuations critiques dans un film de mouillage sont dues à [Nightingale and Indekeu, 1985]. Plus spécifiquement, dans le cas de l'hélium, les premières prédictions théoriques concernant l'amplitude des forces dues au confinement des fluctuations près d'une transition superfluide sont dues à [Indekeu, 1986]. L'existence de ce type de force a été confirmée expérimentalement par des mesures d'épaisseurs de films d'hélium 4 adsorbés sur des surfaces de cuivre près de la transition superfluide, un amincissement du film de mouillage est observé près de la transition λ [Garcia and Chan, 1999]. [Mukhopadhyay and Law, 2000] ont observé un épaissement d'un film de mouillage composé d'un mélange binaire près de sa transition de démixtion qu'ils attribuent à une force de Casimir critique répulsive. Toutefois, le désaccord avec les prédictions théoriques reste très important. Enfin, des expériences ont été menées près du point tricritique de mélanges ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$. D'une part, [Garcia and Chan, 2002] observent un épaissement du film composé du mélange attribué une fois encore à une force de Casimir. D'autre part, [Ueno *et al.*, 2003, Ueno *et al.*, 2000] ont mesuré l'angle de contact produit par l'interface ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ sur un substrat solide qui semblaient mettre en évidence une force de Casimir accompagnée d'une exception au mouillage près d'un point critique, ces résultats ont été remis en cause par des expériences plus précises de la même équipe [Ishiguro and Balibar, 2004].

Nous nous proposons de caractériser la force de Casimir par une mesure directe de l'épaisseur d'un film de mouillage. Le film de mouillage fait office de cavité de confinement pour les fluctuations critiques du mélange binaire (méthanol et alcane) constituant le film. De plus, nous proposons de modifier les conditions aux parois pour tenter de changer le signe de cette force.

7.1 Deux mots sur l'effet Casimir quantique: les fluctuations du vide

Prenez deux plaques métalliques, placez-les l'une en face de l'autre dans le vide électromagnétique, alors la force subie par chacune des plaques n'est pas nulle [Casimir, 1948].

Les deux miroirs supposés parfaits, parallèles, de taille $L \times L$ et espacés d'une distance ℓ l'un de l'autre, subissent une force attractive qui s'écrit:

$$\mathcal{F}_{\text{Casimir}} = \frac{\hbar c \pi^2 L^2}{720 \ell^4},$$

où \hbar est la constante de Plank et c , la vitesse de la lumière dans le vide. C'est ce que l'on appelle l'effet Casimir.

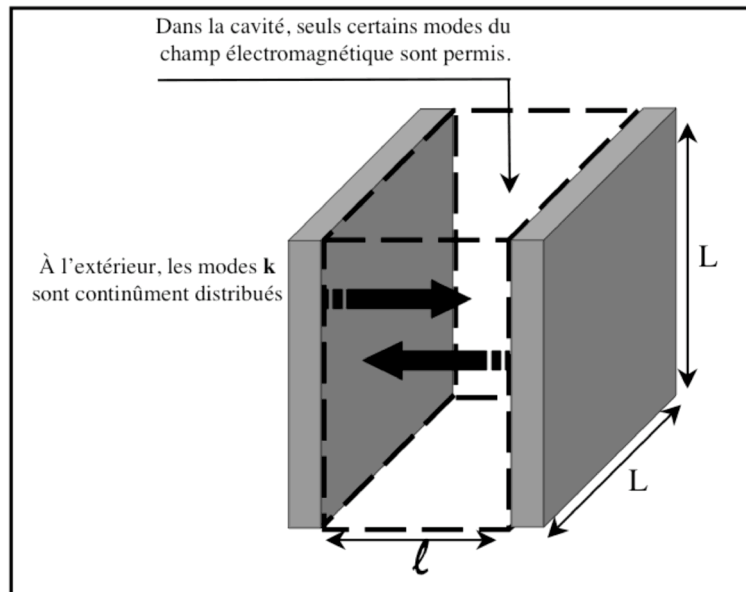


FIG. 7.1: Le confinement des modes de fluctuations du champ électromagnétique est à l'origine d'une force universelle entre les plaques qui constituent la cavité de confinement.

Donnons "qualitativement" les raisons de l'existence de cette force. Le vide électromagnétique correspond à l'état fondamental du champ électromagnétique. Il possède une énergie non nulle qui correspond à la somme sur tous les modes de vecteur d'onde \mathbf{k} de la densité d'énergie $\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, où $\omega_{\mathbf{k}}$ est la pulsation de l'oscillateur harmonique associé au mode de vecteur d'onde \mathbf{k} du champ électromagnétique. Dans l'espace libre, toutes les fréquences sont équivalentes, aucune n'est préférée à une autre. Mais dans la cavité, où les fluctuations du vide sont réfléchies par les deux miroirs, la situation est différente. La cavité possède des fréquences de résonance, privilégiées par rapport aux autres car les plaques constituent des nœuds pour le champ électromagnétique. Ainsi, le champ du vide est amplifié si un multiple entier de la moitié d'une longueur d'onde rentre exactement dans la cavité, c'est la condition de résonance. À d'autres longueurs d'onde, en revanche, le champ est diminué.

Chaque mode de pulsation ω exerce une pression non nulle en moyenne sur les plaques métalliques. Cette pression de radiation augmente avec l'énergie du champ électromagnétique. Aux fréquences de résonance, les fluctuations du vide sont amplifiées, et leur pression de radiation est plus forte à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cavité. Dans ce cas, la force résultante tend à éloigner les miroirs l'un de l'autre. Hors résonance, en revanche, les fluctuations du vide sont diminuées, et leur pression à l'intérieur est plus petite qu'à l'extérieur. Les miroirs subissent, hors résonance, une force qui tend à les rapprocher. La force de Casimir n'est rien d'autre que la différence entre la pression de radiation du vide à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité. Il apparaît qu'en général, les composantes attractives dominent légèrement les composantes répulsives. Pour deux miroirs plans parallèles identiques, la force de Casimir est donc attractive. Elle est proportionnelle à la surface

des miroirs et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la distance qui les sépare.

La force de Casimir devient sensible pour des miroirs séparés d'une distance de l'ordre du micromètre. Par exemple, des miroirs d'une surface d'un centimètre carré, distants d'un micron, sentent une force de Casimir de 10^{-10} N. Pour des distances inférieures au microns, c'est la force prépondérante entre deux objets électriquement neutres.

Ainsi le seul confinement des modes de fluctuations du champ électromagnétique dans le vide donne lieu à une force universelle appelée force de Casimir.

Le cadre théorique de Casimir a été, depuis, raffiné dans le but de prendre en compte les caractéristiques réelles des systèmes (miroirs réels non parfaitement réfléchissants, température finie, ...) et ainsi de comparer l'expression théorique de cette force à des mesures expérimentales (pour une revue voir [Bordag *et al.*, 2001, Reynaud *et al.*, 2001]). Les vérifications expérimentales sont nombreuses et très précises (voir par exemple [Lamoreaux, 1997, Mohideen and Roy, 1998]).

L'engouement pour ce domaine s'est ravivé ces dernières années grâce à l'émergence des technologies de micro ou nano-fabrication. Si, en essayant d'approcher l'un de l'autre deux conducteurs à des distances typiques de l'ordre du nanomètre, ils s'attirent pour se lier à jamais, le processus de fabrication en est forcément compliqué. L'une des motivations pour l'étude de ce type de force est donc de pouvoir contrôler la fabrication de petits objets. Un résultat utile pour la fabrication de nanostructures a été établi: le signe de la force de Casimir dépend de la géométrie et des conditions aux bords. Il a ainsi été montré qu'en jouant sur la perméabilité magnétique et la constante diélectrique des matériaux on pouvait obtenir une force de Casimir répulsive et ainsi faciliter en partie la manipulation des MEMS [Kenneth *et al.*, 2002].

7.2 Effet Casimir en physique classique

Les forces de Casimir sont passées, en cinquante ans, de la curiosité théorique de la mécanique quantique au statut de sujet à la mode pour une large communauté de physiciens. Les analogies diverses et variées sont présentées. Un exemple illustratif est celui de l'analogie maritime. En 1836, P. Caussée, reporte dans son ouvrage *L'album du Marin*, une observation surprenante: il arrive que deux bateaux proches l'un de l'autre soient mystérieusement attirés l'un vers l'autre, avec les conséquences désastreuses qu'on peut imaginer [Caussée, 1836]. Ce n'est qu'un siècle et demi après, que Boersma propose une explication à ce phénomène: la pression de radiation due aux vagues n'est pas identique sur les deux côtés du bateau. Les modes d'ondulation des vagues forment un continuum autour des deux bateaux (tous les modes sont autorisés) alors qu'entre les bateaux, les parois de ces derniers imposent des conditions aux limites pour les vecteurs d'onde, restreignant ainsi le spectre de longueurs d'onde des vagues. La redistribution locale des modes de pulsation a pour conséquence que la pression de radiation entre les vaisseaux est inférieure à la pression de radiation sur les parois extérieures [Boersma, 1996].

En 1978, Fisher et de Gennes [Fisher and de Gennes, 1978] suggèrent que l'analogie

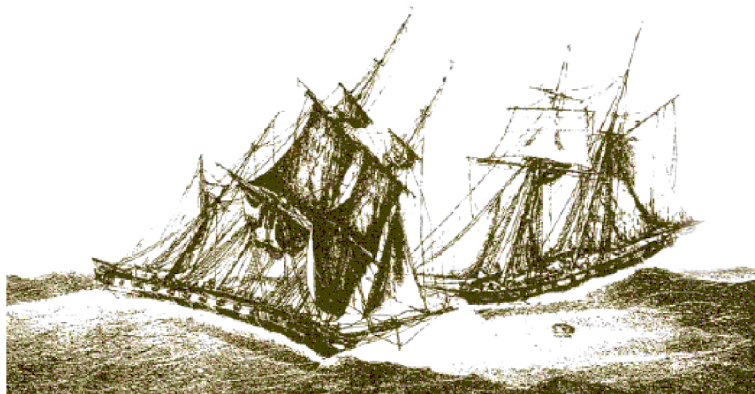


FIG. 7.2: En 1836, P. Caussée reporte dans son ouvrage *L'album du Marin*, une observation surprenante. Sous certaines conditions, deux bateaux proches l'un de l'autre s'attireraient mystérieusement, avec toutes les conséquences désastreuses que l'on peut imaginer.

de l'effet Casimir quantique peut être observé dans des mélanges binaires proches de la température de démixtion. Le confinement au sein d'une cavité des fluctuations thermiques de ces systèmes constituerait l'origine du même type de force, on l'appelle alors "effet Casimir critique". L'amplitude de cette force peut alors être comparable à celle des forces dispersives de van der Waals et peut donc être mesurée [Krech, 1997].

Le signe de cette force dépendrait, comme son analogue quantique, des conditions aux bords. Voyons ce que nous entendons par conditions aux limites dans le cas qui nous intéresse. Prenons le cas d'un système critique dont le paramètre d'ordre est scalaire. C'est par exemple, un mélange binaire liquide AB, le paramètre d'ordre est alors la fraction volumique qui prend la valeur 1 dans la phase A et la valeur 0 dans la phase B. On considère alors un film de mouillage composé de ce mélange binaire dans la région monophasique (au dessus du point critique). Le film de mouillage est délimité par deux interfaces 1 et 2 qui sont caractérisées par deux champs de surface h_1 et h_2 . Le champ de surface représente l'affinité de l'interface pour l'une ou l'autre des deux phases A et B. Ainsi, selon la valeur des champs de surface, la phase A ou B s'adsorbera préférentiellement sur l'une ou l'autre interface. Deux situations peuvent donc en résulter:

- c'est la même phase qui s'adsorbe préférentiellement aux deux interfaces, le paramètre d'ordre a donc la même valeur aux deux interfaces, c'est une situation symétrique que l'on note (+ +).

- les deux interfaces ont une affinité différente pour l'une ou l'autre des deux phases, les champs de surface sont différents, le paramètre d'ordre aura donc une valeur différente sur chacune des interfaces (0 et 1 pour la fraction volumique dans le cas du mélange binaire). Cette situation asymétrique sera noté (+ -).

Au contraire de son analogue quantique, l'effet Casimir critique n'a été que peu validé expérimentalement. Essentiellement, deux types de systèmes sont explorés: d'une part,

des films d' 4He près de la transition superfluide [Garcia and Chan, 1999] ou des mélanges $^3He-^4He$ près du point tricritique [Garcia and Chan, 2002], [Ueno *et al.*, 2003], d'autre part, des mélanges binaires composés de 2-méthoxyethanol et de méthylcyclohexane ou de méthanol et d'hexane [Mukhopadhyay and Law, 2000].

Dans ce dernier cas, les auteurs observent un épaissement du film de mouillage qu'ils attribuent à un effet Casimir. Toutefois, le désaccord important entre les observations expérimentales et les prédictions théoriques disponibles est attribué au fait que le système présente un état de mouillage partiel qui ne respecte pas la configuration nécessaire à la mesure de la force de Casimir.

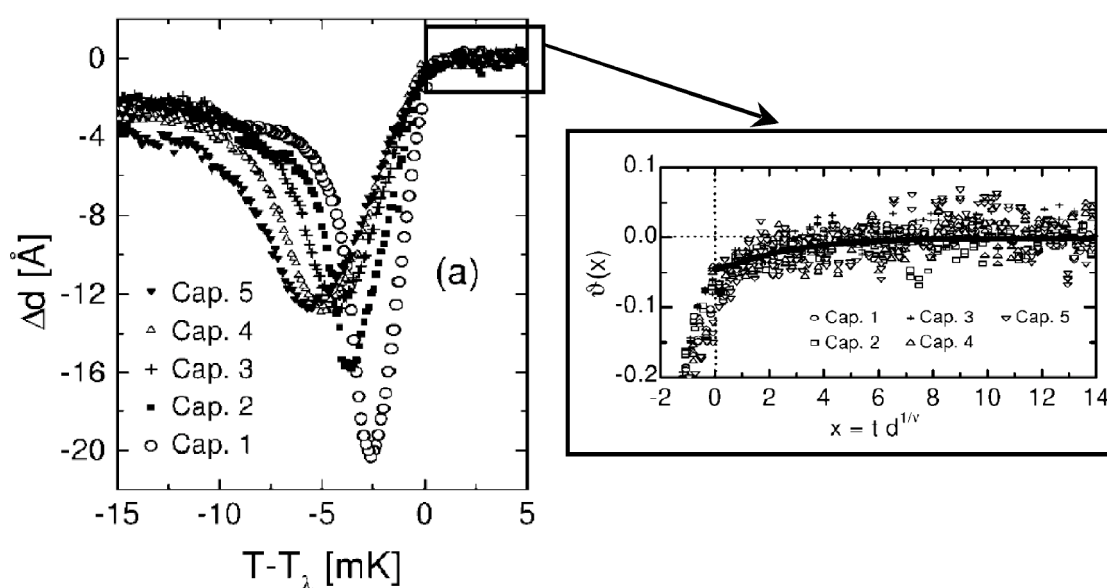


FIG. 7.3: Résultats tirés de [Garcia and Chan, 1999]. À gauche: $\ell(T) - \ell(T \gg T_\lambda)$. L'amincissement observé est maximal pour des températures inférieures à T_λ . À droite: La force de Casimir, elle, n'explique que le léger amincissement observé près de T_λ . La figure de droite représente l'amplitude de la force de Casimir déduite des observations expérimentales, elle est bien ajustée par la théorie pour les températures supérieures à T_λ

Dans le cas des mélanges d'hélium, deux situations ont été étudiées. La première consiste à mesurer l'épaisseur d'un film de mouillage d' 4He déposé sur une surface, près de la transition superfluide. Les observations de [Garcia and Chan, 1999] ont mis en évidence un amincissement important du film de mouillage en approchant le point critique de superfluidité. Cet amincissement est, selon les auteurs, dû à une force de Casimir attractive. L'amincissement du film de mouillage observé par ces auteurs est d'une amplitude bien supérieure à ce qu'on attendrait de l'attraction due à la force de Casimir [Dietrich and Krech, 1992], [Zandi *et al.*, 2004]. La figure 7.3 présente les résultats de ces observations. À gauche, l'amincissement du film de mouillage par rapport à l'épaisseur loin de la température de transition T_λ est représenté en fonction de la température. L'amplitude de la force de Casimir déduite de ces mesures est représentée à droite, elle n'

explique que l'amincissement observé au-dessus de T_λ . L'amplitude de la force de Casimir est cinquante fois trop petite pour expliquer le fort amincissement observé ce qui reste, à ce jour, inexpliqué.

