



HAL
open science

Cascade d'effets induits par la lumière aux interfaces liquides : du photo-surfactant à la mousse

Eloïse Chevallier

► **To cite this version:**

Eloïse Chevallier. Cascade d'effets induits par la lumière aux interfaces liquides : du photo-surfactant à la mousse. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66656 . tel-00828281

HAL Id: tel-00828281

<https://theses.hal.science/tel-00828281>

Submitted on 30 May 2013

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.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux
Ecole doctorale ED 397

Présentée par

Mlle Eloïse CHEVALLIER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Cascade d'effets induits par la lumière
aux interfaces liquides.

- *Du photo-surfactant à la mousse* -

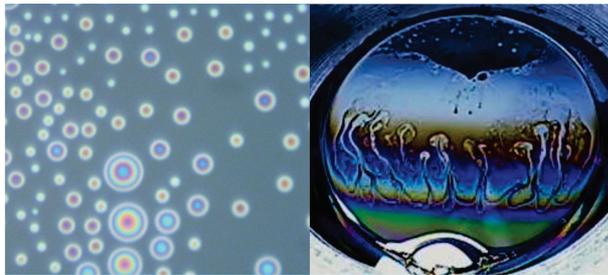
soutenue le 09/10/2012

devant le jury composé de :

M. Christophe TRIBET	<i>Directeur de thèse</i>
Mme. Annie COLIN	<i>Rapporteur</i>
M. Lydéric BOCQUET	<i>Rapporteur</i>
M. David QUERE	<i>Examineur</i>
Mme. Hélène LANNIBOIS-DREAN	<i>Examineur</i>
Mme. Cécile MONTEUX	<i>Examineur</i>
M. François LEQUEUX	<i>Membre invité</i>
Mme. Isabelle CANTAT	<i>Membre invité</i>

Cascades d'effets induits par la lumière aux interfaces liquides

- Du photo-surfactant à la mousse -



Eloise Chevallier

ESPCI - Laboratoire SIMM - PPMD
(Sciences et Ingénierie de la matière molle)

Université Pierre et Marie Curie

Table des matières

Nomenclature	vii
Introduction générale	1
1. Flux photo-induits et interfaces hors d'équilibre	1
2. Cascade de flux aux différentes échelles d'une mousse	1
3. Conclusion	3
1 Etat de l'art sur les interfaces stimulables - Généralités sur les interfaces liquides	5
1.1 Interfaces liquides stimulables	5
1.1.1 Interfaces eau-air stimulables	5
1.1.2 Mousses stimulables	7
1.2 Groupe azobenzène et azo-surfactants	7
1.2.1 Justification du choix de l'azobenzène	7
1.2.2 Azo-surfactants : état de l'art	8
1.2.3 La photo-conversion	11
1.3 Interface eau-air : adsorption et dynamique	13
1.3.1 Tension de surface et excès de surface	13
1.3.2 Equations générales de la dynamique d'adsorption	14
1.3.3 Modèle d'adsorption diffusif	14
1.3.4 Modèles d'adsorption cinétiques	15
1.3.5 Modèles plus complexes d'adsorption dynamique	16
1.3.6 Moteur d'écoulement à une interface : effet Marangoni	17
1.4 Pression de disjonction d'un film mince liquide	17
1.4.1 Définition de la pression de disjonction	17
1.4.2 Epaisseur du film déterminée par la pression de disjonction	19
1.4.3 Les différents termes d'interactions	20

TABLE DES MATIÈRES

1.5	Conclusion	21
2	Méthodes et techniques adaptées à la photo-stimulation des interfaces liquides	23
2.1	Adaptation de la "thin film balance" à la photo-stimulation	23
2.1.1	Principe de la "thin film balance"	23
2.1.2	Montage expérimental	24
2.1.3	TFB adaptée à la stimulation optique	26
2.1.4	Précautions particulières lors de la mesure	26
2.1.5	Isotherme de pression de disjonction de référence	26
2.2	Tensiomètre à goutte pendante	27
2.2.1	Principe du tensiomètre	27
2.2.2	Adaptation au système photo-stimulable	27
2.3	Tensiomètre à pression maximale de bulle ou "Maximum bubble pressure"	28
2.4	Mesure de fractions volumiques d'une mousses par conductimétrie	29
2.5	Stimulation par la lumière bleue et UV	30
2.5.1	Contrôle de la composition cis - trans en solution	30
2.5.2	Contrôle de la stimulation	30
3	Synthèse et caractérisation en solution du photo-surfactant AzoTAB	33
3.1	Choix du tensio-actif photo-stimulable	33
3.2	Synthèse	35
3.3	Caractérisation de la photo-conversion	36
3.3.1	Rappels sur la photo-conversion	36
3.3.2	Mesure de la fraction molaire de trans par RMN	37
3.3.3	Mesure de la fraction molaire de trans par Spectrophotométrie UV-Visible	37
3.3.4	Dynamique de photo-conversion	40
3.3.5	Conséquences d'une absorbance élevée	42
3.4	Caractérisation des micelles	43
3.4.1	Mesures en SAXS	43
3.4.2	Mesures en DLS	44
3.4.3	Condensation des contre-ions bromures sur les micelles	44
3.5	Conclusion	45

4 Interfaces eau-air photo-stimulées	47
A. Interface non stimulée : Compétition dynamique entre les deux photo-isomères	
cis et trans	47
4.1 Une tension de surface contrôlée par la composition cis/trans	47
4.2 Compétition cis/trans à l'interface : caractérisation expérimentale	49
4.2.1 Composition de l'interface aux temps longs	49
4.2.2 Adsorption dynamique	51
4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation	53
4.3.1 Modèle d'adsorption cinétique	53
4.3.2 Mise en évidence de la barrière électrostatique d'adsorption	54
4.3.3 Modèle d'adsorption d'une interface photo-stimulable	55
4.3.4 Procédure de fit	58
4.3.5 Temps caractéristiques de l'adsorption	61
4.3.6 Prédictions de la simulation numérique	62
4.4 Conclusion sur la compétition dynamique cis- trans à l'interface	64
B. Interface sous stimulus : flux de molécules photo-induits à l'interface	65
4.5 Observations expérimentales	65
4.6 Tension de surface à l'interface photo-stimulée	67
4.7 Description de la dynamique de l'interface stimulée	68
4.7.1 Dépeuplement photo-induit de l'interface	68
4.7.2 Gradients de concentration en subsurface	69
4.7.3 Bilan sur les flux photo-induits	71
4.7.4 Influence de l'intensité	71
4.7.5 Application à la génération d'écoulements de Marangoni	75
4.8 Conclusion sur les interfaces photo-stimulées	76
5 Films de savons photo-stimulés	77
A. Description des formes photo-induites	77
5.1 Description des îlots : formation de calottes sphériques	78
5.1.1 îlots photo-induits : des calottes sphériques à angle constant	78
5.1.2 Conditions de formation des îlots	79
5.2 Description des galettes	82
B. Modification de la pression de disjonction sous stimulus	84
5.3 Pression de disjonction d'un film de savon dans l'obscurité	84
5.3.1 Influence de la concentration	84

TABLE DES MATIÈRES

5.3.2	Influence de la composition cis- trans	86
5.4	Estimation de la pression de disjonction d'un film stimulé	89
5.4.1	Méthodes alternatives pour mesurer la pression de disjonction	89
5.4.2	Estimation de la concentration et de la composition dans un film	90
5.4.3	Estimation de la pression de disjonction pour un film photo-stimulé	92
C.	Structuration photo-induite des films : changement brutal de pression de disjonction	94
5.5	Forme et évolution des îlots	94
5.5.1	Formation des îlots	94
5.5.2	Caractérisation de la décomposition spinodale	97
5.5.3	Stabilité des calottes sphériques et angle de contact	98
5.5.4	Coalescence des îlots par interactions capillaires	100
5.5.5	Conclusion sur les îlots	102
5.6	Formation de galettes	103
5.6.1	Analogie avec la stratification	103
5.6.2	Contribution stérique de la pression de disjonction	105
5.6.3	Galettes et îlots : instabilités de changement de pression de disjonction	105
5.7	Bilan sur le diagramme de phase îlot- galettes	107
5.8	Conclusion sur les films de savons photo-stimulés	109
5.8.1	Sous stimulus, électrostatique affaiblie et augmentation de la concen- tration	109
5.8.2	Transition de phase par changement rapide des interactions	109
6	Vers une compréhension des mousses photo-stimulées	111
A.	Introduction sur la stabilité des mousses	111
6.1	Questions actuelles sur la stabilité des mousses	111
6.2	Propriétés des mousses photo-stimulables	114
6.2.1	Effet du changement de composition cis - trans	114
6.2.2	Effet du stimulus : déstabilisation rapide	115
6.2.3	Déstabilisation : un mécanisme plus complexe ?	116
B.	Mousse modèle et écoulements photo-induits sans drainage	118
6.3	Principe de l'expérience de "cellule de mousse élémentaire"	118
6.4	Caractérisation de l'écoulement photo-induit	120
6.4.1	Description qualitative de l'écoulement	120
6.4.2	Vitesse de compression déterminée par l'intensité	122
6.4.3	Épaisseur du film photo-induit	123

6.5	Discussion et modèle de l'écoulement de Marangoni	125
6.5.1	Écoulement de Marangoni contrôlé par la photo-conversion	125
6.5.2	Film de Frankel–Levich photo-induit	129
6.6	Effet de l'irradiation UV sur le drainage d'une cellule de mousse élémentaire .	130
C.	Perspectives : vers une compréhension globale de la mousse photo-stimulable .	133
6.7	Effet de l'irradiation sur le drainage d'une mousse macroscopique	133
6.7.1	Une mousse plus ou moins perméable à la lumière	137
6.7.2	Un ralentissement local du drainage photo-induit	138
6.8	Perspectives - Question ouverte sur le mécanisme de déstabilisation	142
6.9	Conclusion	144
 Conclusion générale		 145
1.	Flux de dépeuplement à une interface eau-air photo-stimulée	145
2.	Film mince : modification rapide des interactions électrostatiques	146
3.	Réseau de films : gradients d'intensité et film de Frankel photo-induit	146
4.	Mousse : ralentissement du drainage et déstabilisation	147
5.	Contrôle des flux à toutes les échelles	147
 A Photo-surfactant AzoTAB		 153
A.1	Synthèse de l'AzoTAB	153
A.1.1	Synthèse du 4-butyl-(4'hydroxy)azobenzene (I) :	153
A.1.2	Synthèse du 4-butyl-(4'-(3-bromopropoxy)phenyl)azobenzene (II) :	153
A.1.3	Synthèse de AzoTAB , (III)	154
A.1.4	Détermination du spectre cis pur par un procédé itératif	155
A.2	Détermination des constantes de photo-conversion	156
A.3	Caractérisation des micelles	157
A.3.1	Caractérisation par DLS	157
A.3.2	Condensation des contre-ions sur les micelles	159
 B Interfaces eau-air et films minces photo-stimulés		 161
B.1	Valeurs de concentrations micellaires critiques	161
B.2	Détails et protocole expérimental pour la TFB	161
B.2.1	Différences entre un poreux et une cellule de Scheludko	161
B.2.2	Protocole et précautions pour la "TFB"	162
B.3	Influence de la concentration pour une composition équilibrée en UV	163
B.4	Modification du profil du ménisque par modification de la pression de disjonction	164

TABLE DES MATIÈRES

B.5	Méthodes alternatives de mesure de la pression de disjonction	164
B.6	Minimisation de l'énergie libre des îlots	165
C	Mousses	169
C.1	Modules élastiques de compression à l'interface eau-air	169
C.2	Déstabilisation de deux bulles accolées	170
C.3	Drainage de la mousse sous irradiation UV pour $L_{PB} = 1,2mm$	170
C.4	Photo du montage de "mousse élémentaire"	171
	Bibliographie	173

Nomenclature

$\bar{\sigma}$	Conductivité normalisée de la mousse, définie comme le rapport $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_{sol}}$	Γ_{∞}^{cis}	Excès de surface maximal.
δh	Epaisseurs des couches lors de la stratification d'un film de savon	Γ_{∞}^{trans}	Excès de surface maximal du trans.
$\dot{\epsilon}$	Vitesse de déformation en s^{-1} du film primaire par le film photo-induit, pour l'étude de la mousse élémentaire.	\hbar	Constante de Planck
$\dot{\epsilon}_{ads}$	Vitesse de déformation lié à la modification de l'interface sous irradiation	κ^{-1} ou λ_D	Longueur de Debye définie par $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 c_{ion} e^2}}$, elle est la longueur de décroissance du potentiel électrostatique de la couche de Debye formée au voisinage d'une surface chargée. c_{ion} est la concentration en ions libres dans la solution
$\dot{\epsilon}_{Mar}$	Vitesse de déformation lié à un effet Marangoni	κ_D	L'inverse de la longueur de Debye $\kappa_D = \lambda_D^{-1}$
ϵ_{cis}	Coefficient d'extinction molaire du conformère cis	λ	Longueur d'onde
ϵ_{mix}	Coefficient d'extinction molaire d'une solution de composition en cis et en trans inconnue	λ_B	Longueur de Bjerrum - distance entre deux charges ponctuelles pour laquelle l'énergie électrostatique vaut $k_B T$ définie par $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$
ϵ_{trans}	Coefficient d'extinction molaire du conformère trans	λ_{stim}	Longueur d'onde de stimulation (généralement 436 ou 365 nm)
η	Viscosité de la solution d'AzoTAB	N_A	Nombre d'Avogadro
η_s	Viscosité de surface en cisaillement de la couche de tensio-actifs adsorbés	ω_{∞}	Aire moléculaire défini comme $\omega_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$
Γ	Excès de surface, nombre de molécule adsorbées par unité de surface	ω_{∞}^{cis}	Aire moléculaire du conformère cis, défini comme $\omega_{\infty}^{cis} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}^{cis}}$
γ	Tension de surface à l'interface eau-air	ω_{∞}^{trans}	Aire moléculaire du conformère trans, défini comme $\omega_{\infty}^{trans} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}^{trans}}$
Γ^{cis}	Excès de surface du conformère cis	ϕ	Fraction volumique de liquide de la mousse, ie. le rapport de volume de liquide sur le volume total de mousse
Γ^{trans}	Excès de surface du conformère trans	σ	Conductivité de la mousse
γ_0	Tension de surface de l'eau, 72mN/m	σ_s	Charge surfacique
Γ_{∞}	Excès de surface maximal tel que défini par les isothermes de Langmuir	σ_{sol}	Conductivité de la solution moussante, sans mousse
		τ_{ads}	Temps caractéristique d'adsorption à l'interface dans un modèle d'adsorption cinétique, ce paramètre dépend de l'excès de surface. Cf équation 4.11.
		τ_{des}	Temps caractéristique de désorption de l'interface dans un modèle d'adsorption cinétique, il est défini par l'équation 4.10.

NOMENCLATURE

\tilde{a}	Constante de photo-conversion réduite associée au conformère trans, $\tilde{a} = \frac{a}{I}$	k_{des}	Constante de désorption définie par le modèle d'adsorption cinétique (éq.1.15)
\tilde{b}	Constante de photo-conversion réduite associée à l'isomère cis, $\tilde{b} = \frac{b}{I}$	l_D	Longueur caractéristique de compétition entre diffusion et photo-conversion en subsurface
a	Constante de photo-conversion associée au conformère trans	L_{PB}	Longueur des bords de Plateau dans un mousse
b	Constante de photo-conversion associée à l'isomère cis	R	Rayon du film de savon
c	Concentration totale en AzoTAB	R_c	Rayon de courbure de l'ilôt, en calotte sphérique
c_{cis}, c_b	Concentration en conformère cis en solution	R_i	Rayon d'un ilôt
c_{ion}	Concentrations en ions libres dans la solution	R_{mic}^h	Rayon hydrodynamique des micelles
c_l	Vitesse de la lumière	r_{PB}	Rayon de bord de Plateau.
c_{sub}	Concentration totale d'AzoTAB en subsurface.	T	Température de la solution
c_{trans}, c_a	Concentration en conformère trans en solution	x_{cis}	Fraction molaire de cis en solution, $x_{cis} = \frac{c_{cis}}{c_{tot}}$
cmc	Concentration micellaire critique. Valeurs données Tableau B.1.	x_{trans}	Fraction molaire de trans en solution, $x_{trans} = \frac{c_{trans}}{c_{tot}}$
D	Coefficient de diffusion	x_{trans}^{eq}	Fraction molaire de trans en solution à l'équilibre pour une stimulation lumineuse donnée
d^*	Longueur typique entre deux ilôts lors de leur formation	τ_{photo}	Temps de photo-conversion d'une solution diluée, définie par les constantes de photo-conversion $\tau_{photo} = \frac{1}{a+b}$
F	Energie libre	AzoTAB	Le tensio-actif photostimulable(4-butyl)-(4'-(3-triméthylammoniumpropoxy)phényl) azobenzene
H_i	Hauteur d'un ilôt	C₁₄TAB	Tétradécylammonium bromide
I	Force ionique d'une solution	THF	Tétrahydrofurane
I	Intensité lumineuse du stimulus, au sens de puissance surfacique.	équilibrée sous UV ou bleu	Solution exposée suffisamment longtemps sous UV (resp. Bleu) pour que la composition soit stable
I_e	Courant électrique		
k_B	Constante de Boltzmann		
k_{ads}	Constante d'adsorption définie par le modèle d'adsorption cinétique (éq.1.15)		
k_{ads}^0	Constante d'adsorption une interface nue (excès de surface tendant vers 0), (éq.1.20)		

Introduction générale

Caractérisation des flux photo-induits aux différentes échelles d'une mousse

Contrôler des interfaces liquides avec un stimulus lumineux est un sujet abordé depuis une dizaine d'années. L'enjeu de ces études croît avec le développement d'outils microfluidiques [1]. Pour cela, les chimistes ont développé des tensio-actifs photo-sensibles. Parmi eux, certains présentent un groupe azobenzène dans la queue hydrophobe, qui change de conformation sous stimulus lumineux avec une dynamique de conversion rapide ($t \simeq 1-100\text{s}$). Ces tensio-actifs photo-stimulables permettent de contrôler à distance la tension de surface et ainsi de contrôler le mouillage d'une goutte sur un substrat, ou bien des écoulements par effet Marangoni, ou le fractionnement de gouttelettes.

1. Flux photo-induits et interfaces hors d'équilibre

La littérature s'attache donc à décrire une variété d'effets sur les écoulements dûs au changement de conformation à l'échelle moléculaire. Toutefois, elle discute peu de la dynamique de ces effets. Et les flux générés par la stimulation ne sont jamais décrits.

De fait, le stimulus impose une dynamique de conversion entre deux photo-isomères. L'irradiation génère donc un **flux à l'échelle moléculaire**. Cette étude s'attache à montrer comment une dynamique à l'échelle moléculaire engendre **une cascade de flux à différentes échelles**. Nous montrerons que l'irradiation d'une interface modifie son équilibre local et que les flux générés permettent de comprendre quantitativement les effets macroscopiques et leur dynamique.

2. Cascade de flux aux différentes échelles d'une mousse

Si les tensio-actifs stimulables ont été étudiés sur des interfaces eau-air, une mousse stabilisée par ces molécules n'a jamais été évoquée. La mousse est un objet d'intérêt pour

NOMENCLATURE

l'industrie. Savoir contrôler la stabilité d'une mousse avec un stimulus extérieur est un enjeu important pour certains secteurs comme l'extraction pétrolière, la décontamination nucléaire ou le traitement de l'eau.

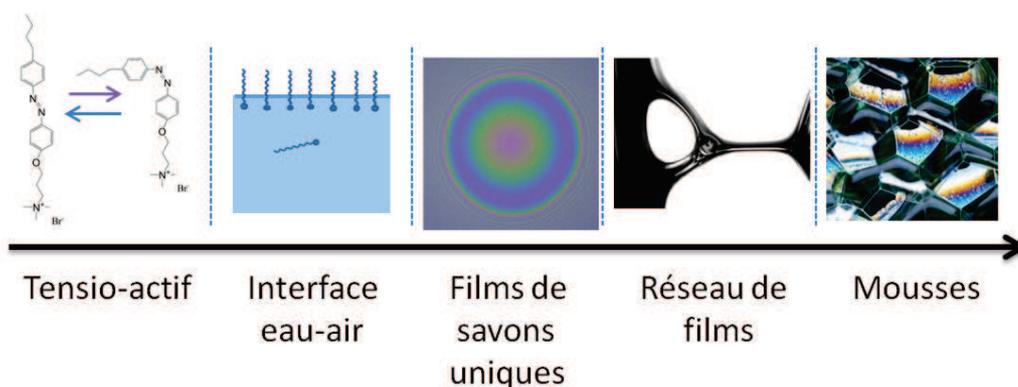


Figure 1: Différentes échelles d'une mousse.

La complexité de la mousse tient en partie du fait que de **nombreuses échelles interviennent** pour la décrire. On peut distinguer l'échelle de l'**interface eau-air**, où s'adsorbent les tensio-actifs, l'échelle du **film de savon**, où les interactions électrostatiques et de van der Waals interviennent, ou encore l'échelle d'un **réseau de films** de savons, où écoulement et drainage coexistent avec des réarrangements topologiques. Ces différentes échelles de la mousse sont **fortement couplées** à travers les phénomènes qui gouvernent sa stabilité, son drainage, son vieillissement ou sa rhéologie. Cette étude a pour but d'examiner les flux générés sur ces différents systèmes. Nous montrerons comment ils sont couplés et nous discuterons de leur impact sur la mousse.

De plus, dans de nombreux phénomènes, la mousse apparaît comme un objet où **physico-chimie et physique** sont fortement intriqués¹. La physico-chimie des mousses est classiquement étudiée en faisant varier la nature du tensio-actif. Ici le stimulus lumineux permet de **modifier in-situ le tensio-actif** et d'en observer directement les conséquences sur les phénomènes physiques.

Les études actuelles posent souvent la question du couplage entre les différentes échelles de la mousse mais aussi celle du couplage entre la chimie des interfaces et la physique de la mousse. Ce système photo-stimulable pourrait permettre d'aborder ces questions avec un nouvel éclairage.

1. par exemple la nature du tensio-actif adsorbé à l'interface module la vitesse de drainage

3. Conclusion

En conclusion, pour comprendre les effets de la stimulation sur un objet multi-échelle et hors d'équilibre comme la mousse nous allons décrire la cascade des flux photo-induits, depuis l'échelle moléculaire jusqu'à celle de la mousse.

Le chapitre 1 sera une revue sur les interfaces liquides stimulables, et résumera brièvement les concepts généraux sur les interfaces eau-air et les films minces nécessaires. Ensuite, l'adaptation des techniques expérimentales à la photo-stimulation et la caractérisation du tensio-actif photostimulable seront présentées aux chapitres 2 et 3. Ensuite, dans le chapitre 4, nous décrirons comment les flux d'adsorption à une interface eau-air sont modifiés par l'irradiation, bleue ou UV. Au chapitre 5, nous étudierons comment ces flux modifient les interactions au sein d'un film mince et font naître des instabilités. Enfin, au chapitre 6, nous caractériserons les écoulements photo-induits dans un réseau de film de savons, puis discuterons de la façon dont le vieillissement de la mousse est modifié par l'irradiation UV.

NOMENCLATURE

1

Etat de l'art sur les interfaces stimulables - Généralités sur les interfaces liquides

Ce travail se situe à l'interface entre le domaine des molécules stimulables et de la physico-chimie des films et des mousses. Nous allons introduire brièvement les différents concepts de la littérature nécessaires à la compréhension de ce travail.

Ce chapitre est une revue rapide sur les **tensio-actifs stimulables** et leur étude aux interfaces liquides. Nous décrirons également les propriétés du **groupe photo-stimulable "azobenzène"** données par la littérature. Ensuite, nous résumerons les concepts généraux sur l'adsorption aux **interfaces eau-air** et les interactions dans les **films minces**. Une revue plus détaillée sur les mousses sera faite plus loin, au début du chapitre traitant des mousses photo-stimulées (p. 111).

1.1 Interfaces liquides stimulables

1.1.1 Interfaces eau-air stimulables

Le développement d'outils microfluidiques a provoqué un intérêt technologique pour contrôler les interfaces liquides grâce à un stimulus extérieur localisé [1]. Ces systèmes cherchent à modifier localement la tension de surface pour contrôler le mouillage, des écoulements par effet Marangoni, l'évaporation ou encore la fusion de gouttelettes. Certaines solutions physiques existent comme le phénomène d'électromouillage où l'angle de contact est modifié par l'application d'un champ électrique. Nous considérerons ici comment les écoulements peuvent être contrôlés grâce à un composé chimique stimuable.

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

Stimulation par le potentiel électrique

Pour cela, Abbott et al. ont proposé des tensio-actifs stimulables qui seraient contrôlés par un potentiel électrique [2]. Ces tensio-actifs sont des couples redox dont une des formes a peu d'affinité à l'interface. L'application d'un potentiel permet alors de changer la tension de surface de quelques mN/m de façon locale.

Parmi ces différents tensio-actifs, on trouve un dérivé d'un di-sulfide qui se scinde en deux lors de la réduction et se désorbe de l'interface [3] ou des dérivés de l'antraquinone [4]. De même, un tensio-actif dérivé du ferrocène présente une augmentation importante de la tension de surface (22mN/m), par oxydation de la molécule. Bennett et al. [5] montrent par exemple qu'entre deux électrodes, ce tensio-actif permet de générer un gradient de tension de surface et donc un écoulement par effet Marangoni¹.

Stimulation par le champ magnétique

Brown et al ont également développé un tensio-actif sensible au champ magnétique, il est formé d'un tensioactif cationique classique et d'un contre-ion paramagnétique (tri-halogénure de fer)[6]. Des variations de tension de surface de l'ordre de 2 à 4 mN/m sont observées par l'application d'un champ magnétique permanent de 1 Tesla.

Photo-surfactants

Le stimulus lumineux a été également considéré dans la littérature. Il présente l'avantage de pouvoir être appliqué **localement**, d'être déclenché de façon très **rapide et précise** dans le temps et de demander peu d'adaptation du montage. Pour cela, des tensio-actifs photo-stimulables, dits "photo-surfactants" ont été développés.

Différents groupes chimiques photo-sensibles ont été testés pour obtenir une différence de tension de surface sous irradiation. Dans chaque cas, les paramètres modifiés à l'échelle moléculaire par la lumière sont différents. On trouve les dérivés de stilbènes (changement de conformation) [7], des spiropyranes (changement de polarisation) [8], ou des pyrimidines (dimérisation)[9]. Le groupement azobenzène présente un bon compromis et une certaine souplesse d'utilisation, que nous développerons plus loin. Ainsi son comportement aux interfaces a été beaucoup décrit dans la littérature [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 18, 19, 20, 21, 22]. et c'est le photochrome que nous avons choisi pour notre étude.

1. Effet Marangoni décrit en p. 17

1.1.2 Mousses stimulables

L'étude de mousses stimulables est très récente, peu de systèmes ont été décrits dans la littérature jusqu'à présent. La déstabilisation d'une mousse avec un stimulus à distance pourrait trouver de **nombreuses applications industrielles** et pourrait contribuer à mieux comprendre les **mécanismes déterminant la stabilité d'une mousse**.

A-L. Fameau a étudié en 2011 une mousse dont la stabilité est contrôlée par la température [23]. Le tensio-actif forme des agrégats différents suivant la température. Ainsi des tubes multi-lamellaires sont associés à une mousse stable à l'échelle de quelques mois, tandis que l'agrégation en micelles au dessus de 60 °C correspond à une déstabilisation rapide de la mousse (moins d'une heure).

Plus récemment, Lam et al. [24] donnent un exemple de mousse déstabilisée rapidement par l'application d'un champ magnétique. Ce système est stabilisé par des particules magnétiques.

Ainsi ces deux systèmes impliquent une déstabilisation contrôlée par des agrégats ou des particules. Les mécanismes à l'interface et au sein de la mousse sont donc assez différents de ceux présents dans une mousse stabilisée par des tensio-actifs dont on modifie l'affinité aux interfaces, comme dans cette thèse.

1.2 Groupe azobenzène et azo-surfactants

Les propriétés photo-stimulables du groupe azobenzène ont été identifiées en 1943 [25] et de nombreuses recherches sur les dérivés azobenzéniques ont débuté dès les années 50. Une grande partie de ces études portent sur le stockage d'information optique [26] supporté par des substrats d'azobenzène auto-organisés[27], mais aussi sur de nombreuses applications en opto-électronique [28]. D'autres études abordent les propriétés mécaniques de matrices polymères greffées par des azobenzènes [29, 30], ou bien plus récemment sur des applications en biologie [31, 32, 33] ou en encapsulation [34].

1.2.1 Justification du choix de l'azobenzène

L'azobenzène est un photo-chrome qui présente un bon compromis entre différentes propriétés. Tout d'abord il est **chimiquement stable** et la photo-conversion d'une solution sous irradiation est **totale et réversible** sur des milliers de cycles. De plus, la photo-conversion est **peu sensible** au type de solvant, sa polarité, ou au type des contre-ions. Sa **synthèse**, en peu d'étapes, est bien décrite et maîtrisée [14].

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

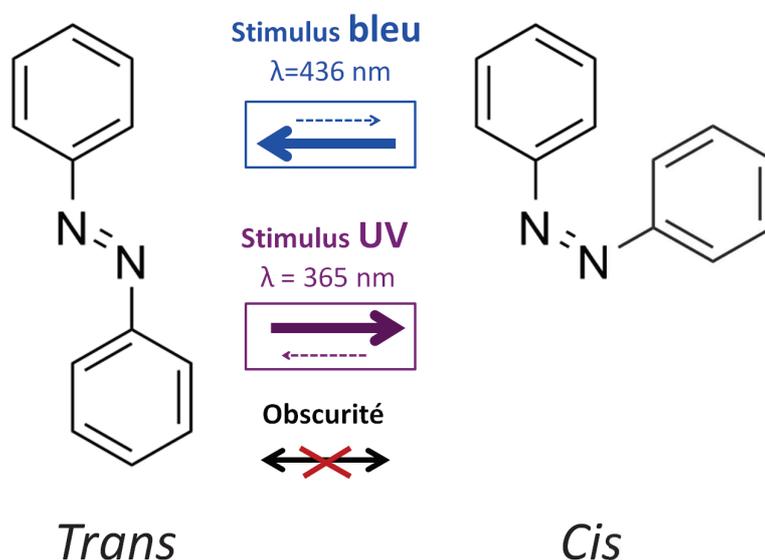


Figure 1.1: Les deux photo-isomères de l'azobenzène : le stimulus lumineux favorise la conformation cis ou trans suivant la longueur d'onde.

Comme le montre la figure 1.1, l'azobenzène **change de conformation** suivant la longueur d'onde à laquelle il est exposé. L'irradiation UV ($\lambda = 365\text{nm}$) favorise la conversion en photo-isomère cis, alors que la lumière bleue ($\lambda = 436\text{nm}$) favorise la conversion en photo-isomère trans. De plus, le **moment dipolaire** est significativement augmenté entre le trans et le cis - de 0,5D à 3D pour le groupe azobenzène seul [35]. Ceci implique que les interactions faibles peuvent être affectées. D'ailleurs, certains phénomènes photo-stimulés sont attribués au changement de moment dipolaire plutôt qu'au strict changement de forme [36]. De nombreuses études ont montré que ces changements moléculaires étaient suffisants pour entraîner des **effets macroscopiques importants**.

Enfin, le **temps de photo-conversion** d'une solution d'azobenzène varie de 1s à 100s pour les intensités d'irradiation utilisées. Ce temps est assez court pour être comparable aux temps typiques des expériences que l'on va mener (adsorption de tensio-actifs, drainage de films et de mousses, etc.).

1.2.2 Azo-surfactants : état de l'art

Les surfactants dont la queue hydrophobe contient un groupe azobenzène sont dits des "azo-surfactants".

Contrôle des interactions en couches insolubles

La majorité des études des azo-surfactants aux interfaces liquides portent sur des monocouches de Langmuir-Blodgett insolubles. Ces couches ont été étudiées pour le développement de fonctions opto-électroniques.

Dans ce cas, les azo-surfactants sont insolubles, il n'existe pas de dynamique d'échange avec la solution. Les isothermes montrent que le photo-isomère trans a une aire moléculaire à l'interface plus importante que le cis [15]. Ces études montrent que par leur nature de cristal liquide, les azo-surfactants forment des mésophases différentes [18] lors de la compression de l'interface. De plus, les interactions à l'interface entre photo-isomères sont très différentes suivant la conformation [11], du fait du changement de moment dipolaire et des interactions de Pi-stacking entre les isomères trans [17]. Ceci résulte en une différence de rhéologie de surface entre cis et trans [15].

Contrôle de la tension de surface

Certaines études ont cherché à optimiser la formule chimique des azo-surfactants [10, 12, 14, 16]. Le but était de maximiser la différence de cmc ¹ entre les deux photo-isomères ou la différence de tension de surface. Hayashita et al, en optimisant la longueur de la chaîne hydrophobe et la place de l'azobenzène au sein de la queue, obtiennent une variation maximale d'un facteur 2,5 de la cmc par illumination sous UV (de 2,4 mM à 6,0mM)[10]. Ainsi, le stimulus peut induire une apparition ou une disparition des agrégats en solution [10, 37, 38]. Ceci peut permettre d'étudier la dynamique de micellisation et de démicellisation en solution [20].

D'autre part, le stimulus lumineux permet de changer la tension de surface. Dans la plupart des cas, à concentration donnée, l'isomère trans correspond à des tensions de surface plus faibles que le cis. La différence de tension de surface maximale est de $\Delta\gamma = 14,5 \text{ mN/m}$ pour un azo-surfactant seul [16] et de $\Delta\gamma = 25 \text{ mN/m}$ [13] pour un mélange du tensio-actif anionique SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) et d'un azo-surfactant cationique.

Dans l'étude de Shang et al., la différence de tension de surface $\Delta\gamma$ augmente avec la différence d'aire moléculaire entre cis et trans. Ainsi pour $\Delta\gamma = 14,5 \text{ mN/m}$, l'aire moléculaire mesurée sur les isothermes de tension de surface augmente d'un facteur 1,5 entre l'isomère trans et l'isomère cis (de $\omega_\infty = 21$ à 35 \AA^2). Dans ce cas, les photo-isomères présentent des conformations à l'interface très différentes, comme montrées en figure 1.2. Ciccirelli et al.

1. Concentration micellaire critique

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

évoquent également une compétition entre les deux photo-isomères à l'interface lors de l'adsorption, sur des temps de l'ordre de 1000 à 10000s.

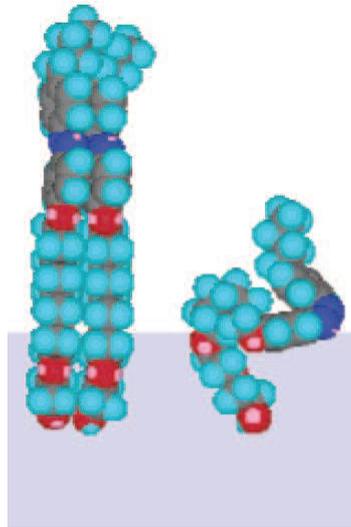


Figure 1.2: Conformations à l'interface pour les deux isomères de l'azo-surfactant neutre " $C_4AzoOC_6E_2$ " étudié par Shang et al. [16]

Dynamique de l'interface irradiée encore mal caractérisée

De façon générale, le changement de tension de surface sous irradiation est attribué au changement de composition de la solution. Ainsi, la tension de surface sous irradiation UV est implicitement assimilée à la tension de surface d'une solution de composition équilibrée sous UV, mais conservée dans l'obscurité. Or nous allons montrer que contrairement à l'idée reçue, ce système soumis à stimulus continu est un système hors d'équilibre stationnaire, où des flux sont générés.

Cicciarelli et al. évoquent que l'équilibre d'adsorption à l'interface est localement perturbé par l'irradiation. La façon dont l'interface est mise hors d'équilibre sous un stimulus a été également esquissée dans le cas d'un tensio-actif redox par Shin et al., où un régime transitoire est observé [13]. Mais les flux générés par le stimulus et leurs conséquences sont peu discutés dans la littérature. De plus, l'implication de ces flux sur la dynamique des effets générés n'est pas considérée. L'objectif de cette thèse est justement de montrer que ces **flux moléculaires** sont importants et permettent de **contrôler des flux de matière à différentes échelles**.

Contrôle d'écoulements

Diguet et al. montrent que le contrôle de la tension de surface par l'irradiation permet de contrôler des écoulements. Ainsi, une goutte d'huile posée sur une solution d'azo-surfactant peut être mue par un faisceau lumineux [22]. Ceci s'explique par l'apparition de gradients de tension de surface, qui par effet Marangoni (cf; p. 17) induisent un écoulement de liquide. D'autre part, l'irradiation sous UV déclenche la fragmentation en gouttelettes d'un écoulement dans un canal microfluidique [39].

Toutefois, ces études n'évoquent pas la dynamique de l'écoulement photo-induit et ce qui la détermine. Dans cette thèse, nous discuterons des flux de matière générés par le stimulus. Nous pourrions les relier aux flux moléculaires photo-induits décrits.

L'ESSENTIEL L'effet du stimulus sur le changement de conformation de l'azobenzène et son moment dipolaire a des effets variés aux interfaces (aire moléculaire, aggrégation contrôlée, mésophases, etc...) ce qui permet d'obtenir des effets macroscopiques importants. Toutefois les flux générés par le stimulus et leurs conséquences sur la dynamique des effets macroscopiques sont peu discutés, c'est ce que nous allons tenter de faire dans cette thèse.

1.2.3 La photo-conversion

Pour décrire les flux photo-induits aux interfaces, nous aurons besoin de caractériser la dynamique de la photo-conversion de l'azobenzène à l'échelle moléculaire.

La cinétique de photoconversion des dérivés azobenzéniques a fait l'objet de nombreuses études et les phénomènes quantiques impliqués ont été caractérisés [40]. Elle peut être schématisée par le mécanisme décrit en figure 1.3. Notons ϵ_{cis} et ϵ_{trans} les coefficients d'extinction molaire du cis et du trans respectivement. On définit \tilde{I} , une intensité d'irradiation normalisée sous forme d'un flux de photons (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) :

$$\tilde{I} = \frac{I\lambda}{\hbar N_A c_{light}}$$

avec I l'intensité d'irradiation (en W/m^2), λ , la longueur d'onde, c_{light} , la vitesse de la lumière, \hbar , la constante de Planck, N_A , la constante d'Avogadro.

L'énergie du photon incident permet des transitions entre les niveaux d'énergie des électrons de la double liaison "N=N" ("azo"). Ainsi, comme illustré en figure 1.3, la molécule passe dans un état excité après absorption d'un photon. Dans un deuxième temps, soit la molécule excitée revient à son état initial de façon non-radiative soit elle change de conformation. Ce

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

processus de photo-conversion à l'échelle moléculaire s'effectue en moins d'une picoseconde [40].

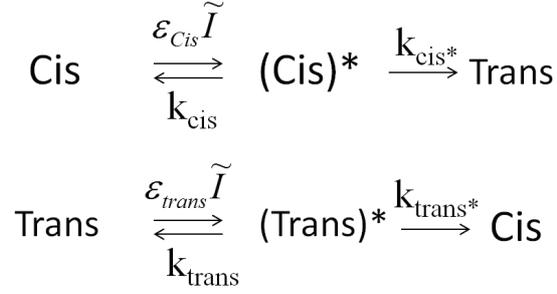


Figure 1.3: Etapes de la cinétique de photo-conversion à l'échelle moléculaire.

Ainsi, après un certain temps d'irradiation, le système atteint un état photo-stationnaire où cis et trans coexistent. Pour la plupart des dérivés azobenzéniques, une photo-conversion complète sous irradiation en une solution de cis pur (ou de trans pur) n'est pas possible. De plus, la proportion relative des deux photo-isomère est **fixée par la longueur d'onde** d'excitation. Il est important de noter que tant que le système est irradié, les molécules basculent d'une conformation à une autre. Autrement dit **l'état photo-stationnaire correspond à des flux cis ↔ trans permanents**.

La description de la photo-conversion à l'échelle moléculaire permet de prédire la dynamique de photo-conversion à l'échelle de la solution [12, 16]. L'évolution de la concentration d'un photo-isomère pour une solution irradiée de façon uniforme par l'intensité I est décrite par :

$$\frac{dc_{trans}}{dt} = -a.c_{trans} + b.c_{cis} \quad (1.1)$$

$$\frac{dc_{cis}}{dt} = +a.c_{trans} - b.c_{cis} \quad (1.2)$$

avec c_{trans} et c_{cis} , les concentrations en trans et cis respectivement. a et b , les constantes de photo-conversion de "trans vers cis" et de "cis vers trans" respectivement sont définies comme suit :

$$a = \varepsilon_{trans}(\lambda)\phi_{trans \rightarrow cis}\tilde{I} \quad b = \varepsilon_{cis}(\lambda)\phi_{cis \rightarrow trans}\tilde{I} \quad (1.3)$$

Les rendements quantiques de photo-conversion $\phi_{trans \rightarrow cis}$ et $\phi_{cis \rightarrow trans}$ sont définis par :

$$\phi_{trans \rightarrow cis} = \frac{k_{trans}^*}{k_{trans}^* + k_{trans}} \quad \phi_{cis \rightarrow trans} = \frac{k_{cis}^*}{k_{cis}^* + k_{cis}} \quad (1.4)$$

1.3 Interface eau-air : adsorption et dynamique

Les équations 1.2 et 1.2 montrent que la composition en trans (ou en cis) évolue dans le temps comme une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique $\tau_{photo} = (a+b)^{-1}$. De plus, d'après l'expression des constantes de photo-conversion, a et b, le **temps de photo-conversion** est inversement proportionnel à l'intensité, $\tau_{photo} \propto I^{-1}$. La **photo-conversion est d'autant plus rapide que l'intensité de stimulation est importante**.

D'autre part, sans irradiation, la fraction molaire en trans augmente lentement dans le temps car trans est la forme stable thermodynamiquement. Ainsi dans notre cas, une solution laissée dans l'obscurité plusieurs jours atteint une composition de trans pur. Mais à l'échelle de quelques heures la **composition est constante dans l'obscurité**. Donc, pendant le temps d'une expérience, **dans l'obscurité**, on peut considérer qu'il n'y a **aucun changement de conformation**.

1.3 Interface eau-air : adsorption et dynamique

Pour pouvoir décrire les flux générés par l'irradiation, nous allons devoir caractériser la dynamique d'adsorption des tensio-actifs à l'interface eau-air. Nous résumons ici brièvement les concepts utilisés pour décrire la dynamique des tensio-actifs à l'interface.

1.3.1 Tension de surface et excès de surface

La **tension de surface** est l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour créer une interface. Un **surfactant** est un composé amphiphile qui permet d'abaisser la tension de surface, il s'adsorbe aux interfaces car il est composé d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. L'excès de surface Γ est la quantité de tensio-actifs adsorbés à l'interface par unité de surface (mol/m^2).

L'équation de Gibbs (ci-dessous) donne la relation entre l'excès de surface et la tension de surface, en fonction du potentiel chimique μ :

$$d\Gamma = -\frac{d\gamma}{d\mu} = \frac{-1}{nRT} \frac{d\gamma}{d\ln c} \quad (1.5)$$

avec $n=2$ pour des surfactants ioniques monovalents.

Sous certaines hypothèses, la relation de Gibbs donne, par intégration, l'isotherme de Langmuir :

$$\gamma = \gamma_0 + nRT\Gamma_{\infty} \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) \quad (1.6)$$

Γ_{∞} est le nombre maximum de sites d'adsorption par unité de surface. Cet isotherme de Langmuir suppose que les sites d'adsorption à l'interface sont équivalents et qu'il n'existe

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

pas d'interactions entre surfactants. Il peut s'exprimer de façon équivalente, en fonction de la concentration c en tensio-actifs, c'est l'isotherme de Langmuir-Von Szyszkowski :

$$\gamma = \gamma_0 - nRT\Gamma_\infty \ln(1 + K_L c) \quad (1.7)$$

avec K_L la constante d'équilibre d'adsorption.

D'autres isothermes introduisent la contribution des interactions à l'interface (isotherme de Frumkin ou de Van der Waals), ou le volume propre des molécules sur le site (Isotherme de Volmer). L'isotherme de Frumkin prend en compte par exemple l'énergie d'interactions entre surfactants à l'interface, ΔH :

$$\gamma = \gamma_0 + nRT\Gamma_\infty \left[\ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) + \frac{\Delta H}{RT} \frac{\Gamma^2}{\Gamma_\infty^2} \right] \quad (1.8)$$

1.3.2 Equations générales de la dynamique d'adsorption

De façon générale, l'évolution de l'excès de surface dans le temps est le bilan d'un flux d'adsorption j_{ads} et d'un flux de désorption j_{des} :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j_{ads} - j_{des} \quad (1.9)$$

La diffusion du tensio-actif en volume vers le voisinage de l'interface, dit "sub-surface" est décrite par :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.10)$$

Enfin, la conservation de la matière impose une condition aux limites :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.11)$$

1.3.3 Modèle d'adsorption diffusif

Dans le cas où l'étape limitante de l'adsorption est la **diffusion du volume vers la sub-surface**, les équations 1.10 et 1.11 s'intègrent et donnent la relation de Ward-Tordai qui exprime l'évolution de l'excès de surface dans le temps

$$\Gamma(t) = 2c\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} c_{sub} d(\sqrt{t-\tau}) \quad (1.12)$$

Le premier terme décrit la diffusion à l'interface (flux d'adsorption) et le deuxième terme caractérise la rétro-diffusion du tensio-actif lorsque l'interface devient suffisamment peuplée (flux de désorption). Cette relation 1.12 et l'équation de Gibbs 1.5 permettent de déduire

1.3 Interface eau-air : adsorption et dynamique

l'évolution de la tension de surface aux temps courts et aux temps longs. Par exemple, aux temps courts, il vient que

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTc\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1.13)$$

avec D , le coefficient de diffusion du tensio-actif. Aux temps longs, on obtient :

$$\gamma_{t \rightarrow +\infty} = \gamma_{eq} + \frac{nRT\Gamma_{eq}^2}{c} \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (1.14)$$

1.3.4 Modèles d'adsorption cinétiques

On se place ici dans le cas où, contrairement au modèle précédent, le flux limitant est le **flux d'adsorption de la sub-surface vers l'interface**.