Enfin, des mélanges d'hélium (${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$) près de leur point tricritique ont été étudiés. Les observations de [Garcia and Chan, 2002] mettent en évidence une force répulsive qui tend à épaissir le film de mouillage compatible avec la présence d'une force de Casimir mais dont l'analyse quantitative est prometteuse. D'autre part, [Ueno *et al.*, 2003], proposent une étude optique du mouillage d'une paroi presque verticale par un mélange ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ liquide près de son point tricritique, cette étude fait suite aux travaux de [Ueno *et al.*, 2000]. L'angle de contact que produit le ménisque est mesuré par interférométrie. L'angle de contact mesuré ne tend pas vers zéro quand la température critique est approchée: il augmente. Ceci constituerait une exception au mouillage près d'un point critique (argument de Cahn) qui est attribuée par les auteurs à un effet Casimir critique. En 1984, une première exception au mouillage près d'un point critique avait cru être observée, elle n'était due en fait qu'à un artefact de mesure, il est en effet très difficile de faire une mesure optique sur une interface très courbée [Ross and Kornbrekke, 1984], [Moldover and Schmidt, 1984]. Les auteurs de [Ueno *et al.*, 2003] ont donc entrepris de modifier le montage de leur mesure afin de s'assurer de la généralité de leurs conclusions, en particulier le substrat de saphir étudié en position verticale est alors placé à l'horizontal. Dans cette géométrie, les conclusions sont différentes et le mouillage près du point critique a lieu (résultats non encore publiés). L'angle de contact semble alors tendre vers zéro contredisant les résultats précédents. La situation expérimentale est donc encore loin d'être limpide.

Dans la suite, nous proposons une méthode d'observation de l'effet Casimir critique sur un film composé d'un mélange binaire; ceci en mesurant l'épaisseur du film de mouillage qui confine les fluctuations critiques de densité entre les deux interfaces qui délimitent le film. Le système choisi nous permet de modifier les conditions aux bords du film afin de tenter de changer le signe de cette force. Ceci nous permettrait de tester sur le même type de mélanges l'effet des conditions aux bords sur la force de Casimir. Voyons avant cela les prédictions théoriques relatives à la force de Casimir critique.

7.3 Prédictions théoriques dans le cas des mélanges binaires

L'existence d'une force de Casimir dans un système critique confiné entre deux plaques diélectriques a été prédite par [Fisher and de Gennes, 1978] en utilisant une théorie en lois d'échelles.

Pour un système critique de taille infinie près de la température critique T_C , la seule échelle de longueur pertinente est la longueur de corrélation ξ . Près de T_C , la longueur de corrélation diverge selon $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$, où ν est un exposant critique de volume qui vaut 0.5 en champ moyen et la température réduite $t = |T - T_C|/T_C$.

Quoi qu'il en soit, tous les systèmes expérimentaux sont de taille finie, donc une autre

échelle de longueur doit être prise en compte. De nombreux travaux se sont attachés à décrire les systèmes critiques de taille finie, on peut lire [Fisher and Barber, 1972]. L'un des effets de taille finie sur les phénomènes critiques est, par exemple, le déplacement du point critique de démixtion. Pour le cas qui nous concerne, un film de mouillage d'épaisseur finie, la longueur pertinente est alors l'épaisseur ℓ du film. D'après Fisher et de Gennes, cette nouvelle échelle de longueur intervient dans l'énergie critique sous la forme adimensionnée ℓ/ξ . Pour un tel système, le potentiel effectif s'écrit:

$$\frac{V(\ell/\xi)}{k_B T_C} \sim t^{(d-1)\nu} g^{ab}(\ell/\xi) \sim \ell^{-(d-1)} \theta^{ab}(\ell/\xi), \quad (7.1)$$

où $\theta^{ab}(y) = y^{-(d-1)} g^{ab}(y)$ est une fonction universelle de la variable adimensionnée ℓ/ξ ; l'exposant ab représente la classe d'universalité de surface des plaques qui confinent le film (nous y reviendrons dans la suite). On définit l'amplitude de Casimir Δ^{ab} comme l'amplitude au point critique (*i.e.* pour $\ell/\xi \rightarrow 0$) de la fonction d'échelle θ^{ab} :

$$\Delta^{ab} = \theta^{ab}(0)$$

L'amplitude Δ^{ab} caractérise l'effet Casimir sur l'énergie libre de surface évalué au point critique alors que la fonction d'échelle universelle θ^{ab} détermine la dépendance en température et en la géométrie de l'effet. Pour $\ell \gg \xi$, les fluctuations critiques de volume ne seront pas affectées par le confinement et les effets de taille finie sont alors négligeables.

La forme de la fonction d'échelle θ^{ab} et de l'amplitude de Casimir Δ^{ab} dépend de la classe d'universalité du système et du type de conditions aux limites sur les deux interfaces délimitant le film [Nightingale and Indekeu, 1985]. Les effets de taille finie disparaissent pour une épaisseur du film infinie, le comportement critique de volume est alors à nouveau décrit par la classe d'universalité du système. Il existe plusieurs familles de conditions aux limites qui imposent des classes d'universalité de surface différentes.

Nous nous intéressons ici à un film de mouillage composé d'un mélange binaire liquide AB. Le comportement critique de ce type de système est décrit par la classe d'universalité d'Ising. Ceci correspond à un paramètre d'ordre scalaire possédant deux états de "spins", (+1) ou (-1) dans le cas d'un système magnétique, A ou B dans le cas d'un mélange binaire AB. Le paramètre d'ordre est alors la fraction volumique du composé A. Les deux interfaces délimitant le film de mouillage sont caractérisées par deux champs de surface h_1 et h_2 représentant une affinité pour l'une ou l'autre des phases du binaire. L'adsorption préférentielle de l'une ou l'autre des deux phases influence localement la fraction volumique de la phase A sur une distance ξ de l'interface. On considère alors deux types de conditions aux bords: conditions symétriques (+ +), la même phase s'adsorbe préférentiellement aux deux interfaces, conditions asymétriques (+ -), les deux interfaces ont des affinités différentes pour l'une ou l'autre des phases.

Les formes des fonctions d'échelle et des amplitudes de Casimir n'ont été déterminées que pour certaines classes d'universalité et conditions aux limites. Le cas du film composé d'un mélange binaire critique est traité par un modèle d'Ising avec deux champs de surface h_1 pour $z = 0$ et h_2 pour $z = \ell$, où z est la direction perpendiculaire aux interfaces.

Pour cette classe d'universalité, la fonction d'échelle θ^{ab} n'a pas été déterminée dans le cas de la dimension 3 de l'espace, dimension pertinente dans les expériences. Toutefois, des estimations de l'amplitude de Casimir au point critique sont effectuées à partir de méthodes du groupe de renormalisation [Nightingale and Indekeu, 1985], de simulations Monte Carlo [Krech, 1997] avec une grande dispersion de résultats.

La pression de Casimir Π_{Cas} , ou force par unité de surface, est reliée au potentiel $V(\ell)$ comme suit:

$$\Pi_{\text{Cas}} = -\frac{dV(\ell)}{d\ell} = \frac{k_B T_C}{\ell^3} \mathcal{V}^{ab}(\ell/\xi) \quad (7.2)$$

où la fonction de scaling pour la pression \mathcal{V}^{ab} est reliée, en dimension 3, à la fonction de scaling pour l'énergie grâce à la relation:

$$\mathcal{V}^{ab}(y) = 2\theta^{ab}(y) - y \frac{d\theta^{ab}(y)}{dy}$$

Au point critique, $\mathcal{V}^{ab}(0) = 2\Delta^{ab}$. Les fonctions de scaling \mathcal{V}^{++} et \mathcal{V}^{+-} ont été déterminées en dimension 2 et 4, elles ont alors les mêmes caractéristiques principales. Dans l'optique d'une comparaison aux observations expérimentales, nous reproduisons ici les résultats établis par [Krech, 1997] en dimension 4 pour la classe d'universalité pertinente dans notre cas, *i.e.* modèle d'Ising. Il s'agit de noter que Krech propose une généralisation des prédictions établies antérieurement par [Indekeu *et al.*, 1986] pour des températures quelconques. Les résultats pour la dimension 4 sont proches de ce qui est établi en dimension 2, il est donc probable qu'ils puissent être extrapolés en dimension 3. De plus, l'amplitude de la force à la température critique est déterminé en dimension 3 par des méthodes issues du groupe de renormalisation.

L'origine des forces auxquelles on s'intéresse ici est due essentiellement aux effets de taille finie du système. Par ailleurs, le confinement des fluctuations y ajoute un autre effet, c'est l'analogie de l'effet Casimir. Paradoxalement, la détermination des forces de Casimir pour un mélange binaire confiné dans un film prend pour point de départ la théorie de champ moyen de Cahn-Landau. Contrairement à ce que l'on a vu précédemment (chapitres 2 et 5), le système considéré est de taille finie (les deux interfaces sont séparées de la distance ℓ), deux champs de surface sont introduits, ils caractérisent l'affinité des deux interfaces pour l'une ou l'autre des deux phases du mélange. Pour décrire les principales caractéristiques critiques de ce type de système de taille finie, seul les cas limites de champs de surface infinis sont considérés: $h_1 = h_2 \rightarrow +\infty$ correspond à la situation (+ +) et $h_1 = -h_2 \rightarrow +\infty$ correspond à la situation (+ -). Cette approche mène à la détermination des profils de fraction volumique dans les situations (+ +) et (+ -). C'est le résultat de la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface, la démarche est analogue à ce qui a été présenté dans le chapitre 2 mais avec un traitement mathématique un peu plus lourd. La figure 7.4 présente les profils de densité en fonction de z , la coordonnée perpendiculaire aux interfaces. Pour les deux situations ((+ +) et (+ -)), les profils sont représentés pour trois températures différentes: pour une température supérieure à la température critique

T_C , une température inférieure à T_C et à la température critique T_C . Ces résultats sont issus de [Krech, 1997] (les expressions de ces fonctions sont reproduites dans l'annexe A).

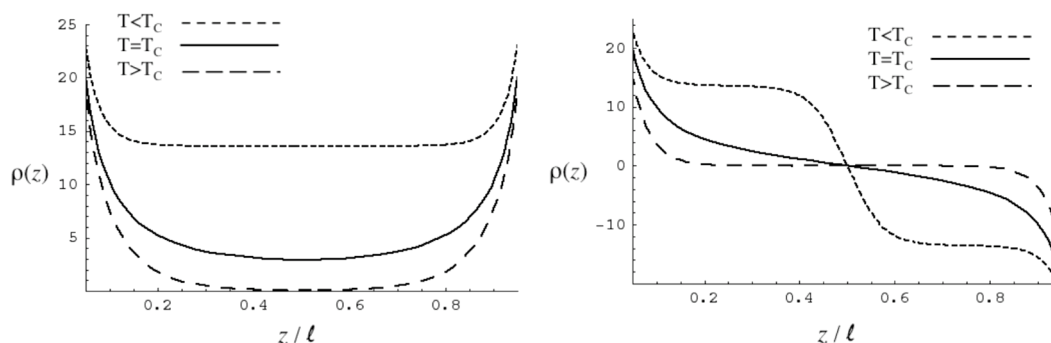


FIG. 7.4: Les profils pour la fraction volumique issus de la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface.

Dans le cas de conditions aux bords semblables (+ +), le profil de densité est symétrique, la fraction volumique a la même valeur aux deux interfaces. Dans le cas de conditions aux bords différentes (+ -), le profil de densité passe d'une valeur ρ_A , correspondant à la phase A du mélange AB, à une valeur ρ_B en s'annulant¹ pour $z = z_0 = L/2$.

Le résultat de la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface mène à l'état d'équilibre du système. Tout comme l'analyse présentée dans les chapitres précédents, un potentiel effectif peut en être déduit, ce dernier peut être interprété comme une force agissant sur les deux interfaces délimitant le film afin de maintenir le film à l'épaisseur d'équilibre. Ainsi, le cadre seul de la théorie de Cahn-Landau, en champ moyen donne naissance à une force effective entre les interfaces, conséquence directe de la minimisation de l'énergie de surface, et de la déformation des profils de fraction volumique. À ce stade, on ne voit pas en quoi l'analogie avec l'effet Casimir est pertinente. Les forces dues aux effets de taille finie pourrait suffire à expliquer des phénomènes comme la flocculation de colloïdes immergés dans des mélanges binaires [Beysens and Esteve, 1985].

Cependant, on sait que la théorie de champ moyen et en particulier la théorie de Cahn-Landau ne décrit pas correctement les systèmes près des points critiques. La minimisation du potentiel de champ moyen aboutit à l'état le plus probable du système. En particulier, le rôle des fluctuations critiques n'est pas pris en compte. L'approche du groupe de renormalisation tend à corriger cet écueil. Ainsi, en prenant en compte le rôle des fluctuations, on corrige la théorie de champ moyen et on obtient l'amplitude au point critique de la force précédemment établie. C'est ici que l'analogie avec l'effet Casimir intervient. L'exemple le plus parlant serait un système pour lequel l'approche de champ moyen aboutirait à une force nulle tandis que le seul fait des fluctuations, dans le cadre du groupe de renormalisation, induirait l'existence d'une force non nulle.