Ce modèle suppose que le flux d'adsorption est proportionnel à l'aire disponible à l'interface et à la concentration en sub-surface c_{sub} . Le flux de désorption est proportionnel à la quantité de tensio-actifs adsorbés. La variation de l'excès de surface est alors donnée par :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_{ads} \cdot c_{sub} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) - k_{des} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (1.15)$$

avec k_{ads} la constante d'adsorption et k_{des} , la constante de désorption.

Cinétique simple

En l'absence de barrière énergétique dépendant de la population à l'interface, les constantes d'adsorption et de désorption k_{ads} et k_{des} sont indépendantes de l'excès de surface Γ . On note que dans ce cas, à l'état stationnaire, l'équation 1.15 des flux à l'interface permet d'écrire :

$$\Gamma(c) = \Gamma_{\infty} \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad (1.16)$$

avec $K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$. De cette relation sont déduits les isotherme de Langmuir 1.7 et 1.6 donnés précédemment. D'autre part, la dynamique d'adsorption est décrite par [41] :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + nk_B T \ln(a_0 - b_0 \cdot e^{-kt}) \quad (1.17)$$

avec a_0 et b_0 , des constantes qui ne dépendent que de la tension de surface initiale et finale. La constante k s'exprime en fonction des constantes d'adsorption $k = \frac{k_{ads}c + k_{des}}{\Gamma}$ du modèle cinétique.

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

Cinétique et barrière d'adsorption électrostatique

Dans certains cas, l'hypothèse de constantes d'adsorption indépendantes de l'excès de surface est trop forte.

En particulier pour un tensio-actif chargé sans ajout de sel, au cours de l'adsorption, la charge de surface augmente et rend plus difficile l'adsorption de tensio-actifs supplémentaires [42]. Il apparait donc un ralentissement de l'adsorption au fur et à mesure que l'excès de surface augmente. Ces phénomènes électrostatiques sont complexes à décrire [43, 44, 45] et ces théories ne rendent pas parfaitement compte des observations [46, 47, 48]. Un modèle proposé par Bonfillon et al permet de décrire l'effet électrostatique de façon simple et avec peu de paramètres ajustables. Ils proposent de décrire cet effet par une barrière énergétique à l'adsorption $E_A(\Gamma)$ donnée par :

$$E_A(\Gamma) = E_A^0 + 2k_B T \cdot \text{arcsch}\left(\frac{\Gamma \lambda_B}{2\kappa}\right) \quad (1.18)$$

Ainsi, la constante d'adsorption k_{ads} décroît alors lorsque l'excès de surface Γ augmente, d'après l'équation suivante :

$$k_{ads}(\Gamma) = k_{abs}^0 \cdot e^{-\text{frac}E_A(\Gamma)k_B T} \quad (1.19)$$

$$= k_{abs}^0 \cdot e^{-2 \cdot \text{arcsch}\left(\frac{\Gamma \lambda_B}{2\kappa}\right)} \quad (1.20)$$

avec λ_B , la longueur de Bjerrum et κ , l'inverse de la longueur de Debye. Dans l'hypothèse d'une interface suffisamment peuplée c'est-à-dire lorsque $\Gamma \gg \frac{\kappa}{\lambda_B}$, un isotherme de tension de surface est déduit :

$$\gamma(\Gamma) = \gamma_0 + \frac{nk_B T \Gamma_\infty}{2} \ln\left(1 - \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_\infty}\right) - nk_B T \Gamma \quad (1.21)$$

Ce modèle suppose que la condensation des contre-ions durant l'adsorption est négligeable. Toutefois dans certains cas, une condensation forte des contre-ions à l'interface est observé [46, 47, 49], ce qui modifie cet effet électrostatique.

1.3.5 Modèles plus complexes d'adsorption dynamique

Cette thèse sera l'occasion de discuter de l'**adsorption simultanée de deux tensio-actifs**. De nombreuses études s'intéressent aux isothermes de tension de surface pour un mélange de tensio-actifs [41]. Ces modèles multiplient les paramètres ajustables pour décrire aux mieux les données expérimentales [50, 51]. Notre étude se contentera de modèles simples pour obtenir une caractérisation semi-quantitative du système photo-stimulable.

1.4 Pression de disjonction d'un film mince liquide

D'autre part, la contribution des micelles à la dynamique d'adsorption n'est pas prise en compte dans ces modèles. Les micelles introduisent d'autres phénomènes d'adsorption avec des dynamiques complexes : leur fusion à l'interface, leur diffusion vers l'interface et leur dynamique de démicellisation interviennent également [52, 53, 54].

1.3.6 Moteur d'écoulement à une interface : effet Marangoni

Nous avons vu que le contrôle local de la tension de surface par un stimulus permet de générer un gradient de tension de surface. Ceci génère un écoulement dans le liquide. Cet effet, appelé "effet Marangoni" est décrit pour la première fois par Thomson en 1855 [55]. Un gradient de tension de surface crée un cisaillement de surface σ :

$$\sigma = \frac{d\gamma}{dz} \quad (1.22)$$

avec z la direction du gradient de tension de surface. Ce cisaillement de l'interface entraîne le liquide sous-jacent :

$$\eta \frac{dv_z}{dx} = \frac{d\gamma}{dz} \quad (1.23)$$

avec v_z la vitesse selon l'axe z , et x , la hauteur de liquide.

En résumé, l'effet Marangoni provoque un écoulement par un cisaillement de l'interface et contribue à uniformiser l'excès de surface.

1.4 Pression de disjonction d'un film mince liquide

1.4.1 Définition de la pression de disjonction

La pression de disjonction Π est introduite par Derjaguin en 1936 pour décrire la différence de pression de part et d'autre de l'interface lorsqu'un film mince plan est confiné entre deux interfaces, comme illustré en figure 1.4. Cet excès de pression Π rend compte des interactions au sein du film. Elles sont de nature électrostatique, stérique et de type "Van der Waals". Dans le cas d'un film de savon, la pression de disjonction devient importante pour des épaisseurs inférieures à $1 \mu m$ typiquement.

La pression de disjonction peut être également définie en fonction de l'énergie du film comme :

$$\Pi = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{A,T,P} \quad (1.24)$$

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

avec A , l'aire de l'interface, G , l'enthalpie libre du film. La pression de disjonction est donc l'énergie nécessaire pour augmenter l'épaisseur d'un film, à température, pression et aire constantes.

Notons que la pression de disjonction est positive lorsque les interactions sont globalement répulsives. Au contraire, elle est négative pour des interactions attractives.

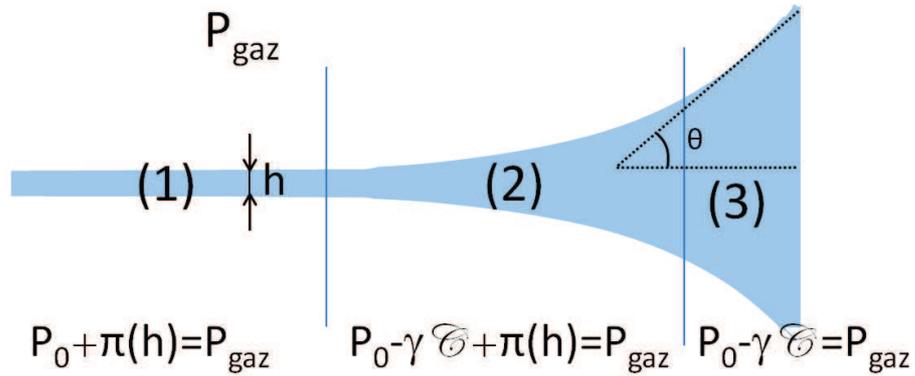


Figure 1.4: Film de savon et les pressions en jeu dans les différentes parties du film. P_0 est la pression du liquide, P_{gaz} est la pression du gaz, \mathcal{C} est la courbure, prise ici positive. Le ménisque est en dépression par rapport au film.

En prenant en compte la pression de Laplace $\Delta P = \gamma \mathcal{C}$, dûe à la courbure de l'interface \mathcal{C} , l'expression de la pression dans un film de savon et son ménisque est récapitulée en figure 1.4. Dans la zone (1), où le film est plan, seule la pression de disjonction intervient. Dans la zone (3), où l'épaisseur est grande (typiquement $1 \mu\text{m}$), seule la pression de Laplace est à prendre en compte. Enfin, dans la zone intermédiaire (2), le film est mince et la courbure de l'interface est non-nulle, la pression de disjonction et la pression de Laplace sont donc prises en compte.

Ainsi le profil de la zone de transition (2) dépend en partie de la pression de disjonction. Extraire le profil de cette zone peut permettre d'extraire des données sur la pression de disjonction, comme la constante de Hamaker des interactions de Van der Waals [56]. D'autre part, en exprimant l'équilibre du ménisque, l'angle de contact macroscopique θ entre le ménisque et le film (cf Fig 1.4, zone (3)) est donné par :

$$2\gamma \cos(\theta) = 2\gamma + \int_h^{+\infty} \Pi dh + \Pi h \quad (1.25)$$

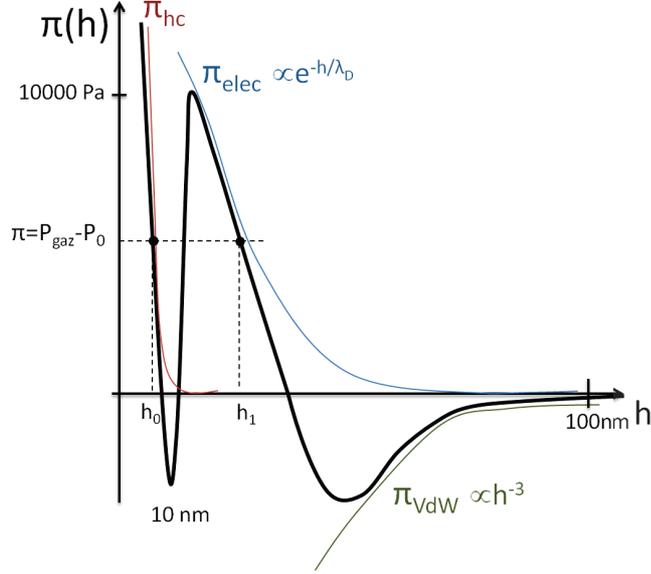


Figure 1.5: Isotherme de pression de disjonction schématisé, avec les différentes contributions, Π_{elec} , Π_{vdW} , Π_{hc} . La pression de disjonction est déterminée par la différence $P_{gaz} - P_0$, ce qui fixe les épaisseurs de film possibles, h_0 et h_1

1.4.2 Épaisseur du film déterminée par la pression de disjonction

Une isotherme de pression de disjonction est la mesure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film. Le protocole pour la mesurer sera détaillé plus loin (cf. 2.1, p. 23). La pression de disjonction au sein du film est fixée par la pression P_{gaz} et P_0 du gaz et du liquide : $\Pi(h) = P_{gaz} - P_0$. Ainsi, l'isotherme de pression de disjonction permet de déterminer quelles sont les épaisseurs stables du film pour cette pression de disjonction fixée, comme schématisé en figure 1.5.

La courbure du ménisque est toujours concave ($\mathcal{C} > 0$ avec les conventions de la figure 1.4). Ceci implique que la pression de disjonction dans un film de savon est toujours positive ($\Pi(h) = P_{gaz} - P_0 + \gamma\mathcal{C}$). D'autre part, Vries et Scheludko montrent qu'une dérivée de la pression de disjonction positive, $\frac{\partial \Pi}{\partial h} > 0$, correspond à un film instable. L'instabilité correspond à une décomposition spinodale car alors la dérivée de l'enthalpie libre est négative $\frac{d^2 G}{dh^2} < 0$ [57, 58]. C'est pourquoi les épaisseurs stables de film correspondent à des pressions de disjonction positives $\Pi(h) > 0$ dont la dérivée est négative $\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$, comme montré en figure 1.5.

1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES - GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES

1.4.3 Les différents termes d'interactions

Interactions électrostatiques et de Van der Waals

On distingue différentes contributions à la pression de disjonction : un terme électrostatique Π_{elec} , un terme d'interactions de Van der Waals Π_{VdW} , et un terme de coeur dur Π_{hc} , comme illustré en figure 1.5.

$$\Pi(h) = \Pi_{elec} + \Pi_{VdW} + \Pi_{hc} \quad (1.26)$$

Le terme d'**interactions électrostatiques** est répulsif. Il s'écrit comme :

$$\Pi_{elec}(h) = \alpha(\psi).e^{-h/\lambda_D} \quad (1.27)$$

avec $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2c_{ion} e^2}}$, la longueur de Debye, $\alpha(\psi)$ une fonction du potentiel électrique de surface ψ . L'expression de $\alpha(\psi)$ est obtenue à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée en supposant un potentiel de surface constant [59] :

$$\alpha(\psi) = 64RTc_{ion} \tanh^2\left(\frac{F\psi}{4RT}\right) \quad (1.28)$$

avec c_{ion} , la concentration en ions libres de la solution et F, la constante de Faraday. Les équations de Gouy-Chapman permettent de relier le potentiel de l'interface ψ à la charge de surface σ_s :

$$\sigma_s = \frac{2\lambda_D^{-1}.e}{\lambda_B} sh\left(\frac{e\psi}{2RT}\right) \quad (1.29)$$

D'autre part, les interactions de **Van der Waals** sont décrites par :

$$\Pi_{VdW}(h) = \frac{-A}{6\pi h^3} \quad (1.30)$$

avec A, la constante de Hamaker. Les interactions de Van der Waals sont attractives dans le cas d'un film de savon.

Enfin, le **terme de coeur dur** est donné par :

$$\Pi_{hc}(h) = \frac{C}{h^9} \quad (1.31)$$

Ainsi la pression de disjonction totale s'exprime comme :

$$\Pi(h) = \alpha(\psi).e^{-h/\lambda_D} - \frac{A}{6\pi h^3} + \frac{C}{h^9} \quad (1.32)$$

Stratification : terme stérique de la pression de disjonction

Dans certaines conditions, un autre terme de pression de disjonction est à prendre en compte, d'origine stérique, lié au phénomène de stratification. Jean Perrin observe pour la première fois en 1918 ce phénomène [60] : lorsqu'un film de concentration importante par rapport à la cmc draine, l'épaisseur diminue par sauts discrets : h , $h - \delta h$, $h - 2\delta h$, etc. La nouvelle épaisseur apparaît par nucléation puis ce domaine s'étend vers le bord de Plateau. Le saut d'épaisseur δh est typiquement de l'ordre de 10 nm.

Plus tard, ce phénomène est attribué à la présence de micelles. Au-dessus d'une certaine fraction volumique, les micelles forment une couche stratifiée en subsurface qui est expulsée dans le bord de Plateau lors du drainage [61, 62, 63]. La stratification peut être étendue également aux colloïdes ou agrégats lorsqu'ils atteignent une fraction volumique suffisante dans le film [64]. Dans le cas de micelles, la fraction volumique critique à partir de laquelle la stratification est observée est estimée à 5% en l'absence de sel [61] et croît avec la concentration en sel. D'autre part, le nombre de couches totales nucléées décroît lorsque la concentration en sel croît.

La stratification est décrite par un terme stérique de pression de disjonction, oscillant. Israelachvili [65] a proposé une expression générale de ce terme, reprise dans le cas du film liquide par Kralchevsky [66] et Bergeron [62] :

$$\Pi_{st}(h) = \Pi_0(c_{mic}) \cdot \cos\left(\frac{2\pi h}{\delta h}\right) \cdot e^{-\frac{h}{\delta h}} \quad (1.33)$$

avec δh , l'épaisseur des couches en stratification. Π_0 , le préfacteur, croît avec la concentration de micelles en subsurface, c_{mic} . Les épaisseurs $h - \delta h$, $h - 2\delta h$ nucléées sont les épaisseurs stables qui apparaissent sur l'isotherme de pression de disjonction oscillant.

1.5 Conclusion

En conclusion, les tensio-actifs photo-stimulables ont déjà été décrits aux interfaces liquides. Toutefois, ces études ne discutent pas des flux aux interfaces générés par la stimulation. Nous allons caractériser les flux et la dynamique à l'interface eau-air, mais aussi sur des films de savons. Sur ces systèmes, la thermodynamique et la dynamique est parfaitement connue. Mais en présence de tensio-actifs chargés ou de mélanges, comme dans notre étude, les descriptions complètes restent empiriques. La dynamique des flux du photo-surfactant reste donc délicate. C'est pourquoi nous décrirons les flux photo-induits à l'interface en nous limitant à une approche semi-quantitative.

**1. ETAT DE L'ART SUR LES INTERFACES STIMULABLES -
GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERFACES LIQUIDES**

2

Méthodes et techniques adaptées à la photo-stimulation des interfaces liquides

2.1 Adaptation de la "thin film balance" à la photo-stimulation

Cette thèse a été l'occasion de construire un montage de "thin film balance" (TFB) au laboratoire. Le montage expérimental a été adapté pour pouvoir stimuler optiquement des films de savons (cf 2.1.2).

La technique de la thin film balance (dite "TFB") a été développée et décrite la première fois par Mysels [67] pour mesurer les interactions au sein d'un film de savon. Elle consiste à fixer la pression P_{gaz} , à l'extérieur du film et la pression P_0 du liquide formant le film. On mesure l'épaisseur h du film de savon à l'équilibre. La pression P_{gaz} permet de fixer la pression de disjonction, $\Pi(h) = P_{gaz} - P_0$. L'isotherme de pression de disjonction $\Pi = f(h)$ est ainsi déterminé.

2.1.1 Principe de la "thin film balance"

Mesure de la pression de disjonction

La pression de disjonction est la différence de pression entre l'extérieur du film P_{gaz} et le liquide qui alimente le film P_0 . Ce dernier terme P_0 peut s'écrire comme la pression à l'extérieur de l'enceinte P_{ext} à laquelle s'ajoute la pression hydrostatique de la hauteur de

2. MÉTHODES ET TECHNIQUES ADAPTÉES À LA PHOTO-STIMULATION DES INTERFACES LIQUIDES

liquide et la pression capillaire liée à la présence d'un ménisque dans le capillaire comme montré Fig. 2.1. La pression de disjonction s'exprime alors ainsi :

$$\Pi = P_{gaz} - P_0 = P_{gaz} - P_{ext} + \frac{2\gamma}{r} - \rho gh_{liq} \quad (2.1)$$

avec h_{liq} la différence de hauteur entre le film et le ménisque de la colonne de liquide, γ la tension de surface et r , le rayon du capillaire en verre¹.

Détermination de l'épaisseur du film

L'épaisseur h du film de savon est déterminée par une technique interférométrique. Si l'on considère un film de savon éclairé par une source monochromatique de longueur d'onde λ , l'épaisseur de cet interféromètre de Fabry-Pérot est relié au contraste Δ par la relation suivante :

$$h = \left(\frac{\lambda}{2\pi n}\right) \arcsin\left(\frac{\Delta}{1 + \frac{4R}{1-R^2}(1-\Delta)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

avec $n=1,33$, l'indice de réfraction du film, $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \simeq 0,020$ et le contraste d'intensité $\Delta = \frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}+I_{min}}$. I_{max} et I_{min} sont les maximums et minimums d'intensité à une longueur d'onde donnée.

Ici, le film est assimilé à une couche d'eau pure. Ainsi, la contribution au chemin optique de la monocouche de tensio-actif est négligée. Elle peut intervenir dans le calcul d'interférences pour gagner en précision sur des épaisseurs inférieures à 20 nm [68].

2.1.2 Montage expérimental

Ce montage (cf figure 2.1) consiste en :

Un microscope pour mesurer l'épaisseur du film

La caméra permet de mesurer le contraste afin de déduire l'épaisseur du film de savon comme décrit par l'équation 2.2. Cette mesure nécessite une lumière monochromatique. La mesure du contraste se fait grâce à une lampe LED de longueur d'onde 660 nm, longueur d'onde qui évite la photo-conversion.

1. r est le rayon du capillaire pour la cellule de Scheludko et devient le rayon des pores pour la cellule avec le poreux

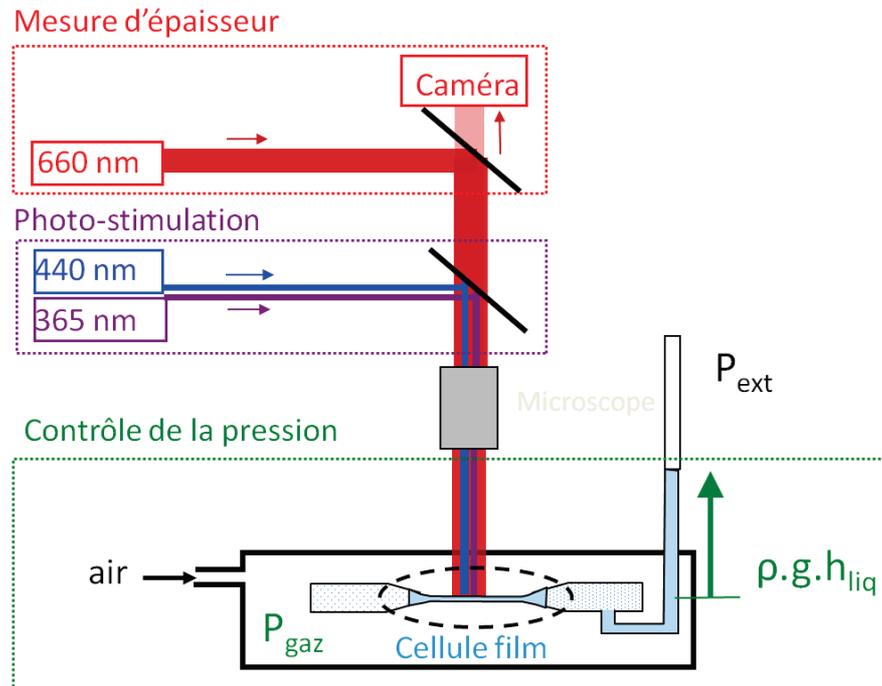


Figure 2.1: Montage expérimental de la thin film balances Un microscope permet de mesurer le contraste du film de savon et d'en déduire son épaisseur. Le film de savon est suspendu à une cellule, dans une enceinte où est contrôlée la pression. Un miroir dichroïque permet de d'orienter le faisceau dans l'axe optique afin qu'il puisse être focalisé par l'objectif du microscope sur le film.

Une enceinte étanche pour contrôler la pression

Le film de savon est placé dans une enceinte où la pression est contrôlée. La pression est ajustée par une seringue qui permet d'injecter et de retirer de l'air, et mesurée par un capteur de pression. La différence de pression avec l'extérieur peut être contrôlée très finement à 10 Pa près et peut atteindre 10^4 Pa suivant la seringue utilisée.

Une cellule pour maintenir le film stable

Le film est suspendu à une cellule et maintenu à une pression contrôlée dans l'enceinte étanche. Deux types de cellules ont été utilisés et fabriqués sur mesure lors de cette thèse : un poreux ou une cellule de Scheludko. Les différences de conditions d'utilisation de ces deux cellules sont résumées en Annexe (p.161)

Les deux cellules sont complémentaires et les domaines de pression accessibles se recoupent. Ainsi les isothermes de pression de disjonction sont souvent effectués avec les deux techniques et se superposent.

2. MÉTHODES ET TECHNIQUES ADAPTÉES À LA PHOTO-STIMULATION DES INTERFACES LIQUIDES

2.1.3 TFB adaptée à la stimulation optique

Le film de savon est stimulé de façon uniforme par un faisceau direct ou bien de façon locale et avec une grande puissance en focalisant le faisceau à travers l'objectif du microscope.

Un miroir dichroïque est installé entre la caméra et le corps du microscope. Ce dernier réfléchit l'UV et le bleu dans l'objectif du microscope et laisse passer la lumière rouge utilisée pour la mesure de contraste (cf Figure 2.1).

Le faisceau focalisé à travers un objectif 10x a un diamètre de l'ordre de 200 μm de diamètre et une puissance environ de 50 fois plus grande que le faisceau direct (estimée à 16 mW/cm^2 pour la stimulation bleue et $4\text{mW}/\text{cm}^2$ en UV).¹

2.1.4 Précautions particulières lors de la mesure

Certains détails du protocole expérimental et des précautions à respecter lors de l'utilisation de la "TFB" sont résumées en Annexe (cf p. 161)

2.1.5 Isotherme de pression de disjonction de référence

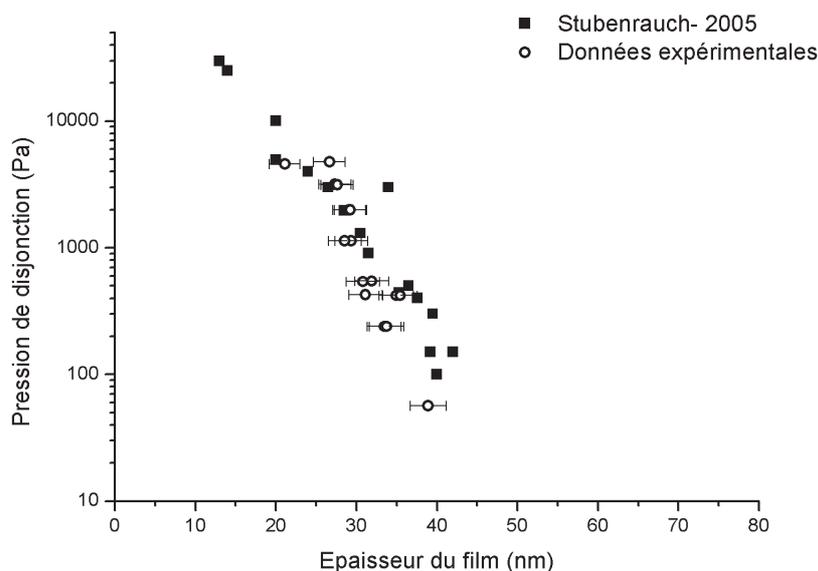


Figure 2.2: Isotherme de pression de disjonction du C_{14}TAB à 3,5mM

1. La puissance est estimée à partir du faisceau entrant et du rapport du diamètre du faisceau entrant et sortant, une certaine incertitude porte sur l'absorption du système optique pour l'UV et le bleu.

Afin de valider notre montage expérimental, une isotherme de pression de disjonction du tensioactif $C_{14}TAB$ à 3,5mM est réalisée et comparée avec les données obtenues par Stubenrauch [69]. Nos mesures correspondent, aux barres d'erreur près aux données de Stubenrauch, c'est pourquoi on considère que nos mesures sont satisfaisantes (Figure 2.2).

2.2 Tensiomètre à goutte pendante

2.2.1 Principe du tensiomètre

Le tensiomètre (Tracker IT-Concept) à goutte pendante permet de mesurer la tension de surface en fonction du temps en suivant le profil d'une goutte de liquide. Avec cette technique, la tension de surface peut être mesurée pour des temps de quelques secondes à plusieurs heures et pour des valeurs de 72 mN/m à 10 mN/m typiquement. Nous nous intéresserons ici seulement à des tensions de surface eau-air.

A l'extrémité d'une aiguille, une goutte de solution est formée dans l'air (goutte pendante), ou une bulle d'air est formée dans la solution de tensioactifs (bulle montante). Une caméra mesure le profil de la goutte, éclairée par un faisceau parallèle uniforme, comme montré figure 2.3. Ce profil expérimental est ajusté par le logiciel à l'équation du profil de la goutte donné par l'équation 2.3 qui exprime la compétition entre gravité et tension de surface :

$$x \sin(\theta) = \frac{x^2}{R} - \frac{(\rho_{liq} - \rho_{air})g}{2\gamma}(x^2 z - V(z)/\pi) \quad (2.3)$$

x , z et θ sont les coordonnées du profil définies par la figure 2.3, R est le rayon de courbure à l'apex et $V(z)$ le volume de la goutte tronquée de sa partie inférieure à l'altitude z . Les valeurs de R et $V(z)$ sont mesurés sur le profil.

Ainsi, l'ajustement de l'équation 2.3 permet de déduire la valeur de la tension de surface γ . On considère l'erreur faite sur γ de l'ordre de 1 mN/m. Afin d'éviter les pollutions, le matériel est soigneusement lavé à l'éthanol sous sonication puis rincé abondamment à l'eau milliQ.

2.2.2 Adaptation au système photo-stimulable

La mesure de tension de surface pour l'AzoTAB se fait 100 secondes après la création de l'interface. La valeur est considérée comme stabilisée à 100 s car la variation de la tension de surface est alors de moins de 0,05mN/m/min.

Pour les mesures de tension de surface dans l'obscurité, on choisit la mesure en bulle montante car la solution d'AzoTAB filtre la lumière parasite qui pourrait modifier l'interface.

2. MÉTHODES ET TECHNIQUES ADAPTÉES À LA PHOTO-STIMULATION DES INTERFACES LIQUIDES

Pour les mesures de tension de surface sous stimulation, la configuration goutte pendante est choisie. La difficulté consiste à éclairer la goutte uniformément. Pour cela, la fibre optique est placée sous la goutte et le faisceau est colimaté. La goutte est surmontée d'une parabole métallique qui permet de réfléchir le faisceau lumineux vers la goutte.

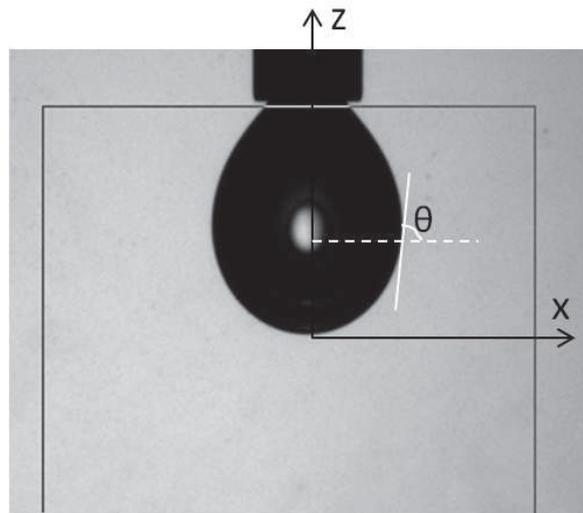


Figure 2.3: Image d'une goutte pendante dont le profil est analysé par le tensiomètre

2.3 Tensiomètre à pression maximale de bulle ou "Maximum bubble pressure"

Ce tensiomètre (BPA-1S -Sinterface) permet de mesurer la tension de surface dynamique à une interface eau-air pour des temps entre 1 ms et 100 s. Cette technique est utilisée pour étudier la dynamique d'adsorption de systèmes relativement rapides, contrairement au tensiomètre à goutte pendante [70].

Un capillaire d'une diamètre de l'ordre de 200 à 400 μm est immergé dans un liquide. Au temps $t=0$, une bulle d'air est créée dans la solution de tensio-actifs, le débit est fixé et la pression dans la bulle est mesurée.

La mesure se fait au moment précis où la goutte devient hémisphérique, de même rayon r que la pointe du capillaire. On mesure alors un maximum de la pression de Laplace. La tension de surface γ est donnée par la mesure de pression par :

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \rho gh \quad (2.4)$$

Il s'agit ensuite de calculer le temps effectif t_{age} de l'âge de l'interface à cet instant. Le débit fixe le temps entre l'apparition de deux bulles successives, noté t_B . Fainerman et al. [71] ont établi les relations entre le temps d'adsorption effectif t_{age} et le temps entre deux bulles successives t_B . Ces corrections tiennent compte du fait que l'adsorption a lieu sur une surface qui s'expand continuellement. Cette expansion est particulièrement forte dans une première phase (temps mort) où l'adsorption à l'interface est supposée inexistante.

Une correction supplémentaire a été suggérée en 2006 par Christov [72] afin de prendre en compte la convection des tensio-actifs et l'expansion de la surface. Toutefois la comparaison des temps d'adsorption mesurés et des temps de photo-conversion de notre système semblent indiquer que cette correction d'un facteur 100 n'est pas justifiée ici (cf Chapitre 4.4).

La tension de surface en fonction du temps de l'âge de l'interface permet d'étudier la dynamique d'adsorption (cf. Chapitre 4).

2.4 Mesure de fractions volumiques d'une mousses par conductimétrie

Cette technique consiste à mesurer la fraction volumique moyenne ϕ^1 en différentes altitudes d'une colonne de mousse. Elle permet donc d'étudier le drainage de la mousse dans le temps.

La fraction volumique de liquide ϕ est déduite de la mesure de conductivité σ . Ces deux paramètres sont reliés par une relation empirique démontrée par Feitosa et al [73] sur une large gamme de fraction volumique :

$$\phi = \frac{3\bar{\sigma}(\bar{\sigma}(1 + 11\bar{\sigma}))}{1 + 25\bar{\sigma} + 10\bar{\sigma}^2} \quad (2.5)$$

avec $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_{sol}}$, la conductivité normalisée, σ_{sol} étant la conductivité de la solution.

La mousse est générée par bullage d'une solution de tensio-actif à travers un poreux. La pompe qui propulse de l'air dans la solution fonctionne à pression constante. Ceci permet une bonne reproductibilité de la mousse formée en terme de taille de bulle et de profil initial de fraction volumique. La mesure de conductivité se fait en dix points d'altitudes différentes de la mousse, à 2 cm d'intervalle.

1. ie. le rapport du volume de liquide dans la mousse par le volume total de la mousse

2. MÉTHODES ET TECHNIQUES ADAPTÉES À LA PHOTO-STIMULATION DES INTERFACES LIQUIDES

2.5 Stimulation par la lumière bleue et UV

2.5.1 Contrôle de la composition cis - trans en solution

On dit par la suite qu'une solution est "équilibrée sous bleu" ou "équilibrée sous UV" lorsque sa composition en photo-isomères cis ou trans atteint son état photo-stationnaire, c'est-à-dire que la composition n'évolue plus dans le temps. Cette composition est ne dépend que de la longueur d'onde d'irradiation. Les fractions de trans correspondantes sont données par le tableau 3.1 (p. 40) pour différentes irradiations. Pour obtenir une solution équilibrée sous bleu ou sous UV, la solution est mise sous agitation, dans un récipient large afin de limiter la hauteur de liquide. Une longue exposition (de 2h au moins) permet de s'assurer que la photo-conversion est complète même pour les solutions de concentration élevée.

En pratique, l'adaptation sous bleu se fait en lumière ambiante car la perturbation par les éclairages en lumière blanche par rapport à l'intensité de lumière bleue est négligeable. La composition de la solution est contrôlée par la mesure de spectre Uv-Vis d'une solutions diluée (environ 10mg/L). Cette procédure est détaillée par la suite (cf. 3.3.3, p. 37). Tout au long de cette étude, la composition est caractérisée par la fraction molaire en trans $x_{trans} = \frac{C_{trans}}{C_{tot}}$.

D'autres compositions que les compositions équilibrées sous UV ou sous bleu peuvent être obtenues par deux méthodes différentes. Soit on mélange en différentes proportions, et dans l'obscurité complète, deux solutions équilibrée sous bleu ou sous UV. Soit la solution est exposée moins longuement au stimulus et la composition est ensuite déterminée.

2.5.2 Contrôle de la stimulation

Sources LED Prizmatix

Deux sources monochromatiques UV et bleu dont le spectre est centrés autour de 365 nm et 436 nm respectivement ont été commandées à la société Prizmatix.

Ces deux LEDs ont une sortie fibre optique et peuvent être collimatées pour obtenir des faisceaux d'intensité uniformes. L'intensité d'un faisceau peut varier avec une bonne précision d'un facteur 50 grâce à un variateur. Pour un faisceau collimaté de diamètre 1 cm, la puissance maximale mesurée à 5 cm est de 200 $\mu W/cm^2$ à 436 nm et 70 $\mu W/cm^2$ à 365 nm. La largeur du spectre des LEDs est de l'ordre de 2 nm.

Source UV puissante à large spectre, dite "UV-LS"

Dans quelques expériences, une lampe UV à large spectre, dite "UV-LS", à été utilisée du fait de sa forte puissance et son faisceau large. Elle a surtout été utilisée pour l'adaptation

2.5 Stimulation par la lumière bleue et UV

de solution à une composition donnée. Son spectre est centré sur 365 nm. Sa puissance est de 2-10 mW/cm^2 suivant la distance.

2. MÉTHODES ET TECHNIQUES ADAPTÉES À LA PHOTO-STIMULATION DES INTERFACES LIQUIDES

3

Synthèse et caractérisation en solution du photo-surfactant AzoTAB

Le choix du tensioactif synthétisé ici doit permettre de maximiser **la différence de comportement à l'interface entre les deux photo-isomères** de l'azobenzène, mais également de **stabiliser des films de savons** et des mousses. On donne ici les grandes caractéristiques de la photo-conversion de la molécule. En particulier, on décrit comment **la composition relative des deux photo-isomères** est mesurée. Et d'autre part, **la dynamique de photo-conversion sous stimulus** est caractérisée. Finalement les caractéristiques en solution, en particulier les **propriétés des micelles**, sont ici brièvement résumées.

3.1 Choix du tensio-actif photo-stimulable

L'objectif est de disposer d'un tensioactif dont les caractéristiques interfaciales diffèrent très largement selon le photo-isomère. De plus, dans le but d'étudier les films de savons et les mousses formées, le tensio-actif doit pouvoir stabiliser films et mousses. Comme vu précédemment, parmi les photo-chromes décrits par la littérature, l'azobenzène est un bon compromis entre diverses propriétés photo-stimulables (cf. 1.2.1, p. 7). Toutefois, parmi ces tensio-actifs photostimulables azobenzéniques, il n'est pas rapporté de molécule qui forme de films ou de mousses stables. Quelques molécules ont été développées pour maximiser la différence de comportement à l'interface entre les deux photo-isomères. Ainsi, cette différence est optimisée en modifiant la position du groupe azobenzène au sein de la queue hydrophobe

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

et la longueur de celle-ci, mais aussi la nature de la tête polaire et les substituants affectant la polarité.

Longueur de la queue hydrophobe

La longueur totale de la queue hydrophobe doit être limitée pour que le tensio-actif ait une solubilité raisonnable dans l'eau. D'autre part, le rapport d'aspect de la molécule doit être fortement modifié par la photo-isomérisation.

Hayashita [10] et Shang [16] ont montré que les plus grandes différences de tension de surface à la cmc ont lieu lorsque le groupe azobenzène est situé au milieu d'une chaîne carbonnée. Dans le cas d'une chaîne carbonnée trop longue (ie. plus de 8-10 carbones), le basculement cis - trans a moins d'effet sur le changement de conformation globale du tensioactif [16]. Toutefois, pour que la cmc soit faible (ie moins de 10mM) et que la quantité de produit pour stabiliser une mousse soit faible¹, la queue doit être suffisamment hydrophobe (ie. plus de 4 carbones [16]). Ainsi, on choisira donc des chaînes carbonnées de 3 à 4 carbones au plus, de part et d'autre de l'azobenzène. Enfin, la fonction éther sur l'azobenzène permet de ralentir la relaxation thermique vers le conformère trans jusqu'à quelques heures ou quelques jours. Ainsi, nous verrons que la composition de la solution une fois fixée par l'irradiation évolue très peu dans l'obscurité à l'échelle de quelques heures.

Nature de la tête polaire

Trois têtes polaires différentes ont été testées : un éthylène-oxyde, une amine primaire et un bromure de triméthylammonium (cf. figure 3.1). Seul le tensioactif en triméthylammonium permet de former des mousses stables. De plus, le choix de la tête hydrophile TAB présente l'avantage que les mousses formées par des tensio-actifs en TAB sont relativement bien connues et sont assez stables.

La formule chimique adoptée

Ainsi, on choisit de synthétiser le tensioactif avec $R_1=C_4H_9$ et $R_2=C_3H_7$ et une tête polaire en TAB. Ce tensio-actif est le (4-butyl)-(4'-(3-triméthyl-ammoniumpropoxy)phényl) azobenzène, appelé par la suite "AzoTAB". Sa masse molaire est de 434 g/mol. Nous avons estimé le moment dipolaire des deux photo-isomères avec Chem3D Ultra (interface GAMESS, hartree-fock). Le photo-isomère trans aurait un moment dipolaire permanent de 0,3 Debye,

1. La stabilité d'une mousse augmente pour des concentrations autour de la cmc

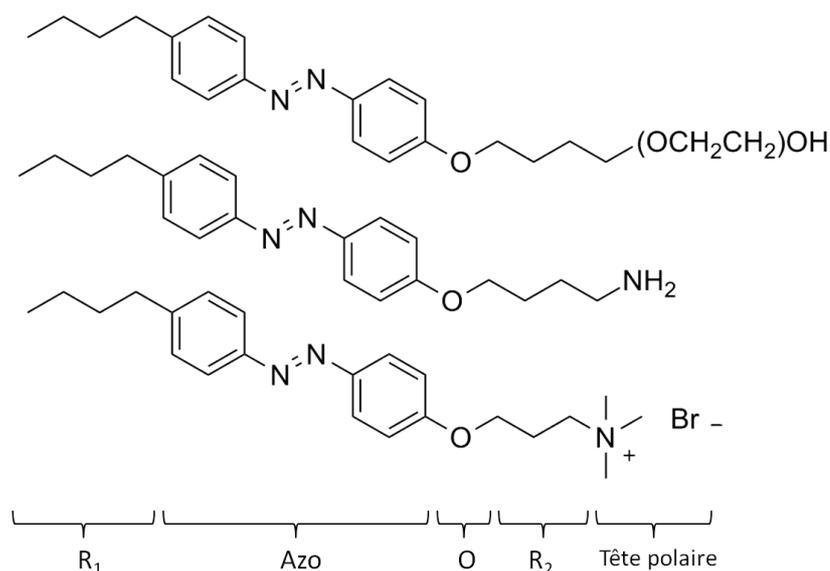


Figure 3.1: Tensio-actifs testés pour obtenir des mousses stables en lumière ambiante : La tête polaire en éthylène-oxyde et en amine primaire ne permettent pas de former des mousses stables contrairement à la fonction bromure de triméthylammonium (appelé TAB)

alors que celui du *cis* s'élèverait à 4 Debye¹. Cette différence de moment dipolaire permanent permet également d'espérer une différence de comportement à l'interface pour les deux photo-isomères comme montré dans la littérature.

3.2 Synthèse

Étapes de la synthèse : La synthèse de l'AzoTAB se fait en trois étapes : 1) un couplage diazoïque, 2) La substitution sur un phénolate d'un bromo-alcane pour introduire un espaceur propyloxy, 3) une réaction de Menshutkin afin de former la tête hydrophile en TAB. Ces synthèses sont décrites précisément en Annexe (cf A.1) et sont résumées succinctement sur la figureA.1.

Le couplage diazoïque consiste en une protonation d'une 4-butyraniline sur laquelle se forme le groupe azo (double liaison azote) par ajout du nitrite de sodium. En milieu basique, l'addition d'un phénol en *trans* de l'azo forme un azobenzène. Après une première recristallisation, le dibromo-propane est substitué sur la fonction alcool du composé, préalablement dissous dans du THF additionné de KOH. Finalement, dans un mélange (éthyl-acétate :éthanol) à (40% :60%), la substitution de la triméthylamine permet de former la tête hydrophile en TAB.

1. Cette estimation ne prend pas en compte la tête polaire.

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

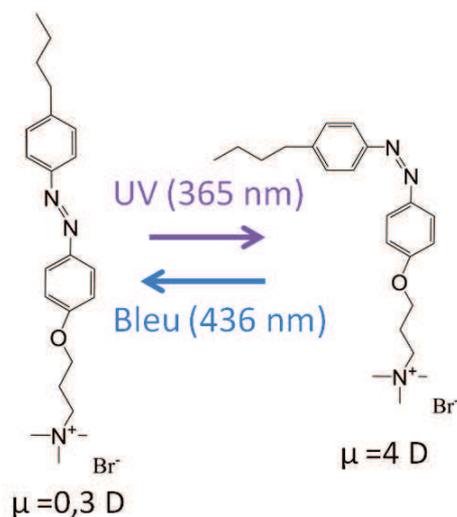


Figure 3.2: Les deux conformations trans et cis du photo-surfactant AzoTAB

Critère de pureté du produit final Le produit final doit être recristallisé deux fois dans une solution d'éthylacetate et d'éthanol en proportion 90 :10 avant que les isothermes de tension de surface ne présentent plus de minimum autour de la cmc. Ceci est notre critère pour considérer la pureté du produit comme satisfaisante.

3.3 Caractérisation de la photo-conversion

3.3.1 Rappels sur la photo-conversion

On note la fraction molaire de l'isomère trans en solution $x_{trans} = \frac{c_{trans}}{c_{tot}}$ et la fraction molaire de cis, et $x_{cis} = \frac{c_{cis}}{c_{tot}} = 1 - x_{trans}$. La fraction des isomères à l'équilibre x_{trans}^{eq} est fixée par la longueur d'onde du stimulus λ_{stim} (cf 1.2.3). Rappelons que tant que le système est irradié, le basculement $cis \leftrightarrow trans$ est permanent, même dans l'état photo-stationnaire. Par la suite une solution est dite "équilibrée sous UV" ou "équilibrée sous lumière bleue" lorsqu'elle a été exposée suffisamment longtemps au stimulus pour que sa composition soit stable et ait une composition comme reportée tableau 3.1.

Pour le reste de l'étude, la composition en cis et trans est un paramètre important qu'il faut pouvoir mesurer facilement. On propose une première méthode par la mesure du spectre $^1\text{H-RMN}$ (3.3.2). En routine, on utilisera la seconde méthode, la mesure des spectres UV-Visible (cf 3.3.3). Un autre paramètre important est le temps que met une solution à atteindre l'état stationnaire, ce temps caractéristique est déterminé suivant l'intensité lumineuse en 3.3.4.

3.3 Caractérisation de la photo-conversion

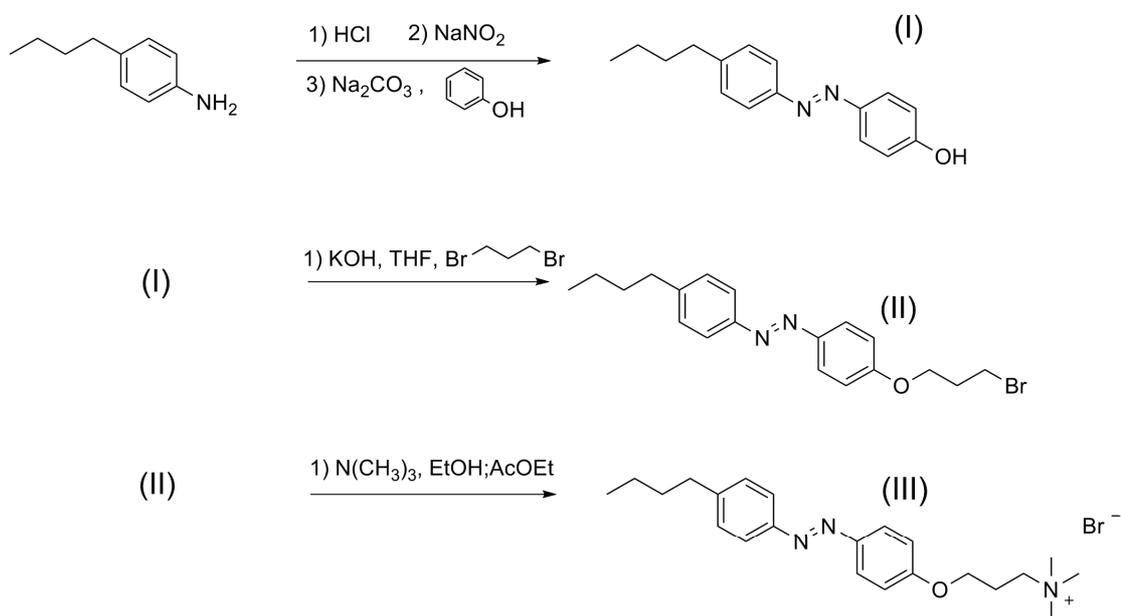


Figure 3.3: Synthèse de l'AzoTAB en trois étapes : 1. Couplage diazoïque, 2. Addition d'un espaceur propyloxy 3. Addition de la tête hydrophile TAB)

3.3.2 Mesure de la fraction molaire de trans par RMN

En ¹H-RMN, les protons aromatiques de l'azobenzène ont un déplacement chimique qui diffère entre les deux photo-isomères [14]. Ainsi, l'intégration des pics permet d'obtenir une mesure du ratio des deux photo-isomères.

D'après l'attribution des pics en figure 3.4 (trans : doublets à 7,4 ppm et 6,7 ppm ; cis : pics à 7,0 ppm et 6,8 ppm), on peut exploiter l'intégration I_1 du pic à 7,4 ppm qui compte pour 4 protons trans et se distingue bien des autres pics. Ainsi, le rapport $\frac{2I_1}{I_{tot}}$ donne la ratio de trans, avec I_{tot} l'intégration pour les 8 protons aromatiques .

Les résultats reportés tableau 3.1 montrent qu'une solution équilibrée en lumière bleue contient 81% de trans, une solution équilibrée en UV en contient quelques pourcents. D'autre part, après 3 jours dans l'obscurité complète le spectre ¹H – RMN ne présente aucun pic associé au photo-isomère cis. Ceci montre bien que la lente relaxation thermique vers la forme thermodynamique trans est complète.

3.3.3 Mesure de la fraction molaire de trans par Spectrophotométrie UV-Visible

Les photo-isomères cis et trans présentent des spectres UV-visible différents, ce qui nous permet de donner leur proportion par une simple mesure d'absorbance UV-Visible. La fraction

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

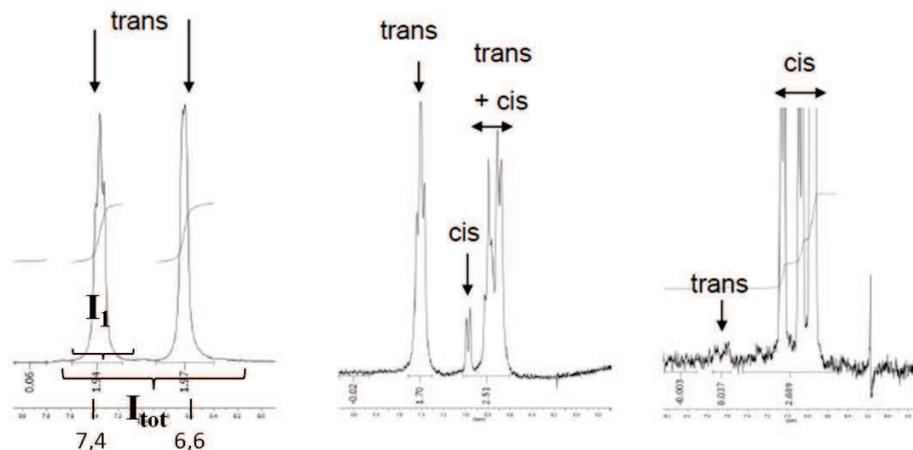


Figure 3.4: Spectres $^1H - RMN$ de l'AzoTAB dans D_2O pour différentes compositions, entre 6 et 8 ppm : pour une solution à 16g/L laissée trois jours dans l'obscurité complète (100% trans)(a), une solution à 2g/L équilibrée en bleu (b) ou en UV (c)

molare en trans, x_{trans} , d'une solution quelconque est déduite de l'équation 3.1 qui suppose que l'absorbance varie en proportion de la composition (loi de Beer) :

$$\varepsilon_{mix}(\lambda) = x_{trans}\varepsilon_{trans}(\lambda) + x_{cis}\varepsilon_{cis}(\lambda) \quad (3.1)$$

d'où :

$$x_{trans} = \frac{\varepsilon_{mix}(\lambda) - \varepsilon_{cis}(\lambda)}{\varepsilon_{trans}(\lambda) - \varepsilon_{cis}(\lambda)} \quad (3.2)$$

avec $\varepsilon_{mix}(\lambda)$, $\varepsilon_{trans}(\lambda)$, $\varepsilon_{cis}(\lambda)$, les coefficients d'extinction molaires de la solution, des isomères trans pur et cis pur respectivement. Les spectres des solutions sont mesurés sur une solution de 10mg/L. Le spectre du photo-isomère trans pur peut être obtenu expérimentalement à partir de solutions relaxées pendant 4 jours dans l'obscurité, comme montré par les mesures de $^1H - RMN$. On peut vérifier que le spectre Uv-Vis est identique à une solution relaxée pendant 3 semaines. On estime par ailleurs que le temps caractéristique de la relaxation thermique en trans est de 48h. Ainsi la **composition de la solution dans l'obscurité est constante** à l'échelle d'une expérience : la variation relative de la fraction en trans est de moins de 3% pour 2 heures. Ainsi, pour les expériences dans l'obscurité, on peut considérer qu'aucun basculement $cis \leftrightarrow trans$ n'a lieu.

Toutefois pour déduire x_{trans} de l'équation 3.2, le spectre du photo-isomère cis pur n'est pas accessible par l'expérience car on ne peut isoler cet isomère. Ce spectre du cis pur est déduit par la procédure décrite en Annexe (p. 155). Les valeurs de fraction de trans ainsi

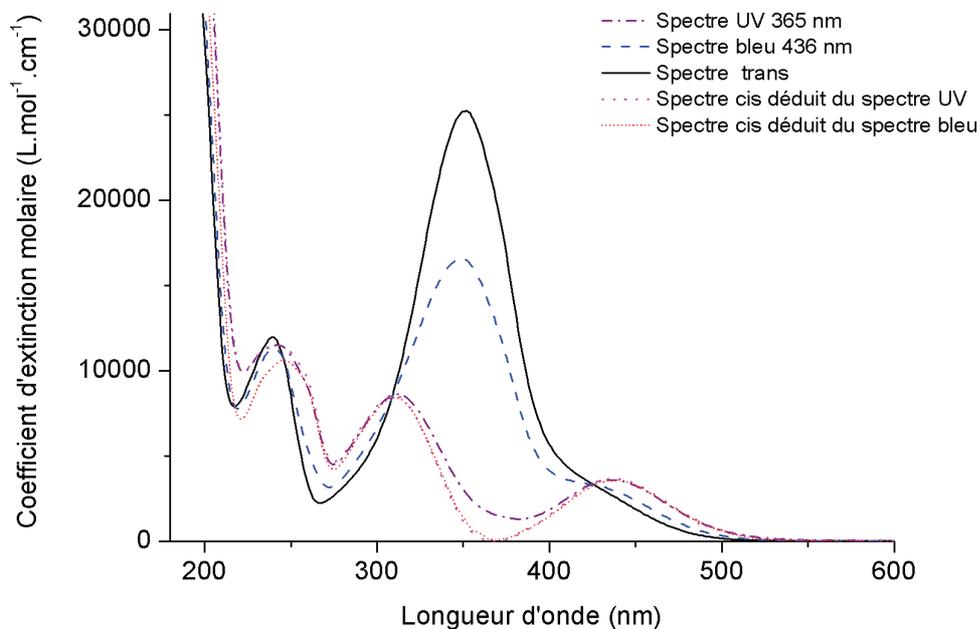


Figure 3.5: Spectres Uv-Vis de l'AzoTAB dans l'eau pour différentes compositions Les spectres des solutions équilibrées en UV, bleu et obscurité(100 % trans) sont mesurés sur une solution à 10mg/L. Le spectre d'une solution 100 % cis est déduit du spectre sous bleu et du spectre sous UV.

obtenues pour des solutions équilibrées sous UV et sous bleu sont reportées dans le tableau 3.1.

Notons que qu'il existe une différence de composition mesurée en RMN et celles données par la spectrophotométrie. Ceci s'explique par la présence de micelles dans les échantillons de RMN. La fraction des isomère à l'état photo-stationnaire serait légèrement modifié par la présence de micelles. Mais pour obtenir un signal RMN détectable, l'augmentation de la concentration au-delà de la cmc était nécessaire.¹

1. La présence des micelles modifie légèrement le spectre d'adsorption des photons. Ceci induit une variation des rendements d'excitation des isomères. La fraction des isomères à l'état photo-stationnaire varie alors légèrement :

$$\frac{x_{trans}}{x_{cis}} \propto \frac{\varepsilon_{trans}(\lambda_{stim})}{\varepsilon_{cis}(\lambda_{stim})} \quad (3.3)$$

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

x_{trans}^{eq}	$^1\text{H-RMN}$	Spectrométrie Uv-Vis
UV (365 nm)	3%±2%	6%±2%
UV-LS (large spectre)	-	20%±1%
Bleu (436nm)	81%±5%	64% ±1%
Obscurité complète (3jours)	100%±1%	-

Table 3.1: Fraction de trans en solution, x_{trans} , mesurés par RMN et par Spectrométrie UV-Vis pour des solutions équilibrées en bleu, en UV, en UV-LS (large spectre centré autour de 365 nm) et dans l'obscurité.

3.3.4 Dynamique de photo-conversion

Comme décrit en 1.2.3, la photo-conversion est un processus qui peut être décrit par une cinétique d'ordre un. L'évolution au cours du temps de la concentration en trans c_{trans} ou en cis c_{cis} est donnée par :

$$\frac{dc_{trans}}{dt} = -\frac{dc_{cis}}{dt} = -a.c_{trans} + b.c_{cis} \quad (3.4)$$

avec a et b, les constantes cinétiques appelées constantes de photo-conversion. Lorsque la relaxation thermique est négligeable, les constantes a et b sont proportionnelles à l'intensité et dépendent de la longueur d'onde d'irradiation. On définit $\tilde{a} = \frac{a}{I}$ et $\tilde{b} = \frac{b}{I}$ les constantes de photo-conversion réduites. On a alors :

$$\frac{dc_{trans}}{dt} = -\tilde{a}.I.c_{trans} + \tilde{b}.c_{cis} \quad (3.5)$$

Ainsi, la composition en trans (ou en cis) est supposée évoluer dans le temps comme une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique $\tau_{photo} = (a + b)^{-1}$ inversement proportionnel à l'intensité. Ces propriétés de la photo-conversion peuvent être validées expérimentalement par un suivi cinétique par spectrophotométrie.

Influence de l'intensité Une solution (2mg/L en AzoTAB) préalablement équilibrée sous bleu (resp. UV) est exposée à une stimulation UV (resp. bleue). L'évolution de la composition en trans $x_{trans}(t)$ est déterminée par l'absorbance à 349 nm. La figure 3.6 montre l'ajustement de ces données avec une fonction exponentielle décroissante d'où l'on détermine le temps caractéristique de photo-conversion τ_{photo} . Les temps caractéristiques déterminés pour différentes intensités sont données figure 3.7. Il apparaît que le temps de photo-conversion est bien inversement proportionnel à l'intensité.

3.3 Caractérisation de la photo-conversion

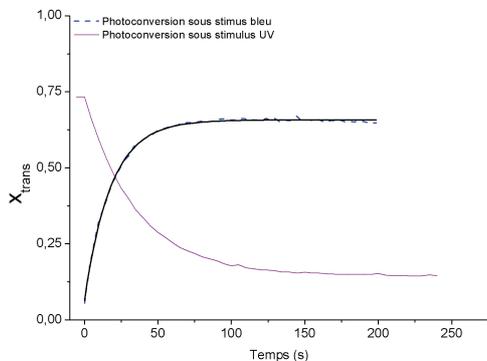


Figure 3.6: (gauche) Evolution de la composition en trans lors de la photo-conversion sous UV ou bleu : Une solution à 2mg/L en AzoTAB est équilibrée sous lumière bleue (resp UV) puis exposée à l'UV (resp. bleue) ($I \sim 0,1 \text{ mW/cm}^2$). Les données sont bien décrites par une exponentielle décroissante (trait plein épais).

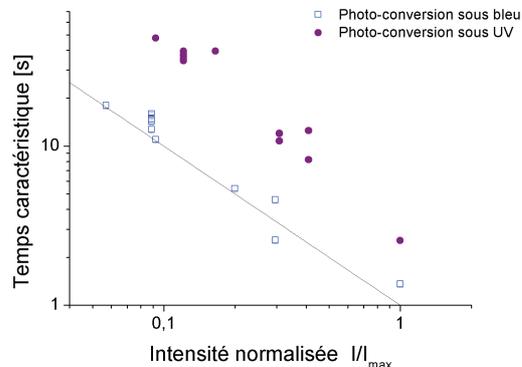


Figure 3.7: (droite) Temps caractéristiques de photo-conversion pour différentes intensités de stimulation UV et bleue. Ces temps (obtenus par fit d'une exponentielle décroissante sur les courbes figure 3.6) sont inversement proportionnels à l'intensité, comme attendu. ($I_{max} \sim 1 \text{ mW/cm}^2$)

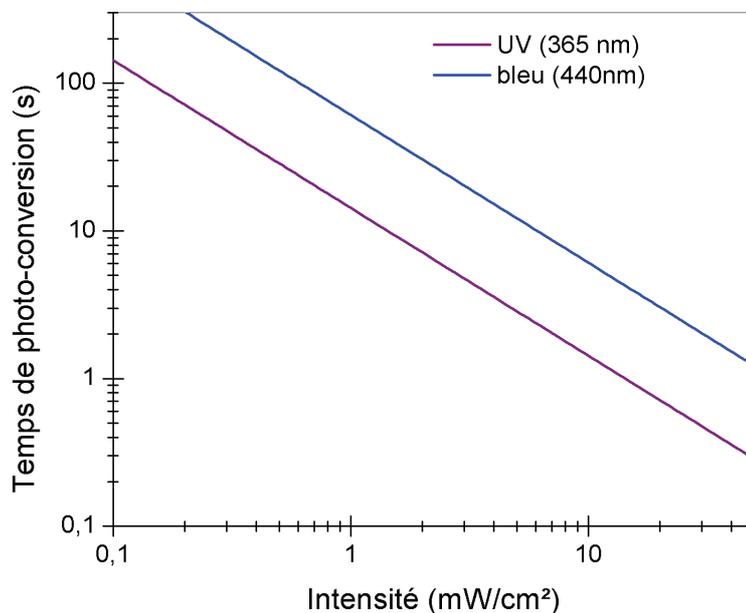


Figure 3.8: Temps de photo-conversion en fonction de l'intensité I UV ou bleue.

Notons que ces mesures devraient permettre de déterminer simplement les constantes de photo-conversion, a et b . En réalité, les valeurs ainsi déterminées ont une grande incertitude

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

car il est difficile d'évaluer précisément l'intensité effective de stimulation dans la cuve du spectrophotomètre. En effet, le faisceau n'est pas parfaitement collimaté donc il n'est pas uniforme sur la section de la cuve ni sur la hauteur de la cuve. Nous proposons une seconde méthode, décrite en Annexe (cf. p. 156). Dans ce cas, la détermination de a et b permettra de modéliser correctement la composition à l'équilibre d'une solution photo-stimulée. Toutefois, du fait de l'incertitude sur les rendements quantiques, pour un temps de photo-conversion donné, il existe une imprécision sur la valeur de l'intensité lumineuse qui correspond aux constantes a et b .

Ces valeurs permettent de calculer le temps de photo-conversion τ_{photo} pour les différentes intensités utilisées (de 0,1 à 20 mW/cm^2), comme montré en figure 3.8.

Pour $I=5mW/cm^2$	UV (365nm)	Bleu (436 nm)
a (s^{-1})	0,235	0,029
b (s^{-1})	0,0115	0,053
\tilde{a} ($s^{-1}.cm^2.mW^{-1}$)	0,047	0,006
\tilde{b} ($s^{-1}.cm^2.mW^{-1}$)	0,0023	0,011
$\tau_{photo}(s)$	4	12

Table 3.2: Valeurs de a et b , constantes de photo-conversion, \tilde{a} et \tilde{b} constantes réduites et du temps τ_{photo} de photo-conversion pour une stimulation en UV ou bleue d'intensité $I= 5mW/cm^2$

3.3.5 Conséquences d'une absorbance élevée

D'après les spectres UV-Vis donnés en figure 3.5, le coefficient d'extinction molaire de l'AzoTAB est élevé (à $\lambda = 352$ nm $\varepsilon_{trans} = 2,5.10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Ainsi l'absorbance d'une solution de 2mM atteint une valeur proche de 1 pour une couche de 2 mm d'épaisseur.

Par conséquent, une solution d'une épaisseur de quelques centimètres filtre l'intensité de photo-stimulation. L'intensité n'est plus uniforme dans la colonne de liquide, la photo-conversion est fortement ralentie et elle n'est plus décrite par la relation donnée par 3.5. La dynamique de photo-conversion dépend alors de l'agitation de la solution et de l'épaisseur éclairée. Ainsi, cette absorbance élevée, en ralentissant de façon drastique parfois la photo-conversion, devient un facteur limitant pour le développement d'applications avec des solutions ou des systèmes épais. Les interfaces eau-air et les films minces liquides ne présentent pas ce problème : pour une épaisseur de 1 μm , l'absorbance est de 6.10^{-4} . Nous verrons par

la suite (chapitre 4.4) que cet argument nous poussera aussi à préférer stimuler avec un stimulus bleu une interface équilibrée sous bleu, pour s'affranchir de cette lente dynamique de photo-conversion de la solution.

3.4 Caractérisation des micelles

Comme montré dans la littérature, les isomères cis et trans ne possèdent pas la même cmc. L'exposition sous UV ou bleu permet de déclencher l'apparition ou la disparition de micelles dans certaines conditions [10, 12, 19, 38]. On s'attend à en observer les conséquences dans nos différents systèmes. C'est pourquoi il est nécessaire de caractériser les micelles d'AzoTAB, en particulier leur forme et leur taille mais également le taux de condensation des contre-ions sur ces objets. Les différentes caractérisations sont détaillées en Annexe A.3, on en donne un très bref résumé ci-dessous.

3.4.1 Mesures en SAXS

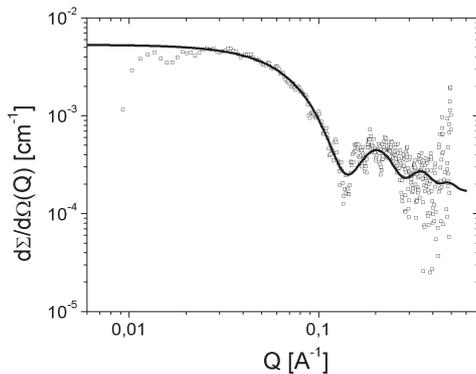


Figure 3.9: (gauche) Spectre SAXS d'une solution d'AzoTAB 4g/L dans une solution eau-83% :DMF-17%. Ces données peuvent être décrites par un modèle cœur-coquille pour des micelles sphériques d'un cœur de rayon 19 Å et d'une coquille de 7 Å

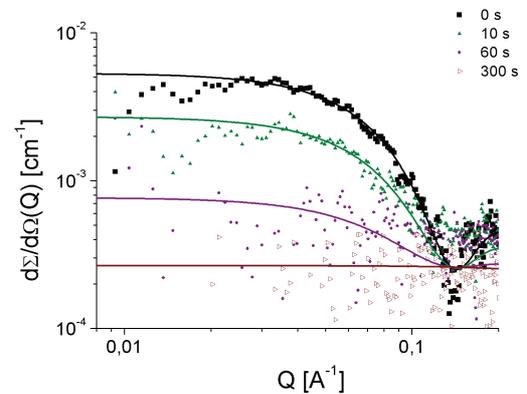


Figure 3.10: (droite) Spectres SAXS pour la solution décrite ci-contre, stimulée sous UV pour différents temps de stimulation. La forme des spectres est conservée mais l'intensité globale diminue, signe que les micelles disparaissent sous l'effet de l'UV tout en conservant leur structure

Nous avons effectué des mesures de diffusion SAXS à l'ESRF en collaboration avec Reidar Lund (Univ. of the Basque Country, Donostia Int. Physics Center). Les mesures sont réalisées

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

sur les solutions d'AzoTAB à 9,2mM dans un mélange eau :DMF 83 :17.¹ Dans ce solvant la concentration 9,2mM est comprise entre les cmc d'une solution équilibrée sous bleu et équilibrée sous UV. L'intensité UV est de l'ordre de $50mW/cm^2$.

Un modèle coeur-coquille semble bien décrire les données pour $q < 0,2\text{\AA}^{-1}$. Le fit montré figure 3.9 correspond à 4 % de micelles en solution, de forme sphérique, avec un coeur de rayon 19\AA et une coquille de 7\AA . Sous stimulation UV, le spectre ne change pas de forme mais l'intensité globale diffusée est diminuée. Ceci montre que la forme des micelles est inchangée mais leur fraction dans la solution diminue jusqu'à disparaître après 300s de stimulation (cf 3.10). Une remicellisation est observée lorsque la solution est laissée dans l'obscurité, donc aucune dégradation n'a lieu. Ces spectres montrent que le stimulus UV peut déclencher une démicellisation dans certaines conditions.

3.4.2 Mesures en DLS

La structure sphérique des micelles est conservée pour des concentrations d'AzoTAB de 1g/L à 20g/L et pour des concentrations en NaCl jusqu'à 100mM, comme le montrent les mesures de rayon hydrodynamiques et du rapport de l'intensité diffusée par la concentration donnés en Annexe A.3.1. Le rayon hydrodynamique mesuré augmente de 2 à 3 nm pour une concentration en NaCl de 10mM à 100mM.

3.4.3 Condensation des contre-ions bromures sur les micelles

Pour discuter des interactions électrostatiques dans un film de savon (cf. 5.3, p. 84), la question de la condensation des contre-ions sur les micelles se pose.

Les mesures de potentiel sur une électrode spécifique aux ions bromures permettent d'évaluer la fraction en contre-ions libres dans la solution. Ces mesures, rapportées en Annexe (cf. p. 159) tendent à montrer que les bromures sont fortement condensés sur les micelles. Les mesures en électrophorèse capillaire permettent de montrer que la fraction en trans aurait peu d'influence sur la condensation des bromures.

En conclusion, en modifiant la composition de la solution, le nombre de micelles est contrôlé. Celles-ci sont sphériques, avec un diamètre de l'ordre de 5nm et les contre-ions bromures sont fortement condensés sur les micelles.

1. Le solvant DMF est utilisé pour éviter la dégradation de l'AzoTAB sous le faisceau X, particulièrement puissant dans le cas d'une étude de cinétique rapide.

2. La structure micellaire est inchangée dans une solution avec une fraction en DMF de 10%.

3.5 Conclusion

L'ESSENTIEL Le tensio-actif photo-stimulable synthétisé est choisi pour que les photo-isomères aient par la suite des propriétés aux interfaces différentes.

La **fraction en cis et en trans**, une fois l'état photo-stationnaire atteint, ne dépend que de la longueur d'onde du stimulus. Cette fraction reste inchangée pendant plusieurs heures dans l'obscurité. Mais elle est modifiée par l'irradiation bleue et UV : la fraction molaire en trans passe de 64% (sous bleu) à quelques pourcents (sous UV). De plus, le **temps de photo-conversion** est de l'ordre de **1 à 100 secondes** en UV et en bleu pour des intensités raisonnables. La photo-conversion est d'autant plus rapide que l'intensité d'irradiation est élevée.

Enfin, le stimulus UV peut provoquer l'**apparition ou la disparition de micelles en solution**. Ces **micelles sont sphériques** de diamètre 5 nm environ. Les contre-ions bromures sont fortement condensés sur ces objets (plus de 80 %).

La figure 6.27 résume ces différentes propriétés.

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION EN SOLUTION DU PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

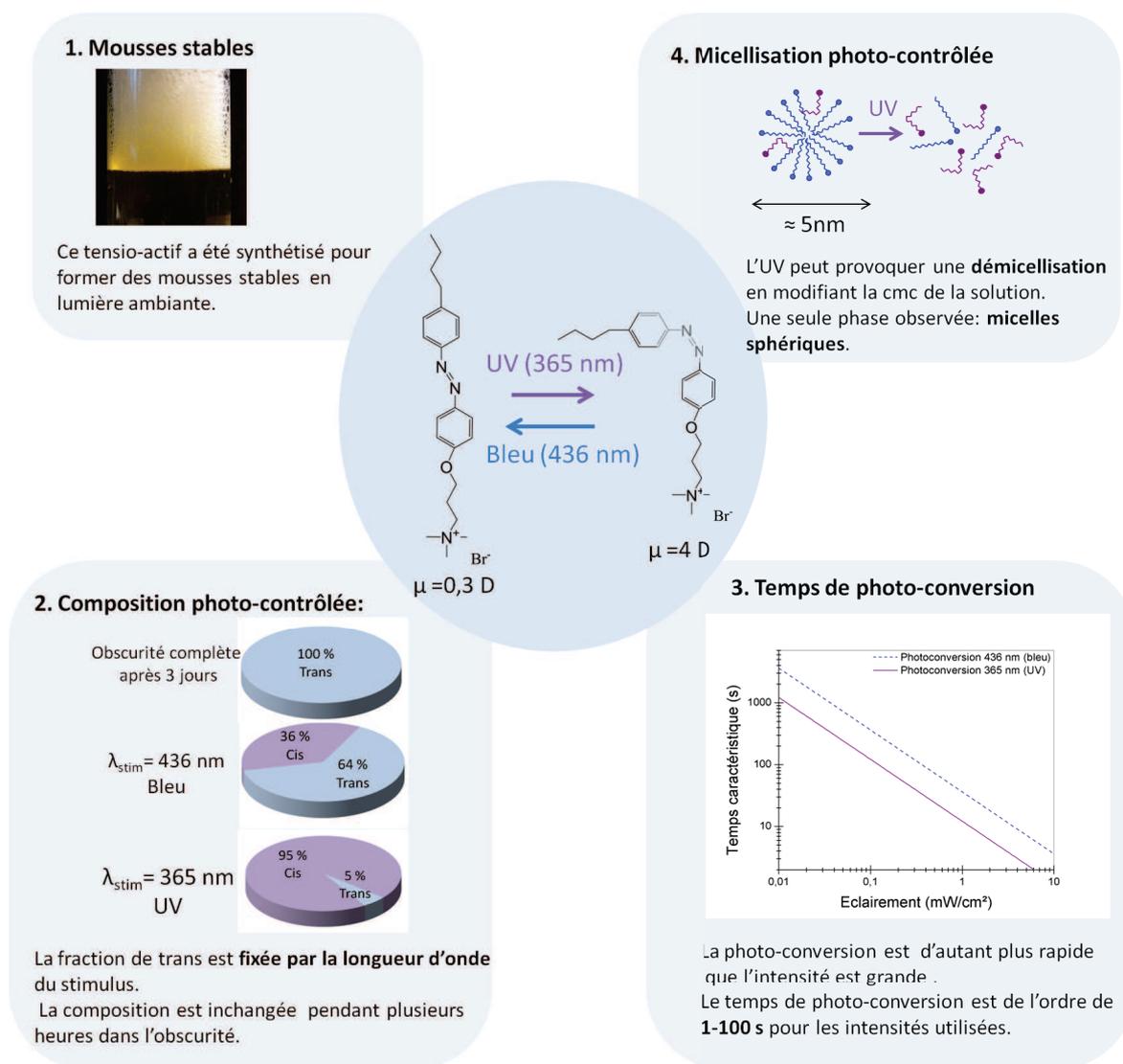


Figure 3.11: Conclusion du Chapitre : Propriétés de l'AzoTAB en solution

4

Interfaces eau-air photo-stimulées

Etude des flux d'adsorption à l'interface et leur modification sous stimulus

Dans un premier temps, nous allons étudier les flux d'adsorption à l'interface sans stimulation. La principale difficulté consiste à caractériser l'adsorption des deux photo-isomères, qui entrent éventuellement en compétition à l'interface. Dans un deuxième temps, nous verrons comment les flux d'adsorption sont modifiés par l'irradiation.

A. Interface non stimulée

Compétition dynamique entre les deux photo-isomères cis et trans

Tout d'abord nous allons étudier comment la tension de surface à l'équilibre est modifiée par la composition cis - trans de la solution. Ensuite nous déterminerons comment la tension de surface évolue au cours de l'adsorption afin de caractériser la compétition dynamique à l'interface entre les isomères cis et trans.

4.1 Une tension de surface contrôlée par la composition cis/trans

Les isothermes de tension de surface sont mesurés **dans l'obscurité** pour des solutions de compositions différentes. La composition de la solution est fixée et mesurée comme décrit par le protocole expérimental (cf p. 30, 2.5.1). La mesure de tension de surface est réalisée

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

avec la méthode de la bulle montante, 100 secondes après la création de l'interface comme précisé p. 27.

On précise que l'observation de l'interface pour $t=10000s$ en microscopie à angle de Brewster montre une interface homogène à l'échelle du micron. Les éventuelles interactions de type Pi-Stacking entre isomères trans ne sont pas assez fortes pour créer des domaines de ségrégation entre les deux isomères.

La figure 4.1 présente les isothermes de tension de surface pour des solutions des fractions molaires en trans de 64%, 20% et 5% respectivement.

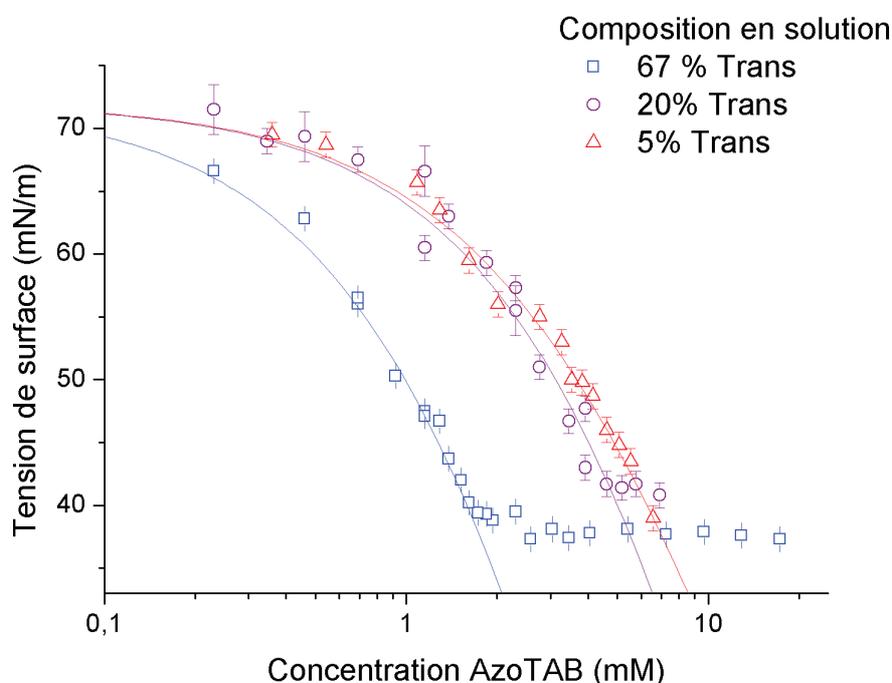


Figure 4.1: Isothermes de tension de surface pour trois fractions molaires en trans différentes. La tension de surface est mesurée à $t=100s$ dans l'obscurité pour des solutions dont la fraction molaire en trans est $x_{trans} = 67\%$, 20% et 5% respectivement. L'ajustement avec l'isotherme de Langmuir est donné en traits pleins pour chaque isotherme expérimentale. Les tensions de surface sont plus faibles pour des fractions de trans plus grandes, à même concentration.

Pour une même concentration totale en AzoTAB, la tension de surface est plus basse lorsque la solution est riche en trans. Cette observation suggère que le photo-isomère trans stabiliserait mieux l'interface eau-air que le photo-isomère cis. Cette conclusion est similaire aux nombreux autres cas de surfactants azobenzéniques [10, 13, 16, 17].

La figure 4.1 montre en traits pleins l'ajustement de chacun des isothermes expérimentaux

4.2 Compétition cis/trans à l'interface : caractérisation expérimentale

avec l'isotherme de Langmuir-Von Szyszkowski¹ (eq. (1.7), p.14) :

$$\gamma = \gamma_0 - nRT\Gamma_\infty \ln(1 + K_L c) \quad (4.1)$$

avec K_L , la constante de Szyszkowski et Γ_∞ , l'excès de surface maximal, n, pris égal à 2 pour des surfactants ioniques monovalents.

L'excès de surface maximal Γ_∞ est déterminé par la pente des courbes expérimentales extrapolées à $c=cmc$. Pour les fractions $x_{trans}= 64\%$ et 20% , il s'élève à $\Gamma_\infty = (11 \pm 2) \cdot 10^{-6} mol/m^2$, soit une aire moléculaire de $\omega_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty} = 15 \pm 3 \text{ \AA}^2$, . Pour $x_{trans}= 5\%$, il est de $\Gamma_\infty = (6,7 \pm 1) \cdot 10^{-6} mol/m^2$, soit $\omega_\infty = 25 \text{ \AA}^2$.

Les deux photo-isomères sont potentiellement adsorbés à l'interface. Ainsi, cette valeur expérimentale d'aire moléculaire représente une valeur effective qui dépend de la fraction en cis et en trans à l'interface. Elle est identique pour des fractions en trans en solution de $x_{trans}= 64\%$ et 20% . Ceci suggère que la composition de l'interface a été peu modifiée malgré la modification significative de la composition de la solution entre $x_{trans}= 64\%$ et 20% .

4.2 Compétition cis/trans à l'interface : caractérisation expérimentale

4.2.1 Composition de l'interface aux temps longs

Les isothermes de tension de surface sont tracés figure 4.2 en fonction de la concentration en trans. Pour des fractions $x_{trans}= 64\%$ et 20% , il apparaît que les isothermes sont confondus. Ainsi l'état de l'interface dépend principalement de la concentration en photo-isomère trans, donc que l'interface est **majoritairement peuplée de trans**.

Toutefois l'isotherme pour une fraction en cis plus élevée ($x_{trans}= 5\%$) ne se superpose pas dans cette représentation aux deux autres isothermes. Ceci montre qu'une quantité non négligeable de cis est adsorbée à l'interface dans ce cas : leur contribution à la tension de surface n'est alors plus négligeable.

On peut estimer expérimentalement la gamme de fraction molaire x_{trans} sur laquelle les isomères cis ont une contribution significative sur la tension de surface. Pour ce faire, la tension de surface est mesurée pour une concentration totale en AzoTAB constante de 1,15mM. La concentration 1,15 mM est choisie car elle correspond à la variation maximale de la tension de surface par modification de la composition. La fraction molaire en trans de cette solution est modifiée en mélangeant en différentes proportions une solution à $x_{trans}=$

1. L'application de cet isotherme, écrit pour l'adsorption d'un seul tensio-actif à l'interface, se justifie car pour $t=100$ s, on peut faire l'hypothèse qu'un seul photo-isomère (trans) est présent à l'interface, comme justifié par la suite.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

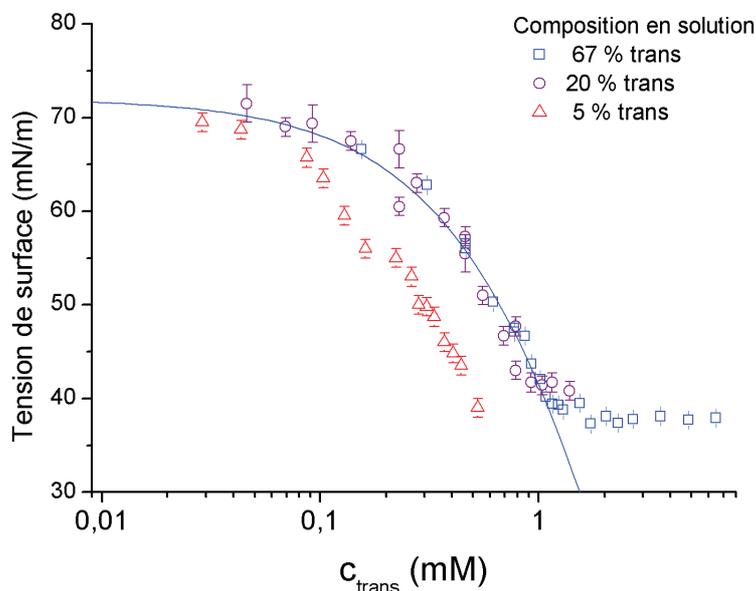


Figure 4.2: Isothermes de tension de surface en fonction de la concentration en trans
 Les données pour $x_{trans}=64\%$ et 20% sont confondues, ce qui indique que l'interface est peuplée majoritairement de trans. La courbe à $x_{trans}=5\%$ montre que les cis sont néanmoins présents à l'interface pour des ratios en trans faible.

100% et une solution à $x_{trans}=5\%$. La figure 4.3 donne l'évolution de la tension de surface en fonction de la fraction en trans.

D'autre part, on trace l'isotherme de Langmuir (eq. 4.1) avec les paramètres obtenus pour les données de la figure 4.1 pour $x_{trans}=0,64$. Cet isotherme correspond à l'approximation où les isomères trans sont seuls à l'interface. Il apparaît que les données expérimentales diffèrent de l'isotherme théorique de moins que l'incertitude de mesure pour des fractions en trans supérieures à 20%. Par conséquent, on peut considérer que l'interface est essentiellement peuplée d'isomères trans, pour une fraction de trans en solution supérieure à $x_{trans}=20\%$ à $t=100s$.

Notons que le saut de tension de surface peut atteindre une valeur maximale de 30 mN/m. Cette valeur est plus élevée que celles rapportées dans la littérature pour un azo-surfactant seul [16] ou même pour un azo-surfactant cationique associé à un tensio-actif anionique [13].

Estimation des aires moléculaires du cis et du trans

Du fait de l'adsorption préférentielle de l'isomère trans, les aires moléculaires mesurées pour $x_{trans}=64\%$ et 20% sont une estimation de l'aire moléculaire du trans pur. L'estimation

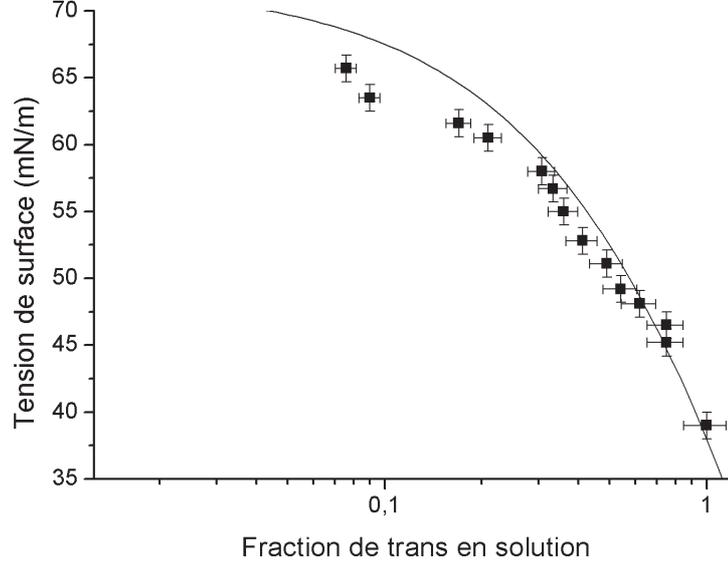


Figure 4.3: Tension de surface en fonction de la fraction molaire de trans pour une solution de concentration 1,15mM

de l'aire moléculaire du cis à partir de l'isotherme à $x_{trans} = 5\%$ est délicate car on ne connaît pas précisément la fraction de cis à l'interface. Shang et al (2003) ont estimé que l'aire moléculaire du photo-isomère cis est plus grande d'un facteur 1,5 que celle du trans [16]. C'est pourquoi, on conservera un facteur 1,5 par la suite. On prendra les aires moléculaires suivantes : $\omega_{\infty}^{trans} = 15\text{\AA}$ et $\omega_{\infty}^{trans} = 25\text{\AA}$ et les excès de surface maximum associés : $\Gamma_{\infty}^{trans} = 11 \cdot 10^{-6} \text{mol/m}^2$ et $\Gamma_{\infty}^{cis} = 6 \cdot 10^{-6} \text{mol/m}^2$.

4.2.2 Adsorption dynamique

Il s'agit à présent d'étudier la compétition cis-trans lors de l'adsorption dynamique à l'interface, avant d'atteindre l'équilibre. Pour ce faire, la dynamique d'adsorption à des temps plus courts que 100s est étudiée par tensiométrie à pression maximale de bulle (méthode décrite en 2.3, p.28).

La dynamique d'adsorption est étudiée pour des solutions qui ont la même concentration en trans mais une concentration en cis qui diffère d'un facteur 10. Le choix de ces concentrations permet de discriminer le rôle du cis et du trans au cours de l'adsorption.

Un premier couple de solutions d'AzoTAB (figure 4.4) correspond à $c_{trans} = 0,23\text{mM}$ avec $c_{cis} = 0,11\text{mM}$ (courbe A) ou 1,1 mM (courbe B). Un deuxième couple consiste en

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

$c_{trans} = 0,92mM$ et $c_{cis} = 0,46mM$ (courbe C) ou $4,6mM$ (courbe D). Les points donnés pour $t=200s$ sont les mesures à temps longs obtenus par tensiométrie à goutte pendante. On peut noter que la courbe B et la courbe C ont la même concentration totale en AzoTAB.

La figure 4.4 montre pour des temps supérieurs à 10s que les solutions de même concentration en trans ont une tension de surface semblable (courbes C et D ou A et B). Ceci confirme l'adsorption préférentielle du trans discutée précédemment. Toutefois, pour des temps entre 10ms et 1s, la tension de surface est plus basse pour les courbes correspondant à une concentration en cis dix fois plus élevée. Ceci démontre qu'une adsorption des cis se manifeste à des temps courts (temps inférieurs à 1s).

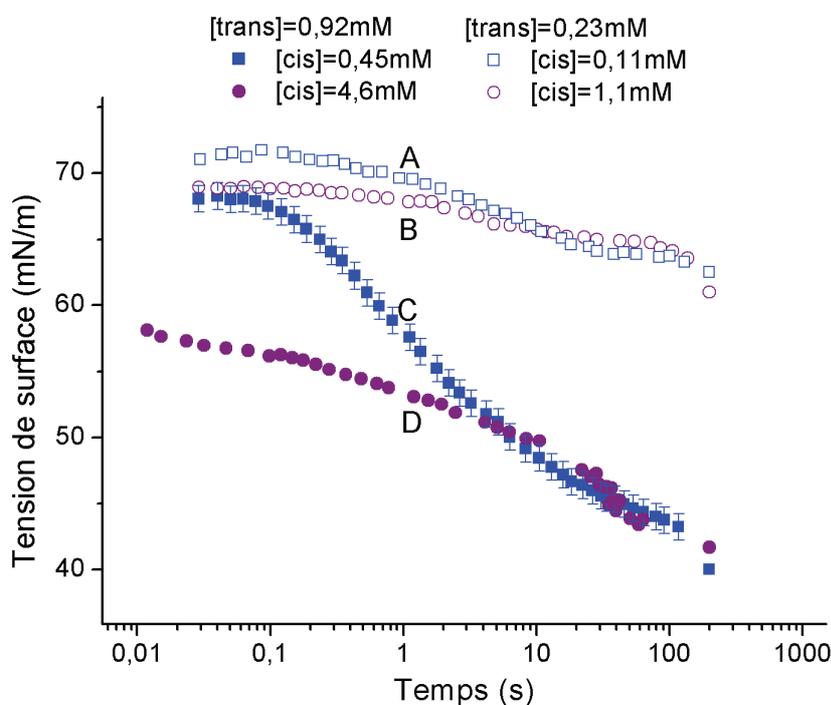


Figure 4.4: Tension de surface en fonction de l'âge de l'interface eau-air La dynamique d'adsorption est mesurée pour deux couples d'échantillons ayant la même concentration en trans mais dont la concentration en cis diffère d'un facteur 10. L'absorption de l'isomère cis aux temps courts se traduit par une tension inférieure pour $t \lesssim 1s$.