1. La valeur de z pour laquelle le profil de densité s'annule est choisie de manière arbitraire, on montre que la détermination des forces de Casimir ne dépend pas de ce choix.

En suivant cette démarche, [Krech, 1997] propose d'estimer les forces dites de Casimir pour un film de mouillage constitué d'un mélange binaire. Ainsi, la dépendance en température des forces est déduite de la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie de surface tandis que l'amplitude des forces au point critique est issue d'une analyse du groupe de renormalisation.

La figure 7.5 reproduit les résultats de cette approche pour les fonctions de scaling \mathcal{V}^{ab} , l'amplitude des forces ayant été renormalisée par les valeurs issues de la même référence.

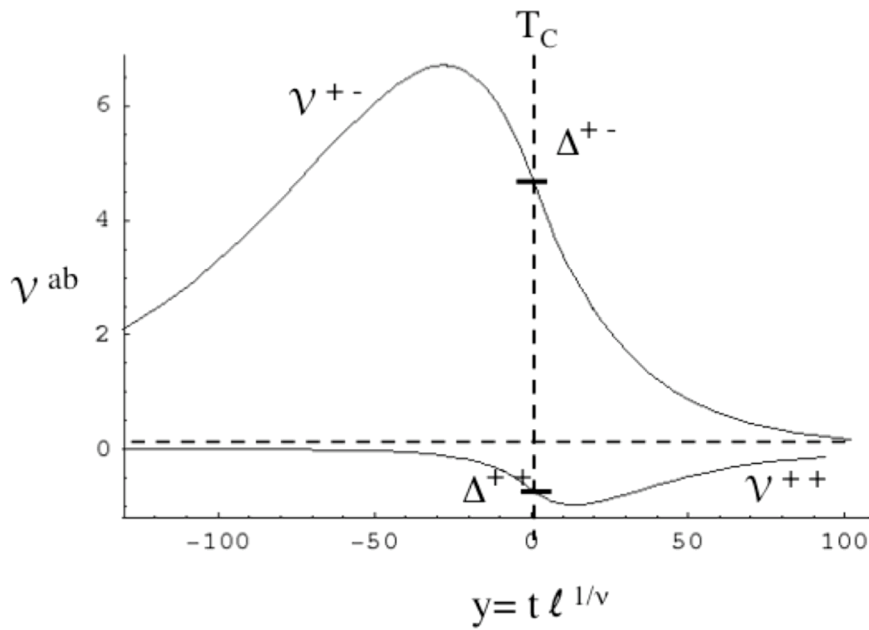


FIG. 7.5: Fonction d'échelle \mathcal{V}^{ab} pour la pression de Casimir, en dimension 4, dans le cas de conditions symétriques (+ +) et asymétriques (+ -) dans un film d'épaisseur ℓ . En abscisse, la variable adimensionnée $y = t\ell^{1/\nu}$, où t est la température réduite, ν l'exposant critique de la longueur de corrélation, est négative au-dessous de T_C , positive au-dessus. Les courbes sont tirées de [Krech, 1997] et sont renormalisées par l'amplitude de Casimir Δ^{ab} issue de la même référence.

Un certain nombre de caractéristiques peuvent être déduites de la figure 7.5, elles sont vraies en dimensions 2 et 4 et peuvent, très probablement, être généralisées à la dimension 3.

Le signe de la force de Casimir est positif (correspondant à une répulsion) dans le cas de conditions aux bords asymétriques (+ -), négatif pour une situation symétrique (+ +). Nous verrons que le signe de $\mathcal{V}^{ab}(y)$ détermine si le film de mouillage s'épaissit ($\mathcal{V}^{ab}(y) > 0$) ou s'amincit ($\mathcal{V}^{ab}(y) < 0$) sous l'effet des fluctuations critiques.

L'intervalle en $y = t\ell^{1/\nu}$ influencé par le point critique situé en $y = 0$ est relativement large. Le maximum de la fonction $\mathcal{V}^{+-}(y)$ est situé aux environs de $y \sim -25$ et le minimum de $\mathcal{V}^{++}(y)$ pour $y \sim 10$.

7.4 Stratégie expérimentale

On étudie ici l'effet du confinement des fluctuations thermiques dans un film composé d'un mélange de méthanol et d'alcane à la composition critique. Pour cela, le film est déposé sur un substrat solide et le confinement est assuré par les deux interfaces: l'interface solide / liquide et l'interface liquide / vapeur de haute tension de surface².

Les mélanges binaires de méthanol et d'alcane utilisés sont ceux précédemment étudiés par [Ross *et al.*, 1999, Ross *et al.*, 2001] (voir chapitre 5). Les propriétés de mouillage de ces systèmes sont maintenant bien connues.

Rappelons tout d'abord les caractéristiques de l'interface alcane / vapeur. L'adsorption d'un film de méthanol (phase la plus dense) à l'interface alcane/vapeur dépend de la longueur de chaîne de l'alcane. En dessous de la température de démixtion T_C , pour les alcanes courts (hexane, heptane), une transition de séchage est observée: une goutte de méthanol déposée à l'interface alcane/vapeur transite, quand la température augmente, vers un état où l'angle de contact qu'elle présente tend vers 180°. Pour les alcanes plus longs (nonane, décane, ...), une transition de mouillage est observée quand la température tend vers la température critique de démixtion du mélange binaire: un film de méthanol dont l'épaisseur diverge à la température de mouillage s'adsorbe à l'interface alcane / vapeur. Ainsi, l'affinité de la vapeur pour l'une ou l'autre des phases (alcane d'une part et méthanol d'autre part) dépend de l'alcane choisi. Le champ de surface caractérisant l'interface alcane / vapeur varie quand la longueur de la chaîne carbonnée de l'alcane varie. Pour les alcanes courts c'est l'alcane qui s'adsorbe préférentiellement à l'interface alcane / vapeur, pour les alcanes longs, c'est le méthanol qui s'adsorbe préférentiellement (fig. 7.6).

Utilisons maintenant ces propriétés pour caractériser l'interface liquide / vapeur dans le régime monophasique (au-dessus de T_c). Nous avons choisi deux mélanges distincts: méthanol / heptane et méthanol / nonane. Le champ de surface caractérisant l'interface liquide / vapeur favorise la présence de l'alcane dans le cas du mélange MeOH/ C_7 , et favorise la présence du méthanol dans le cas du mélange MeOH/ C_9 . Avec ce choix de système, on peut ainsi modifier la valeur du paramètre d'ordre au niveau de l'interface liquide / vapeur.

D'autre part, l'interface liquide / solide présente toujours la même préférence pour le méthanol: près de la surface solide, un excès de méthanol sera toujours présent quelque soit l'alcane.

Nous avons donc à disposition deux systèmes qui présentent des conditions aux limites différentes: une situation asymétrique (+ -) pour le mélange MeOH / heptane, une situation symétrique (+ +) pour le mélange MeOH / nonane.

Quel est l'effet du confinement d'un film de mouillage lorsque le point critique du mélange est approché? Que se passe-t-il lorsque le profil de densité est symétrique? Asymétrique?

Deux systèmes physiques sont choisis afin de modifier la symétrie du profil de densité

2. relativement à la tension interfaciale méthanol/alcane qui est extrêmement faible puisque le système se trouve près du point critique de démixtion pour le mélange binaire.

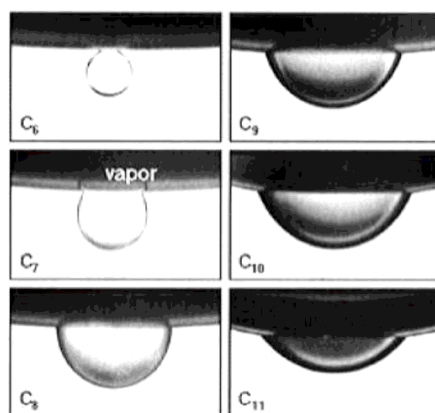


FIG. 7.6: Goutte de méthanol suspendue à l'interface alcane / vapeur [Ross *et al.*, 1999]. Le champ de surface caractérisant l'interface alcane / vapeur est modifié quand la longueur de chaîne n_c de l'alcane varie. Pour $n_c < 8$, c'est l'alcane qui s'adsorbe préférentiellement à l'interface alcane / vapeur. Pour $n_c > 8$, le méthanol mouille l'interface alcane / vapeur, le champ de surface favorise alors la présence de la phase méthanol.

dans le film de mouillage. D'une part, on sait que le méthanol présente une transition de mouillage lorsqu'il est déposé sur du nonane, l'affinité de la vapeur pour le méthanol est donc plus forte que celle pour le nonane. Côté substrat solide, c'est aussi le méthanol qui est préféré, le profil de densité dans le film est donc symétrique dans le cas du mélange nonane/méthanol (fig. 7.7 (gauche)). À l'opposé, le système méthanol/heptane présente une transition vers un état de séchage de l'interface heptane/vapeur (mouillage par la vapeur). Le profil de densité dans le film d'heptane/méthanol est donc asymétrique (fig. 7.7 (droite)).

7.5 Résultats expérimentaux

Les détails concernant le montage expérimental sont présentés dans le chapitre 3, §3.4. Les résultats présentés ici ne sont que préliminaires, les expériences sont encore en cours.

La cellule en verre contenant le parallélépipède en silice, remplie du mélange liquide est portée, à l'aide du montage décrit ci-dessus, à une température de quelques degrés supérieure à la température critique de démixtion du mélange. Après quelques heures un film de mouillage se condense sur la surface solide. La figure 7.8 (gauche) montre la formation d'un film de mouillage (celui-ci est composé de méthanol et de nonane). Loin du point critique, l'épaisseur finie du film de mouillage résulte de la compétition entre les forces de van der Waals (répulsives qui favorisent la croissance du film) et le coût de gravité lié à la distance qui sépare le film de la surface libre du réservoir. Cette distance a été choisie de l'ordre de 5 mm afin d'obtenir une épaisseur de film mesurable par ellipsométrie. Une fois le film stabilisé, la température du système est alors abaissée par pas de 0.1°C et l'épaisseur du film est déduite des mesures ellipsométriques, elle est mesurée pour chaque

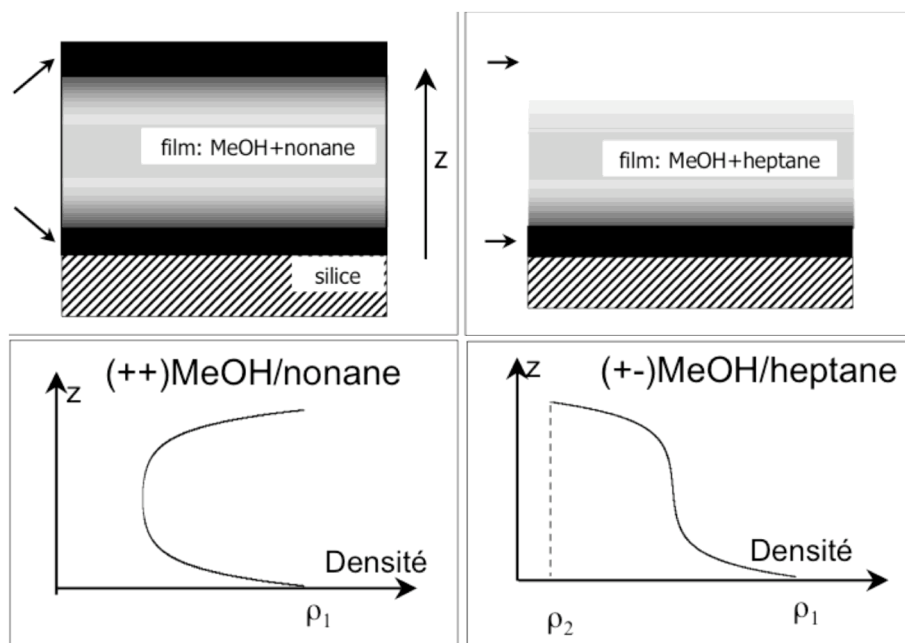


FIG. 7.7: Les deux interfaces délimitant le film de mouillage ont une préférence pour l'une ou l'autre des phases composant le mélange binaire; à gauche la situation symétrique, c'est la même phase qui s'adsorbe préférentiellement aux deux interfaces, à droite, la situation asymétrique.

température pendant 24h (fig. 7.8 droite) et ceci pour les deux mélanges choisis: méthanol / heptane et méthanol / nonane. L'ellipticité de la silice nue est soustraite du signal.

7.5.1 Méthanol / Heptane: Situation asymétrique

Le système a été porté à 57°C soit 6°C au-delà de la température critique de démixtion. Par pas de 0.1°C , la température a été abaissée jusqu'à 3°C en dessous de la température critique. Ainsi, un intervalle d'environ 10°C a été exploré autour de la température critique, ce qui permet de faire varier la longueur de corrélation depuis des valeurs microscopiques loin de T_C jusqu'à des valeurs divergentes près de T_C . Une fois la température critique atteinte et dépassée, les mesures ont été effectuées à nouveau, cette fois-ci en augmentant la température. Les mesures à l'aller (température décroissante) s'avèrent plus bruitées qu'au retour (température croissante). Il est probable que durant les mesures, c'est-à-dire pendant presque deux mois pour l'aller, l'homogénéisation thermique des cylindres de métal servant à la régulation de température se soit effectuée. La figure 7.9 présente l'épaisseur du film de mouillage constitué du mélange heptane / méthanol adsorbé sur la silice. Les triangles têtes en bas correspondent aux mesures effectuées en abaissant la température vers la température critique, les triangles têtes en haut correspondent au retour vers les hautes températures.

L'épaisseur du film de mouillage est de l'ordre de 300\AA , le volume a été correctement choisi et en particulier, le coût de gravité n'est ni trop important ni trop faible et permet

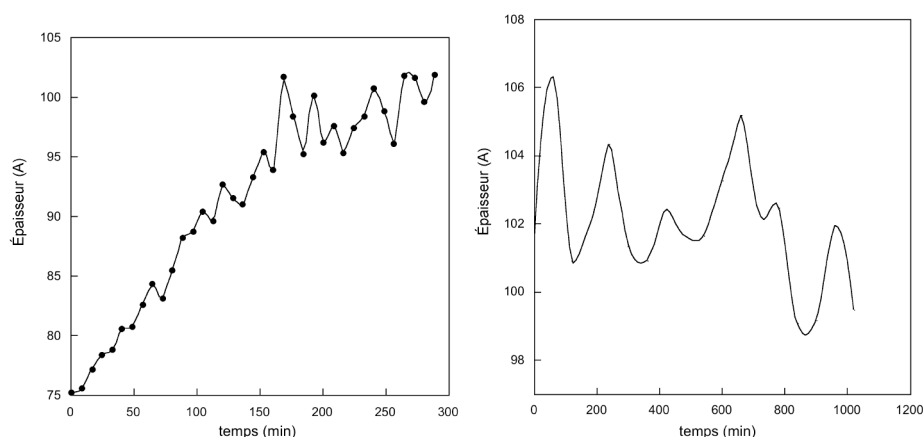


FIG. 7.8: Gauche: La formation du film de mouillage nécessite plusieurs heures, ici c'est un film du mélange nonane/méthanol. Droite: L'acquisition du signal ellipsométrique pour une température donnée est effectuée pendant 24h.

d'obtenir un film dans la gamme mesurable par ellipsométrie.