D'autre part, les deux solutions de même concentration totale (courbe B et C) montrent une tension de surface semblable aux temps courts (inférieurs à 100ms) alors même que la composition en solution est différente. Ceci suggère qu'aux premiers temps de l'adsorption, les deux photo-isomères s'adsorbent à une vitesse comparable.

Le schéma 4.5 résume les observations : une adsorption simultanée du cis et du trans à

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

l'interface peu peuplée ($t \leq 100ms$), puis une désorption des cis et une adsorption des trans conduisant aux temps longs à une interface peuplée majoritairement de trans ($t \geq 10s$).

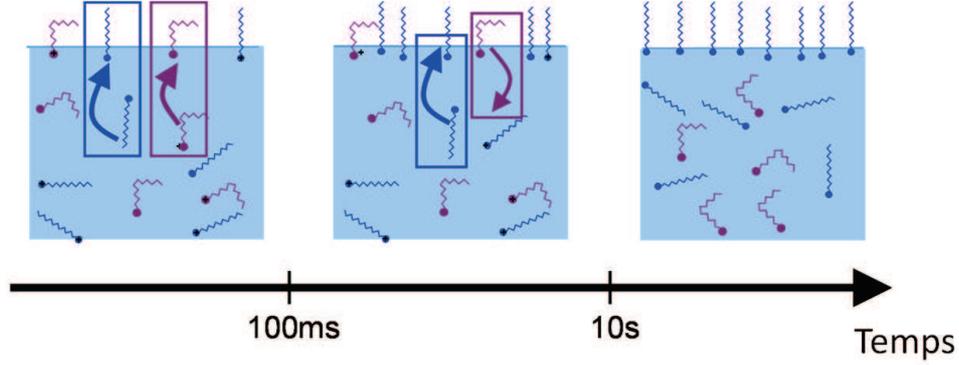


Figure 4.5: Illustration de la compétition dynamique entre cis et trans à l'interface nouvellement créée (Les temps sont donnés en ordres de grandeurs)

Cette description qualitative de l'adsorption dynamique va nous permettre d'élaborer un modèle mathématique d'adsorption. Ce modèle nous permettra de mieux quantifier la compétition entre le cis et le trans, afin de déduire dans un deuxième temps l'évolution de l'interface sous stimulus.

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

4.3.1 Modèle d'adsorption cinétique

Le modèle diffusif de Ward-Tordai (eq. 1.12) s'avère très vite insuffisant pour décrire l'adsorption de l'AzoTAB, du fait probablement de sa tête polaire chargée¹. Le modèle d'adsorption cinétique tel que décrit précédemment (1.3.4, p. 15) paraît plus adapté :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_{ads} \cdot c_{sub} \left(1 - \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{\infty}}\right) - k_{des} \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{\infty}} \quad (4.2)$$

avec k_{ads} , la constante d'adsorption, k_{des} , la constante de désorption et c_{sub} la concentration en subsurface. Ce modèle décrit l'adsorption comme limitée par les flux d'adsorption et de désorption entre la sub-surface et l'interface. Ritacco et al. ont récemment montré que ce modèle est adapté à la description d'un système de surfactants cationique de même tête polaire, le C_{14TAB} [48].

1. En effet, le coefficient de diffusion déduit par ce modèle varie de près de deux ordres de grandeur avec la concentration en AzoTAB

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

4.3.2 Mise en évidence de la barrière électrostatique d'adsorption

Si les constantes d'adsorption et de désorption k_{ads} et k_{des} sont indépendantes de l'excès de surface Γ , alors l'évolution de la tension de surface est donnée par l'équation 4.3 ci-dessous [41]. Cependant, nos données expérimentales ne semblent cependant pas pouvoir être décrites par cette équation :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + nk_B T \ln(a - b.e^{-kt}) \quad (4.3)$$

avec a et b, des constantes fixées par la valeur d'équilibre de la tension de surface et la tension de surface du solvant ; la constante k est le seul paramètre ajustable.

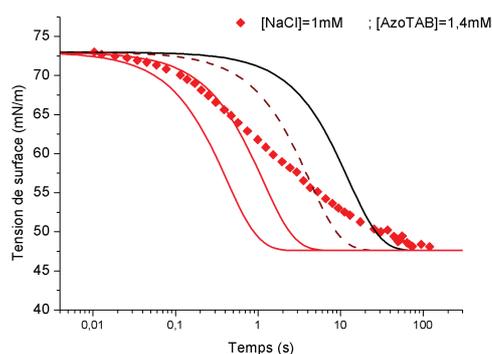


Figure 4.6: (gauche) Mesures de tension de surface dynamique pour $c_{NaCl}=1mM$ et $c=0,23mM$ En trait plein est tracée l'équation 4.3 pour pour différentes valeurs de k, le seul paramètre ajustable.

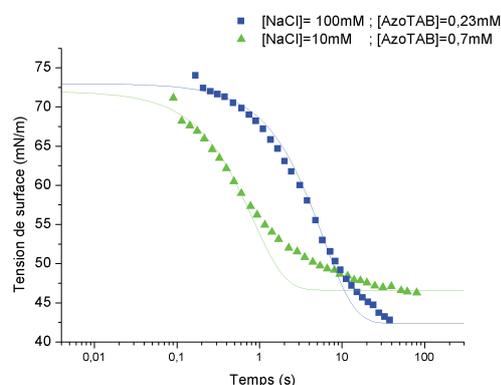


Figure 4.7: (droite) Mesures de tension de surface dynamique pour $c_{NaCl}=10$ et $100mM$ et $c=0,7mM$ et $1,4 mM$ respectivement Les concentrations sont choisies pour que l'excès de surface final soit comparable entre les courbes. En trait plein sont tracé l'ajustement des données avec l'équation 4.3.

Les figures 4.6 et 4.7 présentent les mesures de tension de surface dynamique pour trois différentes concentrations en NaCl, de 1mM, 10mM et 100mM. La concentration en AzoTAB est choisie proche de la cmc dans les trois cas afin d'obtenir un excès de surface comparable à l'équilibre.

k est le seul paramètre ajustable de l'équation 4.3. Toutefois, dans le cas de $[NaCl]=1mM$, le faisceau de courbes théoriques avec différentes valeurs de k montre que les données ne peuvent être ajustées avec ce modèle. Au contraire, lorsque la concentration en sel est de 100mM, en figure 4.6, le modèle théorique convient pour décrire les données expérimentales. Ainsi, l'hypothèse de constantes d'adsorption et de désorption indépendantes de l'excès de surface convient pour 100mM, mais pas pour $[NaCl]=1mM$. Cet effet de sel suggère un effet

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

d'origine électrostatique. Il a été décrit dans la littérature comme une barrière électrostatique à l'adsorption. Au fur et à mesure que le tensio-actif chargé s'adsorbe, la charge surfacique augmente, ce qui s'oppose à une adsorption de tensio-actifs supplémentaires. Cette barrière a été décrite par Bonfillon pour le SDS [42] et plus récemment par Svitova et al. [74] pour le $C_{14}TAB$. Ainsi, la constante d'adsorption, qui diminue avec l'excès de surface [42] peut être décrite par l'équation 4.4 :

$$k_{ads}(\Gamma) = k_{abs}^0 \cdot e^{-2 \cdot \text{arcsinh}\left(\frac{\Gamma \lambda_B}{2\kappa_D}\right)} \quad (4.4)$$

avec λ_B , la longueur de Bjerrum, et κ_D^{-1} , la longueur de Debye.

Même si pour $[NaCl]=100mM$ le modèle d'adsorption est plus simple, les films de savons sont plus instables qu'avec une concentration en sel faible. C'est pourquoi nous préférons étudier l'interface eau-air d'une solution d'AzoTAB sans adjonction de NaCl et considérer la barrière électrostatique à l'adsorption, pour ensuite extrapoler ces résultats au cas du film.

Toutefois l'application de ce modèle électrostatique quelques limites dans notre cas. Il considère comme négligeable la condensation des contre-ions à l'interface. Toutefois, certaines études montrent que cette contribution peut être importante et que le potentiel à l'interface est plus faible [49, 75] que celui pris en compte dans ce calcul. Nous montrerons que pour notre système la condensation des contre-ions est élevée pour une interface à l'équilibre. De plus, nous étendons ce modèle à un mélange de deux surfactants, mais il est vraisemblable que la barrière puisse être différente entre les deux isomères. Ainsi nous savons qu'en extrapolant ce modèle à notre système nous ne pouvons fournir qu'une approche semi-quantitative de l'adsorption.

4.3.3 Modèle d'adsorption d'une interface photo-stimulable

En plus de la **compétition entre les deux photo-isomères** et de la présence d'une **barrière électrostatique** lors de l'adsorption, le modèle doit pouvoir décrire la **photo-conversion** à l'interface et en solution. Face aux différents phénomènes à décrire, nous prenons le parti d'adopter un modèle simple qui comprendra le moins de paramètres ajustables. C'est pourquoi, l'ambition de ce modèle n'est pas de reproduire très rigoureusement l'évolution de la tension de surface dynamique de solutions d'AzoTAB dans de multiples conditions, mais de déterminer les flux à l'interface lorsqu'elle est soumise à un stimulus. Ainsi, nous allons déterminer des temps caractéristiques de l'adsorption du cis et du trans pour décrire leur compétition de façon semi-quantitative. Nous les comparerons au temps caractéristique de la photo-conversion. Ainsi, un ordre de grandeur robuste de ces temps

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

caractéristiques sera suffisant pour permettre de prédire le flux de molécules à l'interface stimulée.

Hypothèses du modèle

Dans le souci de limiter les paramètres ajustables, voici les hypothèses admises par la suite :

- 1. Les interactions entre tensio-actifs à l'interface sont négligées.
- 2. Le coefficient de diffusion brownienne au sein de la solution est considéré comme identique pour les deux photo-isomères.¹
- 3. Les deux photo-isomères génèrent la même barrière électrostatique lors de l'adsorption.
- 4. La concentration reste inférieure à la cmc. En effet la dynamique d'adsorption en présence de micelles est un phénomène complexe qui doit éventuellement prendre en compte la dynamique de démicellisation, la diffusion de ces micelles vers l'interface ou encore la capacité des micelles à se réorganiser à l'interface [52, 53, 54].

Dans un souci de simplifier les notations, "trans" est ici remplacé par l'indice "a" et "cis" par l'indice "b".

Equations des flux entre l'interface et la solution

Les équations ci-dessous sont écrites dans le cas général où l'interface peut être stimulée. La photo-conversion est prise en compte. Toutefois, pour décrire une interface dans l'obscurité, il suffit d'imposer que les constantes de photo-conversion soient nulles, $a=b=0$.

Les flux des deux photo-isomères mis en équation ci-après sont schématisés par en figure 4.8. Les équations développées ci-dessous s'inspirent largement de celles précédemment décrites pour des systèmes classiques d'un seul tensio-actif (cf. 1.3.4, p. 15).

Flux à l'interface Le modèle cinétique d'adsorption est étendu au cas de deux tensio-actifs en compétition en respectant l'idée que le flux d'adsorption est proportionnel à l'aire disponible à l'interface d'où le terme d'adsorption en $(1 - \frac{\Gamma_a}{\Gamma_\infty^a} - \frac{\Gamma_b}{\Gamma_\infty^b})$. Le flux de désorption est proportionnel à l'excès de surface du tensio-actif susceptible de se désorber. D'autre part, la photo-conversion à l'interface est décrite de la même façon qu'en solution. Dans ces conditions, les flux entre l'interface et la subsurface s'écrivent :

1. Le fait que la section du cis soit légèrement supérieure à celui du trans devrait assez peu influencer sur la valeur du coefficient de diffusion.

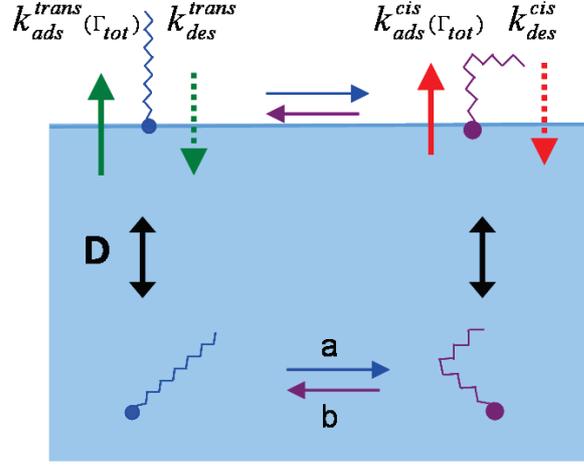


Figure 4.8: Différents flux décrits dans le modèle mathématique d'adsorption dynamique des deux photo-isomères. On distingue pour chaque photo-isomère, les flux d'adsorption, de désorption, de diffusion et de photo-conversion à l'interface et en solution.

$$\begin{cases} \frac{d\Gamma_a}{dt} = k_{ads}^a c_{sub}^a \left(1 - \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^\infty} - \frac{\Gamma_b}{\Gamma_b^\infty}\right) - k_{des}^a \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^\infty} - a\Gamma_a + b\Gamma_b \\ \frac{d\Gamma_b}{dt} = k_{ads}^b c_{sub}^b \left(1 - \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^\infty} - \frac{\Gamma_b}{\Gamma_b^\infty}\right) - k_{des}^b \frac{\Gamma_b}{\Gamma_b^\infty} + a\Gamma_a - b\Gamma_b \end{cases} \quad (4.5)$$

avec c_{sub} la concentration en subsurface ; a et b les constantes de photo-conversion définies p. 40. On suppose que la constante d'adsorption k_{ads} , dépend de l'excès de surface total $\Gamma_{tot} = \Gamma_a + \Gamma_b$:

$$k_{ads}(\Gamma) = k_{abs}^0 \cdot e^{-2 \cdot \text{arcsinh}\left(\frac{\Gamma_{tot} \lambda_B}{2\kappa_D}\right)} \quad (4.6)$$

Seule la valeur de k_{ads}^0 varie entre les deux photo-isomères. k_{ads}^0 représente la constante pour une interface très peu peuplée, $k_{ads}^0 = k_{ads}(\Gamma \rightarrow 0)$.

Flux diffusif et photo-conversion en solution : La diffusion et la photo-conversion sont décrits au sein de la solution comme suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_a}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} - a \cdot c_a + b \cdot c_b \\ \frac{\partial c_b}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_b}{\partial x^2} + a \cdot c_a - b \cdot c_b \end{cases} \quad (4.7)$$

avec D le coefficient de diffusion.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

Conservation de la masse : D'autre part, à partir des équations 4.7 et 4.5 la conservation de la masse entre l'interface et la solution impose :

$$\begin{cases} D \frac{\partial c_a}{\partial x} = \frac{d\Gamma_a}{dt} + a.\Gamma_a - b.\Gamma_b \\ D \frac{\partial c_b}{\partial x} = \frac{d\Gamma_b}{dt} - a.\Gamma_a + b.\Gamma_b \end{cases} \quad (4.8)$$

Isotherme de tension de surface : Dans le cas d'un modèle cinétique où il existe une barrière d'adsorption, l'isotherme de tension de surface est décrit par l'équation 1.21 donnée par Bonfillon et al. [42]. Cet isotherme est extrapolé au cas de deux tensio-actifs en compétition :

$$\gamma(\Gamma) = \gamma_0 + \frac{nk_B T \Gamma_\infty^{tot}}{2} \ln\left(1 - \frac{\Gamma_a}{\Gamma_\infty^a} - \frac{\Gamma_b}{\Gamma_\infty^b}\right) - nk_B T (\Gamma_a + \Gamma_b) \quad (4.9)$$

Cet isotherme est valable dans le cas d'une interface relativement peuplée¹. Ainsi le modèle développé ici trouvera ses limites aux tensions de surfaces hautes, en pratique pour des tensions supérieures à 60mN/m.

4.3.4 Procédure de fit

4.3.4.1 Valeurs des paramètres adoptés

Le coefficient de diffusion est supposé égal à celui mesuré pour le $C_{14}TAB$ par Ribeiro et al. [76], $D = 9,0.10^{-10} m^2.s^{-1}$. Le rapport $\frac{\lambda_B}{\kappa}$ est pris égal à $2,3.10^{-17} m^{-2}$, c'est-à-dire inférieur d'un facteur 3 environ à la valeur théorique, comme rapporté récemment par Ritacco pour le $C_{14}TAB(2011)$ [48]. Ce choix se justifie par le fait que le potentiel effectif à l'interface pourrait être plus faible que le potentiel théorique.². Ainsi, l'adsorption est ralentie d'un facteur $\frac{k_{ads}(\Gamma_{eq})}{k_{ads}^0} = 10^{-4}$ environ entre une interface nue (k_{ads}^0) et une interface saturée ($k_{ads}^{\Gamma_{eq}}$) du fait de la barrière électrostatique.

4.3.4.2 Détermination des constantes d'adsorption et de désorption

On choisit de déterminer les quatre constantes $-k_{ads}^{trans}, k_{ads}^{cis}, k_{des}^{trans}, k_{des}^{cis}$ - en reproduisant la dynamique d'adsorption dans l'obscurité. On choisit de reproduire les courbes C et D de la figure 4.4 afin de décrire une interface suffisamment peuplée et donc éviter les limites du modèle pour de excès de surface faibles.

1. En pratique, cela implique que $\Gamma \gg \frac{\kappa}{\lambda_B} = \frac{\Gamma_{eq}}{40}$ d'après la valeur des paramètres adoptés par la suite
2. L'étude des films de savons confirmera que la valeur de la longueur de Debye, soit κ^{-1} est effectivement plus grande que la valeur théorique - donc que le rapport $\frac{\lambda_B}{\kappa}$ est plus faible.

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

La principale difficulté consiste à déterminer ces quatre constantes de la façon la plus indépendante possible. Il s'agit donc de savoir dans quelles conditions on peut déterminer telle ou telle constante indépendamment des trois autres.

Dans un premier temps, les constantes k_{ads}^{trans} , k_{des}^{trans} relatives au photo-isomère trans sont déterminées pour les données avec une fraction en trans est importante ($x_{trans} = 0,67$, courbe C). On fait l'hypothèse que la contribution des cis est négligeable sur ces données. Aux temps courts, le flux d'adsorption est prépondérant, la désorption est négligeable. C'est pourquoi, la constante d'adsorption k_{ads}^{trans} est obtenue par l'ajustement des données aux temps courts, ie. $t \lesssim 3s$. Au contraire, aux temps longs, le flux d'adsorption et de désorption s'égalisent. Le paramètre important, qui fixe la tension de surface, est le rapport constante $\frac{k_{des}^{trans}}{k_{ads}^{trans}(\Gamma_{eq})}$. Les données aux temps longs permettent donc d'estimer la constante de désorption k_{des}^{trans} .

Ayant caractérisé le photo-isomère trans, on introduit la contribution du cis pour ajuster la courbe D, cette courbe correspond à une fraction en cis importante ($x_{trans} = 0,17$). De même que pour le trans, la constante d'adsorption, k_{ads}^{cis} est déterminée aux temps courts et la constante de désorption k_{des}^{trans} sur les données aux temps longs.

On dispose donc d'un jeu des 4 paramètres (k_{ads}^{trans} , k_{ads}^{cis} , k_{des}^{trans} , k_{des}^{cis}). Pour affiner ces valeurs, l'ajustement des courbes est réitéré plusieurs fois en réintroduisant le jeu de constantes trouvé au pas précédent.

4.3.4.3 Fit final

La figure 4.9 montre l'adéquation entre le modèle d'adsorption et les données expérimentales. Les valeurs finales des différentes constantes sont rapportées dans la tableau 4.1.

On trouve que le cis s'adsorbe plus vite que le trans ($\frac{k_{ads}^b}{k_{ads}^a} \simeq 10$) et que le cis se désorbe plus vite que le trans ($\frac{k_{des}^b}{k_{des}^a} \simeq 300$).

	Trans	Cis
k_{ads}^0 (m.s ⁻¹)	$3,5.10^{-4}$	$3,5.10^{-3}$
$k_{ads}(\Gamma_{eq})$ (m.s ⁻¹)	$5,3.10^{-7}$	$5,3.10^{-8}$
k_{des} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$5,5.10^{-7}$	$1,65.10^{-4}$
$\omega_{\infty}(\text{Å})$	15	25

Table 4.1: Constantes d'adsorption et de désorption pour les photo-isomères trans et cis. La constante d'adsorption est donnée pour une interface nue k_{ads}^0 et une interface près de l'équilibre $k_{ads}(\Gamma_{eq})$.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

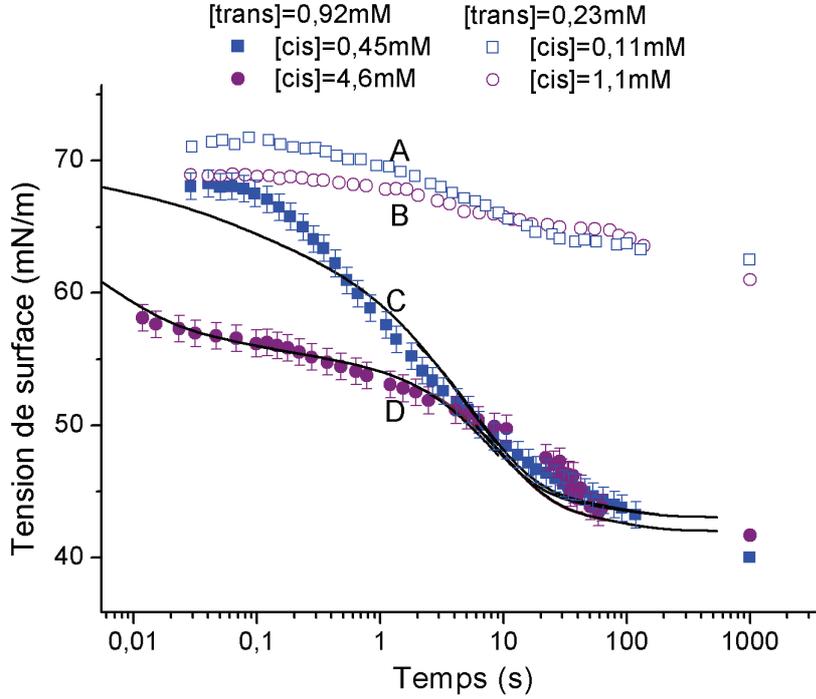


Figure 4.9: Ajustement du modèle mathématique d'adsorption avec les données expérimentales pour obtenir les différentes constantes d'adsorption du système. Les constantes d'adsorption k_{ads}^0 sont obtenues par fit aux temps courts et les constantes de désorption aux temps longs.

4.3.4.4 Limites du modèle

Pour estimer la précision des constantes, on répertorie les différents ensembles de solutions $(k_{ads}^{trans}, k_{ads}^{cis}, k_{des}^{trans}, k_{des}^{cis})$ qui restent raisonnablement dans les barres d'erreur des courbes. Les maximums et minimums de ces valeurs définissent la barre d'erreur sur une constante. On estime ainsi que la constante d'adsorption du trans $k_{ads}^0 = 3,5 \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1}$ est connue à plus ou moins $1 \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1}$. Le rapport $\frac{k_{des}^{cis}}{k_{des}^{trans}} = 300$ est connu à 30% près. La plus grande imprécision porte sur le rapport $\frac{k_{ads}^{cis}}{k_{ads}^{trans}} \sim 10$, avec une barre d'erreur de 50%.

D'autre part, la figure 4.9 montre qu'il est difficile de reproduire l'évolution de la tension de surface pour des valeurs supérieures à 60 mN/m. Effectivement, l'équation 4.9 suppose que l'interface est relativement peuplée.

On sait d'autre part que l'effet électrostatique sur le ralentissement de l'adsorption est délicat à décrire et que nous avons adopté un modèle (eq 4.4) avec peu de paramètres ajustables. Ce modèle présente certaines limites dans notre cas du fait de la condensation forte

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

des contre-ions à l'interface (mesuré au chapitre suivant), il est alors difficile d'estimer le rapport $\frac{\lambda_B}{\kappa_D}$ effectif de l'équation 4.4.

Toutefois, nous allons montrer par la suite que les simulations numériques concordent avec les mesures expérimentales. Ceci montre que malgré les imprécisions, et les hypothèses fortes du modèle, les constantes sont de bons ordres de grandeur pour estimer l'impact de la stimulation sur les flux d'adsorption à une interface peuplée.

4.3.5 Temps caractéristiques de l'adsorption

Pour rendre plus tangibles les valeurs de ces constantes, il est possible de déduire des temps caractéristiques d'adsorption et de désorption.

Temps de désorption

D'après l'équation d'adsorption cinétique (éq. 4.5), on pose le temps caractéristique de la désorption pour l'espèce "x" comme suit :

$$\tau_{des}^x = \frac{\Gamma_{\infty}^x}{k_{des}^x} \quad (4.10)$$

Le temps de désorption ainsi obtenu est de l'ordre de $\tau_{des}^{trans}=20$ s pour les trans ; alors les cis se désorbent avec un temps $\tau_{des}^{cis}=40$ ms. Cette valeur est cohérente avec les mesures expérimentales : la figure 4.4 montre qu'autour de $t=1$ s, les cis se sont déjà désorbés et ont été remplacés par les trans.

Temps d'adsorption

De même, on peut définir le temps caractéristique de l'adsorption τ_{ads} pour l'espèce "x" :

$$\tau_{ads}^x(\Gamma) = \frac{\Gamma}{k_{ads}^x(\Gamma)c_x} \quad (4.11)$$

Le temps d'adsorption à une interface nue (pour des excès de surface $\Gamma = \frac{\Gamma_{eq}}{10}$) est de 0,1 ms pour les cis et de 1 ms pour les trans. Ceci est cohérent avec les mesures expérimentales (fig. 4.4). Pour une interface saturée, les temps d'adsorption sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

En conclusion, ce modèle permet de mettre des chiffres sur les explications qualitatives précédentes (cf. 4.2). Il va également nous permettre de confirmer d'autres données expérimentales avant de pouvoir déduire le comportement de l'interface sous irradiation.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

4.3.6 Prédictions de la simulation numérique

Composition de l'interface en fonction de la composition de la solution

En utilisant les constantes données dans le tableau 4.1, nous avons reproduit numériquement l'adsorption dynamique. Nous allons montrer que ce modèle est cohérent avec les données expérimentales où l'on fait varier la composition de la solution.

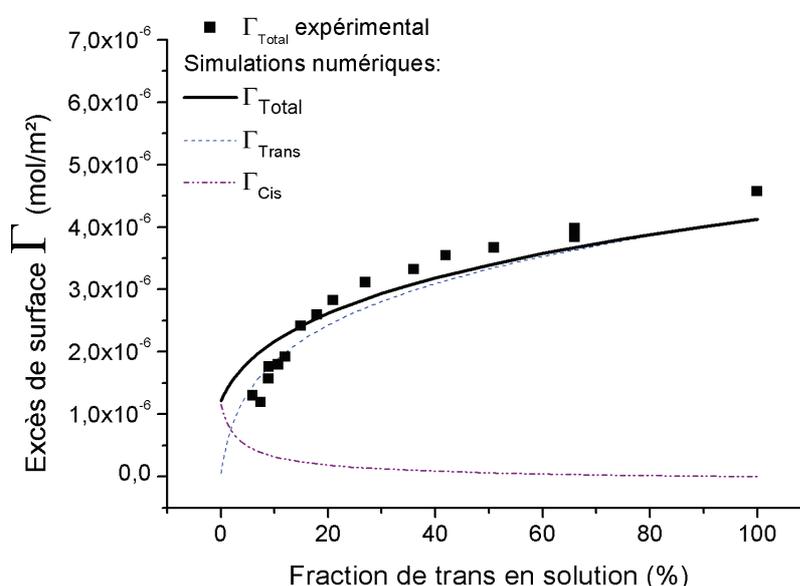


Figure 4.10: Excès de surface modélisé et expérimental en fonction de la composition de la solution L'évolution de l'excès de surface avec la fraction en trans concorde avec celle estimée d'après les mesures. La composition de l'interface est obtenue par modélisation, la contribution des cis n'est plus négligeable pour des fraction en trans de l'ordre de 10% environ. Modélisation pour une concentration de $c_{tot} = 0,6\text{g/L}$, données expérimentales tirées de 4.3

Le modèle permet de prédire l'augmentation de l'excès de surface Γ lorsque la fraction en trans en solution x_{trans} augmente, comme montré figure 4.10 ($c=1,38\text{mM}$, $t=100\text{s}$). D'après la modélisation, les trans sont largement majoritaires à l'interface pour des fractions x_{trans} supérieures à 20%, on retrouve l'observation expérimentale discutée en figure 4.3.

De plus, la courbe d'excès de surface total concorde avec les données expérimentales représentés en carrés pleins. L'excès de surface est estimé à partir de la mesure de tension de surface (figure 4.3) grâce à l'isotherme de Langmuir (éq. 1.6).¹ Cette adéquation entre

1. L'utilisation de cet isotherme se justifie par le fait que l'isotherme de Langmuir-VonSzyszkowski qui en dérive convient pour ajuster les isothermes de tension de surface expérimentaux, comme montré précédemment 4.1 (p. 48).

4.3 Compétition cis - trans à l'interface : modélisation et simulation

expérience et modèle confirme que le modèle, malgré les limites présentes, réussit à décrire la compétition dynamique entre les deux photo-isomères pour des compositions cis-trans différentes.

Compétition au cours de l'adsorption

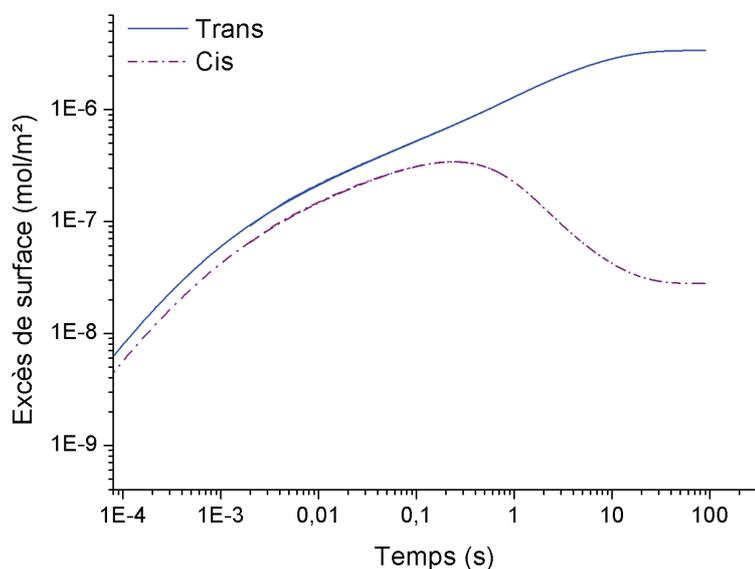


Figure 4.11: Adsorption dynamique du cis et du trans à une interface eau-air nouvellement créée L'adsorption préférentielle du trans et la désorption rapide des cis s'expriment pour des temps supérieurs à 200ms. (Modélisation faite pour une solution équilibrée en bleu.)

Le modèle mathématique permet d'aller plus loin que la mesure expérimentale de la tension de surface : il permet de distinguer la contribution du cis et du trans dans la dynamique d'adsorption. Ainsi, la figure 4.11 représente l'augmentation de l'excès de surface du trans et du cis pendant l'adsorption telle que simulée par le modèle pour $c=1,38\text{mM}$ et une solution équilibrée en bleu. Ainsi, l'excès de surface du cis et du trans augmentent de façon semblable dans un premier temps ; les deux photo-isomères s'adsorbent à des vitesses similaires. Puis à partir de $t \simeq 200\text{ms}$, l'excès de surface en isomère trans augmente tandis que l'excès de cis diminue : la compétition dynamique entre cis et trans a lieu. Donc pour $t \gtrsim 200\text{ms}$, les trans continuent de s'adsorber alors que les cis se désorbent.

4.4 Conclusion sur la compétition dynamique cis- trans à l'interface

Les deux photo-isomères rentrent en compétition lors de leur adsorption à l'interface eau-air. L'élaboration du modèle mathématique décrivant l'adsorption de deux photo-isomères en compétition, avec des effets électrostatiques, a permis de quantifier la différence d'affinité des isomères cis et trans pour l'interface. Ces simulations numériques et les mesures de tension de surface dynamique montrent conjointement que :

- L'isomère **trans est préférentiellement adsorbé** à l'interface aux temps longs ($t > 1s$).
- L'isomère **cis se désorbe** à l'échelle de 100ms ($\tau_{des}^{cis} = 40ms$).

Nous allons maintenant étudier comment cet **équilibre d'adsorption est perturbé par l'application du stimulus**. Les temps caractéristiques de l'adsorption établis précédemment vont être comparés au temps de photo-conversion afin de savoir comment ces flux d'adsorption sont modifiés par le flux de photo-conversion.

B. Interface stimulée : flux photo-induits à l'interface

Compétition entre adsorption et photo-conversion : une interface hors d'équilibre stationnaire

Nous allons montrer ici comment une interface à l'équilibre dans l'obscurité est modifiée par le déclenchement de l'irradiation. Pour cela, nous décrirons comment à l'échelle moléculaire les flux d'adsorption sont modifiés par la photo-conversion.

4.5 Observations expérimentales

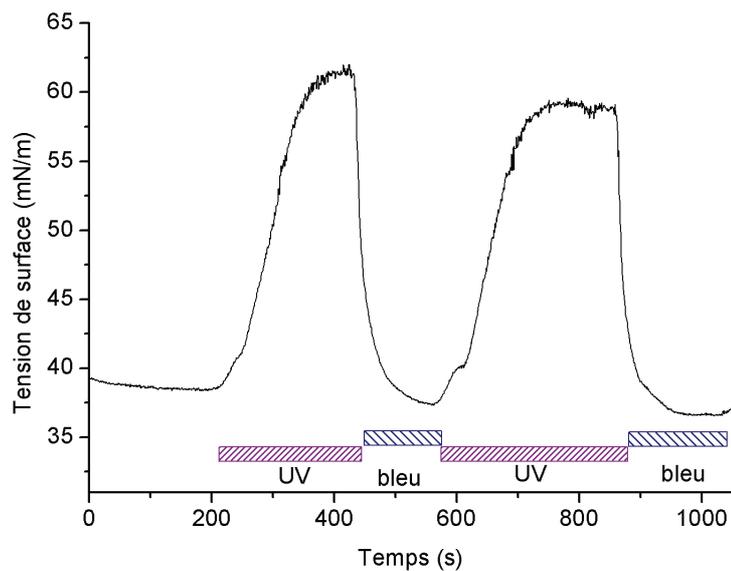


Figure 4.12: Contrôle de la tension de surface à une interface par exposition au stimulus bleu et UV alternativement Solution de concentration 1,7 mM en AzoTAB équilibrée sous bleu, puis exposée au stimulus UV puis bleu puis UV, mesures faites en goutte pendante, sur une goutte de $30\mu\text{L}$ environ, après 200s dans l'obscurité.

La littérature rapporte le plus souvent le cas où l'alternance de stimulus UV et bleu permet d'augmenter et de diminuer la tension de surface à dessein. Effectivement, la figure 4.12 montre un changement important et rapide de la tension de surface d'une solution alternativement exposée à un stimulus bleu et UV ($c=1,7\text{mM}$, $x_{trans}^{initial}=67\%$ en trans). Dans ce cas la goutte est uniformément éclairée.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

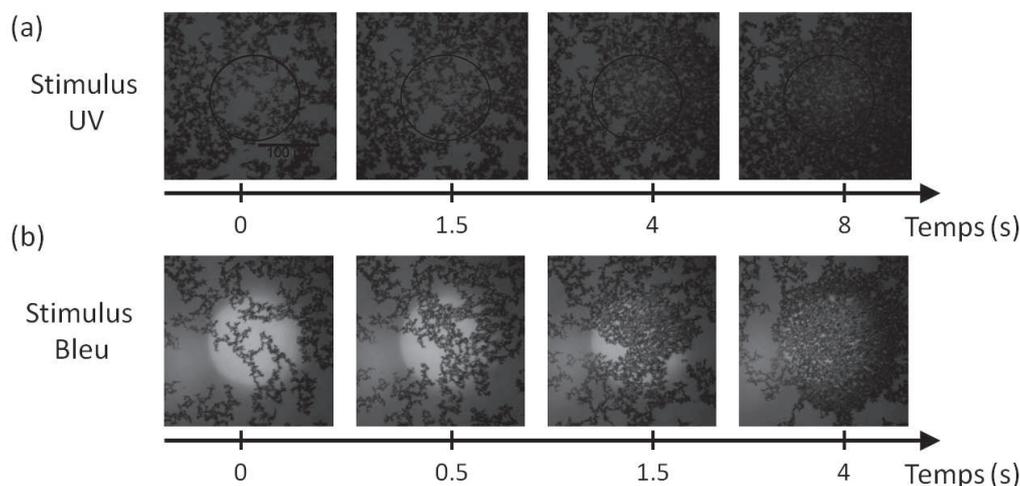


Figure 4.13: Observations des écoulements de Marangoni sur un interface stimulée grâce à une poudre de talc. Le cas (a) représente le cas usuel où une solution équilibrée en bleu est stimulée en UV, le mouvement du talc vers le spot UV traduit l'augmentation locale de tension de surface. La même observation est faite pour une solution équilibrée en bleu puis stimulée en bleu (cas (b)), traduisant la perturbation de l'interface sous stimulus. (Echelle de $100 \mu\text{m}$ donnée sur la première image)

Il est également possible de changer localement la tension de surface sous un spot lumineux. La variation locale de la tension de surface est observée par le mouvement de poudre de talc déposée à l'interface. Par effet Marangoni, le gradient de tension de surface provoque un écoulement de surface : la poudre se déplace vers les zones de tension de surface élevée. Dans le cas classique d'une solution équilibrée en bleu puis stimulée localement en UV, le talc est transporté vers le spot UV (cf Figure 4.13). Comme attendu, la tension de surface augmente sous le spot.

Toutefois, si la solution est **équilibrée sous bleu** puis **stimulée sous ce même stimulus bleu**, un écoulement vers le spot bleu est également observé. Le même écoulement est observé sur une solution préalablement équilibrée sous UV puis stimulée sous UV. Dans les deux cas, la tension de surface augmente localement sous le spot et pourtant la composition de la solution reste inchangée. Ainsi **l'interface est-elle fortement modifiée sans qu'il n'y ait de modification de la composition de la solution.**

Cette dernière observation prouve que, dans le cas d'une irradiation UV sur une solution équilibrée en bleu, le changement de tension de surface ne se résume pas seulement au passage d'un isotherme à un autre par changement de composition. Il faut aussi considérer que le stimulus perturbe fortement l'état de l'interface. Nous allons nous attacher tout au long de

ce chapitre à comprendre comment le **stimulus perturbe l'équilibre d'adsorption de l'interface**.

4.6 Tension de surface à l'interface photo-stimulée

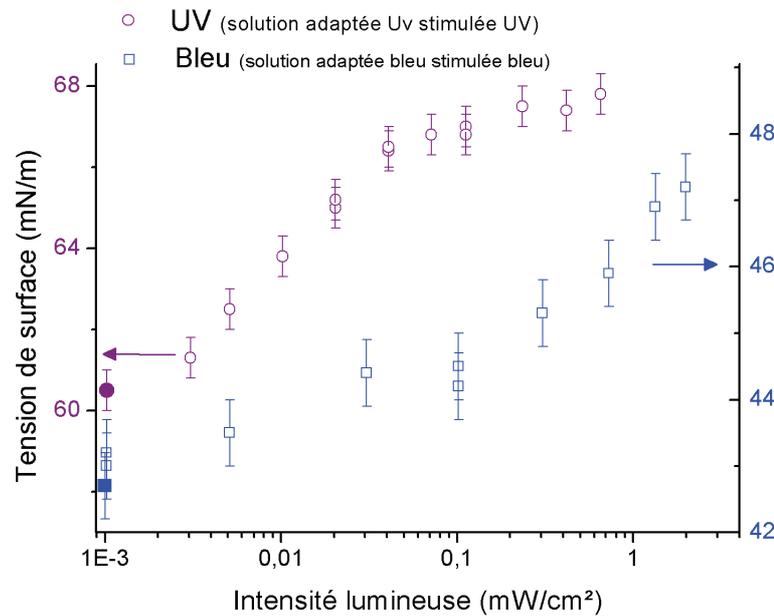


Figure 4.14: Tension de surface à une interface stimulée en fonction de l'intensité lumineuse La tension de surface dans l'obscurité est noté en signes pleins, celle sous stimulus en signe vides. Les solutions sont préalablement équilibrées sous bleu (resp. UV) puis l'interface est stimulée sous lumière bleue (resp. UV) ($c=1,15\text{mM}$). La composition de la solution ne change pas pendant la stimulation. La tension de surface augmente sous stimulus et ce d'autant plus que celui-ci est intense.

La tension de surface est mesurée à une **interface stimulée** dans le cas d'une solution équilibrée en bleu (resp. UV) puis stimulée en bleu (resp. UV). Les mesures sont faites par tensiométrie à goutte pendante, les valeurs sont celles mesurées après au moins 100s de stimulation à l'interface, la tension de surface est alors constante. La figure 4.14 présente la tension de surface en fonction de l'intensité du stimulus pour une concentration de $c = 1,15 \text{ mM}$.

Dans les deux cas, la même tendance est observée : la tension de surface est plus élevée sous stimulus (signes vides) que dans l'obscurité (signes pleins). De plus, la tension de surface est d'autant plus élevée que l'intensité lumineuse est forte. Cette variation avec l'intensité sera discutée plus tard. Afin de comprendre ces données, il est nécessaire d'étudier les flux

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

de molécules à l'interface photo-stimulée.

Contribution d'un échauffement local

Un effet d'échauffement local sous le spot lumineux pourrait exister et influencer sur l'augmentation de tension de surface sous le spot. La tension de surface est mesurée pour une goutte pendante exposée à un rayonnement infrarouge. L'absorbance de l'eau à 940 nm, pour une intensité de $370mW/cm^2$ induit un échauffement théorique quarante fois supérieur à celui associé à l'absorption du stimulus UV ou bleu. La tension de surface n'est pas toutefois affectée par l'application de l'IR pendant des périodes de 100 secondes. Ainsi, la stimulation n'engendre pas un effet d'échauffement significatif sur l'augmentation de la tension de surface.

4.7 Description de la dynamique de l'interface stimulée

4.7.1 Dépeuplement photo-induit de l'interface

Génération de cis à l'interface sous UV et bleu

Tout d'abord nous nous intéressons au **flux de photo-conversion** généré à l'interface par le stimulus. Il a été montré que les photo-isomères trans sont largement majoritaires à l'interface à l'équilibre. Mais, le stimulus tend à imposer une certaine composition à l'interface. Ainsi, le stimulus bleu impose une fraction de 35% de cis alors que l'interface est peuplée de 1% de cis (solution équilibrée en bleu). De même, l'irradiation UV impose une fraction molaire de 95% de cis à l'état-stationnaire alors que l'interface à l'équilibre ne contient que 20% de cis (pour solution équilibrée en UV) (d'après la figure 4.10). Ainsi, les deux stimulus déclenchent le même flux à l'interface : la photo-conversion d'une partie des trans en cis.

Régime transitoire de dépeuplement de l'interface

Les flux de molécules qui découlent de cette photo-conversion à l'interface stimulée peuvent être déduits en considérant les temps caractéristiques de l'adsorption et le temps de photo-conversion.

Le temps caractéristique de photo-conversion est de l'ordre de quelques secondes ($\tau_{photo} \sim 1 - 10s$) pour $I \sim 1 - 10mW/cm^2$. Le temps de désorption typique des cis à une interface peuplée est de moins de 100ms ($\tau_{des}^{cis} \simeq 40ms$). D'autre part, le temps d'adsorption des cis ou des trans à une interface peuplée est de l'ordre de quelques dizaines de secondes $\tau_{ads} \sim 10s$. Donc, les temps caractéristiques à une interface peuplée se comparent comme suit :

$$\tau_{des}^{cis} \ll \tau_{photo} < \tau_{ads}^{trans}, \tau_{ads}^{cis} \quad (4.12)$$

4.7 Description de la dynamique de l'interface stimulée

Ainsi la photo-conversion est plus lente que la désorption des cis, mais plus rapide que la ré-adsorption des cis et trans. Par conséquent, dès que le **stimulus crée des cis à l'interface**, ces **cis se désorbent rapidement** à l'échelle de quelques centaines de millisecondes. Toutefois, le flux de ré-adsorption est lent. Donc, les photo-isomères cis ou trans ne se ré-adsorbent que très faiblement à l'interface. **Le bilan de ces flux conduit donc à dépeupler l'interface irradiée**, l'excès de surface diminue. Ces flux sont schématisés figure 4.15. On comprend donc bien que la tension de surface à l'interface stimulée soit plus élevée que dans l'obscurité comme mesuré en figure 4.14.

Il est important de noter à ce stade que la photo-conversion est un processus plus lent que la désorption donc la photo-conversion est l'étape cinétiquement limitante du dépeuplement.

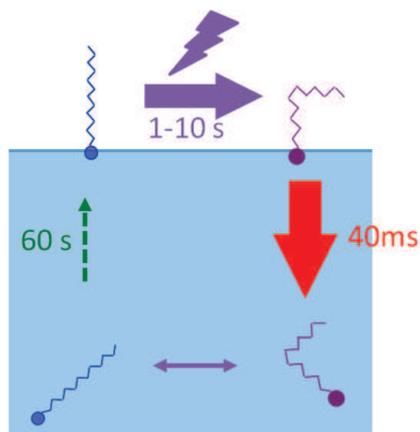


Figure 4.15: Schéma des flux moléculaires à l'interface stimulée La conversion d'une partie des trans en cis à l'interface déclenche la désorption rapide des cis, toutefois la ré-adsorption des cis et trans est peu importante car beaucoup plus lente. La stimulation déclenche un dépeuplement de l'interface. Les flèches de flux sont d'autant plus épaisses que le temps caractéristique est court.

4.7.2 Gradients de concentration en subsurface

Dans un premier temps, ce raisonnement sur les temps caractéristiques permet de prédire le sens des flux générés peu après le début de l'irradiation. Toutefois, les différentes populations de tensio-actifs impliqués dans les flux (cis et trans, à l'interface et en solution) voient leur équilibre modifié. Il faut donc considérer dans un deuxième temps que ces flux sont fortement couplés entre eux par des phénomènes de diffusion et les quantités de tensio-actifs. Un régime stationnaire est atteint pour lequel chacun des flux va pouvoir s'équilibrer avec les autres.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

D'autre part, ces flux génèrent un gradient de concentration de cis entre le voisinage immédiat de l'interface et le reste de la solution. La figure 4.16 montre les profils de concentrations issu de la modélisation au voisinage de l'interface (solution équilibrée en bleu, stimulée en bleu, $c=1,35\text{mM}$, $I = 5\text{mW}/\text{cm}^2$). La modélisation montre bien des gradients de concentration : une accumulation de cis et un appauvrissement en trans en sub-surface. Ces gradients sont l'illustration que l'interface sous stimulation est un **système hors d'équilibre stationnaire**.

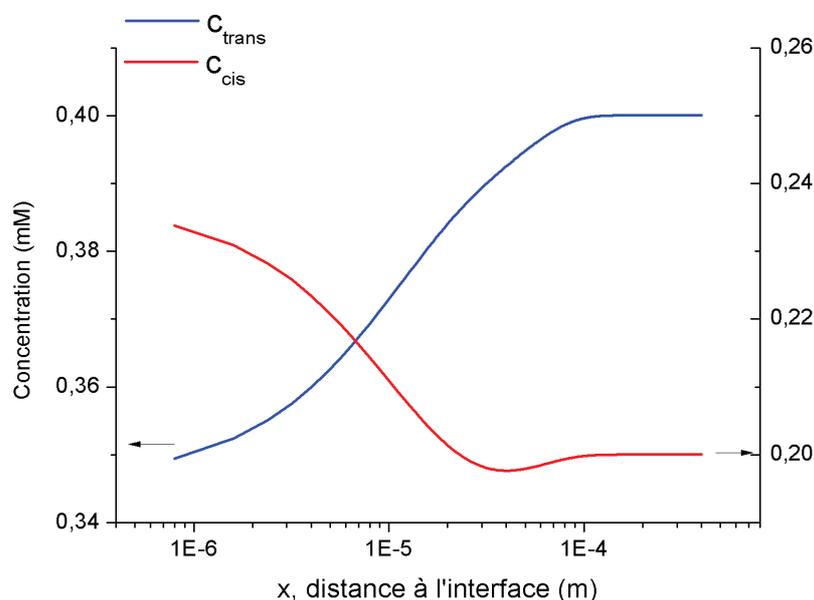


Figure 4.16: Profils de concentration en cis et en trans au voisinage de l'interface Données issues d'une modélisation pour une solution à 1,35mM en AzoTAB, équilibrée en bleu puis stimulée en bleu ($I = 5\text{mW}/\text{cm}^2$).

Ces gradients peuvent être également obtenus analytiquement en considérant les équations de diffusion en solution (eq. 4.7) en régime stationnaire, qui s'expriment comme suit :

$$\begin{cases} D \frac{\partial c_a}{\partial x^2} - a.c_a + b.c_b = 0 \\ D \frac{\partial c_b}{\partial x^2} + a.c_a - b.c_b = 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

Le profil de concentration au voisinage de l'interface pour l'espèce z est déduit, c'est une exponentielle décroissante :

$$c_z(x) = \alpha.e^{-\frac{x}{l_D}} + \beta \quad (4.14)$$

4.7 Description de la dynamique de l'interface stimulée

avec $\alpha = c_{sub}^z - c_{sol}^z$ et $\beta = c_{sol}^z$, avec c_{sol}^z la concentration de "z" en solution lorsque x tend vers l'infini. On précise que c_{sub}^z , ie l'amplitude du gradient n'est pas accessible analytiquement, seulement par la simulation numérique.

l_D , la longueur caractéristique de compétition entre diffusion et photo-conversion. Cette longueur décroît lorsque l'intensité augmente car a et b sont proportionnels à l'intensité I .

$$l_D = \sqrt{\frac{D}{a+b}} \quad (4.15)$$

La longueur de décroissance du gradient l_D s'élève à $100 \mu\text{m}$ pour une intensité de $I = 5\text{mW}/\text{cm}^2$ d'après l'équation 4.15.

L'établissement de gradients de concentration au voisinage de l'interface illustre le fait qu'à l'état stationnaire un équilibre dynamique entre les populations de tensio-actifs est maintenu par la stimulation. Cette étude suppose qu'il existe un réservoir infini de tensio-actifs. Toutefois, dans le cas d'un film mince de moins de 100 nm d'épaisseur, étudié dans le chapitre suivant, son épaisseur h est plus petite que la longueur typique du gradient de concentration : $h \ll l_D$. Ainsi, il ne peut y avoir de gradient de concentration dans ce film mince. Dans ce cas, la concentration peut être supposée identique et égale à la concentration c_{sub}^z en sub-surface. Nous pourrons donc utiliser ces valeurs pour connaître la concentration et la composition dans un film de savon photo-stimulé.

4.7.3 Bilan sur les flux photo-induits

Faisons le bilan de l'origine des flux photo-induits que nous venons de décrire. La composition de l'interface dans l'obscurité est dictée par la compétition dynamique d'adsorption entre cis et trans. La composition de l'état photo-stationnaire est dictée par les flux de photo-conversion. Ainsi lorsque l'interface est soumise au stimulus, il est impossible de faire coïncider les deux équilibres, équilibre d'adsorption et équilibre de photo-conversion. Il existe donc une compétition dynamique entre des flux d'adsorption et des flux de photo-conversion. De cette compétition naissent les flux photo-induits qui rétablissent un état stationnaire, produit d'un compromis entre équilibre d'adsorption et équilibre de photo-conversion.

4.7.4 Influence de l'intensité

En augmentant l'intensité, le flux de photo-conversion s'intensifie. Nous montrons comment le nouvel état stationnaire est alors modifié, et comment il est atteint.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

Dynamique de modification de l'interface sous stimulus

Nous caractérisons ici la vitesse à laquelle l'interface est modifiée par le stimulus et le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire. La figure 4.17 rapporte la tension de surface en fonction du temps pour différentes intensités d'irradiation. Ces données ont été obtenues comme décrit pour la figure 4.14 pour les solutions équilibrées en bleu puis stimulées en bleu. On précise que le stimulus bleu est déclenché 100s après avoir formé l'interface dans l'obscurité.

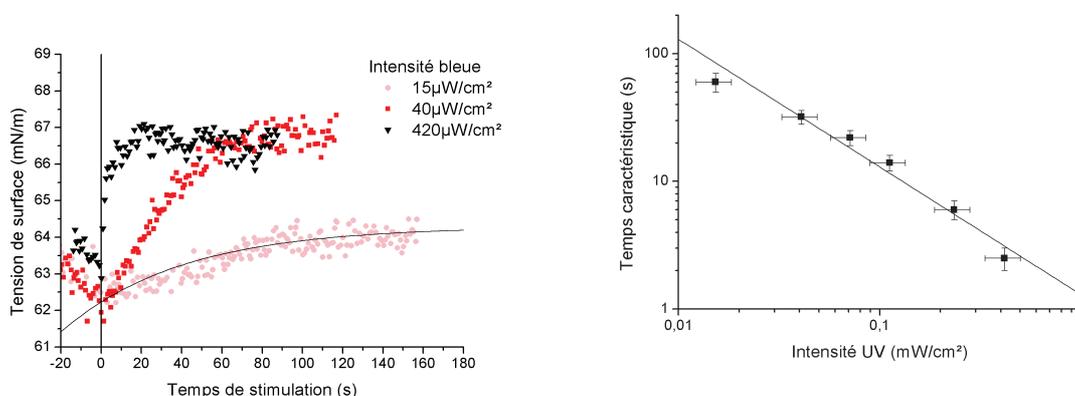


Figure 4.17: (gauche) Evolution de la tension de surface à partir du déclenchement du stimulus bleu à l'interface. L'augmentation de tension de surface est d'autant plus rapide que le stimulus est intense, elle suit une loi exponentielle décroissante (tracée en trait plein). Mesures en goutte pendante, sur solution équilibrée en bleu ($c=1,15\text{mM}$), éclairée en bleu.

Figure 4.18: (droite) Temps caractéristiques de modification de l'interface en fonction de l'intensité du stimulus Le temps caractéristique est issu de l'ajustement d'une exponentielle sur les mesures de tension de surface dynamique (données ci-contre). La ligne en trait plein ($y \propto x^{-1}$) montre que le temps caractéristique est inversement proportionnel à l'intensité : la dynamique est fixée par la photo-conversion de l'interface.

Il apparaît que l'augmentation de la tension de surface sous stimulus est d'autant plus rapide que l'intensité est importante. Les courbes de tension de surface dynamique sont ajustées avec une exponentielle décroissante du temps, et le temps caractéristique obtenu est reporté figure 4.18 pour différentes intensités. Il apparaît que ce temps caractéristique de modification de la tension de surface est inversement proportionnel à l'intensité, comme le temps caractéristique de photo-conversion comme montré en figure 4.18.

Donc la modification de l'interface est limitée par la photo-conversion de l'interface et non pas par la désorption des cis. Ceci confirme expérimentalement le fait que la photo-conversion est l'étape limitante d'après la discussion sur les temps caractéristiques (cf figure 4.15, p.69).

En conclusion, **l'interface est modifiée au rythme imposé par la photo-conversion.** Cette propriété permet donc d'écrire une relation entre le temps de photo-conversion et la dynamique de de modification de l'excès de surface :

$$\frac{-1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} \approx \frac{1}{\tau_{photo}} \quad (4.16)$$

Nous en étudierons les conséquences de cette dynamique de modification de l'excès de surface sur un système macroscopique plus complexe exposé dans le chapitre 6.

Une tension de surface contrôlée par l'intensité

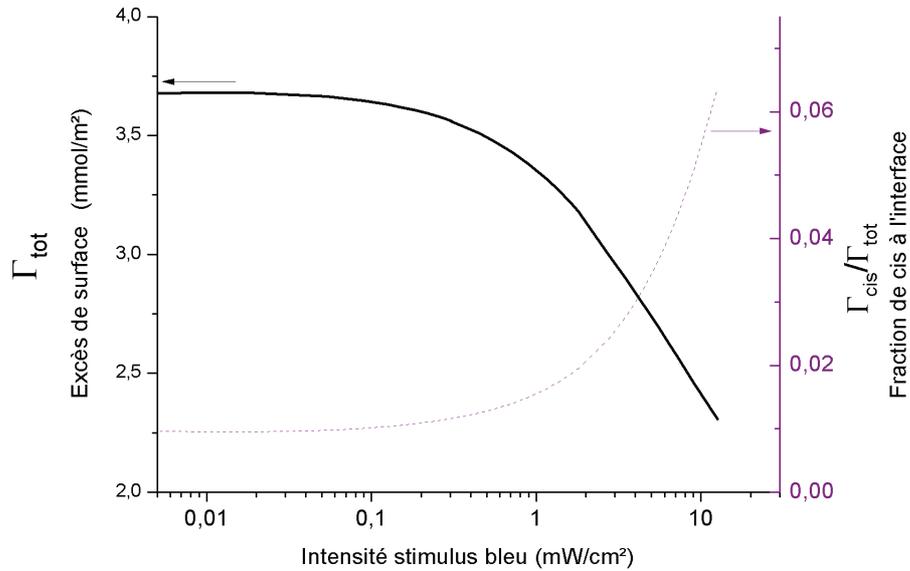


Figure 4.19: Excès de surface total Γ_{tot} et fraction de cis à l'interface $\frac{\Gamma_{cis}}{\Gamma_{tot}}$ en fonction de l'intensité du stimulus Lorsque l'intensité du stimulus augmente, la fraction de cis augmente comme conséquence directe d'une photo-conversion plus rapide. La désorption des tensio-actifs est plus importante. Modélisation réalisée pour une solution de concentration $c=1,35\text{mM}$, équilibrée en bleu et stimulée en bleu.

La figure 4.14 montre que la tension de surface mesurée augmente quand l'intensité du stimulus augmente : le phénomène de dépeuplement de l'interface s'amplifie. La modélisation montre également cette tendance en figure 4.19 : l'excès de surface diminue avec l'intensité bleue. En augmentant l'intensité du stimulus, la photo-conversion s'accroît, tous les flux résultants s'intensifient. De plus, la modélisation permet de montrer que la fraction de cis à l'interface augmente avec l'intensité.

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

Par conséquent, la tension de surface est peut être contrôlée finement par l'intensité du stimulus.

Adéquation entre simulation numérique et données expérimentales

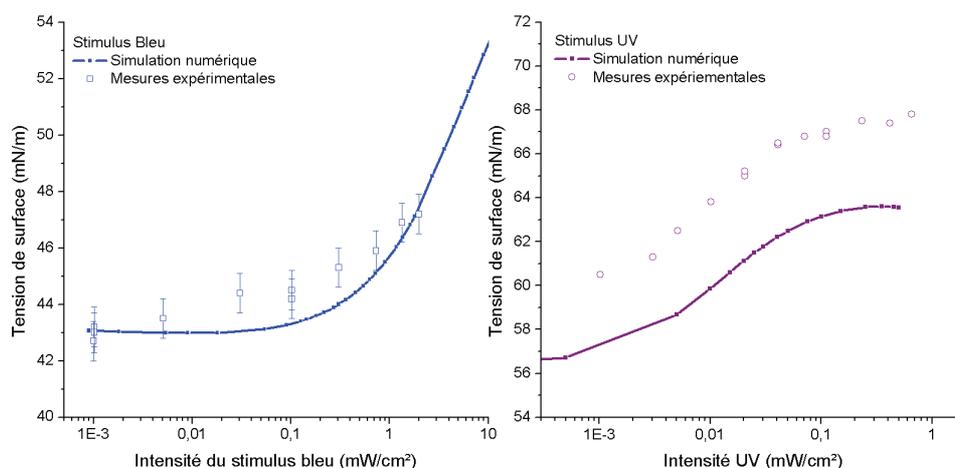


Figure 4.20: Comparaison des résultats de la modélisation et des données expérimentales donnant la tension de surface en fonction de l'intensité du stimulus Simulations et mesures sont faites pour une solution à 1,35mM d'AzoTAB, pour une solution équilibrée en bleu (resp. en UV) puis stimulée en bleu(resp. en UV) sur le graphique de gauche (resp. de droite).

D'autre part, l'augmentation de tension de surface prédite par le modèle est comparée aux données expérimentales, comme montré Fig. 4.20. Les deux cas usuels sont représentés : une solution équilibrée en bleu puis stimulée en bleu (graphique de gauche) et une solution équilibrée en UV puis stimulée en UV (graphique de droite).

Pour une stimulation bleue, l'accord entre modèle et expérience est bon : l'augmentation de la tension de surface intervient à partir de $I = 0,1mW/cm^2$, et la tension de surface passe de 43mN/m à 47mN/m entre l'obscurité et un stimulus de $0,1mW/cm^2$.

Pour un stimulus UV, la tension de surface, de l'ordre de 60mN/m, correspond à une interface peu peuplée. On atteint donc les limites de l'approximation de l'isotherme (4.9) utilisé dans le modèle. C'est pourquoi la valeur de tension de surface prédite et mesurée diffèrent de 3mN/m, même dans l'obscurité. Toutefois modèle et expériences montrent la même amplitude de variation de la tension de surface en fonction de l'intensité, et une même valeur de l'intensité $I = 0,005mW/cm^2$ au delà de laquelle la tension de surface devient

sensible à l'irradiation. La tension de surface augmente de 8mN/m entre l'obscurité et un stimulus UV de $I = 1\text{mW/cm}^2$.

4.7.5 Application à la génération d'écoulements de Marangoni

La figure 4.21 récapitule les différents flux photo-induits à l'interface, lorsque le stimulus est appliqué localement. Le dépeuplement local de l'interface induit un gradient de tension de surface important qui génère les écoulements de Marangoni décrits expérimentalement.

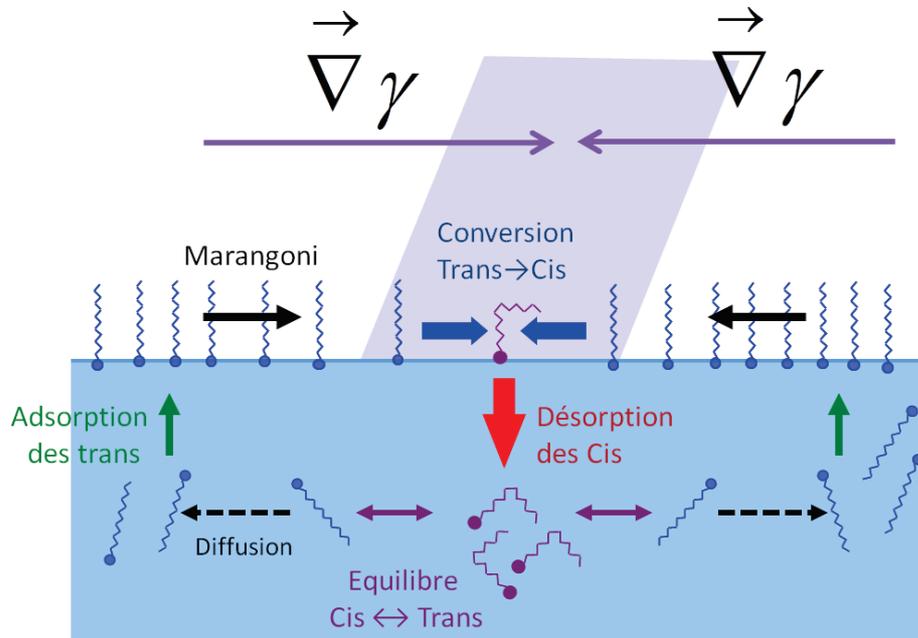


Figure 4.21: Bilan des flux d'adsorption à une interface photo-stimulée localement : génération d'un effet Marangoni

Comme discuté précédemment, l'absorbance élevée de la solution - absorbance de 1 pour une épaisseur de 2mm - fait que le changement de composition de la solution est drastiquement ralenti et dépend de l'agitation de la solution ou de la hauteur de solution éclairée (cf discussion 3.3.5). La composition moyenne de la solution évolue très lentement vers une composition équilibrée sous UV mais de façon peu prévisible. L'effet Marangoni perd de son intensité, mais sans que cette dynamique ne puisse être caractérisée simplement. C'est pourquoi stimuler localement un grand volume afin de changer la composition de solution trouve certaines limites.

Stimuler en bleu (resp. UV) une solution équilibrée en bleu (resp. UV) permet d'éviter ces inconvénients : l'effet Marangoni ne perd pas en intensité car il n'y a pas de dérive de

4. INTERFACES EAU-AIR PHOTO-STIMULÉES

la composition de la solution. Ainsi, **une seule longueur d'onde suffit** pour équilibrer la composition de la solution et augmenter localement la tension de surface. Ceci peut être mis à profit dans des systèmes miniaturisés ou des systèmes inadaptés à l'UV.

4.8 Conclusion sur les interfaces photo-stimulées

La simulation numérique et les mesures de tension de surface dynamique permettent de caractériser la compétition entre les deux-photo-isomères dans l'obscurité. Elles permettent d'étudier, dans un deuxième temps, la compétition entre l'adsorption des isomères et la photo-conversion à l'interface. Elles soulignent la capacité de ce tensio-actif photo-stimulable à générer des flux importants à l'interface photo-stimulée.

Flux de l'interface

L'adsorption préférentielle de trans fait que l'interface a une fraction en trans plus grande que celle dictée par le stimulus (UV ou bleu). Ainsi le stimulus convertit l'isomère trans en isomère cis, qui se désorbe de l'interface. La désorption rapide des cis permet d'avoir une dynamique de dépeuplement rapide. Ces flux photo-induits font de l'interface un système hors d'équilibre atteignant un état stationnaire. La conséquence directe est une augmentation de tension de surface sous irradiation. De plus, en augmentant l'intensité lumineuse contrôlant la photo-conversion, le dépeuplement s'accélère et s'amplifie.

Contrôler des écoulements sans changer la composition de la solution

La littérature signale le plus souvent une tension de surface modifiée en alternant une irradiation bleue et une irradiation UV. Notre étude prouve qu'en réalité la tension de surface peut être pilotée par une irradiation UV (resp. bleue) sur une solution équilibrée sous UV (resp. bleue). On montre pour la première fois qu'une tension de surface peut être finement pilotée en **contrôlant simplement l'intensité lumineuse et ce, avec une seule longueur d'onde**.

Nous verrons que cette dynamique de dépeuplement de l'interface contrôlée par l'intensité a de **nombreuses implications sur les films de savons et les mousses**. Nous allons dans un premier temps étudier comment cette modification de l'interface se répercute sur les interactions au sein d'un film de savon.

5

Films de savons photo-stimulés

A. Description des formes photo-induites

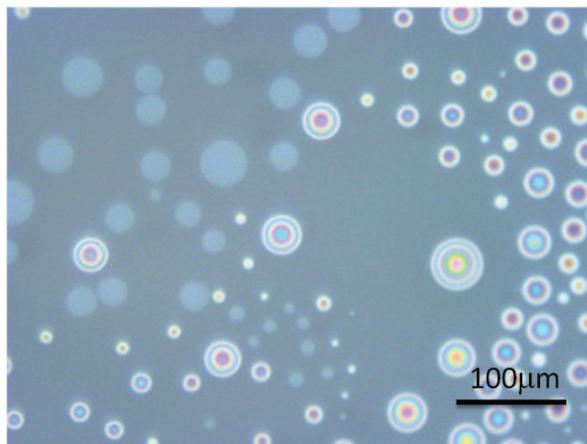


Figure 5.1: Observations d'un film de savon sous stimulus UV ou bleu : génération de deux types de formes sur le film. Les "galettes" sont des disques peu épais (disques grisés) et d'épaisseur bien définie ($\sim 10\text{nm}$). Les "îlots" sont des calottes sphériques (anneaux colorés concentriques) et peuvent atteindre une hauteur de plusieurs centaines de nanomètres.

Les films de savons créés à partir de la solution d'AzoTAB sont relativement stables, ils sont observés sous microscope grâce à la "thin film balance" fabriquée pendant cette thèse. Ils peuvent être stimulés en un point intense focalisé ou uniformément, et ce, en bleu ou en UV (cf 2.1, p. 23). Dans ces conditions, que ce soit en bleu ou en UV, la même observation est faite : deux types de formes apparaissent sur le film stimulé comme montré figure 6.25. Ces deux formes co-existent dans certaines conditions et sont stables à l'échelle du temps de vie du film de savon. L'une est appelée "îlot" (anneaux colorés concentriques sur la figure 6.25) du fait de sa forme en calotte sphérique. L'autre est appelée "galette" du fait de sa forme en

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

disque peu épais.

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à décrire **le profil et les conditions d'apparition de ces objets** photo-induits. Ensuite, nous développerons **comment est modifiée la pression de disjonction sous stimulus** dans le film pour **expliquer l'apparition des formes**. Finalement, nous pourrions caractériser leur **stabilité et leur évolution** dans le temps.

5.1 Description des îlots : formation de calottes sphériques

Il est important de noter que tout au long de cette section, les caractéristiques des îlots et des galettes sont les mêmes qu'ils soient déclenchés sous UV ou sous bleu, le stimulus bleu doit seulement être plus intense que le stimulus UV pour déclencher le même phénomène.

5.1.1 îlots photo-induits : des calottes sphériques à angle constant

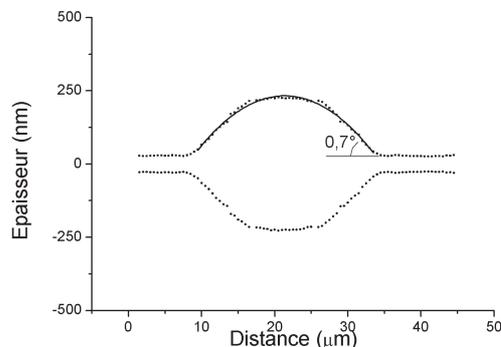


Figure 5.2: (gauche) Profil d'un îlot issu du contraste en lumière monochromatique.

Cet îlot est une calotte sphérique (ajustement en trait plein), de hauteur 450 nm, de rayon $20\mu\text{m}$ et d'angle de contact $0,8^\circ$. Le rayon de courbure est de $200\mu\text{m}$

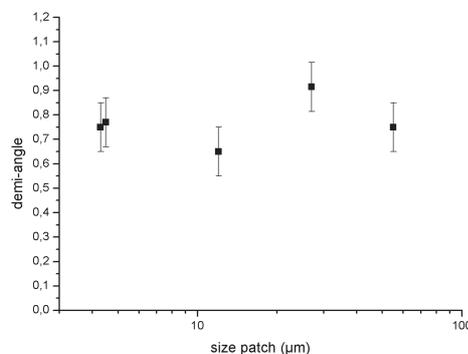


Figure 5.3: (droite) Angle de contact entre calotte sphérique et film en fonction du rayon de l'îlot L'angle semble constant, égal à $0,8^\circ$, sur une large gamme de taille d'îlot.

Les teintes de Newton (en lumière blanche) ou le contraste (en lumière monochromatique) permettent de caractériser le profil de ces formes comme décrit précédemment. La figure 5.2 donne un exemple de profil d'îlot. Celui-ci est déduit du contraste en lumière monochromatique ($\lambda = 660\text{nm}$) par l'équation 2.2. Leur rayon R_i varie entre $5\mu\text{m}$ et quelques centaines de microns, leur hauteur H_i varie de 60 nm à $1\mu\text{m}$ typiquement. Comme le montre

5.1 Description des îlots : formation de calottes sphériques

l'ajustement du profil d'épaisseur par l'équation d'une calotte sphérique¹ tracé en figure 5.2, les îlots sont des calottes sphériques.

L'angle de contact θ entre le film et la calotte sphérique est obtenu pour différents îlots, grâce à l'ajustement du profil en calotte sphérique. La figure 5.3 montre que cet angle est constant, égal à $0,75^\circ \pm 0,15^\circ$, pour des rayons d'îlots qui varient de $4 \mu\text{m}$ à $50 \mu\text{m}$.

Les îlots sont stables quelques dizaines de minutes. Mais ils évoluent, les îlots sont attirés les uns vers les autres et coalescent entre eux ou avec le ménisque du film. Leur apparition et leur évolution seront discutées plus loin (cf. 5.5.4).

5.1.2 Conditions de formation des îlots

Naissance des îlots

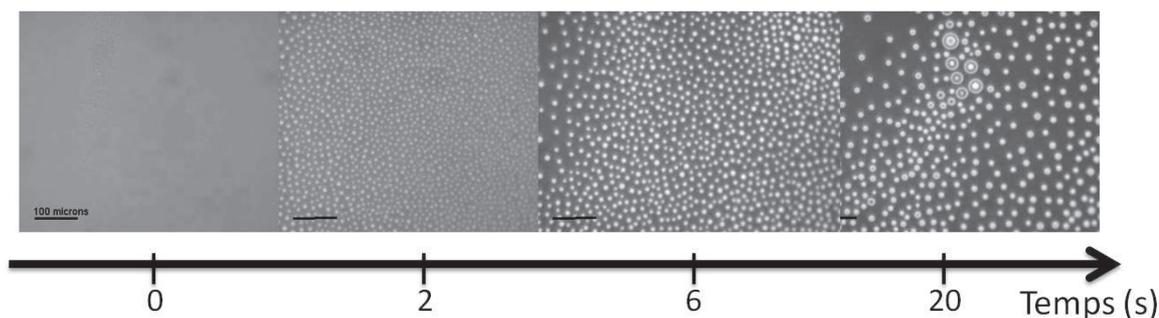


Figure 5.4: Photos de l'apparition d'îlots sous une stimulation bleue uniforme. Les îlots apparaissent simultanément et avec un motif très régulier.

La figure 5.4 montre comment les îlots naissent lorsque le film est stimulé uniformément. Les îlots apparaissent simultanément et à une distance très bien définie les uns des autres. La régularité spatiale et la simultanéité suggèrent un mécanisme de décomposition spinodale plutôt qu'une nucléation. Le paragraphe 5.5 permettra d'approfondir cet aspect.

Diagrammes de phase

La figure 5.5 montre les conditions dans lesquelles les îlots peuvent apparaître en fonction de l'intensité et de l'épaisseur initiale du film. Dans ce cas, la solution d'AzoTAB est équilibrée en bleu, le film est formé dans l'obscurité puis stimulé en bleu. Ces données correspondent à une concentration de 2,3mM d'AzoTAB ($c > \text{cmc}$), le diagramme est identique à une

1.

$$h(x) = \sqrt{R_c^2 - (x - x_c)^2} + h_c \quad (5.1)$$

avec R_c , le rayon de courbure de la calotte sphérique et (x_c, h_c) les coordonnées du centre de courbure.

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

concentration de 1,15mM ($c < c_{mc}$). L'intensité est normalisée par l'intensité maximale estimée autour de 10 à 20 mW/cm^2 .

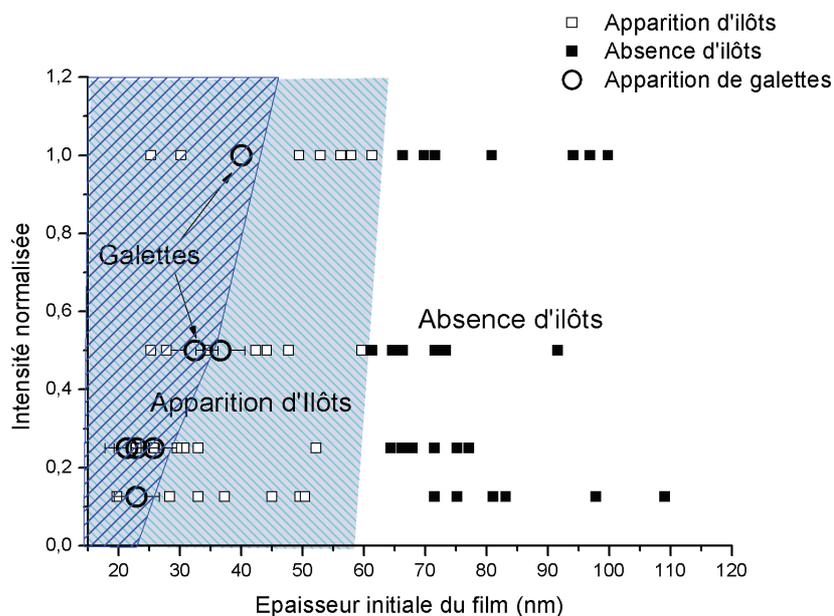


Figure 5.5: Diagramme de phase en fonction de l'épaisseur initiale du film et de l'intensité du stimulus. Les îlots apparaissent seulement sur des films de moins de 60 nm d'épaisseur initiale, indépendamment de l'intensité. Les galettes apparaissent pour des épaisseurs plus faibles mais qui tendent à augmenter avec un stimulus intense (jusqu'à 40nm). L'intensité est normalisée par $I_{max} \simeq 10$ à $20mW/cm^2$.

Il semble que les îlots apparaissent systématiquement sur des films de moins de 60nm. Cette frontière n'est pas modifiée par l'intensité du stimulus. Toutefois, une intensité minimale est requise pour déclencher l'apparition des îlots, elle est de l'ordre de $I/I_{max} = 0,05 \simeq 0,8mW/cm^2$ pour $c=1,15mM$ en stimulation bleue.

On peut aussi caractériser quelles sont les épaisseurs qui apparaissent finalement sur le film. La figure 5.6 montre l'épaisseur du film et l'épaisseur au sommet des îlots au moment où ceux-ci apparaissent. Le film initial se sépare entre un domaine continu d'épaisseur inférieure à 35nm et des îlots dont l'épaisseur au sommet au moins de 60nm. Il semble donc que le domaine d'épaisseur 35nm à 60 nm corresponde à des épaisseurs peu favorables pour le système. Ces observations sont valables pour un large domaine d'intensité en bleu mais également en UV.

En résumé, le film initial de moins de 60 nm se sépare en deux domaines : un domaine continu d'épaisseur plus fine ($< 35nm$) et des îlots ponctuels régulièrement espacés et plus épais que le film initial ($>60nm$).

5.1 Description des îlots : formation de calottes sphériques

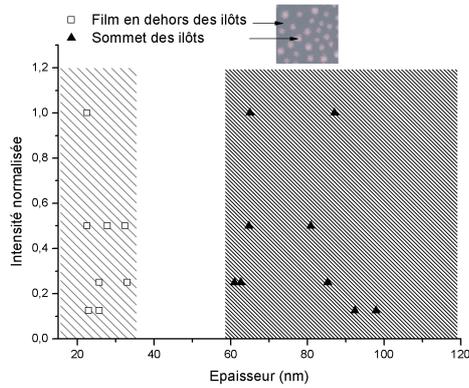


Figure 5.6: (gauche) Épaisseurs du film sous stimulus et épaisseurs au sommet des îlots juste après leur apparition Le film stimulé est aminci à une épaisseur de moins de 35 nm et des îlots de plus de 60 nm de hauteur apparaissent. Les épaisseurs entre 35 et 60 nm sont défavorables.

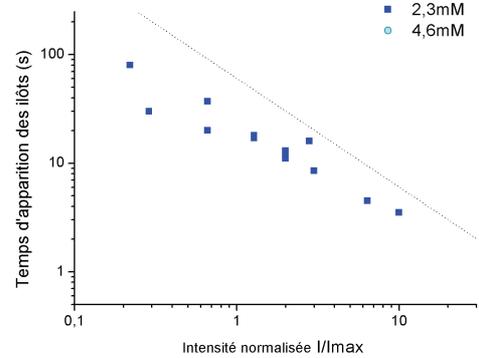


Figure 5.7: (droite) Temps d'apparition des îlots en fonction de l'intensité du stimulus pour une solution équilibrée en bleu et stimulée sous bleu, de concentration 2,3mM et 4,6mM. Le temps d'apparition des îlots semble inversement proportionnel à l'intensité tout comme le temps de photo-conversion, tracé pointillé. $I_{max} \simeq 10\text{à}20\text{mW/cm}^2$.

Temps de nucléation des îlots

La figure 5.7 montre le temps nécessaire à l'apparition des îlots en fonction de l'intensité du stimulus bleu (pour $c=2,3\text{mM}$). Il semble que le temps d'apparition soit inversement proportionnel à l'intensité, au même titre que le temps de photo-conversion. Le phénomène limitant lors de l'apparition des îlots est donc la photo-conversion.

D'autre part, la ligne en pointillés est le temps caractéristique de photo-conversion τ_{photo} en fonction de l'intensité bleue, ie. la courbe $\tau_{photo} = (a + b)^{-1} = ((\tilde{a} + \tilde{b})I)^{-1}$, avec a et b les constantes de photo-conversion. Il apparaît que le temps d'apparition mesuré est plus faible que le temps de photo-conversion τ_{photo} pour $c=2,3\text{mM}$. Ainsi les îlots apparaissent avant que la photo-conversion soit achevée.

L'ESSENTIEL

Un film de moins de 60 nm d'épaisseur se sépare en deux domaines sous stimulation : un domaine continu mince de moins de 35 nm et des calottes sphériques appelées îlots, d'au moins 60 nm d'épaisseur, de rayons et hauteurs variables mais d'angle constant. L'apparition des îlots en motif réguliers fait penser à une décomposition spinodale entre deux domaines d'épaisseurs. La dynamique d'apparition est limitée par la photo-conversion.

5.2 Description des galettes

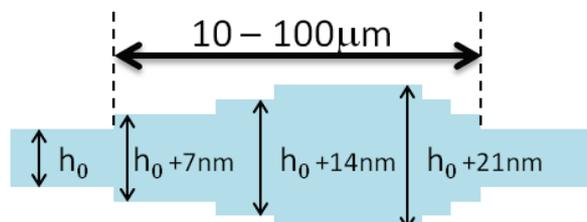


Figure 5.8: Profil schématisé d'une galette. Le rayon varie typiquement entre $10\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ et l'épaisseur d'une couche est de l'ordre de 5 à 10 nm. Plusieurs couches peuvent se superposer.

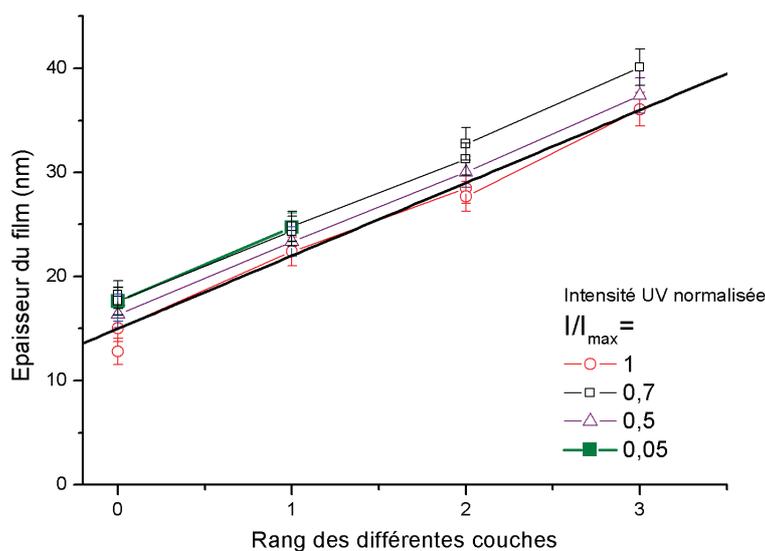


Figure 5.9: Différentes épaisseurs des couches superposées pour 4 intensités UV de stimulation pour une solution de 3,5mM d'AzoTAB et 10mM NaCl équilibrée sous UV avant de former le film, stimulé sous UV. L'intensité UV est normalisée par $I_{\max} = 10\text{ à }20\text{ mW/cm}^2$

Comme le montre le profil schématisé figure 5.8, les galettes sont des disques de rayon variable, entre 10 et 100 μm , et d'épaisseur de 5 à 10 nm. Ces couches peuvent se superposer. La figure 5.9 rapporte les épaisseurs mesurées pour différentes couches empilées et pour 4 intensités de stimulation UV. Les données correspondent à une solution de 3,5mM d'AzoTAB et 10mM en NaCl équilibrée sous UV puis stimulée sous UV. Malgré une intensité variable, l'épaisseur de chaque couche est identique et égale à $\delta h = 7\text{ nm}$. Cette épaisseur δh n'est pas sans rappeler le diamètre hydrodynamique des micelles mesuré en DLS (5 à 6 nm).

Le nombre maximal de couches observées pendant 3 min d'un stimulus UV est tracé en fonction de l'intensité en figure 5.10. Le nombre de couches superposées augmente avec l'intensité de stimulation. En effet, il peut atteindre jusqu'à 5 couches à l'intensité maximale.

D'autre part, d'après le diagramme de phase 5.5 discuté précédemment (p. 80), les galettes apparaissent sur des films plus minces que pour les îlots. Mais plus le stimulus est intense, plus les galettes peuvent apparaître sur des films épais (jusqu'à 40 nm à l'intensité maximale).

La formation de galettes est donc favorisée par un film d'une épaisseur faible et une intensité importante.

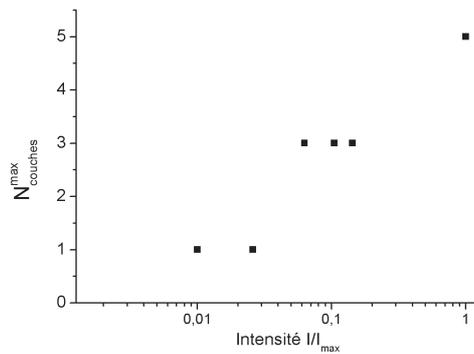


Figure 5.10: (gauche) Effet de l'intensité sur le nombre maximal de couches observées en 3min de stimulation UV ($c=3,5\text{mM}$ d'AzoTAB ; $[\text{NaCl}]=10\text{mM}$; $I_{\text{max}} = 2\text{à}4\text{mW}/\text{cm}^2$)

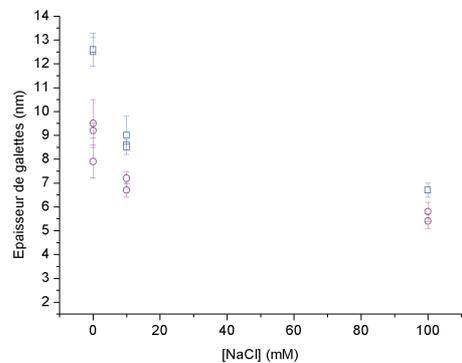


Figure 5.11: (droite) Epaisseurs des galettes pour différentes concentrations en NaCl (0,10 et 100mM) Les deux séries de données correspondent au stimulus bleu et au stimulus UV. Pour une même concentration en sel, les points correspondent à différentes intensités. ($c=3,5\text{mM}$))

L'épaisseur des couches mesurées diminue avec la concentration en NaCl, comme le montre la figure 5.11. Les mesures sont faites pour une stimulation UV et une stimulation bleue, pour une solution de 3,5mM d'AzoTAB. La diminution de l'épaisseur avec $[\text{NaCl}]$ est cohérente avec l'idée que ces couches seraient une sur-épaisseur de micelles ou de bicouches, dont l'épaisseur diminuerait par écrantage des charges avec le sel.

L'ESSENTIEL

Les galettes sont des couches superposées dont l'épaisseur est semblable à celle de bicouches ou de micelles. Leur apparition est favorisée par une épaisseur de film faible et une intensité forte.

B. Modification de la pression de disjonction sous stimulus

Afin de comprendre la formation de ces objets, nous allons décrire comment le stimulus modifie les interactions au sein du film. Le but est donc de montrer comment la pression de disjonction évolue sous stimulus. Dans un premier temps, la pression de disjonction est étudiée pour un **film dans l'obscurité**. Nous en déduisons quels sont **les paramètres qui gouvernent ces interactions** et comment ils sont modifiés par la stimulation.

NB : Nous verrons que le film sous stimulus voit sa concentration augmenter au-delà de la cmc, comme développé plus loin. C'est pourquoi nous choisissons d'étudier les isothermes de pression de disjonction pour une concentration au delà de la cmc.

5.3 Pression de disjonction d'un film de savon dans l'obscurité

5.3.1 Influence de la concentration

Les isothermes de pression de disjonction sont mesurés par la technique de la "thin film balance" décrite précédemment (cf 2.1).

On cherche à connaître l'influence de la **concentration totale en AzoTAB** sur les isothermes. La figure 5.12 montre des isothermes mesurés pour une même composition - $x_{trans} = 84\%$ - et des concentrations en AzoTAB différentes. Les concentrations sont au-dessus de la cmc et les films sont maintenus dans l'obscurité pendant la mesure.

Il apparait que les isothermes sont très semblables, et ce pour un domaine de concentrations allant de $c=2,3\text{mM}$ à $c=16\text{mM}$ (soit 1,4 à 10 fois la cmc). La concentration, au dessus de la cmc, n'affecte pas la pression de disjonction. Ces isothermes peuvent être décrits par le modèle DLVO, comprenant un terme électrostatique, un terme de Van der Waals et un terme d'interactions de coeur-durs (cf. 1.4.3, p 20) :

$$\Pi(h) = \alpha \cdot e^{-h/\lambda_D} - \frac{A}{6\pi h^3} + \frac{C}{h^9} \quad (5.2)$$

α , le préfacteur du terme électrostatique est relié au potentiel de surface ψ ou à la charge de surface σ_s comme suit :

$$\alpha = 64RTc_{ion} \tanh^2\left(\frac{F\psi}{4RT}\right) \quad (5.3)$$

$$= 64RTc_{ion} \tanh^2\left(\frac{F \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\sigma_s \cdot \lambda_B}{\kappa_D}\right)}{2e}\right) \quad (5.4)$$

5.3 Pression de disjonction d'un film de savon dans l'obscurité

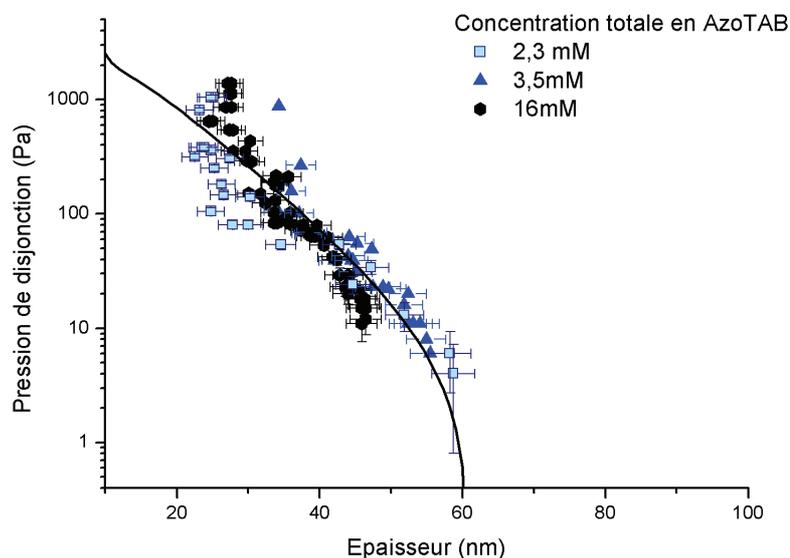


Figure 5.12: Isothermes de pression de disjonction pour une fraction molaire $x_{trans} = 0,86$, à différentes concentrations en AzoTAB Les isothermes sont semblables, pour ces concentrations au dessus de la cmc ($c=2,3\text{mM}$, $3,6\text{mM}$, 16mM). L'ajustement avec le modèle DLVO est montré en trait plein ($A = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{J}$; $C = 2 \cdot 10^{-37} \text{J} \cdot \text{m}^6$; $\lambda_D = 8 \text{nm}$; $\alpha = 13000 \text{Pa}$)

L'ajustement des données par l'équation 5.2 est donné en trait plein figure 5.12.