Les données ne montrent pas une épaisseur constante loin du point critique comme on s'y attend du fait de la compétition entre gravité et forces de van der Waals (voir § 7.6). Les mesures demandent sans doute à être menées encore plus loin du point critique. Ces expériences sont d'ailleurs en cours.

L'amincissement observé ne pourra être attribué à une force de Casimir que si l'épaisseur plus loin du point critique est constante sur un intervalle conséquent de température.

Au voisinage du point critique, un épaissement est observé. Pour pouvoir l'attribuer à un effet de la force de Casimir (qui devrait être répulsive dans cette situation), il faudrait pouvoir observer une diminution de l'épaisseur du film pour des températures plus basses.

Ces résultats préliminaires demandent encore à être précisés par des expériences supplémentaires (en cours actuellement). Il est encore prématuré de conclure quant au signe de la force dans cette situation.

7.5.2 Méthanol / Nonane: Situation symétrique

De la même manière, la cellule de verre comportant le mélange méthanol / nonane est portée quelques degrés au dessus de la température critique du mélange, la température est alors abaissée par pas de 0.1°C et l'épaisseur du film de mouillage est déduite des mesures ellipsométriques.

Le film de mouillage est de l'ordre de la centaine d'angstroems. Son épaisseur est relativement constante sur un intervalle de température allant de 83°C ($T_C + 4^\circ$) à 80.5° (fig. 7.10). Il passe de 100 ± 3 à 108 ± 3 Å.

Pour une température de $80.30 \pm 0.015^\circ\text{C}$, le film voit son épaisseur chuter d'environ 15 % en moyenne, par rapport à la valeur de 100 Å jusque là mesurée. De plus, lorsque le film est d'épaisseur inférieure ($\approx 85 \pm 5$ Å), il semble que des trous apparaissent et disparaissent régulièrement au cours du temps, on mesure alors une épaisseur qui oscille

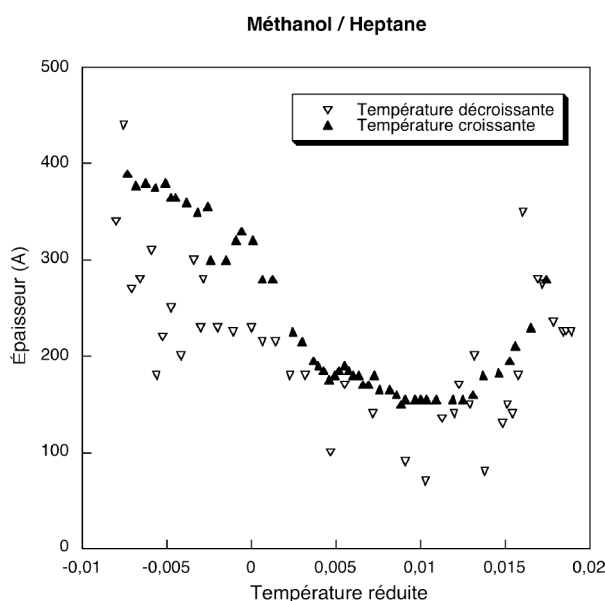


FIG. 7.9: Épaisseur du film de mouillage du mélange heptane / méthanol sur silice. Les mesures ont été effectuées dans les deux sens: température décroissante (triangles têtes en bas) puis croissante (triangles têtes en haut).

entre deux valeurs: un film de 85\AA et un film microscopique de l'ordre de 20\AA (fig. 7.11). L'existence de trous ne peut être facilement démontrée mais c'est le scénario qui semble le plus probable.

Ce comportement (apparition de trous dans le film) persiste sur un demi degré (de 80.30 à 79.60°C), puis un film stable sur plusieurs jours est à nouveau observé pour des températures plus faibles: il est alors de l'ordre de 85\AA . Plusieurs conclusions peuvent en être tirées.

Tout d'abord, l'amincissement observé (de l'ordre de 15%) n'est pas dû à l'apparition de trous dans le film puisque cette épaisseur est retrouvée quand le film est à nouveau stable (*i.e.* pour une température de 79.60°).

L'apparition de trous dans le film est très probablement due aux fluctuations de température qui empêchent un état stable de s'établir. De plus, les temps caractéristiques de reformation du film sont quelques fois de l'ordre de la minute, ceci pousse à croire qu'il n'y a pas de démouillage à proprement parlé mais que les trous se créent et se referment relativement vite.

Enfin, il est intéressant de remarquer que la probabilité de l'apparition d'un trou semble de plus en plus importante lorsque l'on diminue la température. Ainsi, sur la plage de températures où le "démouillage" est observé, le temps de vie du film de mouillage semble de plus en plus court pour ensuite augmenter de nouveau. Pour essayer de quantifier cela, le rapport entre le temps de vie d'un film sur le temps total de mesure a été caractérisé pour quelques températures. La figure 7.12 montre ce rapport: c'est le temps pour lequel un film est observé sur le temps total de la mesure.

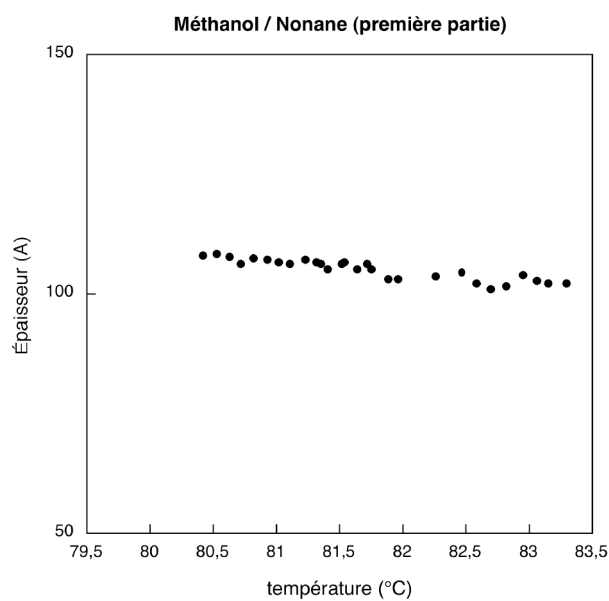


FIG. 7.10: Épaisseur du film de mouillage du mélange nonane / méthanol sur silice pour un intervalle de température allant de 83°C à 80.5°C . L'épaisseur est relativement constante sur cet intervalle de température.

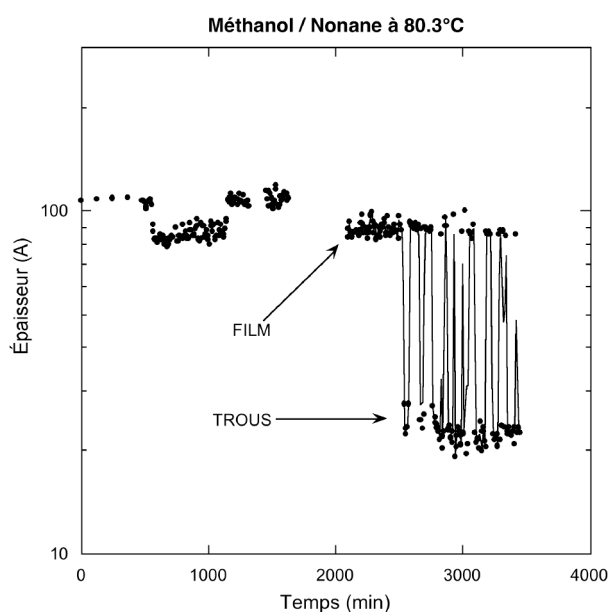


FIG. 7.11: Épaisseur mesurée du film de mouillage du mélange nonane / méthanol sur silice à une température de 80.30°C au cours du temps.

La résolution temporelle de la mesure ellipsométrique de l'ordre de la minute ajoutée au fait que la mesure s'effectue sur l'étendue spatiale du faisceau de l'ordre du millimètre nous a permis de discriminer entre les états correspondant à l'existence d'un film et

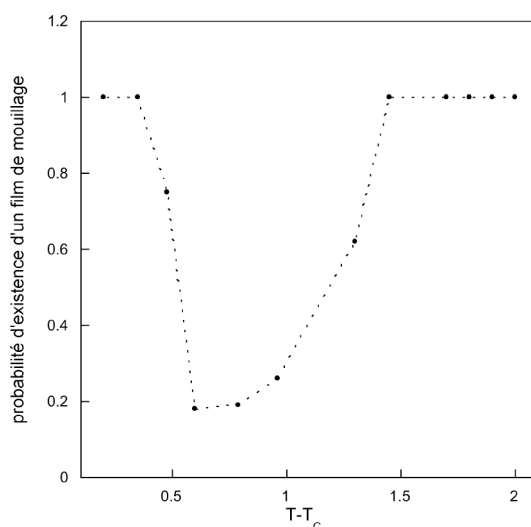


FIG. 7.12: Probabilité d'existence d'un film de mouillage dans l'intervalle de température 80.30 à 79.60°C. La statistique étant effectuée sur une trentaine d'heures pour chaque température.

ceux correspondant à l'existence de trous. Une mesure moyennée dans le temps, ou bien dans l'espace, sous-estimerait la valeur de l'épaisseur du film de mouillage. De plus, si l'on en croit la statistique présentée sur la figure 7.12, l'épaisseur effective du film ainsi évaluée présenterait une évolution qui n'existerait pas sinon. Ceci pourrait constituer une interprétation des observations inexplicées de [Garcia and Chan, 1999]. En effet, si le même phénomène se produisait dans leurs expériences, leur système de mesure ne permettrait pas de repérer des trous dans les films de mouillage puisqu'il s'agit d'une mesure capacitive sur des grandes surfaces.

La figure 7.13 montre l'épaisseur du film de mouillage mesurée d'une part en discriminant les états film (carrés noirs) et trou (carré blancs), d'autre part, en moyennant sur toutes les valeurs mesurées (carrés bicolores). La valeur de l'épaisseur du film obtenue de cette manière est largement sous-estimée et, de plus, l'épaisseur effective ainsi obtenue présente un minimum qui reflète simplement la forme de la loi de probabilité d'apparition de trous précédemment évoquée.

Concernant l'épaisseur du film de mouillage, on observe un amincissement de l'ordre de 15 % pour une température réduite $t = 0.004$ (fig. 7.14). Cet amincissement du film, s'il n'est pas lié à l'apparition de trous dans le film de mouillage, est la trace d'une force attractive supplémentaire.

7.6 Interprétation

Les forces en présence dans ces systèmes sont d'une part les forces de van der Waals répulsives, qui favorisent la formation d'un film de mouillage, d'autre part, ayant perché le film de mouillage 5 mm au dessus de la surface libre du réservoir liquide, le coût de la gravité qui en suit s'oppose à la croissance du film. Ainsi, loin du point critique de

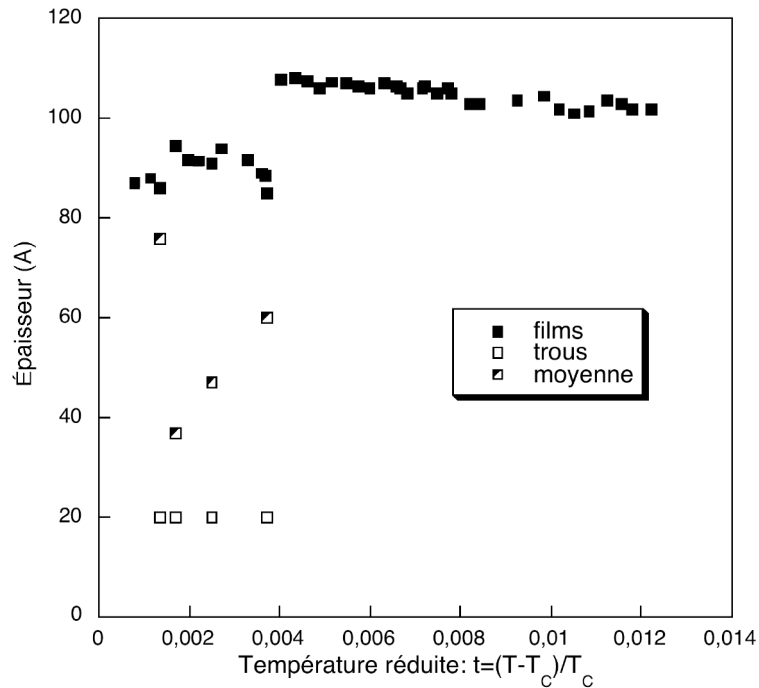


FIG. 7.13: Pour une température assez grande, l'épaisseur du film de mouillage est pratiquement constante. À partir d'une température réduite de 0.04, deux états sont observés: un film (carrés noirs) d'épaisseur inférieure à l'épaisseur jusque là mesurée, des "trous" (carrés blancs) correspondant à des films d'épaisseur microscopique. La moyenne sur tous les états (carrés bicolores) sous-estime la valeur de l'épaisseur du film et conduit même à une épaisseur effective qui présente un minimum reflétant la forme de la probabilité d'apparition d'un trou est de plus en plus importante.

démixtion ces deux forces s'opposent pour contraindre le film à une épaisseur finie ℓ^* qui suit de la minimisation du potentiel effectif d'interaction (fig. 7.15).

Le potentiel de van der Waals s'écrit:

$$V_{vdW}(\ell) = \frac{-W}{12\pi\ell^2} = \frac{W_0}{2\ell^2},$$

où W est la constante de Hamaker (d'après les notations utilisées jusque là), elle est négative et contribue donc de manière répulsive. On note $W_0 = -W/6\pi$ pour alléger les notations dans la suite ($W_0 > 0$).

La contribution de la gravité au potentiel effectif d'interaction s'écrit:

$$V_{grav}(\ell) = \rho g H \ell,$$

où ρ est la densité du liquide dans le film de mouillage, g l'accélération de la gravité et H la hauteur du film par rapport à la surface libre du réservoir.