La constante de Hamaker est prise égale à celle de l'eau, $A = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{J}$; cette valeur convient également pour le reste des isothermes mesurés dans ce chapitre. La constante du terme de coeur dur est prise égale à $2 \cdot 10^{-37} \text{J} \cdot \text{m}^6$, pour le reste de l'étude.

La fonction tracée en trait plein correspond à une longueur de Debye de $\lambda_D = 8,5 \text{nm}$ et le préfacteur de l'exponentielle est $\alpha = 11000 \text{Pa}$, si bien que le potentiel de surface est de $\psi = 23 \text{mV}$. Cette fonction semble décrire les trois isothermes de façon satisfaisante. Si la longueur de Debye et le potentiel de surface devaient légèrement varier entre les isothermes, la longueur de Debye varierait de moins de 1 nm ou le potentiel de moins de 1500 Pa.

D'après les données, le potentiel de surface ψ et la longueur de Debye λ_D semblent peu varier avec la concentration. D'une part, l'excès de surface Γ ne varie pas au dessus de la cmc, donc le potentiel de surface ψ , qui en dépend par l'équation 1.29 est constant. D'autre part, les contre-ions bromures sont fortement condensés aux micelles d'après les mesures de potentiel d'électrode spécifique montrés en Annexe A.3.2 (p. 159). L'augmentation de la concentration n'implique donc pas une augmentation de la concentration en ions libres. Ainsi, la longueur

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

de Debye est constante.

Le fait que la concentration - au-dessus de la cmc - n'a pas d'influence sur la pression de disjonction se vérifie également pour une autre composition - $x_{trans} = 30\%$ - comme montré figure B.1, en Annexe, p. 163.

5.3.2 Influence de la composition cis- trans

On cherche à connaître l'influence de la **fraction en trans** x_{trans} sur la pression de disjonction. Différents isothermes de pression de disjonction sont mesurés dans l'obscurité, pour une même concentration en AzoTAB ($c=16\text{mM}$) et une fraction de trans différente - $x_{trans} = 30, 40, 50, 84$ et 98% . La concentration reste au-dessus de la cmc, quelle que soit la composition.

La figure 5.13 montre que la pression de disjonction est modifiée par la composition. A pression fixée, un isotherme est décalé vers les épaisseurs plus faibles pour une fraction en trans x_{trans} plus faible. L'apparition d'une deuxième branche d'isotherme pour $x_{trans} = 98\%$ sera discutée par la suite. On tente d'ajuster le modèle DLVO sur ces courbes pour identifier quel paramètre est modifié par le changement de composition.

Modification des interactions électrostatiques

Nous allons montrer que la modification des isothermes avec la composition est due à un changement des interactions électrostatiques plutôt que les interactions de Van der Waals.

D'une part, l'électrostatique est l'interaction prédominante sur les isothermes mesurés, car la branche est répulsive. D'autre part, la constante de Hamaker ne semble pas varier avec la composition ou la concentration. En effet, la constante de Hamaker du film dépend de l'indice de réfraction de la solution n_s comme suit :

$$A = \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_s^2 - n_a^2)^2}{(n_s^2 - n_a^2)^{3/2}} \quad (5.5)$$

avec n_a l'indice de réfraction de l'air, h est la constante de Planck et $\nu_e = 3,0 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$, la fréquence de résonance plasmon des électrons. L'indice de réfraction de la solution est mesuré pour différentes compositions (UV et bleu) et différentes concentrations (1,15mM et 16mM). Il apparait que l'indice de réfraction dévie de moins de 0,2 % de la valeur de l'indice de l'eau. Donc la constante de Hamaker ne varie pas entre les différentes isothermes. C'est pourquoi la constante de Hamaker est fixée, égale à celle de l'eau, comme précédemment. Par conséquent, les différences entre isothermes s'expliquent non par une modification des interactions de Van der Waals mais par **une variation des interactions électrostatiques**.

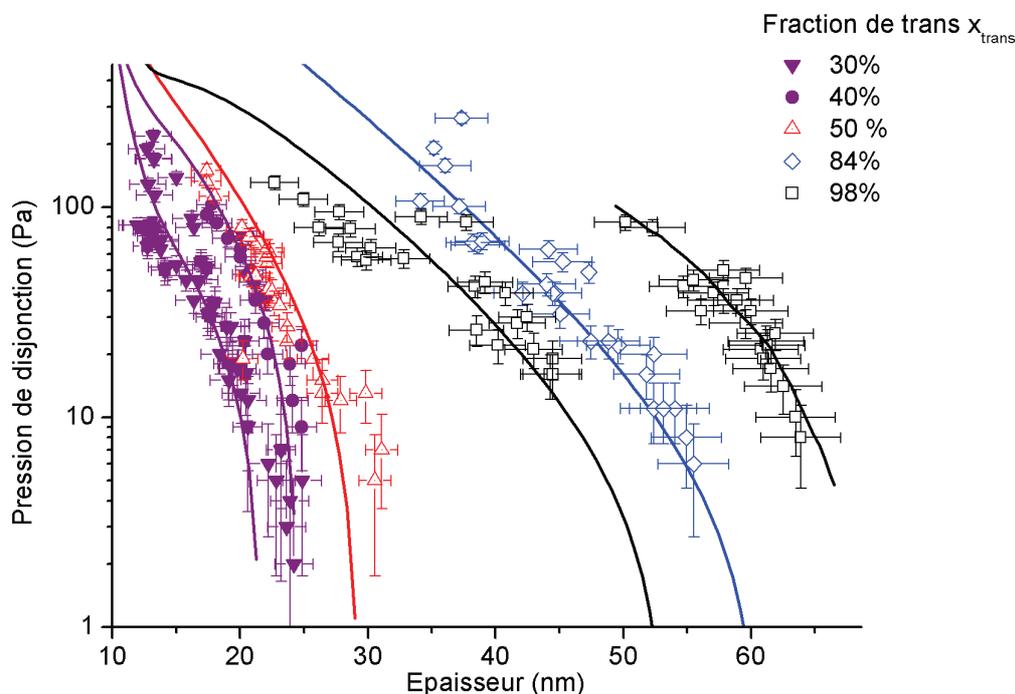


Figure 5.13: Isothermes de pression de disjonction pour une même concentration d'AzoTAB - 16mM - et des compositions différentes ($x_{trans} = 30, 40, 50, 84$ et 98 %) Un film contenant une fraction de cis importante voit son isotherme décalé vers les épaisseurs plus faibles. L'ajustement du modèle DLVO pour chaque courbe est donné en trait plein.

Variation de la longueur de Debye

Dans le terme électrostatique, on peut se demander si la variation serait plutôt due à un changement de potentiel de surface ψ ou à de la longueur de Debye λ_D . La tension de surface varie peu avec la composition x_{trans} pour $c > c_{mc}$, comme le montre les isothermes (p.48). Donc, l'excès de surface est peu modifié par x_{trans} au dessus de la c_{mc} . On s'attend à mesurer des potentiels de surface semblables sur chaque isotherme. Ainsi pour ajuster le modèle DLVO, on choisit des préfacteurs α du même ordre de grandeur, la longueur de Debye étant le véritable paramètre ajustable. Les fits obtenus sont montrés en traits pleins sur la figure 5.13. Les valeurs de α , du potentiel de surface ψ , de longueur de Debye λ_D sont reportés dans le tableau ci-dessous. Le potentiel de surface ψ est déduit de α par l'équation 1.28.

Les **potentiels de surface** obtenus sont de l'ordre de 10mV à 23mV. Compte-tenu de l'incertitude élevée sur le potentiel, on ne peut dégager une évolution claire du potentiel de surface avec la composition.

Ces valeurs de potentiel correspondent à une charge de surface de $\sigma_s = 1$ à 2 mC/m^2 .

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

x_{trans}	α (Pa)	ψ (mV) \pm 5nm	λ_D (nm) \pm 0,5 nm	$\lambda_D^{estimé}$
98%	5000	18	9	9,2
84%	10500	23	8,5	8,5
50%	9000	19	6	6,5
40%	12000	16	5,5	5,9
30%	6000	10	5,5	5,1

Table 5.1: Paramètres du fit DLVO des isothermes de pression de disjonction pour différentes compositions Les valeurs de α , ψ et λ_D sont issus des fits expérimentaux, $\lambda_D^{estimé}$ est issu du calcul, $\lambda_D = 8,5nm\sqrt{\frac{1,3mM}{cmc}}$

Avec un excès de surface de $\Gamma = 8.10 - 6mol.m^{-2}$, la proportion des tensio-actifs adsorbés chargés s'élève à moins de $\frac{\sigma_s}{e\Gamma} = 1\%$. Une condensation forte des contre-ions à l'interface pourrait expliquer cette valeur. En effet, peu d'études ont été publiées sur les valeurs de potentiel au-dessus de la cmc, et en particulier pour des tensio-actifs cationiques [77], mais de récentes études montrent qu'une forte condensation des contre-ions sur l'interface est à considérer [46, 78]. Ainsi, pour un dimère cationique de tête polaire "TAB", Espert et al. montrent que le potentiel atteint 40mV -soit 13% de l'excès de surface chargé - du fait de la condensation [75]. De même, une étude au-dessous de la cmc a montré que les charges de surfaces correspondent à un pourcentage de tensio-actifs chargés de 10% à l'interface [49].

D'autre part, la **longueur de Debye** décroît significativement lorsque la fraction de trans passe de 100% à 30% (9 nm à 5,5nm). Nous allons maintenant montrer que la variation de la longueur de Debye peut s'expliquer par la **variation de la cmc**. Les bromures sont fortement condensés sur les micelles comme discuté précédemment. Ceci se vérifie quelle que soit la fraction de trans, d'après les mesures d'électrophorèse capillaires données en Annexe (cf A.3.2, p. 159). Donc, la majorité des contre-ions de la solution proviennent des monomères et leur concentration est donnée par la cmc. Lorsque la fraction en trans diminue, la cmc augmente. La concentration en bromures libres augmente et donc la longueur de Debye diminue. Plus précisément, la longueur de Debye varie comme $\lambda_D \propto c_{ion}^{-1/2} \propto (cmc)^{-1/2}$, avec c_{ion} la concentration en ions libres. On considère que la longueur de Debye est de 8,5 nm pour $x_{trans} = 84\%$, pour une cmc de 1,3mM (cf. isothermes 5.12; p. 85). On en déduit que la longueur de Debye pour différentes fractions en trans peut s'écrire :

$$\lambda_D = 8,5nm\sqrt{\frac{1,3mM}{cmc}} \quad (5.6)$$

5.4 Estimation de la pression de disjonction d'un film stimulé

Les valeurs de longueur de Debye ainsi estimées sont reportées dans le tableau 5.1. L'estimation de la longueur de Debye concorde relativement bien avec les valeurs issues du fit. Ceci montre que la variation de la longueur de Debye peut être attribuée à la **variation de la cmc**.

Les mesures d'électrophorèse capillaires confirment cette idée. L'augmentation de la cmc, par application d'UV, fait augmenter la concentration en ions libres et explique l'augmentation du courant électrique observée (cf. A.3.2, p.159).

L'ESSENTIEL

En conclusion, les **interactions électrostatiques** ne sont pas modifiées par la concentration totale en tensio-actifs, au dessus de la cmc. Mais dès que la fraction en trans diminue, elles sont **affaiblies**. - 1. Le **potentiel de surface** est peu modifié car l'excès de surface est constant. - 2. La **longueur de Debye** diminue car l'augmentation de la cmc induit une augmentation de la concentration en bromures libres.

5.4 Estimation de la pression de disjonction d'un film stimulé

La pression de disjonction, une fois caractérisée dans l'obscurité, est étudiée pour un **film soumis à un stimulus**.

Toutefois, la méthode classique de "thin film balance" requiert que l'épaisseur soit déterminée expérimentalement sur un film à l'équilibre, après un certain temps de drainage. La génération continue d'îlots et de galettes empêche de mesurer l'épaisseur d'équilibre et d'utiliser la méthode de "thin film balance" sous stimulus.

5.4.1 Méthodes alternatives pour mesurer la pression de disjonction

Il est envisageable de mesurer autrement la pression de disjonction. Deux techniques ont été explorées ici. La méthode de drainage décrite par Bergeron [62] consiste à mesurer l'évolution de la hauteur dans le temps car l'équation de drainage fait intervenir la pression de disjonction. Mais la génération d'îlots et galettes posent toujours un problème. La méthode de l'angle de contact [41] permet d'extraire la pression de disjonction du profil du film se raccordant au ménisque. Toutefois, cette technique n'est pas suffisamment précise et elle nécessite un traitement des données fastidieux. Ces tentatives sont décrites en annexe (cf B.5).

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

Au lieu de mesurer, nous choisissons donc d'estimer la pression de disjonction d'un film sous stimulus. L'effet de la concentration et de la composition sur la pression de disjonction a été étudiée précédemment. Il suffit de savoir comment concentration et composition sont modifiées par le stimulus. Pour cela, nous allons ici extrapoler la modélisation numérique de l'interface eau-air au cas d'un film mince.

5.4.2 Estimation de la concentration et de la composition dans un film

Nous discutons ici de l'évolution du film de savon sous stimulus. La figure 5.14 résume les diverses modifications au sein du film.

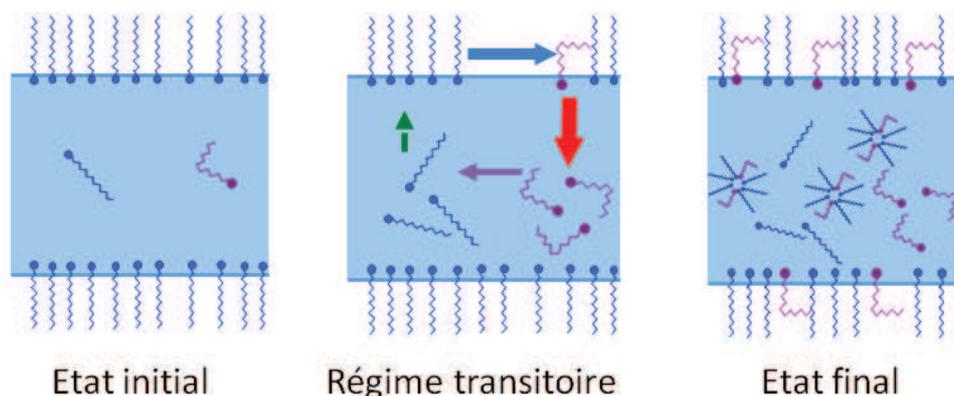


Figure 5.14: Schéma de l'évolution d'un film de savon sous stimulus Le stimulus (bleu ou UV) induit : 1. un dépeuplement de l'interface 2. Une augmentation de la concentration 2. Un enrichissement en cis de l'interface et de la solution

Dans le cas de l'interface eau-air, la hauteur de solution supposée infinie, nous avons négligé l'augmentation de la concentration due à la désorption des tensio-actifs. Toutefois dans le cas d'un film mince d'épaisseur h , la variation de la concentration s'exprime comme :

$$c = c_0 \left(1 + \frac{2\Delta\Gamma}{c_0 \cdot h} \right) \quad (5.7)$$

avec c_0 , la concentration initiale, $\Delta\Gamma$, la diminution de l'excès lié à la désorption, h l'épaisseur du film. Dans le cas d'un film d'une épaisseur de moins de $1\mu m$ typiquement, la concentration augmente significativement. Effectivement, le rapport entre la quantité de tensioactifs adsorbés et la quantité de tensioactifs au sein d'un film est importante. Ce rapport est donné par $\frac{N_{adsorbé}}{N_{int}} = \frac{2\Gamma}{c \cdot h}$, il est supérieur à 1 pour des épaisseurs inférieures à $16\mu m$. Il atteint 250 pour un film de 30 nm d'épaisseur ($c = 2\text{mM}$, $\Gamma = 8 \cdot 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$). Donc, une légère

5.4 Estimation de la pression de disjonction d'un film stimulé

désorption à l'interface peut provoquer une augmentation significative de concentration. Le film stimulé contient potentiellement une fraction importante de micelles.

De plus le film mince étudié ici a une épaisseur inférieure à la longueur typique des gradients de concentrations. Comme discuté précédemment, la fraction en trans au sein du film est donc égale à celle trouvée en sub-surface dans les simulations pour une interface eau-air.

Ainsi, le cas du film mince diffère du cas de l'interface eau-air par une augmentation de la concentration et l'absence de gradients de composition. On fait l'hypothèse que les micelles présentes interviennent peu dans la dynamique des flux photo-induits. Autrement dit leur dynamique d'adsorption est supposée plus lente que la modification de l'interface par le stimulus. Dans ce cadre, les résultats expérimentaux et théoriques de l'interface eau-air peuvent être extrapolés au cas du film mince.

Diminution de l'excès de surface

L'augmentation de la tension de surface avec l'intensité (p. 67) mesurée pour l'interface est semblable dans le cas de film de savon. La diminution de l'excès de surface est déduite de ces données de tension de surface grâce à l'isotherme de Langmuir. La figure 5.15 montre ainsi que pour une intensité de $I = 1mW/cm^2$, l'excès de surface a diminué de 10% sous stimulus bleu et il a été divisé par un facteur 2,5 sous stimulus UV.

La diminution de l'excès de surface implique une diminution de la charge de surface σ_s . Ainsi le potentiel de surface ψ est abaissé. Il est donc ré-évalué dans le cas d'un film stimulé grâce à l'équation 1.29 (p. 20)

Augmentation de la concentration

L'augmentation de la concentration est déduite de la variation de l'excès de surface $\Delta\Gamma$ estimée en figure 5.15 par l'équation 5.24. La figure 5.16 montre que pour une intensité de $I = 1mW/cm^2$, la concentration a été multipliée par 25 sous stimulus UV et par 8 sous stimulus bleu ($c=1,35mM$ et $h=30nm$). Ces concentrations sont donc bien au-dessus de la cmc pour une concentration initiale C_0 proche de la cmc.

Cette augmentation de la concentration totale en tensio-actifs n'aura pas d'effet sur les interactions électrostatiques. Mais elle fait apparaître des **interactions d'origine stérique**, comme nous le verrons plus loin.

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

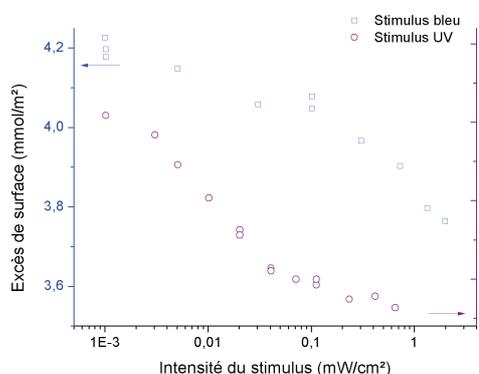


Figure 5.15: (gauche) Excès de surface en fonction de l'intensité du stimulus. Excès de surface estimée à partir des valeurs expérimentales de tension de surface grâce à l'isotherme de Langmuir. Les données correspondent à une solution à 1,35 mM d'AzoTAB équilibrée sous bleu (resp. sous UV) puis stimulée sous bleu (resp. sous UV).

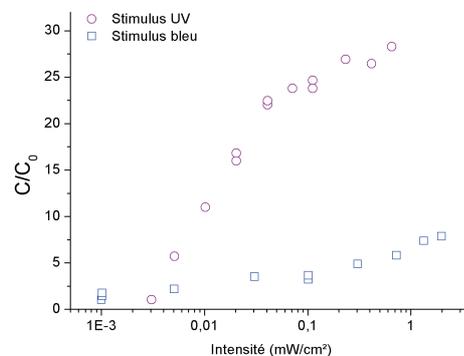


Figure 5.16: (droite) Concentration estimée d'un film stimulé en fonction de l'intensité lumineuse La concentration est estimée pour un film stimulé de 30 nm d'épaisseur sous UV (resp. bleu) de composition équilibrée sous UV (resp. bleu). L'estimation est faite à partir des données obtenues pour une interface stimulée ($c_0=1,35\text{mM}$, $h=30\text{mM}$)(cf Fig 4.14).

Augmentation de la fraction en cis au sein du film

Nous avons établi dans le chapitre précédent qu'en sub-surface, les flux induisent une accumulation de cis et un appauvrissement en trans (cf. p. 69). Par exemple, le profil de gradient de concentration figure 4.16 montre qu'en sub-surface la fraction en trans diminue de 64% à 53% sous l'effet du stimulus bleu, pour $I = 5\text{mW}/\text{cm}^2$. Ainsi la fraction en cis augmente dans le film.

L'augmentation de la fraction en cis modifie les interactions électrostatiques en diminuant la longueur de Debye λ_D . La nouvelle longueur de Debye est estimée par l'équation 5.6. Nous supposons que le potentiel électrique ψ , par ailleurs affecté par le dépeuplement de l'interface, est peu modifié par l'augmentation de la fraction en cis.

5.4.3 Estimation de la pression de disjonction pour un film photo-stimulé

Ainsi, le potentiel de surface ψ et la longueur de Debye λ_D sont modifiés par l'irradiation. Ils sont estimés pour un stimulus bleu et UV d'intensité $I = 1\text{mW}/\text{cm}^2$ et rapportés dans le tableau 5.2. On estime également la pression de disjonction pour un film sans stimulation pour une fraction en trans $x_{trans} = 0,64$, qui représente le film initial. Les isothermes de pression de disjonction ainsi déduits sont tracés en figure 5.17.

5.4 Estimation de la pression de disjonction d'un film stimulé

Film	x_{trans}	cmc (mM)	Longueur de Debye (nm)	ψ (mV)	α (Pa)
équilibré Bleu (obscurité)	0,64	1,6	7,7	18	10000
Stimulus Bleu	0,5	2,1	6	16	8000
Stimulus UV	0,02	7	4	4 à 5	2500

Table 5.2: Paramètres pour l'estimation des isothermes de pression de disjonction sous stimulus UV et bleu La longueur de Debye est déduite de la cmc¹ et ψ et α sont déduites des équations 1.28 et 1.29.

Le changement de pression de disjonction sous irradiation est confirmé par une observation simple. Le profil du film se raccordant au ménisque dépend de la pression de disjonction (eq. 1.25, p. 18). Ainsi, lorsque la pression de disjonction est modifiée par le stimulus, on observe que le profil du film est modifié, (figure B.2, p.164). Cette modification intervient jusqu'à une épaisseur de 500 nm environ car au delà, la pression de disjonction a une influence négligeable sur le profil.

L'ESSENTIEL En conclusion, sous irradiation, les interactions électrostatiques sont affaiblies. La principale modification sous stimulus est l'abaissement de la longueur de Debye par augmentation de x_{cis} . Le potentiel de surface est également affecté par le dépeuplement de l'interface.

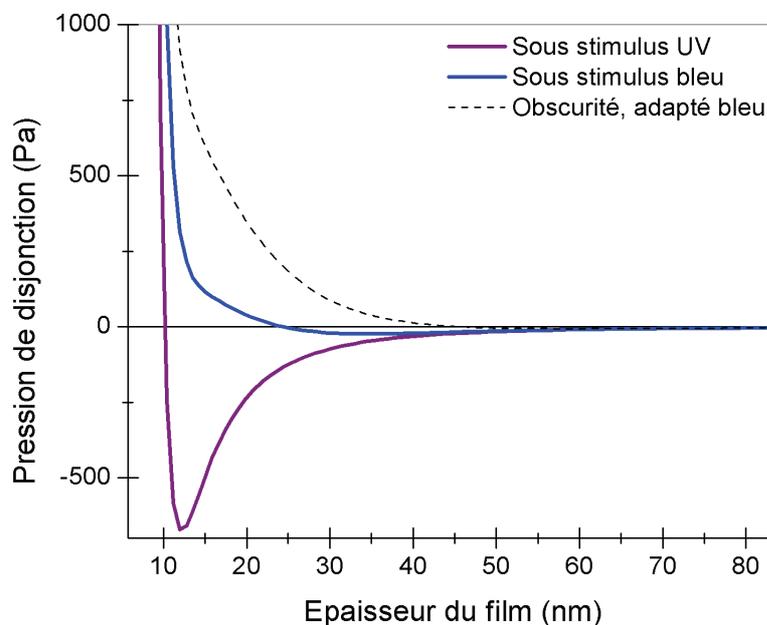


Figure 5.17: Isothermes de pression de disjonction simulés pour un film sous stimulus UV et sous stimulus bleu. $I = 1mW/cm^2$

C. Structuration photo-induite des films : changement brutal de pression de disjonction

Nous avons montré que la pression de disjonction est modifiée in-situ par le stimulus. Ce changement rapide d'interactions n'a jamais été décrit au sein d'un film liquide, nous allons en explorer les conséquences ici.

5.5 Forme et évolution des îlots

5.5.1 Formation des îlots

On choisit de décrire par défaut le cas d'un film de savon initialement de composition équilibrée sous bleu puis stimulé sous bleu. Le cas symétrique sous UV pourrait être discuté avec les mêmes arguments et même observations.

Tout d'abord, la pression de disjonction est modifiée au même rythme que la photo-conversion, c'est-à-dire à l'échelle de quelques secondes aux intensités utilisées. Du fait du changement de pression de disjonction, l'épaisseur atteinte à l'équilibre est modifiée. Mais le

temps de drainage du film étant de l'ordre de la minute, le drainage ne peut s'effectuer aussi rapidement. C'est pourquoi dans un régime transitoire, l'épaisseur de film est maintenue constante pendant que la pression de disjonction est modifiée. Le point représentatif du système passe du point noir (a) au point rouge (b), comme illustré sur la figure 5.18. Si la pression de disjonction devient négative au point (b) $\Pi < 0$, l'état est instable. Dans le cas d'une dérivée de la pression de disjonction négative $\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$, l'instabilité croît par un mécanisme de nucléation-croissance. Si la dérivée de la pression de disjonction devient positive $\frac{\partial \Pi}{\partial h} > 0$, on se trouve dans le cas d'une décomposition spinodale, comme le montre Vrij et al. [79]. Nous allons approfondir le phénomène de décomposition spinodale dans ce chapitre.

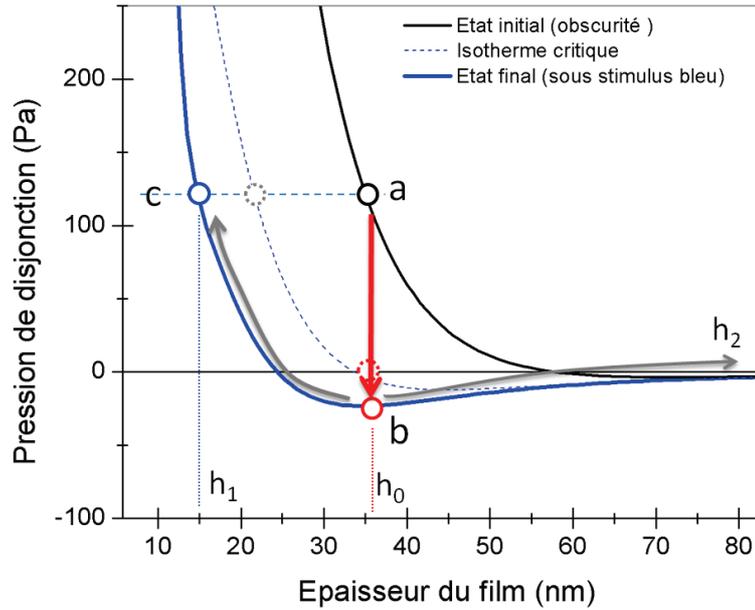


Figure 5.18: Mécanisme de formation des îlots Le passage d'un isotherme à l'autre - branche instable - décomposition spinodale -

Une décomposition spinodale est associée à une dérivée seconde de l'énergie négative, donc à la dérivée de la pression de disjonction :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial h^2} = -\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0 \quad (5.8)$$

Ainsi la décomposition spinodale apparaît dès que la dérivée de pression de disjonction est positive. Rappelons qu'une décomposition spinodale est une instabilité thermodynamique sans

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

barrière énergétique à franchir. Ainsi, elle naît de fluctuations thermiques qui deviennent favorables dans ces conditions. Ces fluctuations croissent lorsque la longueur d'onde de l'instabilité croît rapidement. Un motif très régulier de croissance de l'instabilité apparaît, au contraire du mécanisme de nucléation-croissance.

Prenons l'exemple d'un film, initialement à une épaisseur h_0 , comme illustré figure 5.18. Sous stimulus, le système passe du point (a) au point (b). Il y a alors décomposition de l'épaisseur initiale en d'autres épaisseurs plus favorables. D'une part, le film s'affine à une épaisseur fixée par la nouvelle épaisseur d'équilibre h_1 de l'isotherme sous stimulus (point (c)). D'autre part, un domaine d'épaisseurs plus épais h_2 apparaît. Notons que la pression de disjonction ne permet pas de déterminer une épaisseur h_2 stable sur l'isotherme. Cette valeur peut tendre vers l'infini. Mais la thermodynamique garantit que ces épaisseurs h_2 sont stables dans une configuration de calotte sphérique, comme expliqué plus loin.

Par conséquent l'instabilité qui apparaît sur le film stimulé provoque une transition de phase en épaisseur qui se manifeste par l'affinement du film et l'apparition d'îlots.

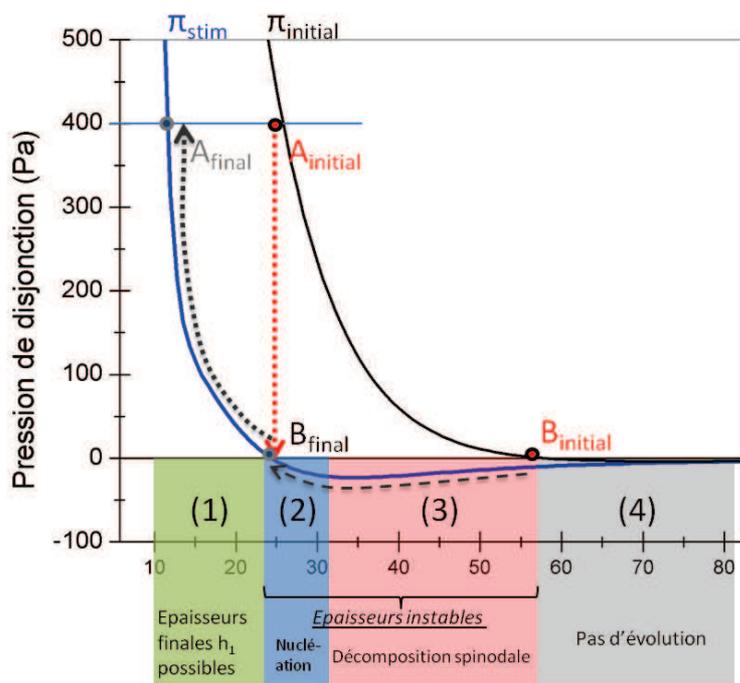


Figure 5.19: Diagramme de phase théorique Diagramme déduit des isothermes de pressions de disjonction sous stimulus estimés.

Le même raisonnement peut être tenu pour différentes épaisseurs initiales de film h_0 . On en déduit la gamme d'épaisseur initiales pour lesquelles les îlots peuvent apparaître et la

gamme d'épaisseurs h_1 finales possibles. Ainsi, un diagramme de phase théorique est obtenu figure 5.19. Les deux cas (cas A et B) représentés sont les deux situations limites où une déstabilisation est possible. Le cas B est celui où l'épaisseur du film initiale est maximale, c'est-à-dire que la pression de disjonction initiale est nulle, $\Pi_{initial}(h) = 0$. Le cas A est celui où $\Pi_{stim}(h) = 0$, c'est-à-dire le minimum de pression de disjonction finale.

Sur la figure 5.19, il apparaît que :

- les domaines (2) et (3) correspondent à des épaisseurs instables car $\Pi_{stim} < 0$, cette instabilité donne naissance à des îlots,
- le domaine (2) correspond à une croissance des îlots par nucléation croissance, $\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$
- le domaine (3) correspond à une croissance des îlots par décomposition spinodale, $\frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$
- le domaine (4) ne peut faire apparaître d'îlots car il n'existe pas de film initial à ces épaisseurs.

Ce diagramme théorique donne les frontières en terme d'épaisseurs qui sont très proches de celles mesurées expérimentalement (p.80). Ainsi, ceci confirme notre hypothèse sur le mécanisme d'apparition des îlots, mais aussi l'évolution de la pression de disjonction sous stimulus.

Notons que l'isotherme est modifié progressivement, lors de la photo-conversion. La décomposition spinodale peut intervenir dès que $(\frac{\partial \Pi}{\partial h})(h = h_0) > 0$, c'est-à-dire dès que l'isotherme atteint l'isotherme critique rapporté en pointillés (Fig 5.18). Donc la décomposition spinodale peut être observée avant que la photo-conversion soit complète. C'est pourquoi le temps d'apparition des îlots mesuré est inférieur au temps typique de photo-conversion, comme montré figure 5.7 (p. 81).

5.5.2 Caractérisation de la décomposition spinodale

La régularité des motifs que l'on observe dans certaines conditions (domaine (3) de la figure 5.19) lors de l'apparition des îlots est un argument en faveur d'un mécanisme de décomposition.

Vrij s'intéresse aux fluctuations thermiques dans un film mince [79], sur la base des calculs de Scheludko [80]. Il décrit quels sont les modes de fluctuations thermiques qui sont susceptibles de s'amplifier lorsque $\frac{\partial \Pi}{\partial h} > 0$. On estime que les hypothèses de son modèle peuvent s'étendre à la formation des îlots aux premiers instants.

Entre autres, il considère des fluctuations d'épaisseurs, $h = h_0 + \delta h(x)$ avec $\delta h \ll h_0$. Un mode de fluctuation est caractérisé par un nombre d'onde k_n , avec une vitesse caractéristique

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

de la croissance donnée par ω_n . Il montre que la relation qui existe entre la vitesse de croissance ω_n et le nombre d'onde des fluctuations, k_n est[81] :

$$\omega_n = \frac{h^3 k_n^2}{12\eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} - \frac{\gamma k_n^2}{2} \right) \quad (5.9)$$

Les fluctuations se propagent à condition que ω_n soit positive. Ainsi il est nécessaire que $\frac{\partial \Pi}{\partial h}$ soit positive, on retrouve ici la condition de décomposition spinodale discutée ci-dessus. Le mode de fluctuations qui croit le plus vite est celui dont la longueur d'onde, $\lambda_n^* = \frac{2\pi}{k_n}$ vérifie

$$\lambda_{max}^* = \pi \sqrt{\frac{\gamma}{\frac{\partial \Pi}{\partial h}}} = \pi \xi \quad (5.10)$$

avec $\xi = \sqrt{\frac{\gamma}{\frac{\partial \Pi}{\partial h}}}$, la longueur qui décrit la compétition entre forces de tension de surface et

pression de disjonction. Pour estimer λ_{max}^* , on peut expliciter le terme $\frac{\partial \Pi}{\partial h}$: sur la branche attractive qui permet la décomposition spinodale les interactions de Van der Waals dominant. Ainsi, $\Pi(h) \simeq \frac{A}{6\pi h^3}$. Il vient que :

$$\xi = \sqrt{\frac{\pi h^4 \gamma}{A}} \quad (5.11)$$

De plus, Vrij montre que la vitesse d'apparition de ces fluctuations est :

$$\omega_{max} = \frac{\pi^4 h^3 \gamma}{24\eta (\lambda_{max}^*)^4} \quad (5.12)$$

D'après l'équation 5.11, la longueur d'onde des fluctuations λ_{max}^* s'élève à $12 \mu m$ avec une épaisseur initiale du film de $h_0=50nm$. D'autre part, sur la figure 5.20, la transformée de Fourier calculée sur le motif des îlots montre un pic bien défini pour $d^* = 15\mu m$, une seconde après la formation des îlots. Ainsi le mécanisme de décomposition spinodale prédit une longueur typique en accord avec l'expérience.

La vitesse d'apparition calculée par l'équation 5.12 est de $\omega_{max} = 15s^{-1}$. La décomposition spinodale est plus rapide que la dynamique de photo-conversion. Ceci est conforme aux observations expérimentales qui montraient que la photo-conversion était l'étape limitante du processus d'après les temps d'apparition des îlots (cf figure 5.7, p. 81) .

5.5.3 Stabilité des calottes sphériques et angle de contact

Nous avons montré que l'épaisseur h_2 , qui apparaît par décomposition spinodale, ne correspond pas à un état stable en équilibre avec la pression imposée. Mais, nous montrons ici

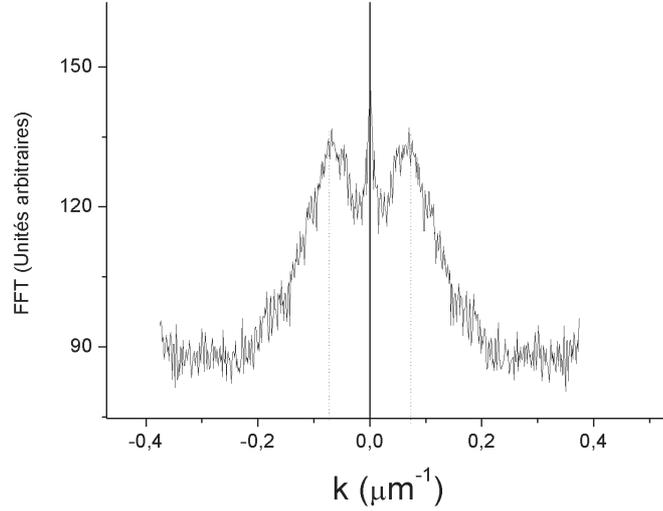


Figure 5.20: Transformée de Fourier du motif de décomposition spinodale montrés figure 5.4, une seconde après l'apparition des îlots. Un pic bien défini à $k=0,07 \mu\text{m}^{-1}$ montre que la longueur typique de nucléation est de $d^* = 15\mu\text{m}$ et correspond bien à la valeur théorique de $\lambda_{max}^* = 12\mu\text{m}$.

que la forme de calotte sphérique est favorable énergétiquement. Pour cela, estimons l'énergie libre entre un îlot et un film. Les calculs sont détaillés en Annexe (cf B.6, p. 165) et brièvement résumés ci-dessous.

L'énergie libre du système prend en compte le terme de tension de surface liée à l'aire d'interface \mathcal{A} et un terme dû à la pression de disjonction [82]. On fait l'hypothèse que la pression de disjonction se résume au terme de Van der Waals. La différence d'énergie libre entre l'îlot et le film s'écrit alors :

$$\Delta F = F_{\text{îlot}} - F_{\text{film}} \quad (5.13)$$

$$= 2\gamma(\mathcal{A}_{\text{îlot}} - \mathcal{A}_{\text{film}}) - \int_0^{R_i} 2\pi r \left(\int_{h_0}^{h_0+2h(r)} \Pi(h') dh' \right) dr \quad (5.14)$$

$$= 2\pi\gamma H_i^2 - \frac{R_i^2 A}{12h_0^2} \quad (5.15)$$

avec H_i et R_i la hauteur et le rayon de l'îlot respectivement, comme montré sur le profil de l'îlot figure 5.21. A est la constante de Hamaker.

La conservation du volume de l'îlot implique une relation entre H_i et le rayon R_i de l'îlot. La minimisation de l'énergie libre donne, comme précisé en Annexe (p.165) :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial H_i} = 0 \Leftrightarrow H_i = \sqrt[3]{\frac{AV}{24\pi^2\gamma h_0^2}} \quad (5.16)$$

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

Cette équation permet d'exprimer la valeur de l'angle de contact θ de l'îlot :

$$\tan(\theta) = \frac{2H_i}{R_i} = \sqrt{\frac{A}{48\pi\gamma h_0^2}} \quad (5.17)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{h_0}{\xi} \quad (5.18)$$

La relation 5.18 montre que cet angle θ ne dépend pas du rayon de l'îlot R_i , mais seulement de l'épaisseur du film h_0 et de la longueur caractéristique ξ . Expérimentalement, les profils d'îlots ont effectivement montré que l'angle était constant pour des rayons de $4 \mu m$ à $40 \mu m$ (cf figure 5.3, p.78). De plus la valeur théorique de l'angle est $\theta_{th} = 0,5^\circ$. Cette valeur est relativement proche de la valeur mesurée, de $\theta_{exp} = 0,7^\circ$.

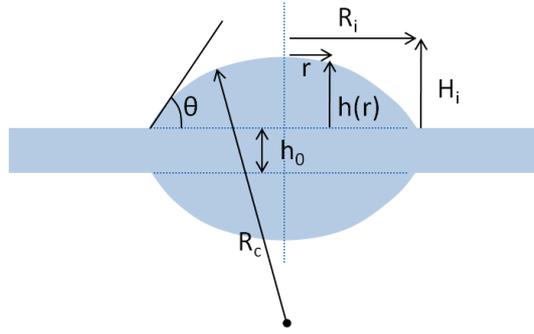


Figure 5.21: Profil d'un îlot et des grandeurs associées. R_c est le rayon de courbure.

Ce calcul montre ainsi que l'apparition d'une calotte sphérique est favorable énergétiquement, son angle de contact est constant et fixé par le rapport $\frac{h_0}{\xi}$. Ainsi ces îlots sont stables individuellement sur plusieurs minutes à dizaines de minutes. Toutefois, ils peuvent disparaître en coalesçant entre eux. En ce sens, un îlot est métastable du fait de son évolution avec d'autres îlots avoisinants. Le phénomène de coalescence est gouverné par une attraction capillaire que nous allons maintenant décrire.

5.5.4 Coalescence des îlots par interactions capillaires

On observe que les îlots évoluent en coalesçant entre eux ou avec le ménisque. Nous allons caractériser la vitesse de ces îlots afin de discuter des forces en jeu.

Pour simplifier la mesure de vitesse, on considère ici des îlots de taille limitée accélérés à l'approche d'îlots plus imposants et immobiles. La distance d_i bord à bord et les rayons des deux îlots r_1 et r_2 sont mesurés. On choisit $r_2 > r_1$. La vitesse des îlots de petite taille v_i est mesurée aux derniers instants avant la coalescence, c'est-à-dire pour une distance d_i

inférieure à $15\mu m$. Les valeurs de rayon des îlots r_1 varient entre de $1,5$ à $5\mu m$ et les rayons r_2 sont de $16, 37, 50, 175\mu m$ respectivement. La valeur $r_2 = 175\mu m$ correspond au rayon de courbure du ménisque. La figure 5.22 rapporte la vitesse v_i en fonction du rapport $\frac{r_1 r_2}{d_i}$. Il apparait que les courbes pour différentes valeurs de r_2 se confondent sur une même courbe, qui s'avère être une droite de pente $\nu = 1,4 \pm 0,5s^{-1}$. Nous allons montrer que les interactions capillaires expliquent cette observation.

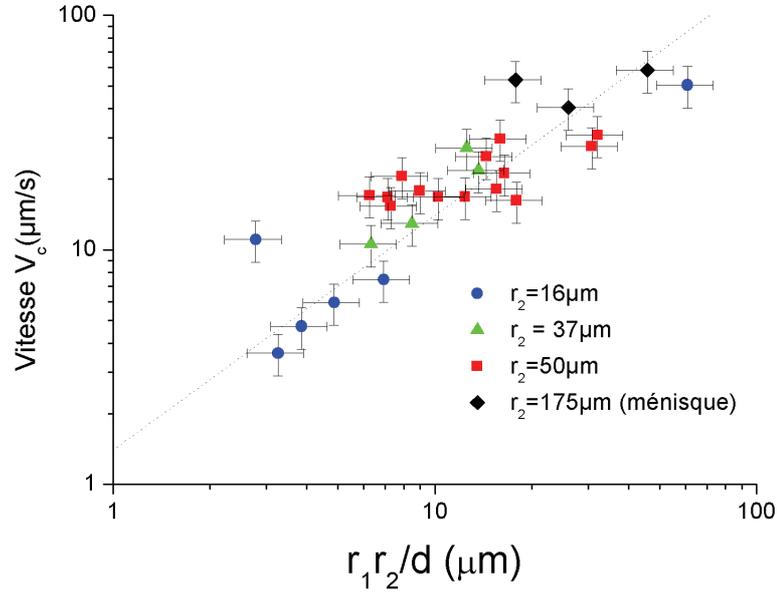


Figure 5.22: Vitesse relative des îlots, V_c avant leur coalescence en fonction du paramètre $\frac{r_1 r_2}{d_i}$, pour différentes tailles d'îlots r_2 . Les différentes vitesses ne semblent dépendre que du paramètre $\frac{r_1 r_2}{d_i}$, indiquant que le moteur de la coalescence est les interactions capillaires. La pente est de $\nu=1,4s^{-1}$. Les grandeurs r_1, r_2, d_i sont respectivement les rayons des deux îlots et la distance les séparant.

Les interactions capillaires sont des forces qui s'exercent lorsque deux interfaces déformées s'approchent latéralement [83, 84]. La force est attractive lorsque les objets ont des courbures de même signe, comme ici pour deux îlots. Kralchevsky et al. [85, 86] montrent que dans le cas d'un film mince où la pression de disjonction intervient, la force peut s'exprimer :

$$F_{cap} = 2\pi\gamma \sin^2(\theta) \frac{r_1 r_2}{d_i} K_1\left(\frac{d_i}{\xi}\right) \quad (5.19)$$

avec K_1 est la fonction de Macdonald (ou fonction de Bessel modifiée du premier ordre), fonction monotone décroissante. Cette fonction $K_1\left(\frac{d_i}{\xi}\right)$ indique que la portée des interactions

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

est de l'ordre de la longueur ξ . On note θ l'angle de contact des îlots sur le film. Pour une distance d_i inférieure à ξ , comme dans notre cas, la force capillaire se simplifie en [86] :

$$F_{cap} = 2\pi\gamma\sin^2(\theta)\frac{r_1\cdot r_2}{d_i} \quad (5.20)$$

Cette force motrice capillaire s'oppose à une dissipation visqueuse. Toutefois, en considérant la viscosité de l'eau, la dissipation s'avère trop faible de quelques ordres de grandeur pour expliquer une pente de $1,4s^{-1}$ donnée par la courbe 5.22. Saffmann a étudié la dissipation visqueuse d'objets dans les membranes lipidiques [87]. Il montre que l'écoulement au sein du film intervient peu et la dissipation est dominée par la viscosité de surface du film. La force de dissipation s'écrit alors [88] :

$$F = \frac{4\pi\eta_s\cdot v_i}{\ln\left(\frac{\eta_S}{r_1\eta}\right) - \gamma_E} \quad (5.21)$$

avec v_i la vitesse de l'îlot, η_s , la viscosité de surface (en cisaillement) du film et $\gamma_E = 0,577$, la constante d'Euler. Les équation 5.19 et 5.21 donnent donc :

$$v_i = \nu\cdot\frac{r_1\cdot r_2}{d_i} \quad (5.22)$$

avec ν , la pente de la courbe

$$\nu = \frac{2\pi\gamma\sin^2(\theta)}{4\pi\eta_s}\left(\ln\left(\frac{\eta_S}{r_1\eta}\right) - \gamma_E\right) \quad (5.23)$$

ν ne dépend que faiblement de r_1 (en $\ln(r_1)$), ν est donc considéré comme une constante. L'équation (5.22) prédit donc que la vitesse v_i est proportionnelle au rapport $\frac{r_1r_2}{d_i}$, comme montré par les mesures expérimentales. De plus, d'après la valeur expérimentale de ν , on déduit une valeur de la viscosité de surface η_s de $0,9\cdot 10^{-5} \pm 0,3\cdot 10^{-5} Pa\cdot m\cdot s$. Cette valeur a le même ordre de grandeur que celles données dans la littérature : Kao mesure une viscosité de η_s de $1,0$ à $1,5\cdot 10^{-5} Pa\cdot m\cdot s$ pour le SDS [89], alors que Huhnerfuss mesure une viscosité de $4,5\cdot 10^{-5} Pa\cdot m\cdot s$ [90] pour le $C_{16}TAB$ près de sa cmc. Avec cette valeur expérimentales de la viscosité de surface, la condition de Saffmann $\frac{\eta_S}{r_1\eta} = 500 \gg 1$ est vérifiée ; la viscosité de surface domine bien la dissipation visqueuse.

5.5.5 Conclusion sur les îlots

L'ESSENTIEL

Le stimulus induit un changement des interactions électrostatiques assez rapide comparé au temps de drainage. Dans certaines conditions, ceci induit une décomposition spinodale dans le cas où la dérivée de la pression de disjonction est positive. Le film se sépare alors entre une partie plus fine et des calottes sphériques. La régularité du motif avec lequel apparaissent les îlots sont la confirmation d'un mécanisme de décomposition spinodal.

Cette forme de calotte sphérique est favorable énergétiquement, et son angle est constant quelle que soit son rayon. Ces îlots coalescent car ils sont soumis à des interactions capillaires. Finalement, la longueur caractéristique $\xi = \frac{\gamma}{\Pi'}$ de l'ordre de $10\mu\text{m}$ est la longueur pertinente pour décrire les diverses propriétés des îlots. ξ donne la longueur typique entre îlots lors de leur formation par décomposition spinodale. Elle est la portée des interactions capillaires et contrôle également l'angle de contact $\tan(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{h_0}{\xi}$.

5.6 Formation de galettes

5.6.1 Analogie avec la stratification

La stratification, décrite par V. Bergeron (cf 1.4.3, p. 21) se manifeste lors du drainage, l'épaisseur diminue par saut de 10nm du fait de l'organisation sous forme de bicouches (ou micelles) au sein du film. Nous allons montrer que la formation de galettes et la stratification ont des propriétés semblables.

Les galettes sont des couches d'épaisseurs $h_0 + N.\delta h$, avec $N=1, 2, 3, \dots$. Comme le montre le tableau 5.3, l'épaisseur δh diminue avec le sel. Et le nombre maximal de galettes superposées N_{max} diminue avec le sel (à intensité constante). Ces différentes propriétés sont identiques à celles des couches de stratification, comme celles observées pour un film non stimulé avec une concentration importante ($c=28.\text{cmc}=46\text{mM}$) résumées dans le tableau 5.3 et la figure 5.23. Galettes et stratification présentent donc les mêmes caractéristiques. Toutefois, une différence importante existe : la stratification s'observe quand le film s'amincit lors du drainage alors que les galettes que nous observons se forment en créant une sur-épaisseur sur le film stimulé.

La stratification apparaît pour des concentrations bien au-dessus de la cmc, dès que la fraction en micelles devient suffisamment importante. Dans le cas des galettes, la concentration dans le film de savon est initialement en dessous de la cmc. Mais comme discuté précédemment, la concentration peut augmenter fortement sous le stimulus, jusqu'à 25 fois sous un stimulus UV de $I = 1\text{mW}/\text{cm}^2$. Ainsi, les galettes sont la **manifestation d'une**

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

[NaCl] (mM)	c (mM)	δh (nm)	N^{max}	Stimulation
1	3,5	13	5	bleu - $15mW/cm^2$
10	3,5	9	5	bleu - $15mW/cm^2$
10	3,5	9	3	bleu - $0,15mW/cm^2$
10	3,5	9	1	bleu - $0,015mW/cm^2$
100	3,5	6,7	1	bleu - $15mW/cm^2$
1	3,5	9,5	-	UV
10	3,5	7	-	UV
100	3,5	5,5	-	UV
1	46	17	3	Obscurité
10	46	13	2	Obscurité
100	46	8	1	Obscurité

Table 5.3: Epaisseurs de galettes en bleu et UV et de stratification dans l'obscurité pour différentes concentrations en NaCl. $N_{couches}^{max}$ est le nombre maximale de galettes superposées observés pendant 3 min d'observation.

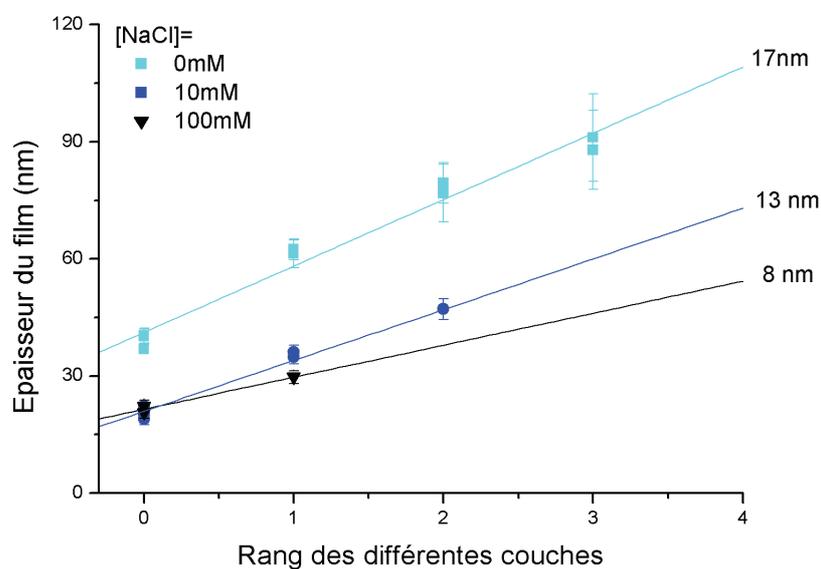


Figure 5.23: Epaisseurs de couches de stratification observées lors du drainage pour différentes concentrations en NaCl (0,10 et 100mM) pour une film d'AzoTAB de concentration 46mM, de composition équilibrée sous bleu et placé dans l'obscurité. L'épaisseur des couches et leur nombre diminue avec la concentration en sel, comme observé également pour les galettes.

augmentation importante de la concentration sous stimulus et donc d'une organisation en bicouches au sein du film.

L'augmentation de la concentration, donnée par :

$$c = c_0 \left(1 + \frac{2\Delta\Gamma}{c_0 \cdot h} \right) \quad (5.24)$$

est plus importante dans un film très mince et lorsque la désorption est grande, c'est-à-dire quand l'intensité du stimulus est importante. Ainsi, les galettes devraient être formées lorsque l'épaisseur h du film est faible et lorsque le stimulus est intense. Effectivement le diagramme de phase 5.10 (p.83) montre cette tendance. De plus, le nombre maximal de galettes superposées N_{max} augmente avec l'intensité du stimulus (cf cas stimulation bleu pour $[\text{NaCl}] = 10\text{mM}$ dans le tableau 5.3).

Toutefois, le tableau 5.3 montre que l'épaisseur des galettes générées sous UV est inférieure à celles sous bleu. Les galettes générées sous UV sont plus riches en photo-isomères *cis*. On suggère que ces objets ont une épaisseur plus fine du fait de la conformation des *cis*.

5.6.2 Contribution stérique de la pression de disjonction

Un terme stérique de pression de disjonction est à l'origine de la stratification, comme montré par Israelachvili sur des couches minces supportées [65] puis par Kralchevsky [64] et V. Bergeron [91]. Ce terme s'écrit [91] :

$$\Pi_{st}(h) = \Pi_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi h}{\delta h}\right) \cdot e^{-\frac{h}{\delta h}} \quad (5.25)$$

avec δh l'épaisseur des couches formées par stratification. Kralchevsky [66] propose une expression du pré-facteur Π_0 en $\Pi_0 = k_B T \rho_{mic}$ avec ρ_{mic} , la fraction volumique en micelles. Ce facteur est difficile à estimer précisément, mais il est proportionnel à la différence de concentration (c-cmc).

Cette contribution stérique explique, par exemple, la présence d'une deuxième branche d'isotherme entre 50 et 65 nm sur l'isotherme à $x_{trans} = 98\%$, en figure 5.13 (p. 87).

Les figures 5.24 et 5.25 montrent les isothermes estimés en prenant en compte le terme stérique $\Pi_{st}(h)$. δh est pris égal à 7nm.

5.6.3 Galettes et îlots : instabilités de changement de pression de disjonction

Nous avons expliqué la formation d'îlots seuls par les isothermes de pression de disjonction avec contribution électrostatique et de Van der Waals. Ceci décrit bien le domaine du

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

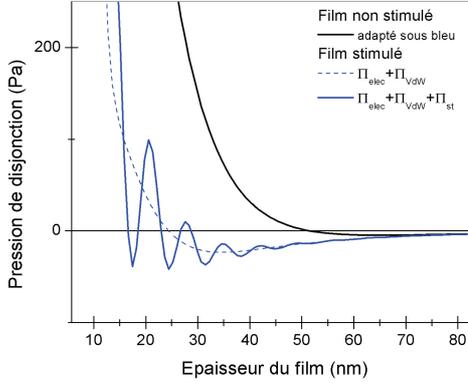


Figure 5.24: (gauche) Isothermes de pression de disjonction sous stimulus bleu. L'isotherme en pointillés ne comprend que les termes électrostatiques et de Van der Waals, l'isotherme en traits pleins inclut la contribution stérique liée à l'augmentation de la concentration.

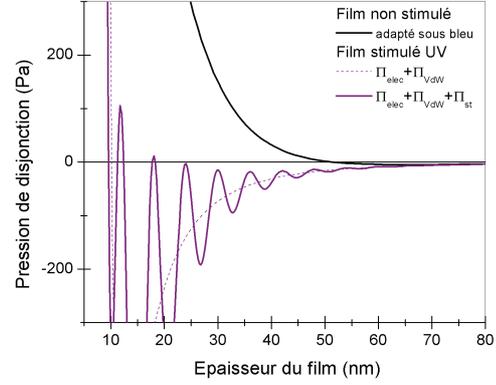


Figure 5.25: (droite) Isothermes de pression de disjonction sous stimulus UV. L'isotherme en pointillés ne comprend que les termes électrostatiques et de Van der Waals, l'isotherme en traits pleins inclut la contribution stérique liée à l'augmentation de la concentration.

diagramme de phase où seuls des îlots sont formés. Toutefois, il existe un deuxième domaine où galettes et îlots sont formés simultanément. La contribution stérique de la pression de disjonction est à prendre en compte. Nous allons montrer que galettes et îlots peuvent être formés dans ce cas-là et que le **même mécanisme** est en jeu. Ce sont les formes UV stables issues d'une séparation de phase due à un changement brutal de pression de disjonction.

On donne en figure 5.26 les isothermes du film initial - équilibré sous bleu - et du film stimulé sous bleu - $I = 1mW/cm^2$ - avec la contribution stérique. On peut explorer les différents critères d'instabilités qui peuvent apparaître, avec les mêmes critères que précédemment. Ces différentes conditions sont repérées sur l'isotherme du film stimulé sous bleu : les zones vertes correspondent aux épaisseurs stables ($\Pi > 0, \frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$) en bleu, à la nucléation ($\Pi < 0, \frac{\partial \Pi}{\partial h} < 0$), en rouge à la décomposition spinodale ($\Pi < 0, \frac{\partial \Pi}{\partial h} > 0$).

Le même scénario que décrit pour les îlots seuls peut aussi se décliner ici. Par exemple, pour une épaisseur initiale de h_0 , le système évolue à épaisseur constante vers un domaine instable. L'instabilité croît soit par décomposition spinodale (zones rouges) soit par nucléation croissance (zones bleues). Le film subit donc une "transition de phase en épaisseur", il adopte différentes épaisseurs qui sont stables (zones vertes) selon le nouvel isotherme. Les épaisseurs adoptées dans le cas illustré en figure 5.26 sont $h_1, h_1 + \delta h, h_1 + 2.\delta h$, avec δh la période des oscillations c'est-à-dire l'épaisseur des galettes. La formation "îlot", à des épaisseurs

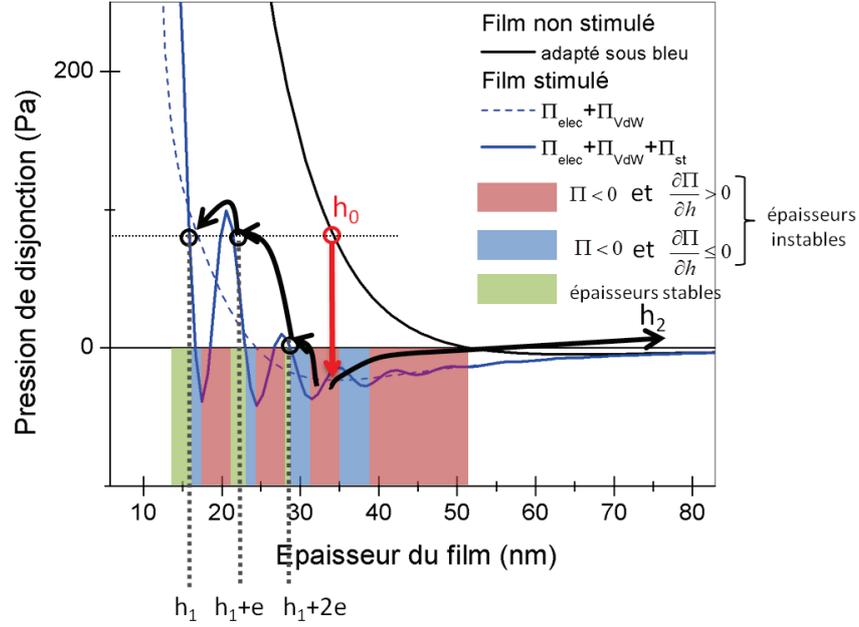


Figure 5.26: Illustration de la formation simultanée de galettes et d'îlots dans le cas d'une stimulation bleue de $I \simeq 1mW/cm^2$ Les domaines rouges et bleus sont associés à des épaisseurs instables qui provoquent alors une décomposition spinodale ou une nucléation. Le film évolue alors vers les épaisseurs h_1 , $h_1 + e$ et $h_1 + 2e$ et vers la formation d'îlots.

supérieures à 60nm est aussi favorable énergétiquement.

En conclusion, l'isotherme de pression de disjonction sous stimulus explique bien la formation simultanée de plusieurs couches de galettes et d'îlots.

5.7 Bilan sur le diagramme de phase îlot- galettes

Ainsi, on peut expliquer les différents domaines du diagramme de phase îlots/ galettes (figure 5.27, p. 108). Dans un domaine de films épais, l'augmentation de la concentration n'est pas suffisante pour faire apparaître un terme stérique de pression de disjonction Π_{st} significatif. Seuls des îlots sont formés. Au contraire, pour des films plus minces, l'augmentation de concentration est plus importante. La fraction volumique en micelles ρ_{mic} devient suffisante pour que le préfacteur Π_0 du terme stérique $\Pi_{st}(h)$ fasse apparaître plusieurs épaisseurs stables. Ainsi les épaisseurs en $h_1 + \delta h$, $h_1 + 2\delta h$, $h_1 + 3\delta h$, etc ... sont créées en même temps que les îlots. Notons que l'augmentation de la concentration totale n'effecte pas le terme électrostatique $\Pi_{elec}(h)$.

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

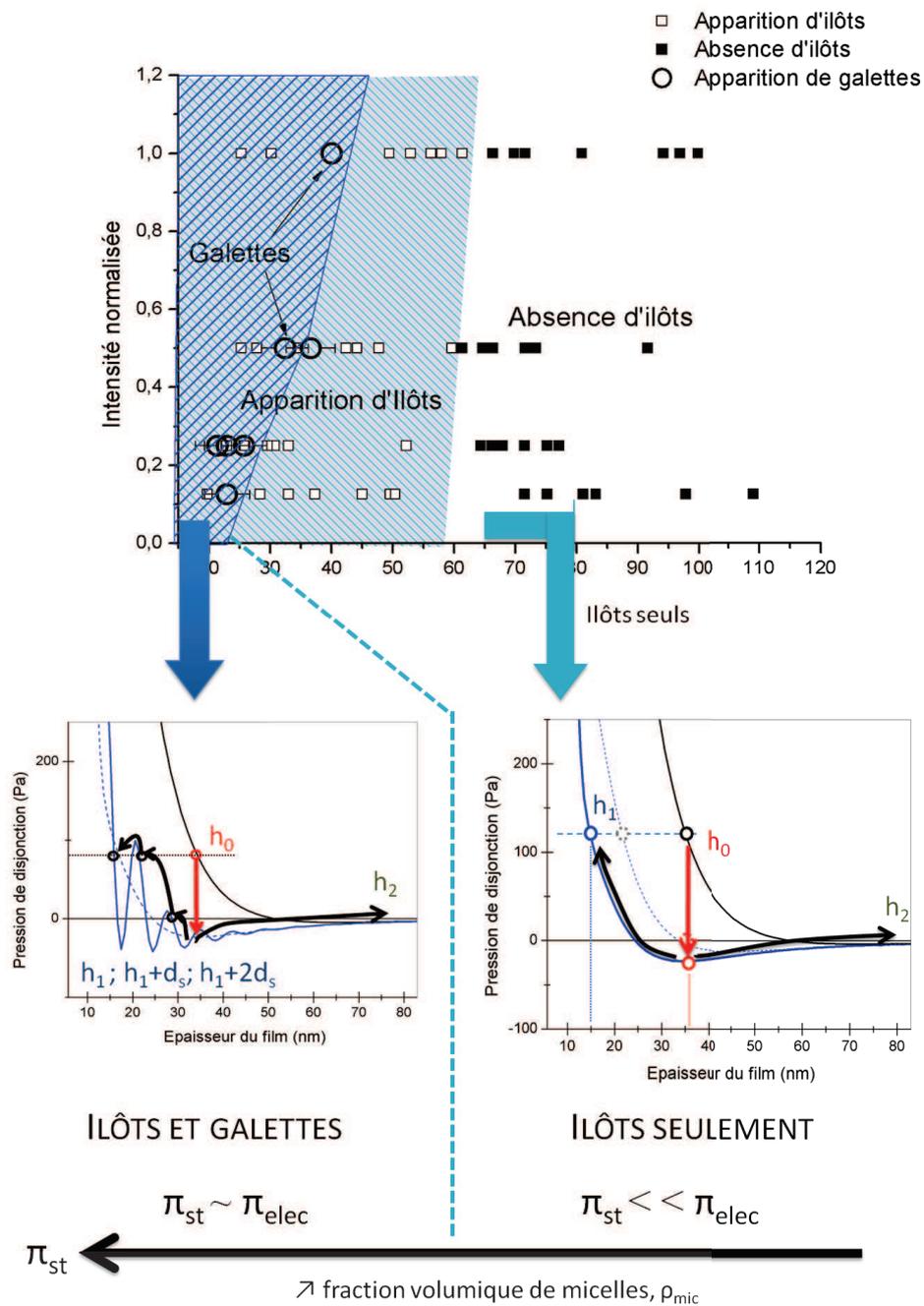


Figure 5.27: Isothermes de pression de disjonction associés à chaque domaine du diagramme de phase des îlots et gallettes. La formation des îlots s'explique seulement par la modification des interactions électrostatiques alors que le formation des gallettes nécessite l'apparition du terme stérique pour une augmentation importante de la concentration sous stimulus

5.8 Conclusion sur les films de savons photo-stimulés

La nouveauté ici est que le film est modifié in-situ en quelques secondes par un stimulus extérieur. Nous montrons que ce changement rapide d'interactions génère des objets photo-induits encore jamais décrits, ils sont la manifestation d'une transition de phase en épaisseur.

5.8.1 Sous stimulus, électrostatique affaiblie et augmentation de la concentration

Les flux photo-induits étudiés pour une interface eau-air ont également lieu dans un film mince et contribuent à modifier sa pression de disjonction. Ainsi, sous stimulus, la désorption des cis provoque une augmentation importante de **concentration totale** en tensio-actif, donnée par $c = c_0(1 + \frac{2\Delta\Gamma}{c_0 \cdot h})$. Un terme d'**interactions stériques** apparaît, il est proportionnel à la fraction volumique en micelles.

D'autre part, les flux photo-induits font augmenter la **fraction de cis**. La longueur de Debye, fortement dépendante de la cmc, diminue alors. Le **dépeuplement** de l'interface sous stimulus contribue à abaisser le potentiel de surface. Ainsi, le stimulus affaiblit les **interactions électrostatiques**.

5.8.2 Transition de phase par changement rapide des interactions

La pression de disjonction est modifiée en quelques secondes, et le changement d'épaisseur d'équilibre ne peut se faire aussi rapidement. C'est pourquoi l'épaisseur du film devient instable.

L'épaisseur initiale subit l'équivalent d'une transition de phase en épaisseur avec un mécanisme de décomposition spinodale ou de nucléation suivant les conditions. De façon générale, le film initial est affiné et des calottes sphériques ("îlot") apparaissent. Ceci est dû à la modification des interactions électrostatiques. Dans le cas où, l'augmentation de la concentration sous irradiation devient importante, l'émergence d'interactions stériques provoque également l'apparition de "galettes".

En conclusion, on retiendra que les structures photo-induites sont la manifestation d'un changement rapide des interactions dans le film. Ce changement de pression de disjonction est dû aux mêmes flux photo-induits que dans les interfaces eau-air, mais dans une épaisseur limitée. Le stimulus affaiblit les interactions électrostatiques du fait d'une augmentation de la fraction en cis. Et le dépeuplement de l'interface génère des micelles en quantité, d'où l'émergence d'interactions stériques.

5. FILMS DE SAVONS PHOTO-STIMULÉS

6

Vers une compréhension des mousses photo-stimulées

A. Stabilité des mousses

6.1 Questions actuelles sur la stabilité des mousses

Une mousse est un réseau de films de savons plans, reliés entre eux par des bords de Plateau. A la jonction de ceux-ci se trouvent des noeuds appelés "vertex", comme illustré en figure 6.1. Le plus petit rayon de courbure des bords de Plateau est appelé "rayon de bord de Plateau" et noté r_{PB} .

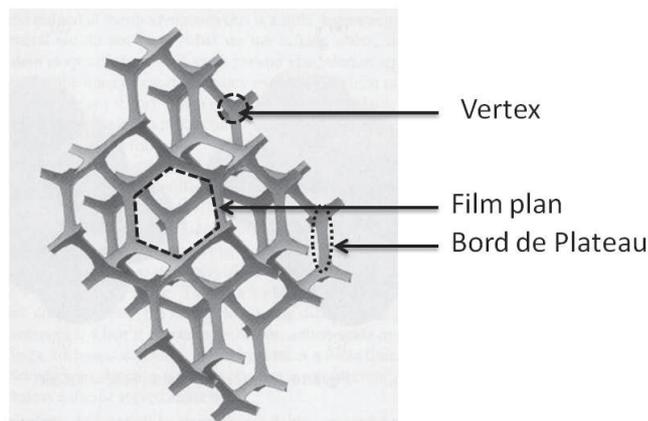


Figure 6.1: Structure d'une mousse (Crédits : D. Weaire).

Avant de nous intéresser à la façon dont l'irradiation peut modifier la mousse, nous dressons ici un très rapide bilan des paramètres qui interviennent dans la stabilité d'une mousse.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

Historiquement, la stabilité d'une mousse a d'abord été étudiée à travers la stabilité d'un film de savon unique. Dans un premier temps, la pression de disjonction a été considérée comme un paramètre clé de la stabilité des films. Sheludko [58] puis Vrij [79] ont développé une théorie sur les fluctuations thermiques d'épaisseur des films. La pression de disjonction détermine alors si ces fluctuations sont plus ou moins favorables. Cette théorie, validée expérimentalement [92], permet de définir une épaisseur critique en dessous de laquelle le film rompt. Toutefois le temps de rupture du film devrait varier avec la taille des films mais cette dépendance n'est pas observée expérimentalement [93]. D'autre part, la rupture d'un film seul est contrôlée par un seuil de pression de disjonction, au delà duquel le film rompt systématiquement [80]. Toutefois ce paramètre semble peu corrélé à la stabilité de la mousse [49] [94].

Face à ce constat, Exerowa et al. [95] suggèrent que des fluctuations thermiques de concentrations, et non d'épaisseurs, sont à l'origine de la rupture des films. Ces fluctuations sont fortement reliées aux propriétés visco-élastiques de surface. En particulier l'élasticité de surface E s'oppose à leur amplification car leur amplitude est donnée par :

$$\langle \delta\rho_q \rangle = \frac{k_B T}{E q^2} \quad (6.1)$$

Les propriétés viscoélastiques de l'interface sont liées aux propriétés d'adsorption dynamique du tensio-actif et leurs interactions à l'interface. L'influence de ces paramètres sur la stabilité des mousses a été confirmée par des modélisations [96] et validée expérimentalement dans de nombreux cas rapportés dans la littérature [49, 94, 97, 98]. Ainsi ces résultats contribuent à montrer que l'influence de la pression de disjonction sur la stabilité des mousses est faible ou encore mal compris.

Cette conclusion s'applique à la rupture de films donc au mécanisme de coalescence dans les mousses. Toutefois, la stabilité d'une mousse dépend également de son évolution par drainage et du mûrissement d'Ostwald. La littérature montre ainsi que le drainage de la mousse dépend fortement du réseau des bords de Plateau et des vertex, par lesquels s'écoule le liquide [99, 100]. Le drainage est alors décrit comme un écoulement dans un milieu poreux dont les bords de Plateau seraient les pores [101]. La perméabilité de ce milieu varie en fonction de la mobilité aux interfaces [102], c'est-à-dire de la rhéologie interfaciale.

D'autre part, la littérature montre que le drainage, le mûrissement et la coalescence sont fortement couplés entre eux [100] car chacun dépend de la fraction volumique sur laquelle ils agissent. Ces différents aspects présentent la mousse comme un système où transferts de liquides, dynamique d'adsorption et rhéologie des tensio-actifs sont fortement couplés.

6.1 Questions actuelles sur la stabilité des mousses

Une nouvelle approche a été initiée récemment sur le rôle des réarrangements topologiques sur la stabilité des mousses. En effet des réarrangements de type "T1" qui interviennent dans la rhéologie des mousses [103], pourraient également expliquer la stabilité d'une mousse. Ces évènements consistent en un changement de voisin. Un nouveau film est alors créé à partir des bords de Plateau, comme illustré en figure 6.2. Les T1 peuvent survenir de façon isolée ou par avalanches [104], on parle dans ce cas d'effets collectifs. Carrier et al. [105] suggèrent que les évènements T1 surviendraient à une fraction volumique critique et expliquerait une déstabilisation en cascade de la mousse. A cette fraction volumique critique, la vitesse de déformation lors de la création du film devient importante si bien que le temps de formation du nouveau film n'est pas suffisant pour assurer une adsorption des tensio-actifs aux interfaces. Le film est alors déstabilisé et se rompt. Biance et al. suggèrent que c'est plutôt la quantité de liquide des bords de Plateau qui n'est pas suffisante pour créer aussi rapidement le film. Cette question illustre une nouvelle fois qu'il est difficile de distinguer le rôle du tensio-actif à l'interface et le rôle des écoulements sur la stabilité. Nous allons retrouver cette question dans ce chapitre car nous allons caractériser les transferts de liquides dans les mousses corrélés à une modification du tensio-actif à l'interface.

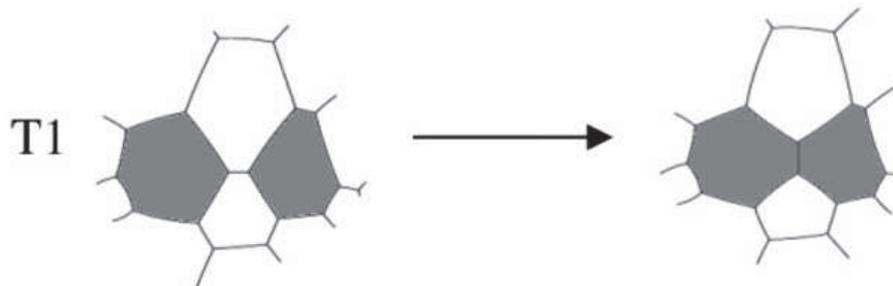


Figure 6.2: Illustration des évènements "T1", réarrangements topologiques dans les mousses.

Enjeu de l'étude

Ainsi, dans le cas du système photo-stimulable, la pression de disjonction sous irradiation a de nombreuses implications sur les films de savons uniques, mais il sera délicat d'établir un lien entre la pression de disjonction et la stabilité des mousses formées d'après la littérature. Les résultats sur la pression de disjonction ne permettront pas de comprendre l'effet du stimulus sur les mousses. Il nous faut étudier un système plus proche des mousses. En particulier il est important de considérer un système où les **bords de Plateau** et les **écoulements par**

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

drainage peuvent être pris en compte. Pour cela, nous allons étudier l'effet de l'irradiation sur un système modèle de réseau de films de savons, appelé "cellule de mousse élémentaire". On essaiera ensuite de faire le lien entre ces observations et celles sur une mousse réelle.

Ce chapitre ne cherche pas à présenter une étude exhaustive des paramètres qui pourrait expliquer la stabilité de la mousses photo-stimulable mais à décrire les transferts de liquides induits par l'irradiation au niveau d'une "cellule de mousse" puis d'une mousse macroscopique.

6.2 Propriétés des mousses photo-stimulables

6.2.1 Effet du changement de composition cis - trans

Nous avons montré que modifier la fraction en trans dans la solution permet de modifier l'interface. Nous allons montrer que la fraction en trans a également un effet notable sur la stabilité des mousses. Pour cela, nous allons suivre l'évolution de la hauteur d'une mousse formée à partir des solutions de différentes fractions en trans, x_{trans} .

Une mousse est formée par injection d'air dans une aiguille de 0,18mm de diamètre interne avec un débit d'environ $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dans une colonne en verre de 1 cm de diamètre. La mousse est formée pour des solutions de 1,1 mM d'AzoTAB et de fraction en trans différentes, de $x_{trans} = 16$ à 66 %. Le rayon des bulles varie de moins de 20% entre les différentes compositions.

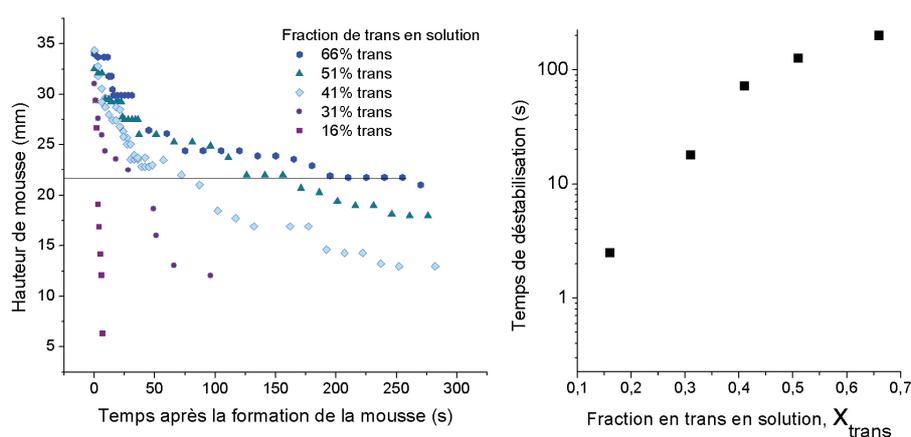


Figure 6.3: Hauteur de la mousse en fonction du temps pour différentes compositions en trans dans la solution moussante et Temps de désétabilisation de la mousse en fonction de la fraction en trans. Le temps de désétabilisation est défini comme le temps où la désétabilisation est de 37% de la hauteur, soit 22mm pour une hauteur initiale de 35mm. Les mousses de composition riche en trans sont bien plus stables que celles plus riche en cis.

La figure 6.3 montre l'évolution de la hauteur de la mousse en fonction du temps. On définit le temps de déstabilisation comme le temps nécessaire pour que la hauteur de mousse diminue de 37%, ce temps est tracé en fonction de la fraction en trans de la mousse. On observe que la hauteur de mousse décroît d'autant plus vite que la fraction en trans est faible. Le temps de déstabilisation diminue de deux ordres de grandeur en abaissant la fraction en trans de 66% à 16 %. Cette différence ne peut être complètement expliquée par une légère variation de la taille des bulles. Ainsi le changement de fraction en trans suffit à déstabiliser une mousse.

La différence de stabilité de la mousse tiendrait principalement au fait que la nature de l'interface est modifiée par le changement de composition. Plusieurs hypothèses sont envisageables d'après les mécanismes de stabilité d'une mousse rapportés dans la littérature. On suggère que la diminution de la fraction en trans aurait un effet sur l'excès de surface et la dynamique d'adsorption à l'interface, ce qui contribuerait à diminuer la stabilité de la mousse par modification de la rhéologie interfaciale [93].¹

6.2.2 Effet du stimulus : déstabilisation rapide

En appliquant la stimulation UV sur la mousse, on s'attend à faire diminuer la fraction en trans et donc à observer une déstabilisation semblable à celle d'une mousse de fraction en cis élevée.

Une mousse est formée dans les mêmes conditions que décrites ci-dessus, à partir d'une solution équilibrée sous bleu ($x_{trans} = 0,66$). La mousse est exposée à une irradiation UV. Le faisceau est collimaté pour uniformiser l'intensité UV sur toute la section de la mousse. La figure 6.4 montre l'évolution de la hauteur de la mousse sous une irradiation UV ($I = 0,5mW/cm^2$) pour différentes concentrations d'AzoTAB. La hauteur est également mesurée pour une mousse conservée dans l'obscurité et une mousse exposée à un stimulus IR qui induit un échauffement supérieur à celui créé par l'UV sur la mousse ($\lambda = 940nm$, $I = 370mW/cm^2$). On observe que la décroissance de la hauteur de mousse est bien plus rapide sous UV que dans l'obscurité. De plus, la déstabilisation est d'autant plus rapide que la concentration en AzoTAB est faible. Enfin, la décroissance sous exposition IR est négligeable par rapport à la déstabilisation sous UV, donc celle-ci n'est pas due à un effet d'échauffement.

1. Toutefois, les mesures de module élastique de compression réalisées jusqu'à présent à des fréquences inférieures à 10 Hz ne suffisent pas à expliquer cette différence de stabilité. En effet, les mesures de module de compression de l'interface à 2Hz, commentées en Annexe (cf. p. Module-concentration), montrent que le même module de compression est mesuré pour des mousses de stabilité pourtant très différente ($x_{trans} \simeq 0,15$ et $0,7$). Une étude plus systématique serait nécessaire, pour des fréquences de sollicitation plus élevées.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

Il est important de noter la réversibilité de la déstabilisation : une fois la mousse déstabilisée, la solution peut être irradiée sous bleu afin de reformer une mousse sous agitation. Cet aspect est important pour les applications éventuelles de ces mousses ¹.

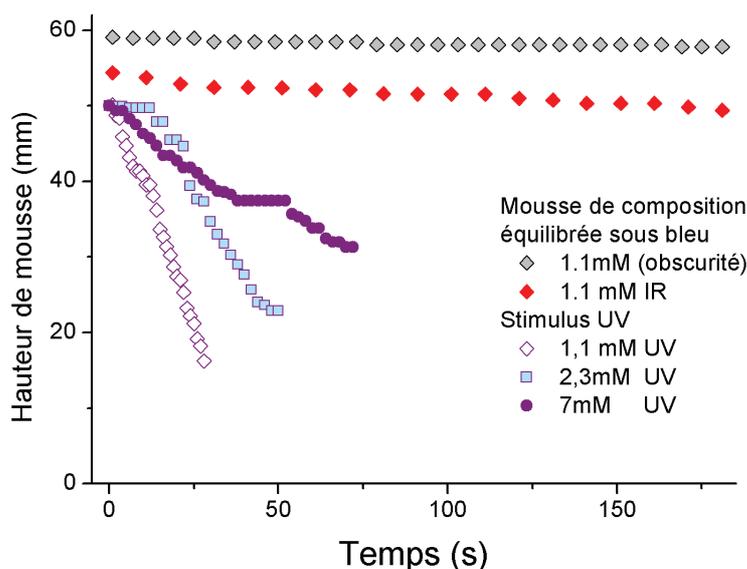


Figure 6.4: Hauteur de mousse en fonction du temps pour différentes concentrations (1,1 ; 2,3 ; 7mM) et différentes irradiations (IR, UV ou sans stimulus)

6.2.3 Déstabilisation : un mécanisme plus complexe ?

Ainsi la déstabilisation sous UV peut s'expliquer en partie par le changement de composition de la solution sous l'irradiation UV. D'autre part, l'étude sur les interfaces eau-air a montré que l'irradiation appliquée localement génère des écoulements de Marangoni. Une autre expérience, simple, montre que de tels écoulements peuvent être générés entre deux bulles accolées. Une des deux bulles est irradiée en UV. On observe que dans la grande majorité des cas, c'est la bulle non irradiée qui rompt, comme le montre l'étude présentée en Annexe (p. 170). L'effet Marangoni entre les deux bulles transfère du liquide vers la bulle irradiée ; la bulle non-irradiée voit alors son épaisseur décroître et rompt en premier.

La question est de savoir si de tels écoulements existent au sein de la mousse et peuvent modifier le processus de déstabilisation d'une mousse sous irradiation. C'est pourquoi nous

1. Brevet UPMC-CNRS, n° FR 1151242

6.2 Propriétés des mousses photo-stimulables

allons caractériser les écoulements photo-induits pour un réseau de films de savons, puis dans une mousse macroscopique

L'ESSENTIEL En conclusion, l'irradiation sous UV d'une mousse provoque sa déstabilisation. Le changement de composition de la mousse permet d'expliquer en partie la diminution de stabilité sous UV. Toutefois, nous allons caractériser les éventuels écoulements photo-induits sur des réseaux de films et des mousses.

B. Mousse modèle et écoulements photo-induits sans drainage

6.3 Principe de l'expérience de "cellule de mousse élémentaire"

La littérature a montré que la stabilité d'un film unique diffère de la stabilité d'une mousse. Dans notre cas, il est donc délicat de comparer un film irradié et la mousse irradiée en terme de stabilité. C'est pourquoi nous allons adopter un système modèle, où les bords de Plateau sont présents et des transferts entre des films sont possibles, car leur rôle est central dans la stabilité des mousses. Nous allons étudier l'effet de l'irradiation sur le système appelé "cellule de mousse élémentaire".

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Isabelle Cantat (Univ. Rennes I, Institut de Physique de Rennes).

Ce montage expérimental original permet d'isoler des films de savon avec un bord de Plateau, à l'image de ceux rencontrés dans les mousses. Il permet d'étudier un film central plan, relié par un bord de Plateau circulaire à deux films adjacents proches d'une forme caténoïdale, comme illustré figure 6.5. Il permet donc l'étude d'un réseau de films de savon et leurs bords de Plateau, réduits à une forme élémentaire.

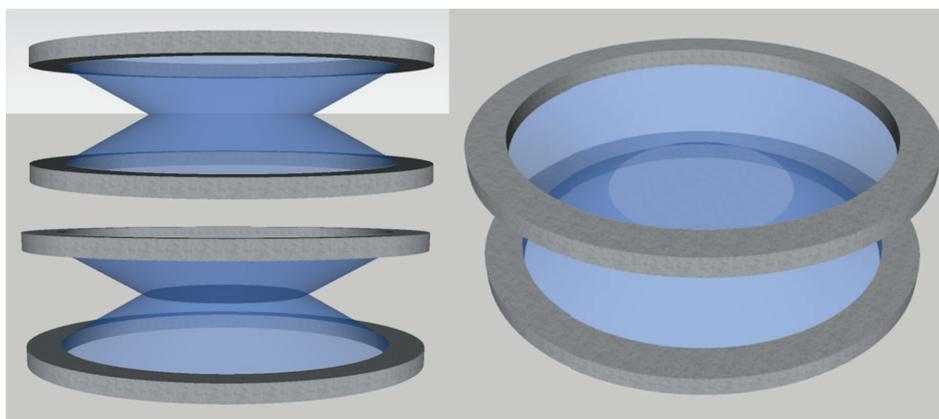


Figure 6.5: Schéma du montage de "cellule de mousse élémentaire". Un film central plan relié à deux films adjacents sont supportés par deux anneaux métalliques concentriques.

Montage expérimental

Le film central est suspendu à deux films adjacents, eux-mêmes supportés par des anneaux circulaires en métal. Il est formé en plongeant les deux anneaux **accolés et horizontaux** dans la solution d'AzoTAB, les deux anneaux sont ensuite séparés, par une translation le

6.3 Principe de l'expérience de "cellule de mousse élémentaire"

long de l'axe central. La distance entre les deux anneaux fixe le rayon R du film central. Le film central est alors horizontal mais il peut être mis à la verticale après sa formation. La stimulation UV se fait par la fibre optique centrée sur l'axe central, à 4 cm du film central afin que l'incidence soit quasi-normale sur le film central. L'intensité UV est uniforme sur l'ensemble des films¹. La stimulation UV est déclenchée après un temps variable de 10 s à 2 min après la formation du film. Les solutions d'AzoTAB étudiées contiennent 4% (m/m) de glycérol pour éviter une déstabilisation trop rapide des films.

Le rayon de bord de Plateau peut être diminué par aspiration du liquide avec une seringue munie d'une aiguille fine. Les anneaux en métal, d'un diamètre intérieur de 2cm environ sont soigneusement lavés à l'eau après une sonication dans l'éthanol. Une photo du montage est donnée en Annexe (p. 171).

Mesures expérimentales

Les écoulements sur le film central sont observés grâce aux teintes de Newton en lumière blanche, et enregistrés par une webcam. L'analyse visuelle des teintes de Newton permet de mesurer l'épaisseur locale du film pour des épaisseurs entre 80 et 1 μm , avec une erreur de moins de 15%. Le rayon de bord de Plateau r_{PB} est mesuré sur les images du profil du film central, rétro-éclairé de façon uniforme, comme illustré en figure 6.6. I. Cantat a montré qu'une bonne estimation du rayon de bord de Plateau est donnée par l'épaisseur de la partie épaisse apparaissant en noir sur l'image de profil.



Figure 6.6: Mesures du rayon de bord de Plateau sur une image de profil en rétro-éclairage.

1. d'après un examen à l'oeil nu

6.4 Caractérisation de l'écoulement photo-induit

6.4.1 Description qualitative de l'écoulement

Le film est étudié en position horizontale. Dans ces conditions le drainage est limité. On observe que le déclenchement de l'UV génère un écoulement, comme montré en figure 6.7. Un film d'épaisseur H bien définie (variation de l'épaisseur de moins de 15% en fonction de la rigueur de l'horizontalité) est généré au niveau du bord de Plateau et s'avance vers le centre.