L'épaisseur ℓ^* qui minimise le potentiel d'interaction total, annule la pression de disjonction:

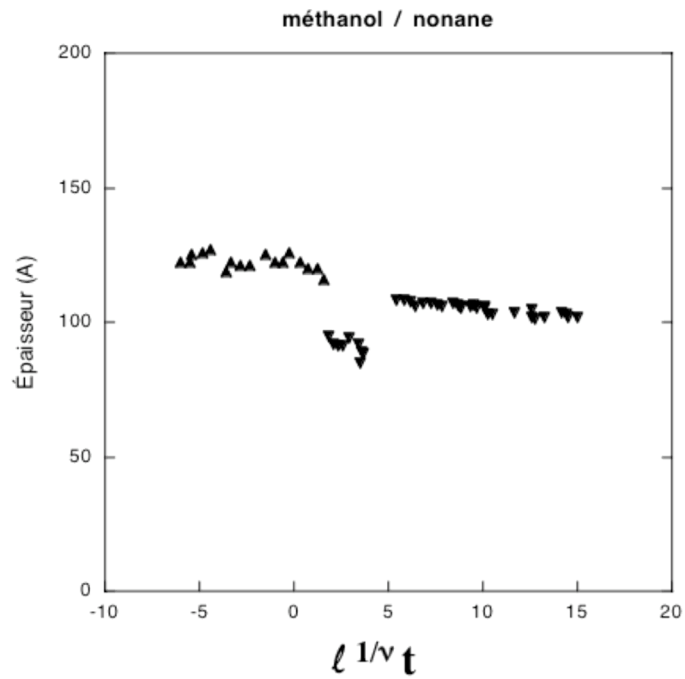


FIG. 7.14: Méthanol / nonane. Épaisseur du film de mouillage en fonction de la variable $\ell^{1/\nu} t$. On observe un amincissement de l'ordre de 15 % pour une température réduite $t = 0.004$

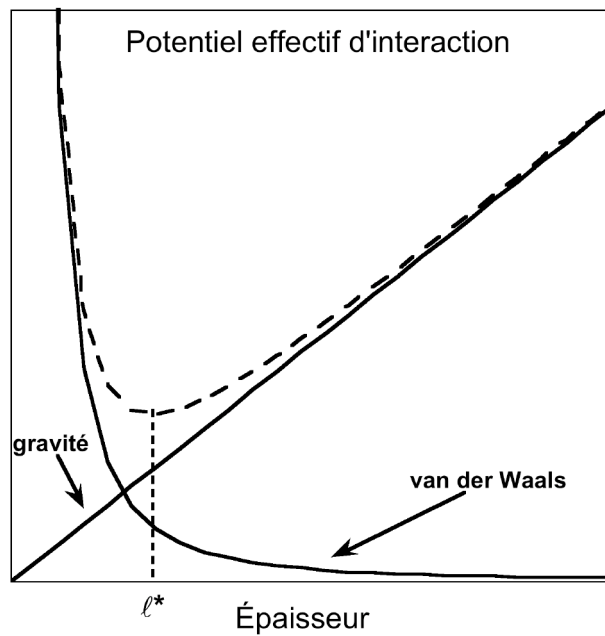


FIG. 7.15: Les forces de van der Waals sont répulsives et favorisent la formation d'un film alors que le coût lié à la gravité empêche le film de croître. L'épaisseur d'équilibre ℓ^* résulte de cette compétition.

$$\Pi_{vdw}(\ell^*) + \Pi_{grav}(\ell^*) = 0,$$

Ainsi, loin du point critique, l'épaisseur ℓ^* du film est donnée par:

$$\ell^* = \left(\frac{W_0}{\rho g H} \right)^{1/3}$$

À l'approche du point critique, la force de Casimir s'y ajoute et l'équilibre des forces en présence devient:

$$\Pi_{casimir} + \Pi_{vdw} + \Pi_{grav} = 0$$

Soit:

$$\frac{k_B T_C \mathcal{V}^{ab}}{\ell^3} + \frac{W_0}{\ell^3} - \Delta \rho g H = 0,$$

où \mathcal{V}^{ab} est négative si la force de Casimir est attractive ($\mathcal{V}^{++} < 0$), positive sinon ($\mathcal{V}^{+-} > 0$). L'épaisseur d'équilibre ℓ du film de mouillage est alors la suivante:

$$\ell = \ell^* \left(1 + \frac{k_B T_C \mathcal{V}^{ab}}{W_0} \right)^{1/3}$$

On voit bien, ici, que si la force de Casimir contribue de manière attractive ($\mathcal{V}^{++} < 0$), l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage près du point critique sera inférieure à l'épaisseur ℓ^* du film loin du point critique, en revanche, elle sera supérieure si la force de Casimir est répulsive.

Évaluons dans le cas de notre système l'importance de cet effet. La constante de Hamaker pour le système silice / alcane + méthanol / vapeur est de l'ordre de -10^{-20} , ce qui donne $W_0 \sim 0,5 \cdot 10^{-21} \sim 0,2 k_B T$.

Les amplitudes de \mathcal{V}^{ab} au point critique sont évaluées dans la référence [Krech, 1997], $\mathcal{V}^{++}(0) = -0,65$ et $\mathcal{V}^{+-}(0) = 4,8$.

Intéressons nous tout d'abord au cas de conditions aux bords opposées (+ -), c'est le cas du mélange méthanol / heptane. L'épaississement du film sous l'effet des forces de Casimir est de l'ordre de 300 %. Le film voit son épaisseur tripler quand le point critique est approché. Les observations expérimentales montrent qu'un film de l'ordre de 150 Å s'épaissit au point critique pour atteindre une épaisseur de l'ordre de 350 Å, son épaisseur ne triple pas tout à fait. Le fait que l'épaisseur ne soit pas constante loin du point critique reste encore inexpliqué. L'amincissement observé loin de la température critique, s'il est le résultat d'une force de Casimir, contredit la prédiction théorique quand à la nature répulsive de l'effet dans cette situation. D'autre part, il est maintenant nécessaire d'élargir la gamme de température de mesure pour tenter d'observer une rediminution de l'épaisseur du film de mouillage.

Voyons le cas du mélange méthanol / nonane. L'amplitude de l'attraction due aux forces de Casimir dans le cas (+ +) est plus importante que l'amplitude des forces de van der Waals, ceci tend à indiquer que les forces de van der Waals ne sont pas suffisantes pour maintenir un film. Ce scénario, s'il est avéré, justifierait un état de mouillage partiel

près du point critique dû aux forces de Casimir. L'attraction supplémentaire de Casimir devient si forte que le film de mouillage ne peut pas exister. À ce stade, les expériences que nous avons effectuées ne peuvent pas nous permettre de conclure. Il est nécessaire avant tout d'améliorer le montage, en particulier, quant à la régulation de température.

7.7 Conclusion

Durant cette thèse, le montage nécessaire à l'étude du confinement des fluctuations de densité dans un film de mouillage a été réalisé. Il demande à être amélioré, en particulier, la régulation de température doit être plus performante à l'avenir pour pouvoir discriminer les phénomènes à l'équilibre des phénomènes dus aux oscillations de température.

Malgré tout, les résultats préliminaires obtenus dans le cas de mélanges binaires constitués de méthanol et d'alcane ont permis de valider le montage. En effet, il a été montré que dans les conditions décrites ici, il est possible de mesurer l'épaisseur du film de mouillage qui se forme à la surface du substrat de silicium.

Les deux mélanges étudiés ont été choisis afin de modifier les conditions de symétrie aux deux interfaces délimitant le film de mouillage. Les résultats préliminaires montrent un comportement différent dans les deux cas toutefois, il est encore difficile de conclure quant à l'effet des conditions aux bords sur le signe de la force. Dans la situation asymétrique, que l'on a notée (+ -), un amincissement suivi d'un épaissement du film de mouillage est observé quand le point critique de démixtion est approché. Des expériences supplémentaires (en cours actuellement) sont nécessaires pour avoir une description plus précise des phénomènes en jeu. L'ordre de grandeur de l'épaississement du film est relativement compatible avec les prédictions théoriques disponibles. La situation de conditions symétriques a montré des phénomènes intéressants qu'il s'agit d'étudier plus précisément. L'épaisseur du film de mouillage dans cette situation (+ +) est relativement constante loin du point critique ce qui est en accord avec les prédictions théoriques qui mettent en jeu les forces de van der Waals et la gravité. À l'approche de T_C , un amincissement du film accompagné de l'apparition de trous a été observé. La formation de trous dans le film de mouillage peut être causée par deux types de phénomènes: soit la régulation de température n'est pas assez performante, le système est alors hors-équilibre, soit la force de Casimir, qui est attractive dans ce cas, est trop importante et empêche la formation d'un film. Pour répondre à cette question, il est envisageable d'étudier ce système en modifiant l'amplitude de l'attraction due à la gravité (ceci en modifiant la hauteur H du film par rapport au réservoir). Les amplitudes des forces de van der Waals et de Casimir n'étant pas modifiées, il sera alors possible de stabiliser un film de mouillage dans une certaine gamme de température. Quoi qu'il en soit, il est avant tout nécessaire d'améliorer la précision de température du système.

Ces expériences préliminaires montrent qu'il est possible d'étudier l'effet des conditions de symétrie pour deux systèmes très similaires sur la force de Casimir critique.

À suivre...

Conclusion

Depuis les prédictions théoriques de 1977 [Cahn, 1977], [Ebner and Saam, 1977], le mouillage et les transitions de mouillage ont vu de nets progrès. À tel point que, dans leur article de revue, [Bonn and Ross, 2001] écrivent à propos de l'étude du mouillage: "We are nearing the end of the story"... En effet, les prédictions de 1977 concernant les transitions du premier ordre ont été suivies de nombreuses vérifications expérimentales sur des systèmes allant de l'hélium aux métaux liquides en passant par des mélanges binaires à température ambiante. Les questions en suspens concernent l'effet des forces de surface sur l'épaisseur d'un film de mouillage et sur l'ordre de la transition de mouillage.

Ces questions se posent notamment pour les transitions continues qui ont pu être observées. Le chapitre 4 montre qu'elles sont maintenant assez bien comprises pour celles qui concernent les forces à longue portée. De plus, le diagramme de phase de mouillage pour un système assez loin de tout point critique peut être prédit de manière relativement satisfaisante. Il est ainsi possible, en évaluant simplement les forces à longue portée de van der Waals, de déterminer si la transition de mouillage s'effectue entre le mouillage partiel et le mouillage complet (transition du premier ordre de Cahn) ou bien si le système présentera une succession de deux transitions de mouillage, séquence que l'on a appelée LRCW. Il serait toutefois intéressant d'observer cette séquence de transitions dans d'autres systèmes et avec d'autres techniques.

Le paradoxe concernant l'autre type de transition continue due aux forces à courte portée (SRCW) commence à se dissiper. Nous démontrons que la prise en compte des fluctuations peut expliquer la persistance de cette transition continue malgré la présence inévitable des forces à longue portée. Près du point critique, les fluctuations de surface et leur effet sur le mouillage ont été étudiés théoriquement (chapitre 5) et expérimentalement (chapitre 6). Après avoir évalué l'importance des fluctuations dans les systèmes dominés par des forces à courte portée, il a été montré que la transition SRCW pouvait exister dans la fenêtre expérimentale (chapitre 5). Une fois encore, cette transition demande à être observée dans d'autres types de systèmes pour en comprendre parfaitement les mécanismes. Des travaux cherchent actuellement à l'observer dans des mélanges de métaux [Huber *et al.*, 2003].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également vu que les films de mouillage pouvaient mettre en jeu des forces de surface dites de Casimir, initialement introduites dans le contexte de l'électrodynamique du vide. L'effet Casimir critique n'a malheureusement pas connu les vérifications expérimentales précises et nombreuses que son analogue quantique a suscitées. La situation expérimentale assez confuse qui règne actuellement demande à

être clarifiée par des expériences qui s'attachent à modifier les conditions aux limites de manière contrôlée. C'est ce que nous avons proposé ici mais la situation est compliquée par le mélange des effets de taille finie et les effets dits de Casimir.

Les résultats concernant les différents types de transition de mouillage doivent sans aucun doute être appuyés par des expériences sur des systèmes différents. L'idéal pour un expérimentateur consisterait peut-être en un système dont les interactions de tous types pourraient être modulées. Un exemple d'un tel système consiste en une assemblée de molécules dont on contrôle les interactions. Aujourd'hui, les colloïdes peuvent être envisagés comme des systèmes pour l'étude du mouillage. En particulier, un mélange binaire constitué d'une phase riche en colloïdes et d'une phase riche en polymères [Poon, 2002] ont montré un potentiel intéressant pour les propriétés de mouillage. Les interactions entre particules peuvent être modifiées en jouant sur la masse moléculaire ou la concentration en polymère. Le système est alors l'analogue mésoscopique d'un mélange liquide / gaz dont les échelles caractéristiques de longueur et de temps sont complètement différentes. La rugosité de l'interface "liquide / vapeur" dans ces systèmes est de l'ordre du micron à la température ambiante, elle devient alors observable directement par microscopie confocale. Ceci permettrait, par exemple, de mesurer directement les effets des fluctuations critiques de surface sur l'épaisseur d'un film de mouillage.

"We are at the beginning of the story..."

Annexes

Annexe A

Expression des fonctions d'échelle pour la pression de Casimir

Dans le chapitre 7, nous avons reproduit les courbes des fonctions de scaling pour la pression de Casimir en fonction de la variable réduite $y = t\ell^{1/\nu}$ et des profils de la fraction volumique en fonction de la coordonnée z perpendiculaire aux interfaces à partir de la référence [Krech, 1997]. Je reporte ici les expressions de ces forces et profils dans un but purement pratique.

Les profils de concentration s'écrivent $\rho_{ab}(z) = \ell^{-1}h_{ab}(z, y)$ où les fonctions $h(z, y)$ sont exprimées ici. La variable z est adimensionnée par l'épaisseur du film $x = z/\ell$.

La dépendance en y des fonctions est donnée sous la forme paramétrique $y = y(k)$, où la fonction inverse $k = k(y)$ existe déterminant la dépendance en y de façon unique. Toutes les fonctions sont définies sur deux intervalles en y .

Dans le cas de conditions aux bords semblables:

$$h_{++}(x, y) = 2\mathcal{K} \frac{dn(\zeta, k)}{sn(\zeta, k)}, \text{ avec } y(k) = 2\mathcal{K}^2(2k^2 - 1) \text{ et } \zeta(k) = 2x\mathcal{K}$$

$$h_{++}(x, y) = 2\mathcal{K} \frac{1}{sn(\zeta, k)}, \text{ avec } y(k) = -2\mathcal{K}^2(k^2 + 1) \text{ et } \zeta(k) = 2x\mathcal{K}$$

Dans le cas de conditions aux bords opposées:

$$h_{+-}(x, y) = 2\mathcal{K} \frac{cn(\zeta, k)dn(\zeta, k)}{sn(\zeta, k)}, \text{ avec } y(k) = 2(2\mathcal{K})^2(2k^2 - 1) \text{ et } \zeta(k) = 2x\mathcal{K}$$

$$h_{+-}(x, y) = 2\mathcal{K} \frac{cn(\zeta, k)}{sn(\zeta, k)dn(\zeta, k)}, \text{ avec } y(k) = -2(2\mathcal{K})^2(2k^2 - 1) \text{ et } \zeta(k) = 2x\mathcal{K}$$

Les forces de Casimir qui découlent de la minimisation de la fonctionnelle d'énergie de surface s'écrivent $F_{cas} = \ell^{-d}f_{ab}$.

Pour le cas de conditions aux bords semblables:

$$f_{++}(y) = -2\mathcal{K}^4 k^2 (1 - k^2) - \mathcal{Y}(-y) y^2/4, \text{ avec } y(k) = 2\mathcal{K}^2(2k^2 - 1)$$

$$f_{++}(y) = 2\mathcal{K}^4 k^2 - \mathcal{Y}(-y) y^2/4, \text{ avec } y(k) = -2\mathcal{K}^2(k^2 + 1)$$

Pour le cas de conditions aux bords opposées:

$$f_{+-}(y) = 2\mathcal{K}^4 (1 - k^2)^2 - \mathcal{Y}(-y) y^2/4, \text{ avec } y(k) = 2(2\mathcal{K})^2(2k^2 - 1)$$

$$f_{+-}(y) = 2\mathcal{K}^4 * k^2 (1 - k^2) - \mathcal{Y}(-y) y^2/4, \text{ avec } y(k) = -2(2\mathcal{K})^2(2k^2 - 1)$$

$\mathcal{Y}(x)$ est la fonction de Heavyside, elle est nulle quand x est négatif et vaut 1 quand x est positif.

Les définitions des fonctions et intégrales sont celles de [Gradshteyn and Ryzhik, 1980] dont j'indique ici les noms en anglais.

$\mathcal{K} \equiv \mathcal{K}(k)$: Complete Elliptic Integral of the first kind

$dn(\zeta, k)$: Jacobian Delta Amplitude function

$cn(\zeta, k)$: Jacobian Sine Amplitude function

$sn(\zeta, k)$: Jacobian Cosine Amplitude function.

Annexe B

Étalement de fluides non newtoniens sur une surface hydrophile

Parallèlement à la thermodynamique du mouillage, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'étalement de goutte sur une surface solide. En particulier, nous avons étudié comment la loi d'étalement est modifiée quand le fluide qui s'étale est non newtonien.

L'étalement de fluides newtoniens mouillants est régi par la loi de Tanner [Tanner, 1979] (pour une revue voir [Léger and Joanny, 1992]). Il résulte de la compétition entre les forces capillaires qui favorisent le mouillage et les forces visqueuses qui s'y opposent. Le rayon apparent de la goutte augmente avec le temps selon une loi de puissance: $R(t) \propto t^{0.1}$. Cette loi connaît de nombreuses vérifications expérimentales et pourtant, une question reste encore ouverte: quel est le mécanisme qui régularise la singularité de bord de goutte? En s'étalant, la goutte emporte avec elle un paradoxe: la mobilité de la ligne de contact. Le solide étant immobile, la vitesse du fluide en contact avec le solide doit être nulle et pourtant, la ligne de contact avance. Le coin de goutte constitue un point singulier, la puissance dissipée dans le bord de goutte n'est pas bornée. Pour lever cette singularité, plusieurs modèles sont proposés. Essentiellement, il s'agit d'introduire une longueur de coupure qui évite la région de la singularité. La présence d'un film microscopique devant la goutte peut être invoquée [Hervet and de Gennes, 1984], une longueur de glissement peut être introduite [Huh and Mason, 1977]. Pour une discussion de ces deux modèles en vis-à-vis on peut lire [Eggers and Stone, 2004].

Je reproduis dans la suite l'article:

S. Rafaï, D. Bonn, A. Boudaoud, *Journal of Fluid Mechanics*, **513** (2004), 77 - 85.

The spreading of Newtonian fluids onto smooth solid substrates is well known; the speed of the contact line is given by a competition between capillary driving forces and viscous dissipation, yielding Tanner's law $R \propto t^{1/10}$. Here we study the spreading of non-Newtonian liquids, focussing on the two most common non-Newtonian flow properties, a shear-rate dependence of the viscosity and the existence of normal stresses. For the former, the spreading behaviour is found not to deviate strongly from Tanner's law. This is quite surprising given that, within the lubrication approximation, it can be shown that the contact line singularity disappears due to the shear-dependent viscosity. The experiments are compared with the predictions of the lubrication theory of power-law fluids. If normal stresses are present, again only small deviations from Tanner's law are found in the experiment. This can be understood by comparing viscous and normal stress contributions to the spreading; it turns out that only logarithmic corrections to Tanner's law survive, which are nonetheless visible in the experiment.

Introduction

The spreading of a droplet onto a smooth solid surface has received much attention because of the singularity that occurs at the contact line ([Huh and Scriven, 1971]) and its importance for a large number of applications. The radius R of the drop grows according to Tanner's law ([Tanner, 1979]): $R(t) \propto t^{1/10}$. Tanner's law reflects the competition between capillary forces whose amplitude is given by the surface tension σ and viscous dissipation given by the viscosity η . The final result for the spreading rate involves also the volume of the drop Ω and reads $R(t) = \Omega^{\frac{3}{10}} \left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{10}} t^{\frac{1}{10}}$. This classical result is well-established. However, the value of the prefactor is still controversial and differs according to the model used for contact line motion (for reviews see [Dussan, 1979, de Gennes, 1985, Pomeau, 2002], for a discussion of this matter see [Eggers and Stone, 2004]).

The spreading of non-Newtonian liquids is much less well understood. The main challenge in the problem of the spreading of non-Newtonian fluids poses is that the constitutive equation is non-linear ([Rosenblat and Davis, 1985]). Most theoretical studies have used simple constitutive equations, focussing on shear-thinning behavior ([Gorodtsov, 1989], [King, 2001a], [King, 2001b], [Starov *et al.*, 2003], [Neogi and Ybarra, 2001], [Betelú and Fontelos, 2003]). Shear-thinning was even proposed to suppress the singularity at the contact line ([Weidner and Schwartz, 1994], [Ansini and Giacomelli, 2002], [Carré and Woehl, 2002]). The first attempts to account for other non-Newtonian properties concluded that normal stress effects were unimportant ([Neogi and Ybarra, 2001], [Rosenblat and Davis, 1985]). From the experimental side, we know of only a single experimental study in which the spreading of a polymer solution at only one concentration was studied ([Carré and Eustache, 1997], [Carré and Eustache, 2000]). Small deviations from Tanner's law were reported, and associated with the shear-thinning behavior of the solution.

Most non-Newtonian fluids encountered in practice exhibit a number of different non-Newtonian properties, making it difficult to attribute deviations from the Newtonian

result to a specific non-newtonian flow property. Notably, concentrated polymer solutions (such as the one used in the experiments of [Carré and Eustache, 1997]) often exhibit both shear thinning and normal stress effects. Here we attempt to disentangle the influence that different non-Newtonian flow properties have on the spreading. To do so, we study spreading in two different dilute or semi-dilute polymer solutions, that each exhibit only one non-Newtonian property, in the sense that other non-Newtonian effects can be neglected. For solutions of flexible polymers, elastic effects such as normal stresses and a large elongational viscosity are dominant, whereas the shear viscosity is almost constant. Stiff polymers, on the other hand, may show a strong shear rate dependence of the viscosity, but almost negligible elastic effects (i.e., normal stresses). We study the spreading of these two model solutions as a function of polymer concentration, in order to change the amplitude of the non-Newtonian effects. In addition, we characterise the non-Newtonian flow properties of these polymer solutions completely, allowing for separate and quantitative investigation of the influence of the two most common non-Newtonian properties on the spreading: shear thinning and normal stress effects. We compare the experimental results with the lubrication theory for power-law fluids, and with a simple law accounting for normal stresses.

Experiment

Parameters

The rheology of the polymer solutions was studied on a Reologica Stress-Tech rheometer equipped with a normal force transducer (cone-plate geometry). We use a large cone (55 mm) with a small angle (0.5°) in order to be able to detect small normal stress differences at high shear rates. The temperature at which experiments were performed was $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Pure water is provided by a Milli-Q Plus system.

For the experiments on rigid polymers (shear-thinning polymer solution), we use solutions of Xanthane, a stiff rodlike polysaccharide with an average molecular weight of $M_w = 3 * 10^6$ g/mol, obtained from Aldrich. Rheological measurements show that the overlap concentration c^* is 50 wppm (parts per million per weight), so that the measurements presented below are in the dilute and semi-dilute regime. The surface tension for the air/Xanthane solution is 72 ± 2 mN/m at 20°C ([Lindner *et al.*, 2000]), independent of polymer concentration over the range of concentrations used in our experiments and thus very close to the surface tension of pure water (72.7 ± 2 mN/m). The rheological characteristics of the xanthane were determined; we observe shear-thinning for shear rates lying between 10 and 1000s^{-1} and a polymer concentration above 50 ppm. We describe the shear-thinning behaviour by a shear rate dependence of the viscosity as $\eta = a\dot{\gamma}^{-\alpha}$, where $\dot{\gamma}$ is the shear rate and the power factor α is positive reflecting the shear-thinning property of the fluid (Fig. B.1 left). Normal stresses are so small that they are not measurable.

For the experiments on flexible polymers, we use polyacrylamide (PAA) from Sigma; its molecular weight is $M_w = 4 * 10^6$ g/mol. Rheological measurements show that the overlap concentration c^* is 400 wppm, so that the measurements presented below are again in the

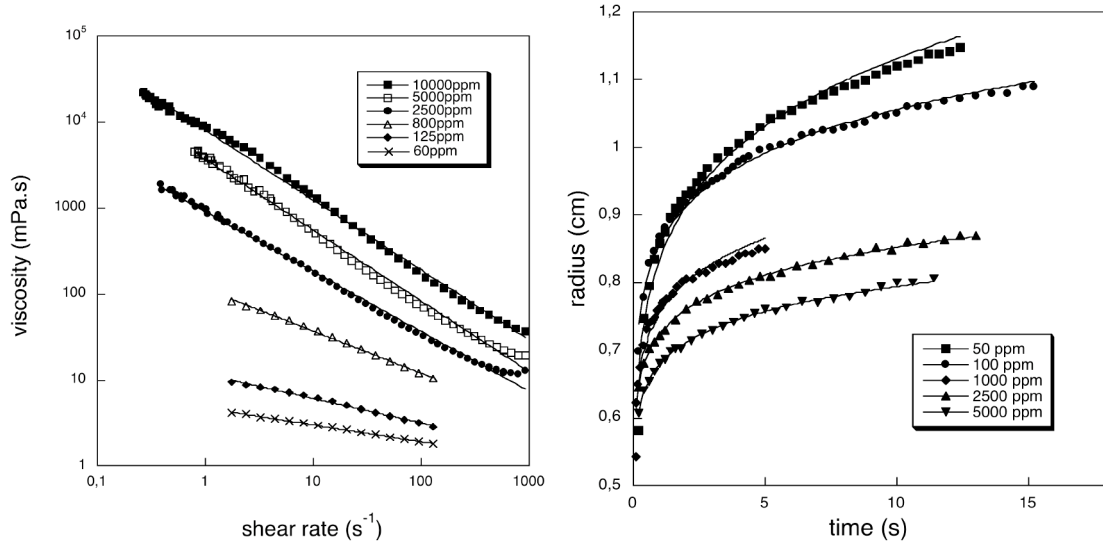


FIG. B.1: *Left: viscosity versus shear rate: a power law describes the shear-thinning behaviour of xanthane solutions ($\eta = a\dot{\gamma}^{-\alpha}$). Right: measured radius of xanthane droplets versus time. The solid lines represent power law fits.*

dilute and semi-dilute regime. The surface tension for the air/PAA solution is found to be 68 ± 2 mN/m, and is again found to be independent of polymer concentration over the range of concentrations used in our experiments. The slight lowering of the surface tension with respect to that of pure water indicates that some adsorption (either of the polymer or of some impurities) takes place at the air/solution interface. The PAA solutions have an almost constant shear viscosity, but do exhibit normal stresses. The normal stress N_1 is related to the shear rate via the first normal stress coefficient ψ_1 : $N_1 = \psi_1 \dot{\gamma}^2$ (Fig. B.2 left).

We use mica as a hydrophilic substrate because of its molecular smoothness. We carefully split mica foils in order to obtain clean and smooth surfaces. In case the splitting goes wrong, one can observe steps on the mica surface, and their effects on the macroscopic shape of the drop is easily remarkable: the contact line is pinned on the defects of the surface, and the droplet is no longer circular. We discard all data for which the droplet is not circular.

Using a microsyringe, we form small drops of few microliters. These are gently deposited on the mica slide, then the radius of the droplets in time is monitored by a CCD camera. Fig. B.3 shows a typical picture of the droplet. The droplets are captured by a CCD camera coupled to a computer. This allows for measurements of their radius R as a function of time.

Results

As a reference experiment, the spreading of a droplet of pure water on mica is found to closely follow Tanner's law over the range of times and radii covered in the experiments.

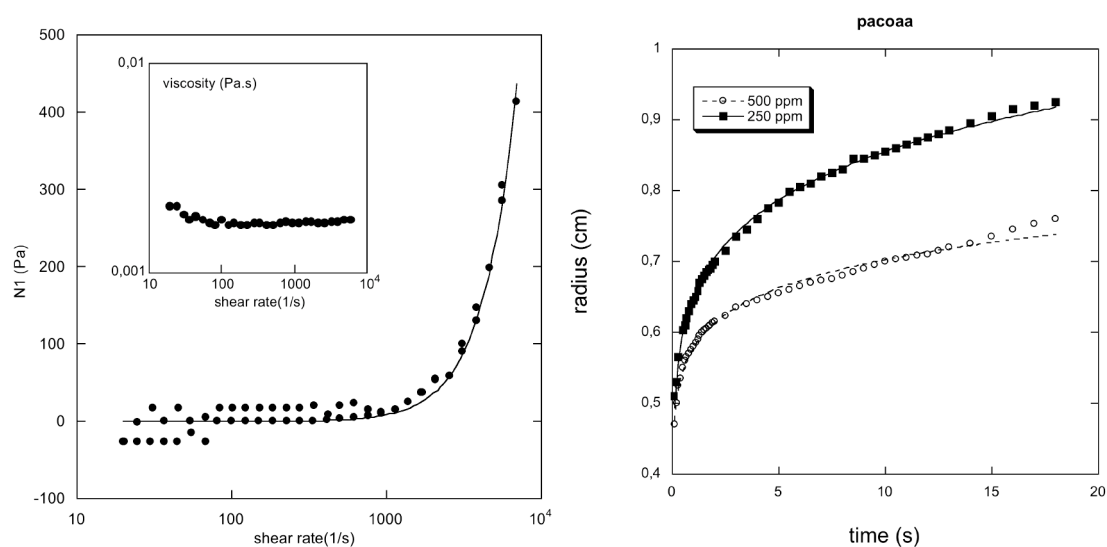


FIG. B.2: *Left: PAA solutions exhibit normal stress when submitted to shear rate whereas viscosity remains almost constant. Quadratic fits give the first normal stress coefficient ψ_1 ($N_1 = \psi_1 \dot{\gamma}^2$). Right: measured radius of pacoaa droplets versus time. The solid lines represent power law fits; the exponents are slightly smaller than 0.1.*

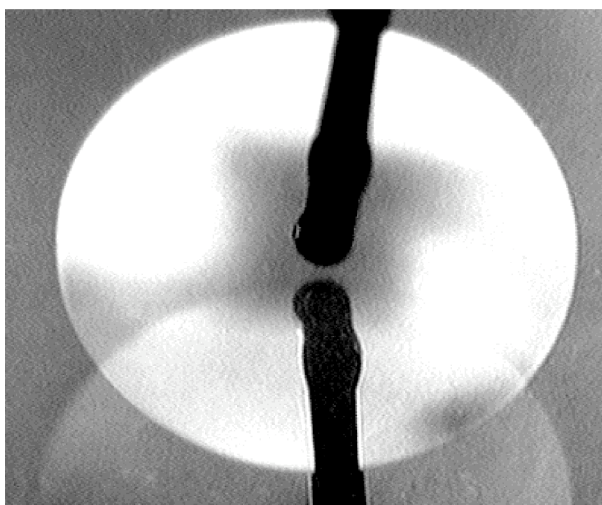


FIG. B.3: *Spreading droplet imaged from above. The size is typically centimetric.*

This means that the droplets are small enough for gravity effects to be small, and that spurious effects due to evaporation of the liquid are unimportant also.

The spreading of the shear-thinning fluid is found to be slightly slower than that of a newtonian fluid: we observe a power in the spreading law that is smaller than 0.1. We find that the spreading of the non-Newtonian fluid can be characterized by fitting a law of the form:

$$R(t) = Ct^n.$$

The fit (Fig. B.1 right) then yields the spreading exponent n (Fig. B.4 left) and the prefactor C (Fig. B.4 right) for different polymer concentrations. In order to make the link with the rheology we recall that the shear-thinning exponent α is an increasing function of polymer concentration. We therefore observe that the power of the evolution of the radius decreases with increasing shear thinning, i.e., increasing α .

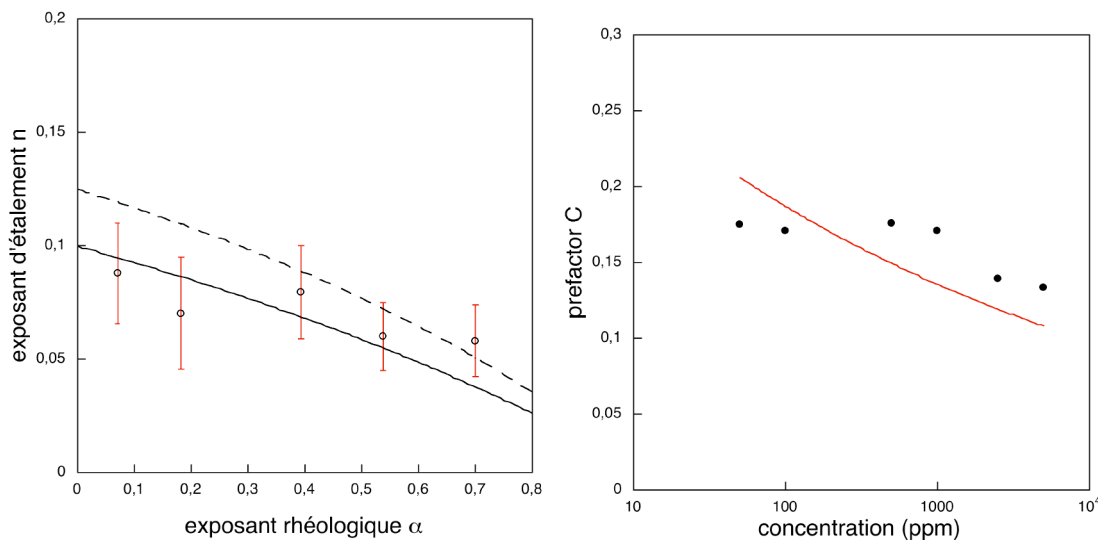


FIG. B.4: Spreading exponent n (left) and prefactor C (right) for xanthane solutions deduced from the fig. B.1 and comparison to theoretical predictions (Eq. B.4). The dashed line on the left is the result equivalent to Eq.B.4 but with gravitational forces driving the spreading.

For the second polymer solution, which exhibits normal stress effects but no shear thinning, we also found a power law behavior of the radius versus time. The fits to the data for $R(t)$ yield a spreading exponent close to but slightly smaller than 0.1 (Fig. B.2 right), very similar to Tanner's law. However, the prefactor is not simply given by the viscosity, as will be shown below.

Theory

Power-law viscosity

We consider here the dynamics of a thin layer of a fluid of surface tension σ spreading on a horizontal hydrophilic substrate. In the corresponding lubrication theory, the only important component of the deformation rate tensor is the horizontal shear rate $\dot{\gamma}$, so that we assume a power law viscosity $\eta = a\dot{\gamma}^{-\alpha}$. Considering cylindrical symmetry, let $h(t, r)$ be the film thickness as a function of time and of the radial coordinate. The lubrication

equation was derived by several authors (see e. g. [King, 2001b, Starov *et al.*, 2003]):

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{1-\alpha}{3-2\alpha} \left(\frac{\sigma}{a} \nabla \cdot \nabla^2 h \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} h^{\frac{3-2\alpha}{1-\alpha}} \right) = 0. \quad (\text{B.1})$$

We have neglected gravity, assuming that the typical horizontal scale is smaller than the capillary length $\sqrt{\sigma/\rho g} \simeq 2.7\text{mm}$. This is only approximatively true in some experiments but it is sufficient to account for most of our observations. Using a time scale τ and a length scale ℓ , one can look for self-similar solutions ([Starov *et al.*, 2003, King, 2001b])

$$h(r, t) = \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-2 \frac{1-\alpha}{10-3\alpha}} \ell H \left(\frac{r}{\ell} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{\frac{1-\alpha}{10-3\alpha}} \right). \quad (\text{B.2})$$

The scaling law for the drop radius $R \sim t^n = t^{(1-\alpha)/(10-3\alpha)}$ can be compared directly to the results of the experiments; it is in fair agreement with the measurements (Figure B.4).

To push the comparison between theory and experiment somewhat farther, we also calculate the prefactor. Consider the equation for the similarity function $H(\xi)$:

$$H''' + H''/\xi - H'/\xi^2 = n^{1-\alpha} \xi^{1-\alpha} / H^{2-\alpha}. \quad (\text{B.3})$$

This equation has only one solution satisfying $H(0) = 1$ (choice of lengthscale), $H'(0) = 0$ (axisymmetry) and $H(\xi_c) = H'(\xi_c) = 0$ for some ξ_c (zero contact angle at the drop boundary) (fig.B.5). A shooting method allows for the numerical solution of this equation and gives the value of the non-dimensional drop radius ξ_c and non-dimensional volume ω . Coming back to dimensional units, this yields the prefactor of the drop radius scaling law

$$R = C \left(\frac{\sigma t^{1-\alpha}}{a} \right)^{\frac{1}{10-3\alpha}} \Omega^{\frac{3-\alpha}{10-3\alpha}}, \quad C = \xi_c \left(\left(\frac{1-\alpha}{3-2\alpha} \right)^{1-\alpha} \omega^{-3+\alpha} \right)^{\frac{1}{10-3\alpha}}. \quad (\text{B.4})$$

Here Ω is the drop volume, σ is again the surface tension and a is the rheological prefactor in the shear-thinning law. The prefactor C computed this way is not far from the measured one as shown in Figure B.4 (right).

Normal stress effects

We now consider a fluid of surface tension σ , constant shear viscosity η but normal stresses given by $N_1 = \psi_1 \dot{\gamma}^2$. The quadratic dependence on the shear rate is in fact an exact result for small elasticity, and describes the rheology data well. The normal stresses act in a similar way as the capillary pressure in driving the flow. Their contribution to the total pressure gradient can be estimated as $N_1 \sim \psi_1 (\dot{R}/h)^2$, \dot{R} being the contact line velocity and h the typical drop height. If X is the distance to the drop periphery, the normal stress gradient $\nabla N_1 \sim N_1/X$ drives the flow there.

To estimate the importance of this normal stress gradient, it must be compared to the viscous stress gradient $\eta \dot{R}/h^2$. Their ratio defines the rheological number

$$\mathcal{N} = \frac{\psi_1 \dot{R}}{\eta X}. \quad (\text{B.5})$$

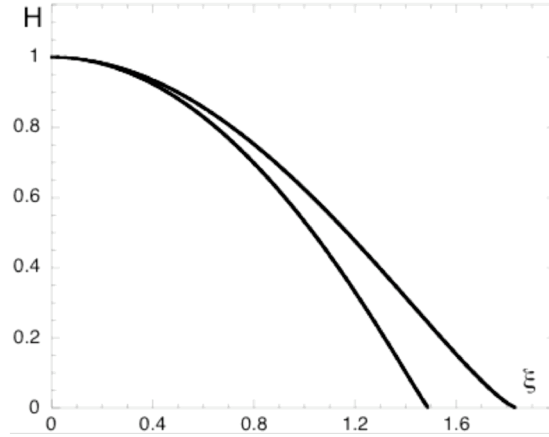


FIG. B.5: Two drop profiles $H(\xi)$ as given by Eq. (3.3) for $\alpha = 0.2$ (bottom) and $\alpha = 0.8$ (top).

Near the drop center, \mathcal{N} is on the order of $\psi_1 \dot{R}/(\eta R) \sim \psi_1/(\eta t) \sim 10^{-2}$ for typical parameters, assuming a power law dependence on time for R . The rheological number becomes of order unity at a small distance $X_c \sim \psi_1 \dot{R}/\eta$ from the three-phase contact line. Therefore, normal stresses are unimportant near the center and for most of the flow, the polymer solution behaves as a Newtonian liquid. Very close to the contact line, however, the outward flow is accelerated by the normal stress effect. The distance X_c at which the normal stresses start to dominate the viscous stresses will act as a cut-off for the Cox-Voinov law for the contact angle ([Cox, 1986]) $\theta^3 \sim \log(R/X_c)\eta \dot{R}/\sigma$. Using volume conservation $\Omega \sim \theta R^3$, this yields

$$R \sim \Omega^{3/10} \left(\frac{\sigma t}{\eta} \right)^{1/10} \left(\log \frac{\eta t}{10\psi_1} \right)^{-1/10}. \quad (\text{B.6})$$

This can again be compared directly to the data. The fact the experimental exponents are slightly smaller than 1/10 is due to the logarithmic correction to the power-law behaviour. This correction is very difficult to observe with Newtonian liquids whereas it is evident here when fitting experimental data for the radius to the form $R = a(t/\log(bt))^{1/10}$; We find good agreement with equation B.6, and in particular $b \simeq 0.04\eta/\psi_1$. We see that, even though the normal stresses are important only at the drop edge, it has a macroscopic consequence for the behaviour of the radius.

Discussion

The main and perhaps surprising conclusion is that Tanner's law $R(t) \sim \Omega^{\frac{3}{10}} \left(\frac{\sigma}{\eta} \right)^{\frac{1}{10}} t^{\frac{1}{10}}$ is remarkably robust. Neither strong shear thinning, nor large normal stress effects lead to a very different spreading.

For shear-thinning fluids, this is surprising since calculations show that the contact-line singularity disappears. Roughly speaking, in the calculation this happens because the

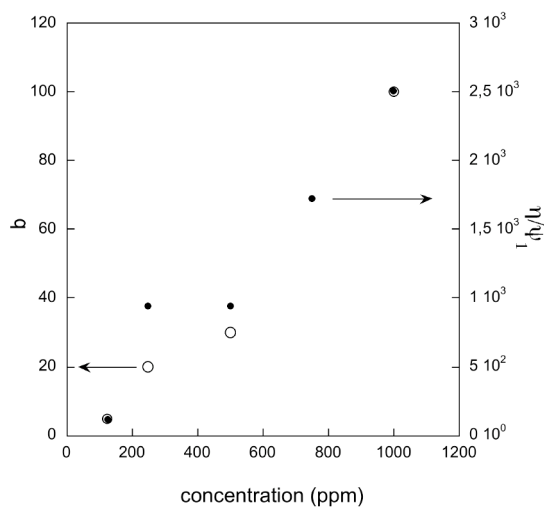


FIG. B.6: Factor b deduced from the fig. B.2 versus concentration and comparison with the inverse of the relaxation time η / ψ_1 (see Eq. B.6).

shear rate diverges near the contact line and therefore the viscosity tends to zero so that the dissipation does not diverge. In reality, of course, the viscosity will not go to zero, but rather to that of the solvent. This poses the question of the validity of a power-law viscosity for the fluids that we have used. Rheological data show that the solvent viscosity is reached at shear rates of the order of $\gamma \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$. The shear rate near the contact line is of the order of $\omega \sim v/h$, the typical velocity being $v \sim 10^{-3} \text{ m/s}$, so that the thickness h at which the solvent viscosity is reached is $h \sim 100 \text{ nm}$, comparable to the range of Van der Waals forces. We therefore conclude that the solvent viscosity does not matter, and that the results of the theory may be compared to the experiments.

For practical purposes, to predict the spreading rate of a slightly shear-thinning fluid, one can replace the viscosity with an effective viscosity $\eta_{\text{eff}} = a\tau^\alpha$, where $\tau \sim \eta_{\text{eff}} R_0 / (\sigma \theta_0^3)$ is a typical experimental spreading time for an initial radius R_0 and contact angle θ_0 , so that

$$\eta_{\text{eff}} = \left(\frac{R_0^\alpha a}{\sigma^\alpha \theta_0^{3\alpha}} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}}. \quad (\text{B.7})$$

For a fluid with normal stress effects that are not too large, one can proceed similarly using

$$\eta_{\text{eff}} = \eta \left(\log \left(\frac{R_0 \eta^2}{\psi_1 \sigma \theta_0^3} \right) \right)^{1/10}. \quad (\text{B.8})$$

It follows that for the spreading of non-Newtonian liquids new mechanisms operate that limit the speed of a contact line. In both cases, microscopic forces (i.e., van der Waals forces) appear to be unimportant. For a shear thinning fluid, the contact line singularity is removed due to the viscosity decrease. On the other hand, normal stresses provide an additional driving force that overcomes the viscous resistance near the contact line. One would thus imagine that both shear thinning and normal stress effects should

accelerate the motion of the contact line. In contrast with this naïve expectation, in both experiments the spreading is slowed down. This can be understood as follows. Both effects accelerate the flow near the contact line, and both effects do so more strongly as the shear rate is higher. Because the shear rate increases upon approaching the contact line, the parts closest to the corner will move faster, and the apparent contact angle decreases. Since the spreading velocity varies with the contact angle, the lowering of the contact angle decreases the driving force for spreading, and the contact line is slowed down, in agreement with the experimental observations.

Bibliographie

- [Ansini and Giacomelli, 2002] L. Ansini and L. Giacomelli. *Nonlinearity*, 15:2147, 2002.
- [Bertrand *et al.*, 2000] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J. O. Indekeu, D. Bonn, and J. Meunier. *Phys. Rev. Lett.*, 85(6):1282–1285, 2000.
- [Bertrand *et al.*, 2001] E. Bertrand, D. Bonn, J. Meunier, and D. Segal. *Phys. Rev. Lett.*, 86(14):3208, 2001.
- [Betelú and Fontelos, 2003] S. I. Betelú and M. A. Fontelos. *Appl. Math. Lett.*, 16:1315, 2003.
- [Beysens and Esteve, 1985] D. Beysens and D. Esteve. *Phys. Rev. Lett.*, 54:2123, 1985.
- [Binder *et al.*, 1986] K. Binder, D. P. Landau, and D. M. Kroll. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2272, 1986.
- [Boersma, 1996] S. I. Boersma. *Am. J. Phys.*, 64:539–541, 1996.
- [Bonn and Ross, 2001] D. Bonn and D. Ross. *Rep. Prog. Phys.*, 64:1085–1163, 2001.
- [Bonn *et al.*, 1992] D. Bonn, H. Kellay, and G. Wegdam. *Phys. Rev. Lett.*, 69(13):1975, 1992.
- [Bordag *et al.*, 2001] M. Bordag, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko. *Phys. rep.*, 353:1 – 3, 2001.
- [Brézin *et al.*, 1983a] E. Brézin, B.I. Halperin, and S. Leibler. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1387, 1983.
- [Brézin *et al.*, 1983b] E. Brézin, B.I. Halperin, and S. Leibler. *J. Phys. (France)*, 44:775 – 783, 1983.
- [Bruhat, 1997] G. Bruhat. Dunod, 1997.
- [Buff *et al.*, 1965] P.F Buff, R.A. Lovett, and F.H. Stillinger. *Phys. Rev. Lett.*, 15:621, 1965.
- [Cahn, 1977] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.*, 66(8):3667–3672, 1977.

- [Carillo *et al.*, 1996] E. Carillo, V. Talanquer, and M. Costas. *J. Phys. Chem.*, 100:5888, 1996.
- [Carré and Eustache, 1997] A. Carré and F. Eustache. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 325:709, 1997.
- [Carré and Eustache, 2000] A. Carré and F. Eustache. *Langmuir*, 16:2936, 2000.
- [Carré and Woehl, 2002] A. Carré and P. Woehl. *Langmuir*, 18:3600, 2002.
- [Casimir and Polder, 1948] H. B. G. Casimir and D. Polder. *Phys. Rev.*, 73:360 – 372, 1948.
- [Casimir, 1948] H. B. G. Casimir. *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, 51:793, 1948.
- [Caussée, 1836] P. C. Caussée. *L’album du marin*. 1836.
- [Clarysse and Boulter, 2002] F. Clarysse and C. J. Boulter. *Phys. Rev. E.*, 65:7365, 2002.
- [Cox, 1986] R. G. Cox. *J. Fluid. Mech.*, 168:169, 1986.
- [de Gennes, 1985] P. G. de Gennes. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827, 1985.
- [Delcerro and Jameson, 1980] C. Delcerro and G. J. Jameson. *J. Colloid Interf. Sci.*, 78(2):362–375, 1980.
- [Dietrich and Krech, 1992] S. Dietrich and M. Krech. *Phys. Rev. A.*, 46:1922, 1992.
- [Dietrich and Schick, 1985] S. Dietrich and M. Schick. *Phys. Rev. B.*, 31:4718, 1985.
- [Dietrich, 1988] S. Dietrich. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 12. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic London, 1988.
- [Dobbs, 2001] H. Dobbs. *J. Chem. Phys.*, 114(468):468–473, 2001.
- [Drude, 1959] P. Drude. *The Theory Of Optics*. Dover, 1959.
- [Dussan, 1979] V. Dussan. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11:371, 1979.
- [Dzyaloshinskii *et al.*, 1961] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii. *Adv. Phys.*, 10:165, 1961.
- [Ebner and Saam, 1977] C. Ebner and W.F. Saam. *Phys. Rev. Lett.*, 38:1486, 1977.
- [Ebner and Saam, 1987] C. Ebner and W.F. Saam. *Phys. Rev. Lett.*, 58:587–590, 1987.
- [Eggers and Stone, 2004] J. Eggers and H. A. Stone. *J. fluid. Mech.*, 505:309, 2004.
- [Fenistein *et al.*, 2002] D. Fenistein, D. Bonn, S. Rafai, G. H. Wegdam, J. Meunier, A. O. Parry, and M. M. Telo da Gama. *Phys. Rev. Lett.*, 89(9):096101, 2002.

- [Fisher and Barber, 1972] M.E. Fisher and M.N. Barber. *Phys. Rev. Lett.*, 28:1516, 1972.
- [Fisher and de Gennes, 1978] M. E. Fisher and P.G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci. Paris B*, 287:207, 1978.
- [Fisher and Huse, 1985] D. S. Fisher and D. A. Huse. *Phys. Rev. B.*, 32:247, 1985.
- [Fisher and Wen, 1992] M.E. Fisher and H. Wen. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3654, 1992.
- [Fisk and Widom, 1960] S. Fisk and B. Widom. *J. Chem. Phys.*, 50:3219, 1960.
- [Garcia and Chan, 1999] R. Garcia and M. H. W. Chan. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1187, 1999.
- [Garcia and Chan, 2002] R. Garcia and M. H. W. Chan. *Phys. Rev. Lett.*, 88:086101, 2002.
- [Gorodtsov, 1989] V. A. Gorodtsov. *J. Eng. Phys.*, 57:879, 1989.
- [Gradshteyn and Ryzhik, 1980] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*. Academic Press, New-York, 1980.
- [Hasted, 1973] J. B. Hasted. *Aqueous Dielectric*. Wiley, New York, 1973.
- [Heady and Cahn, 1973] R. B. Heady and J. W. Cahn. *J. Chem. Phys.*, 58:896, 1973.
- [Helfrich, 1990] W. Helfrich. *Les Houches, Session XLVIII, 1988 - Liquides aux interfaces / Liquids at interfaces*, 1990.
- [Hervet and de Gennes, 1984] H. Hervet and P. G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci. Paris Série II*, 299:499, 1984.
- [Huber *et al.*, 2003] P. Huber, O. Shpyrko, P. Pershan, B. Ocko, E. DiMasi, and M. Deutsch. *Phys. Rev. B.*, 68:085409, 2003.
- [Huh and Mason, 1977] C. Huh and S. G. Mason. *J. Fluid. Mech.*, 81:401, 1977.
- [Huh and Scriven, 1971] C. Huh and L. E. Scriven. *J. Coll. Int. Sci.*, 35:85, 1971.
- [Indekeu *et al.*, 1986] J.O. Indekeu, M.P. Nightingale, and W.V. Wang. *Phys. Rev. B.*, 34:330, 1986.
- [Indekeu *et al.*, 1999] J. O. Indekeu, K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta, and J. Meunier. *J. Stat. Phys.*, 95:1009–1043, 1999.
- [Indekeu, 1986] J.O. Indekeu. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 82:1835, 1986.
- [Indekeu, 1991] J. O. Indekeu. *Physica A*, 177:428, 1991.
- [Ishiguro and Balibar, 2004] R. Ishiguro and S. Balibar. résultats non publiés, 2004.

- [Israelachvili, 1985] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1985.
- [Jin and Fisher, 1993] A. J. Jin and M.E. Fisher. *Phys. Rev. B.*, 47:031607, 1993.
- [Kellay *et al.*, 1992] H. Kellay, J. Meunier, and B. P. Binks. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1220, 1992.
- [Kenneth *et al.*, 2002] O. Kenneth, I. Klich, A. Mann, and M. Revzen. *Phys. Rev. Lett.*, 89:033001, 2002.
- [King, 2001a] J. R. King. *Math. Comput. Modelling*, 34:737, 2001.
- [King, 2001b] J. R. King. *IUTAM Symposium on Free Surface Flows*. A. C. King and Y. D. Shikhmurzaev, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [Krech, 1997] M. Krech. *Phys. Rev. E.*, 56:1642, 1997.
- [Lamoreaux, 1997] S. K. Lamoreaux. *Phys. Rev. Lett.*, 78:5, 1997.
- [Léger and Joanny, 1992] L. Léger and J.-F. Joanny. *Rep. Prog. Phys.*, 55:431, 1992.
- [Levin and Flores-Mena, 2001] Y. Levin and J.E. Flores-Mena. *Europhys. Lett.*, 56:187–192, 2001.
- [Lindner *et al.*, 2000] A. Lindner, D. Bonn, and J. Meunier. *Phys. Fluids*, 12:256, 2000.
- [Lipowsky and Fisher, 1987] R. Lipowsky and M. E. Fisher. *Phys. Rev. B.*, 36:2126, 1987.
- [Lipowsky and Kroll, 1984] R. Lipowsky and D. M. Kroll. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2303, 1984.
- [Lipowsky, 1984] R. Lipowsky. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1429, 1984.
- [Lipowsky, 1985] R. Lipowsky. *Phys. Rev. B.*, 32:1731, 1985.
- [Maritan *et al.*, 1991] A. Maritan, G. Langie, and J. O. Indekeu. *Physica A*, 170:326, 1991.
- [Meunier, 1987] J. Meunier. *J. Phys., (France)*, 48:1819, 1987.
- [Mohideen and Roy, 1998] U. Mohideen and A. Roy. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4549, 1998.
- [Moldover and Cahn, 1980] M.R. Moldover and J.W. Cahn. *Science*, 207:1073, 1980.
- [Moldover and Schmidt, 1984] M.R. Moldover and J. W. Schmidt. *Physica D (Amsterdam)*, 12:351, 1984.
- [Mukhopadhyay and Law, 2000] A. Mukhopadhyay and B. M. Law. *Phys. Rev. E.*, 62:5201, 2000.

- [Nakanishi and Fisher, 1982] H. Nakanishi and M. E. Fisher. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1565, 1982.
- [Neogi and Ybarra, 2001] P. Neogi and R. M. Ybarra. *J. Chem. Phys.*, 115:7811, 2001.
- [Nightingale and Indekeu, 1985] M.P. Nightingale and J.O. Indekeu. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1824, 1985.
- [Pandit *et al.*, 1982] R. Pandit, M. Schick, and M. Wortis. *Phys. Rev. B.*, 26:5112, 1982.
- [Parry, 1996] A. O. Parry. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:10761 –10778, 1996.
- [Pfohl and Riegler, 1999] T. Pfohl and H. Riegler. *Phys. Rev. Lett.*, 82(4):783–786, 1999.
- [Pomeau, 2002] Y. Pomeau. *C. R. Mecanique*, 330:207, 2002.
- [Poon, 2002] W.C.K. Poon. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:R859, 2002.
- [Posazhennikova *et al.*, 2003] A. I. Posazhennikova, J. O. Indekeu, D. Ross, D. Bonn, and J. Meunier. *J. Stat. Phys.*, 110:611 – 658, 2003.
- [Ragil *et al.*, 1996] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J. O. Indekeu, and D. Bonn. *Phys. Rev. Lett.*, 77(8):1532–1535, 1996.
- [Rayleigh, 1890] Rayleigh. *Phil. Mag.*, 30:285, 1890.
- [Reynaud *et al.*, 2001] S. Reynaud, A. Lambrecht, C. Genet, and M.T. Jaekel. *C. R. Acad. Sci., Paris, t2, série 4*, page 1287, 2001.
- [Rosenblat and Davis, 1985] S. Rosenblat and S. H. Davis. *Frontiers in Fluid Mechanics*. S.H. Davis and J.L. Lumley, Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [Ross and Kornbrekke, 1984] S. Ross and R.E. Kornbrekke. *J. Colloid Interface Sci.*, 99:446, 1984.
- [Ross *et al.*, 1999] D. Ross, D. Bonn, and J. Meunier. *Nature*, 400(6746):737–739, 1999.
- [Ross *et al.*, 2001] D. Ross, D. Bonn, and J. Meunier. *J. Chem. Phys.*, 114:2784, 2001.
- [Rowlinson and Widom, 1982] J. S Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory Of Capillarity*. Oxford, 1982.
- [Saam and Shenoy, 1995] W. F. Saam and V. B. Shenoy. *J. Low. Temp. Phys.*, 101:225, 1995.
- [Schick, 1990] M. Schick. *Les Houches, Session XLVIII, 1988 - Liquides aux interfaces / Liquids at interfaces*. J. Charvolin and J.F. Joanny and J. Zinn-Justin, Elsevier Science Publishers, 1990.

- [Shahidzadeh *et al.*, 1998] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta, and J. Meunier. *Phys. Rev. Lett.*, 80(18):3992–3995, 1998.
- [Skrzecz, 1991] A. Skrzecz. *Thermochimica Acta*, 182:123–131, 1991.
- [Starov *et al.*, 2003] V.M. Starov, A.N. Tyatyushkin, M.G. Velarde, and S.A. Zhdanov. *J. Coll. Int. Sci.*, 257:284, 2003.
- [Sullivan and telo da Gama, 1986] D.E. Sullivan and M. telo da Gama. *Fluid Interfacial Phenomena*. C.A. Croxton, Wiley, N.Y., 1986.
- [Taborek and Rutledge, 1993] P. Taborek and J. E. Rutledge. *Phys. Rev. Lett.*, 71:263, 1993.
- [Tanner, 1979] L.H. Tanner. *J. Phys. D*, 12:1473, 1979.
- [Ueno *et al.*, 2000] T. Ueno, M. Fujisawa, K. Fukuda, Y. Sasaki, and T. Mizusaki. *Physica B*, 284:2057, 2000.
- [Ueno *et al.*, 2003] T. Ueno, S. Balibar, T. Mizusaki, F. Caupin, and E. Rolley. *Phys. Rev. Lett.*, 90:116102, 2003.
- [Weast, 1985] R. C. Weast, editor. *Handbook of Chemistry and Physics 66th edition*. CRC Press, Florida, 1985.
- [Weidner and Schwartz, 1994] D.E. Weidner and L.W. Schwartz. *Phys. Fluids*, 6:3535, 1994.
- [Weiss and Indekeu, 2003] V. C. Weiss and J. O. Indekeu. *J. Chem. Phys.*, 118(10741):10741–10751, 2003.
- [Weiss and Widom, 2001] V. C. Weiss and B. Widom. *Physica A*, 292(137):137–145, 2001.
- [Zandi *et al.*, 2004] R. Zandi, J. Rudnick, and M. Kardar. cond-mat/0404309, 2004.