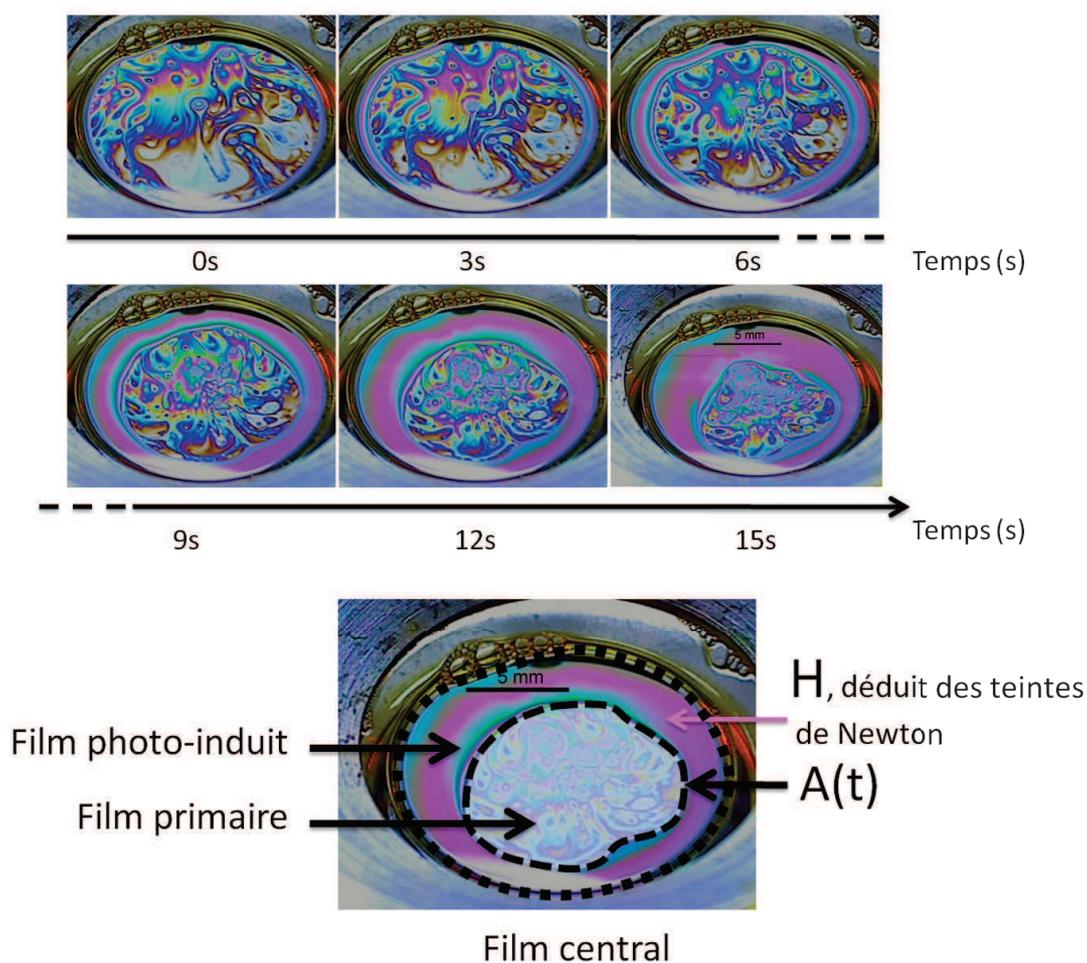


Figure 6.7: Séquence d'images de l'écoulement photo-induit par l'UV ($c=1,1$ mM, $I=0,5mW/cm^2$). Un film d'épaisseur bien définie s'avance du bord de Plateau vers le centre du film.

Sur le film central, se distinguent un "film photo-induit" et un "film primaire" comme

6.4 Caractérisation de l'écoulement photo-induit

illustré en figure 6.7. A leur frontière apparaît une marche d'épaisseur marquée par de nombreuses franges de couleur. Ceci permet de mesurer l'aire du film primaire $A(t)$ et d'en suivre l'évolution dans le temps, comme illustré en figure 6.7. L'épaisseur H du film photo-induit, déduite des teintes de Newton est mesurée toujours au même endroit sur le film. Notons que le film photo-induit peut être plus fin ou plus épais que le film primaire, suivant les conditions.

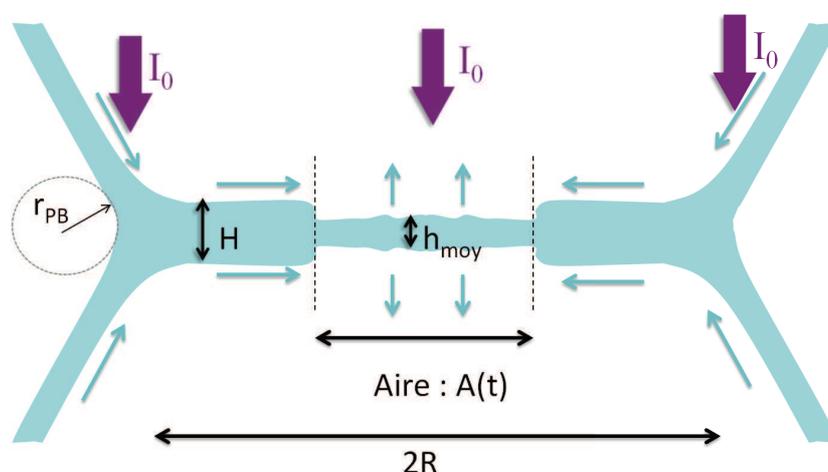


Figure 6.8: Illustration des écoulements photo-induits, des films adjacents vers le film central . Le film primaire subit une compression latérale et une dilatation verticale.

Une vidéo de profil permet d'observer des écoulements dans les films adjacents d'après les mouvements des franges de Newton. Comme montré en figure 6.8, on observe que le liquide s'écoule des films adjacents vers le film central. Le film photo-induit est donc alimenté par les films adjacents.

Une estimation du volume du film primaire¹ en fonction du temps est donnée par la figure 6.9. On montre que ce volume est conservé pendant l'écoulement. Le film primaire subit donc une contraction latérale et une dilatation verticale, du fait du développement du film photo-induit. La conservation du volume implique qu'aucun échange de matière n'a lieu entre le film primaire et le film photo-induit, ils sont indépendants en terme d'écoulements.

De ces observations, on déduit l'allure des écoulements dans le système, ils sont résumés en figure 6.8.

1. Le volume est estimé en définissant différents aires A_1, A_2, A_3, \dots correspondant à des épaisseurs relativement uniformes, e_1, e_2, e_3, \dots . On peut donc calculer le volume de chacune de ces aires et donc le volume total : $V_{tot} = A_1.e_1 + A_2.e_2 + A_3.e_3 + \dots$

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

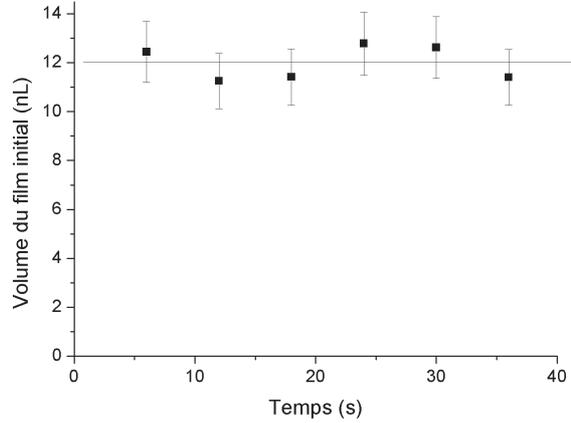


Figure 6.9: Mesure du volume du film primaire en fonction du temps.

6.4.2 Vitesse de compression déterminée par l'intensité

L'évolution de l'aire du film primaire $A(t)$ dans le temps permet de caractériser la dynamique d'avancée du film photo-induit. L'aire est mesurée pour différentes valeurs d'épaisseur moyenne h_{moy} du film primaire, de 85 nm à 750 nm,¹ et différents rayons de bord de Plateau r_{PB} , de 0,35 à 1,3 mm. L'intensité UV est fixée à $I = 1mW/cm^2$, la solution de 2,3mM d'AzoTAB est équilibrée en bleu.

La figure 6.10 montre que l'aire $A(t)$ varie linéairement avec le temps. On note $\dot{\varepsilon} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial A}{\partial t}$, la vitesse de déformation de l'aire du film primaire. On observe que pour des épaisseurs moyenne h_{moy} supérieures à 200 nm, la vitesse $\dot{\varepsilon}$ semble peu varier avec l'épaisseur au centre h_{moy} ou avec le rayon de bord de Plateau r_{PB} (variation de moins de 15% entre les différentes courbes). Elle est de $\dot{\varepsilon} = 0,033s^{-1}$ en moyenne pour $h_{moy} > 200nm$. Pour des épaisseurs h_{moy} de l'ordre de 100nm, la vitesse $\dot{\varepsilon}$ est plus faible et vaut en moyenne $\dot{\varepsilon} = 0,023s^{-1}$. On suggère qu'à ces épaisseurs, la composante attractive de Van der Waals de la pression de disjonction s'oppose à l'avancée d'un film plus épais. Par la suite les mesures sont données pour $h_{moy} > 200nm$.

L'évolution de l'aire en fonction du temps est tracée pour différentes intensités d'irradiation UV, allant de $0,2mW/cm^2$ à $1mW/cm^2$. La figure 6.11 montre ces données pour une solution de 2,3 mM équilibrée en bleu. On observe que l'avancée du film est d'autant plus rapide que l'intensité UV est forte. La pente $\dot{\varepsilon}$ extraite de ces courbes est tracée en fonction

1. La barre d'erreur associée à h_{moy} représente les minimas et maximas d'épaisseur observés sur le film primaire au moment du déclenchement de l'UV.

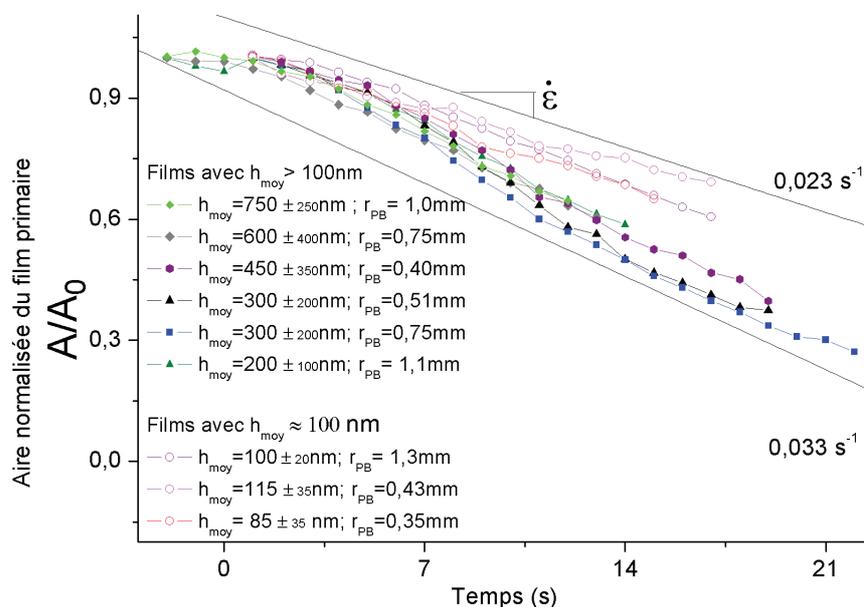


Figure 6.10: Evolution de l'aire normalisée du film primaire en fonction du temps, pour différentes épaisseurs h_{moy} au centre du film primaire, ou différents rayons de bord de Plateau r_{PB} . La vitesse de compression est constante avec h_{moy} et r_{PB} , mais légèrement plus faible pour $h_{moy} < 100nm$. $c=2,3mM$, solution équilibrée en bleu.

de l'intensité en figure 6.12. Une loi de proportionnalité entre $\dot{\epsilon}$ et I (tracée en pointillés) semble pouvoir décrire ces données, malgré les incertitudes. On évalue le pré-facteur β_{exp} de la loi $\dot{\epsilon} = \beta_{exp} \cdot I$ à $\beta_{exp} = 0,035_{-0,15}^{+0,02} s^{-1} \cdot cm^2 \cdot mW^{-1}$.

En conclusion, le taux de diminution de l'aire du film primaire est constant dans le temps. Cette vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ n'est pas affectée par le rayon de bord de Plateau, ni par l'épaisseur au centre du film tant que $h_{moy} > 100nm$. Mais elle est proportionnelle l'intensité de l'irradiation UV.

6.4.3 Epaisseur du film photo-induit

L'épaisseur H du film photo-induit est tracée en fonction du rayon de bord de Plateau r_{PB} , pour différentes concentrations. Les données correspondent à des expériences où les épaisseurs h_{moy} varient de 100 à 750 nm. La figure 6.13 montre que pour une concentration donnée, l'épaisseur H est proportionnelle au rayon de bord de Plateau r_{PB} . La pente α de ces courbes est donnée pour les différentes concentrations dans le tableau 6.1. On observe que la pente α de $H = \alpha \cdot r_{PB}$ augmente légèrement avec la concentration d'AzoTAB : elle varie d'un facteur 2,5 pour une concentration multipliée par 40.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

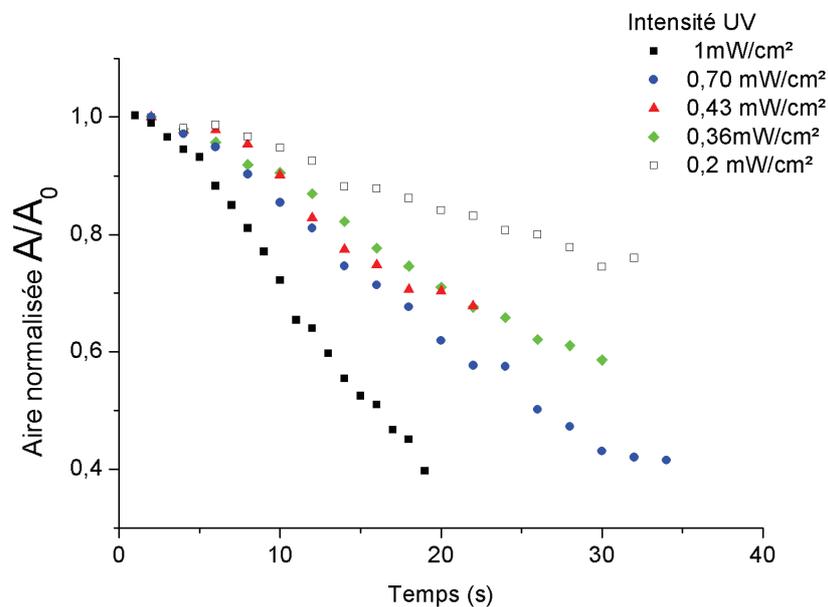


Figure 6.11: Evolution de l'aire du film primaire normalisée en fonction du temps pour différentes intensités. La vitesse $\dot{\varepsilon}$ est d'autant plus élevée que l'intensité du stimulus est élevée. $c=2,3\text{mM}$, solution équilibrée en bleu.

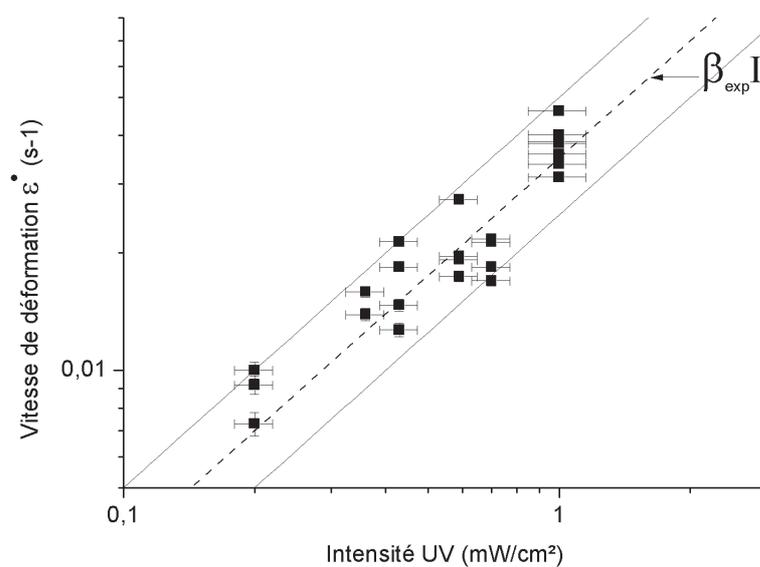


Figure 6.12: Vitesse $\dot{\varepsilon}$ de compression du film primaire en fonction de l'intensité UV. La loi de puissance $\dot{\varepsilon} = I^{-1}.0,035\text{s}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mW}^{-1}$ est tracée en pointillés.

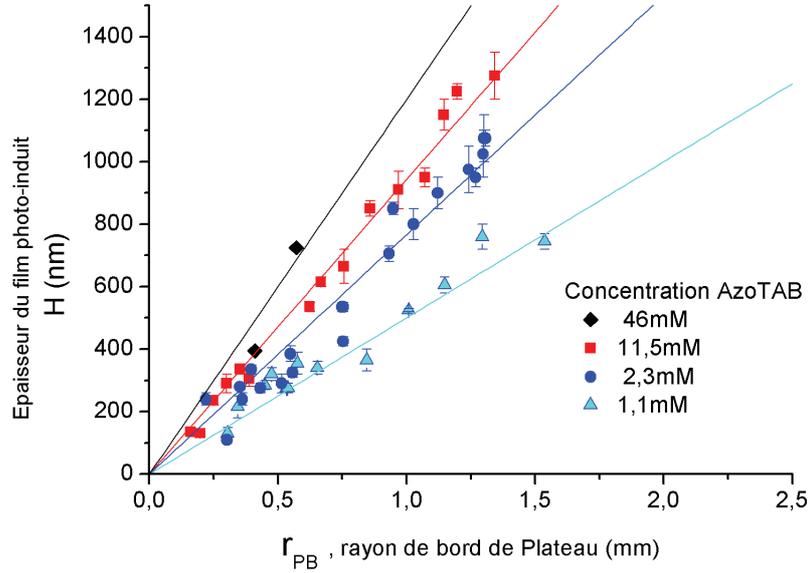


Figure 6.13: Epaisseur du film photo-induit en fonction du rayon de bord de Plateau, pour différentes concentrations en AzoTAB (46 ; 11,5 ; 2,3 et 1,1 mM).

Concentration (mM)	Pente α de $H=\alpha r_{PB}$
1,1	$3,5 \cdot 10^{-4}$
2,3	$5,4 \cdot 10^{-4}$
11,5	$6,6 \cdot 10^{-4}$
46	$8,33 \cdot 10^{-4}$

Table 6.1: Pentés de la courbe $H=f(r_{PB})$ de l'épaisseur du film photo-induit en fonction du rayon de bord de Plateau, pour différentes concentrations.

6.5 Discussion et modèle de l'écoulement de Marangoni

6.5.1 Ecoulement de Marangoni contrôlé par la photo-conversion

Nous avons observé que le liquide s'écoule des films adjacents vers le film central. On suggère que l'écoulement est induit par une différence d'éclairement entre les films adjacents et le film central du fait de leur inclinaison.

La figure 6.14 montre comment un film incliné perçoit différemment d'un film horizontal la stimulation. Rappelons que l'intensité perçue à l'interface est la puissance lumineuse par unité de surface. Ainsi sur un film adjacent, du fait de l'angle de $\theta = 120^\circ$, la même puissance est perçue par une aire double ($A_{120^\circ} = \frac{A_{0^\circ}}{\cos(120^\circ)}$). Ainsi, l'intensité à l'interface est divisée

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

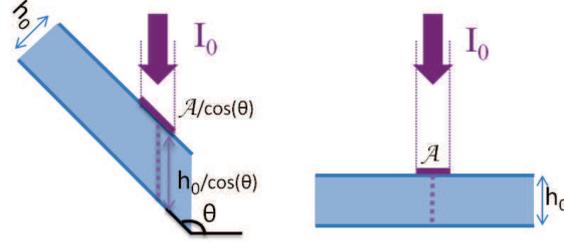


Figure 6.14: Effet de l'angle d'inclinaison θ du film sur l'intensité perçue à l'interface et en volume.

par un facteur 2 par rapport au film central.

Or, nous avons montré que deux interfaces irradiées différemment ont des tensions de surfaces et des dynamique interfaciales différentes. Ceci suggère qu'un effet Marangoni est à l'oeuvre entre film adjacent et film central, à cause de l'effet géométrique d'orientation des films par rapport au faisceau.

Dynamique de l'écoulement

Nous allons maintenant étudier la dynamique de cet écoulement. Les données montrent que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est proportionnelle à l'intensité d'irradiation (cf fig. 6.12). Par conséquent la dynamique de l'écoulement est déterminée par la dynamique de la photo-conversion. Nous allons essayer de comprendre pourquoi.

L'effet Marangoni est un phénomène qui tend à uniformiser l'excès de surface du fait d'un cisaillement de surface. La vitesse de déformation associée est typiquement de :

$$\dot{\epsilon}_{mar} = \frac{dv_x}{dz} = \frac{1}{\eta} \frac{d\gamma}{dx} \quad (6.2)$$

On évalue cette vitesse de déformation à $\dot{\epsilon}_{mar} = 10s^{-1}$ pour une différence de $\delta\Gamma=0,1mN/m$ sur 1 cm.

D'autre part, l'évolution de l'excès de surface sous irradiation est contrôlé par la dynamique de photo-conversion. Nous avons établi que la dynamique de désorption sous irradiation est fixée par le temps de photo-conversion :

$$\dot{\epsilon}_{ads} = -\frac{1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} \simeq \tau_{photo}^{-1} \propto I \quad (6.3)$$

On évalue cette vitesse de modification de l'excès de surface à $\dot{\epsilon}_{ads} = 1$ à $0,1 s^{-1}$ d'après les valeurs de τ_{photo} aux intensités UV utilisées.

6.5 Discussion et modèle de l'écoulement de Marangoni

La comparaison des vitesses caractéristiques montrent que $\dot{\epsilon}_{ads} \ll \dot{\epsilon}_{mar}$. Ainsi l'uniformisation de l'excès de surface est plus rapide que la modification de l'excès de surface. Le cisaillement de l'interface par effet Marangoni est instantané après la modification de l'interface. Autrement dit, l'interface est cisailée par **effet Marangoni** avec la **vitesse déterminée par la photoconversion**.

On s'attend donc à ce que $\dot{\epsilon} \simeq \dot{\epsilon}_{ads} \propto I$. On prédit que la vitesse de déformation est proportionnelle à l'intensité, cette propriété est confirmée par les expériences (figure 6.12).

Moteur de l'écoulement

Ainsi entre films adjacents et film central, l'intensité est différente. Par conséquent la modification de l'excès de surface se fait à des rythmes différents. Pour le film central, la vitesse de modification de l'excès de surface est $\dot{\epsilon}(I) \simeq \tau_{photo}^{-1}$, tandis que pour le film adjacent celle-ci est plus faible d'un facteur 2, c'est-à-dire $\dot{\epsilon}(\frac{I}{2}) \simeq \frac{\tau_{photo}^{-1}}{2}$. Par conséquent, la contrainte interfaciale est plus élevée pour le film central. C'est pourquoi l'écoulement se fait du film adjacent vers le film central.

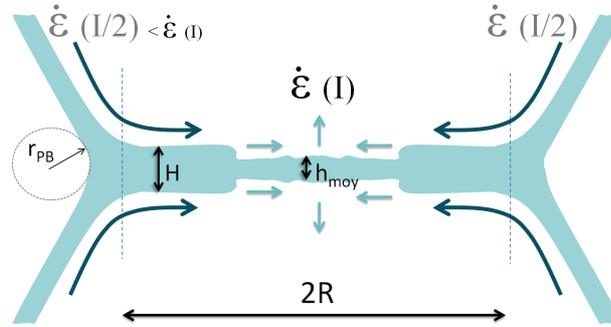


Figure 6.15: Mécanisme de l'écoulement photo-induit.

Ainsi la vitesse de déformation entre film adjacent et film central résulte de la différence de dynamique entre les deux zones. Elle s'exprime comme :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{ads}(I) - \dot{\epsilon}_{ads}(\frac{I}{2}) = \frac{\tau_{photo}^{-1}}{2} = \frac{(a+b)}{2} = \frac{I(\tilde{a} + \tilde{b})}{2} \quad (6.4)$$

avec I l'intensité de l'irradiation UV perçue par le film central. Ce mécanisme est illustré en figure 6.15.

Ce raisonnement prédit donc que β_{th} , la pente de $\dot{\epsilon} = \beta_{th}I$, est $\beta_{th} = \frac{(\tilde{a} + \tilde{b})}{2} = 0,024s^{-1}.cm^2.mW^{-1}$ d'après les valeurs des constantes de photo-conversion. La valeur expérimentale

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

de cette pente est $\beta_{exp} = 0,035s^{-1}.cm^2.mW^{-1}$ pour une concentration de $c=2,3mM$. Ainsi les valeurs expérimentales et théoriques ont le même ordre de grandeur.

En conclusion, ces résultats montrent qu'une différence d'orientation entre les films par rapport à la direction des rayons UV génère un effet Marangoni. La différence d'intensité perçue par l'interface engendre une différence de vitesse de modification de l'excès de surface. Une déformation depuis les films adjacents vers le film central naît.

Ainsi, ce modèle montre que la vitesse dépend essentiellement de la vitesse de photo-conversion, à travers l'intensité I . Toutefois lorsque la concentration augmente d'un facteur 40, la vitesse de déformation augmente d'un facteur 2,5, comme le montre la figure 6.16. Ainsi, la concentration a une faible influence sur la dynamique de l'écoulement. Nous allons essayer d'interpréter cette dépendance.

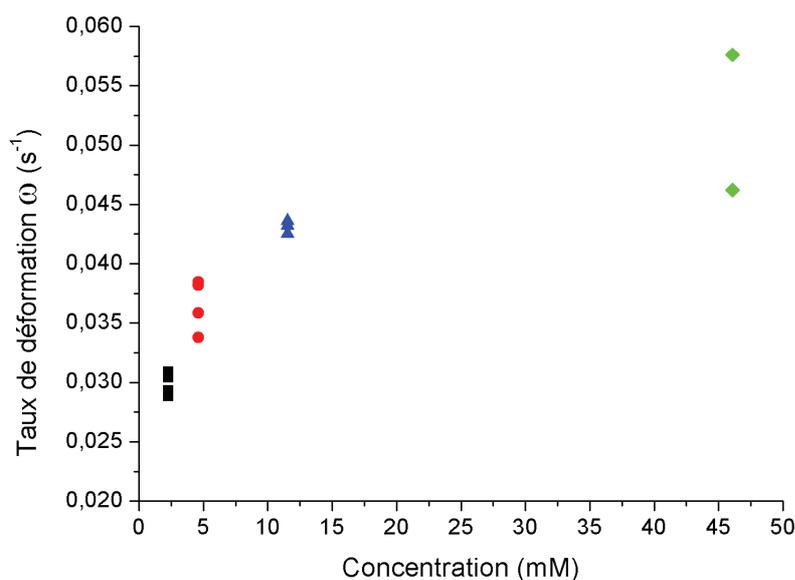


Figure 6.16: Vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ en fonction de la concentration en AzoTAB.

Une première hypothèse consiste à considérer que l'absorbance du système pourrait moduler le moteur de l'écoulement en faisant varier l'intensité moyenne perçue. L'épaisseur des films de savons correspond à une absorbance bien trop faible (de 3 ordres de grandeur) pour expliquer cet effet. L'absorbance au niveau du bord de Plateau aurait le bon ordre de grandeur. Toutefois les données de vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$, indépendantes de r_{PB} , montrent que le bord de Plateau n'intervient pas dans la génération de l'écoulement.

On suggère un deuxième mécanisme. Les tensio-actifs du film se désorbent rapidement dans le film sous irradiation. Pour conserver un excès de surface constant, un apport de tensio-actifs serait assuré par le bord de Plateau. Les tensio-actifs s'adsorbent à l'interface du film photo-induit en formation, au niveau du bord de Plateau. Plus la concentration en tensio-actifs est importante dans ce réservoir et plus l'adsorption peut se faire rapidement. Cet argument est compatible avec une observation faite sur temps avant l'épuisement du phénomène, c'est-à-dire avant l'arrêt des écoulements. Ce temps semble proportionnel à la quantité de tensio-actifs disponible dans le bord de Plateau. Néanmoins, nous n'avons pas étudié plus en détail ces effets qui sont - rappelons-le - très faible devant l'effet principal : **la compensation quasi-immédiate par écoulements Marangoni de la désorption photo-induite des tensio-actifs.**

6.5.2 Film de Frankel–Levich photo-induit

Nous allons étudier ce qui détermine l'épaisseur de ce film généré à partir du bord de Plateau. On suppose que la surface est incompressible du fait de l'uniformisation rapide de l'excès de surface par effet Marangoni. Un film généré dans ces conditions correspond au problème classique de Frankel-Levich illustré en figure 6.17. Dans le cas général, le film forme un ménisque avec le bain duquel il est tiré. Le rayon de courbure de ce ménisque est l_c , la longueur capillaire. Toutefois, dans notre cas, ce rayon de courbure est fixé par le rayon de bord de Plateau, r_{PB} .

Ainsi, l'épaisseur du film H est dictée par l'équation :

$$H = 1,89r_{PB}.Ca^{2/3} \quad (6.5)$$

Ca est le nombre capillaire défini comme :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (6.6)$$

avec $V = \dot{\epsilon}.R$, la vitesse avec laquelle le film est tiré hors d'une solution de viscosité η et de tension de surface γ , R est le rayon du film central.

La figure 6.10 a montré que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est constante durant l'écoulement. Ainsi la vitesse $V = \dot{\epsilon}.R$ est constante¹. Par conséquent le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ est fixé. La loi de Frankel (eq. 6.5) prévoit donc une hauteur H proportionnelle au rayon de bord de Plateau r_{PB} . Les données expérimentales montrent effectivement H proportionnel à r_{PB} en figure 6.13.

1. Ceci est valable aux premiers instants de l'écoulement, tant que la longueur d'avancée du film photo-induit est petite par rapport au rayon R du film central

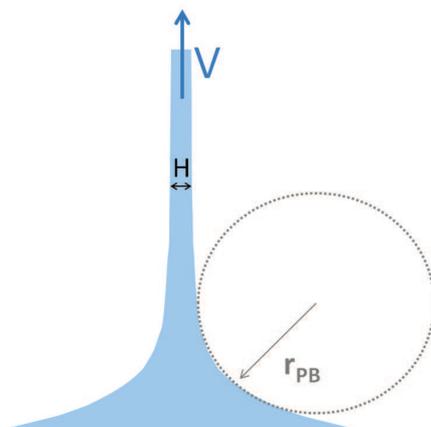


Figure 6.17: Film de Frankel-Levich : film d'épaisseur H tiré hors d'un bain à une vitesse de tirage V .

D'autre part, le rapport $\frac{H}{r_{PB}}$ est tracé en figure 6.18 en fonction du nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$. La viscosité de la solution à 4% en glycérol est ici prise égale à $\eta = 1,12 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$ [106]. Les données représentent des expériences avec différentes concentrations d'AzoTAB, et différents rayons de bord de Plateau. La ligne en trait plein est la fonction $y = 1,89 \cdot x^{\frac{2}{3}}$, expression théorique de la loi de Frankel. Pour les différentes concentrations, les données semblent concorder avec une loi de puissance en $\frac{2}{3}$, compte-tenu des barres d'erreur. De plus, le pré-facteur théorique donné par le loi de Frankel-Levich, 1,89 correspond à la pente expérimentale estimée à $1,8 \pm 0,4$.

Ainsi les données expérimentales concordent avec un modèle de film tiré à vitesse constante donné par la loi de Frankel-Levich.

6.6 Effet de l'irradiation UV sur le drainage d'une cellule de mousse élémentaire

Afin de se rapprocher du cas des mousses, on peut se demander quel est l'effet de l'UV sur ce même système de "mousse élémentaire" soumis au drainage. La figure 6.19 montre l'évolution d'un film central vertical avant et après le déclenchement de l'irradiation UV.

Au déclenchement de l'UV, le drainage du film est perturbé par la génération d'écoulements depuis le bas du film vers le haut, parfois en volutes semblables à des recirculations marginales [107]. Ces écoulements font remonter du liquide dans le film, comme en témoigne la position

6.6 Effet de l'irradiation UV sur le drainage d'une cellule de mousse élémentaire

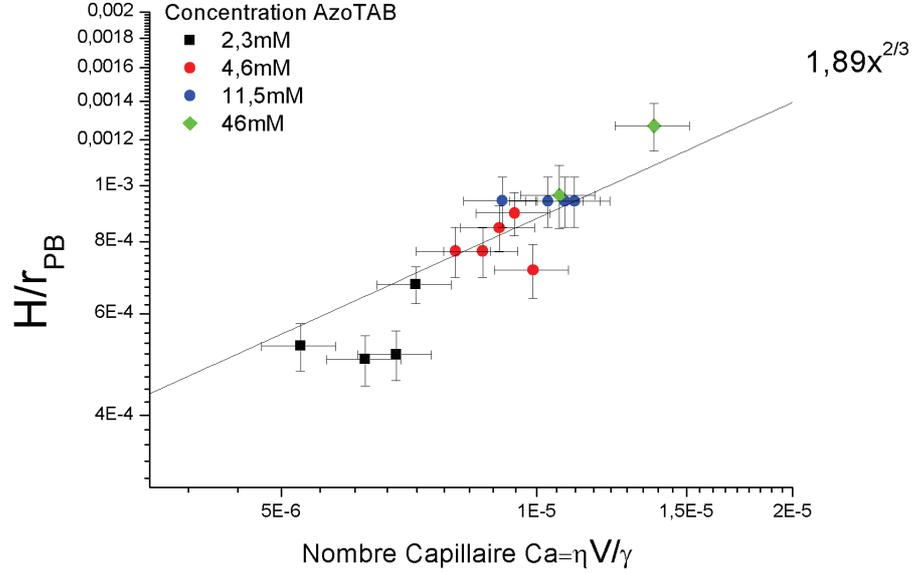


Figure 6.18: Rapport $\frac{H}{r_{PB}}$ en fonction du nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$, avec v , la vitesse d'avancée du film $v = \dot{\epsilon}.R$ pour différentes concentrations d'AzoTAB (2,6; 4,6; 11,5 et 46 mM). La loi de puissance en $1,89.x^{2/3}$ semble convenir pour décrire les données, compte-tenu des incertitudes expérimentales.

de la frange brune ($h \simeq 150nm$) après le déclenchement de l'UV. Les fronts sont horizontaux plutôt que circulaires car la symétrie axiale de l'écoulement précédemment décrit est brisée par la gravité.

De plus, on remarque que l'écoulement est principalement généré depuis le bas du film. On suggère que le liquide disponible dans les bords de Plateau et les films est plus important qu'en haut du film. De plus, en bas du film, le bord de Plateau r_{PB} est plus important du fait du drainage donc, l'épaisseur du film photo-induit H est plus élevée, comme illustré en figure 6.20. Enfin, la vitesse d'avancée du film est radiale, donc sa projection selon la verticale est plus importante en bas du film. Le film photo-induit en bas contribue plus au ralentissement du drainage qu'ailleurs. Notons que l'UV provoque à des épaisseurs inférieures à 100nm, (teintes de Newton blanc gris), un front qui correspond à la décomposition spinodale décrite pour les films minces.

Ainsi, l'irradiation sous UV provoque une inversion du drainage, c'est-à-dire un écoulement qui ré-épaissit le film. Cet écoulement résulte de la compétition entre la génération d'un film de Frankel photo-induit et de la gravité.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

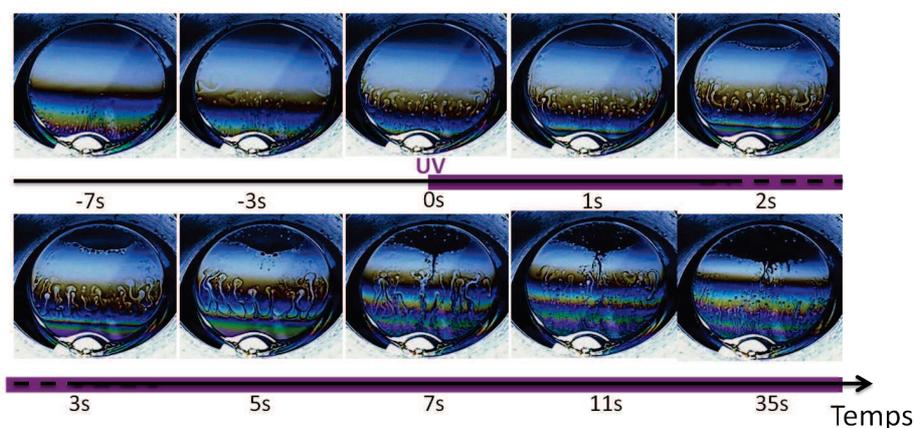


Figure 6.19: Séquence d'images du montage de cellule de mousse élémentaire soumise au drainage puis irradiée sous UV. Des écoulements depuis le bas du film s'opposent au drainage, le film est ré-épaissi.

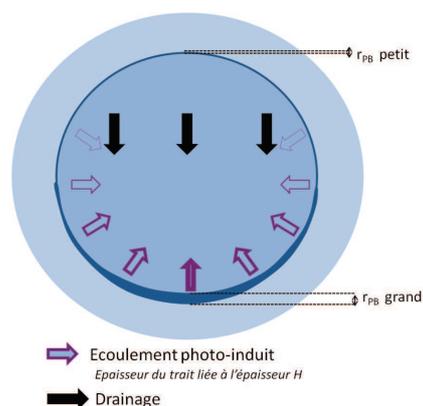


Figure 6.20: Schéma des écoulements photo-induits en compétition avec le drainage du film.

L'ESSENTIEL

En conclusion, les différences d'intensité perçue entre des films adjacents induit un écoulements photo-induit par effet Marangoni. Un film de Frankel - d'épaisseur constante - est alors généré à partir des bords de Plateau et alimenté par les films adjacents. Sa dynamique d'avancée est déterminée par la différence de dynamique de dépeuplement entre des films irradiés avec une intensité différente. Ces écoulements photo-induits sont capables de s'opposer au drainage des films. La question est de savoir s'ils interviennent dans les mousses et modifient de façon significative son évolution sous irradiation.

C. Vers une compréhension de la mousse photo-stimulée

L'étude de la "cellule de mousse" a permis de mettre en évidence des films de Frankel photo-induits par effet Marangoni. Nous allons discuter de l'effet de l'irradiation sur les mousses et l'éventuel lien avec ces écoulements en "cellule de mousse élémentaire".

6.7 Effet de l'irradiation sur le drainage d'une mousse macroscopique

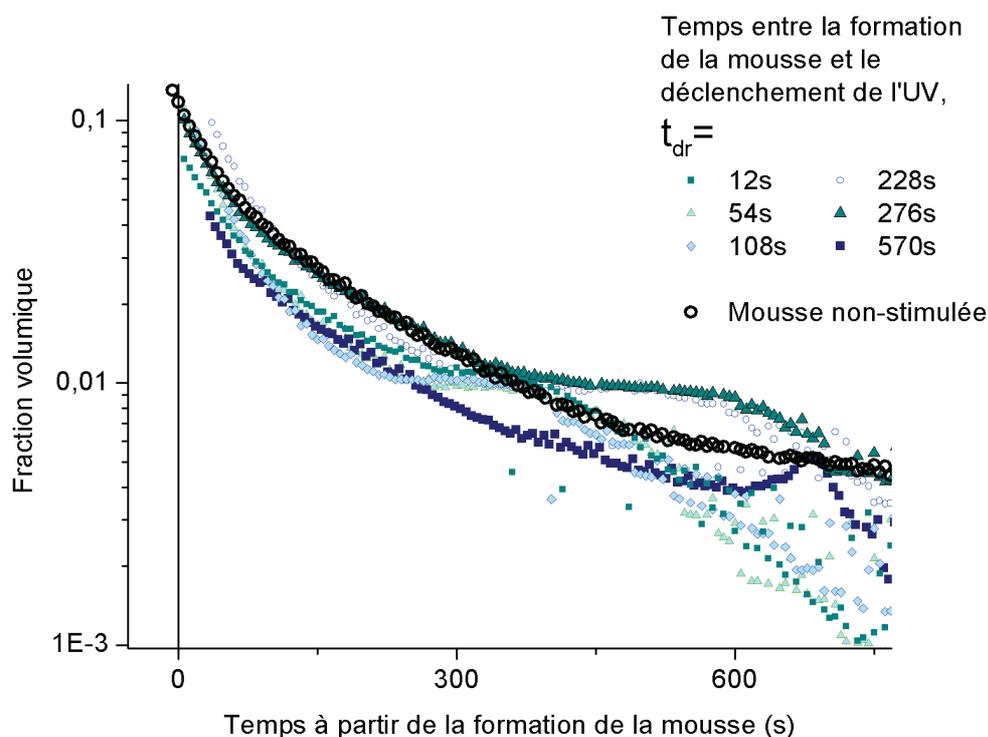


Figure 6.21: Evolution de la fraction volumique de liquide pour des mousses ayant plus ou moins drainé avant le déclenchement de l'UV, en fonction du temps de drainage des mousses. Le drainage des mousses irradiées après un temps t_{dr} variable est comparé au drainage d'une mousse non stimulée. Jusqu'à des fractions supérieures à $\phi \simeq 1\%$ environ, le drainage est semblable malgré le déclenchement de l'UV.

On étudie ici le drainage d'une mousse par mesure locale de la conductivité entre deux électrodes comme décrit p. 29. Une colonne de mousse de 30 cm de hauteur et d'une section de 2cm x 2cm est formée à partir d'une solution de 2,3mM d'AzoTAB équilibrée sous bleu. Le déclenchement de l'UV se fait après un temps variable t_{dr} de drainage dans l'obscurité, allant

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

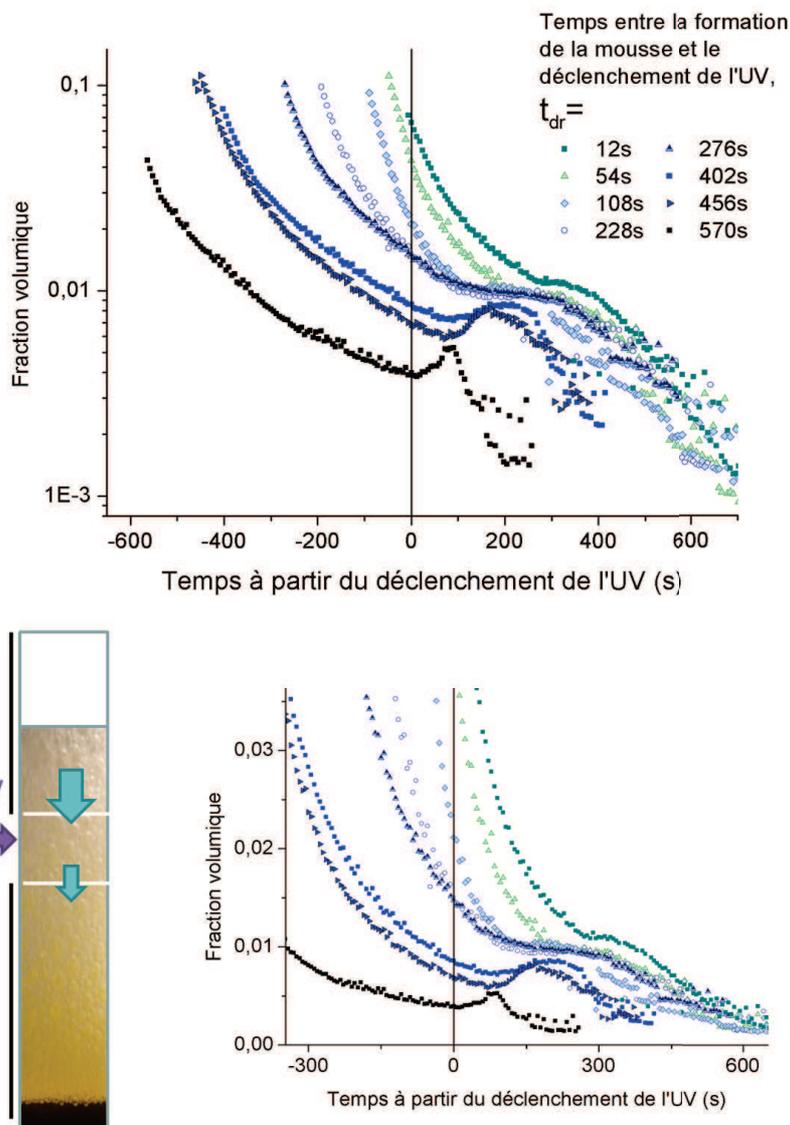


Figure 6.22: Evolution de la fraction volumique de liquide pour des mousses ayant plus ou moins drainé avant le déclenchement de l'UV, en fonction du temps d'irradiation UV. La mesure est faite au niveau de l'électrode irradiée. Le temps entre la formation de la mousse et le déclenchement de l'UV est donné par t_{UV} , qui varie entre 12s et 570s. Données pour une solution d'AzoTAB à $c=1,15\text{mM}$, porosité 3 ($L_{PB} \simeq 200\mu\text{m}$).

de 10s à 600s. L'irradiation sous UV se fait avec la lampe UV à large spectre¹, sur toute la largeur de la mousse et sur une hauteur H_{UV} de 1,5cm, à une hauteur de 20cm, comme montré en figure 6.22. Le faisceau UV est centré au niveau d'une électrode. On vérifie que la

1. décrit p. 30

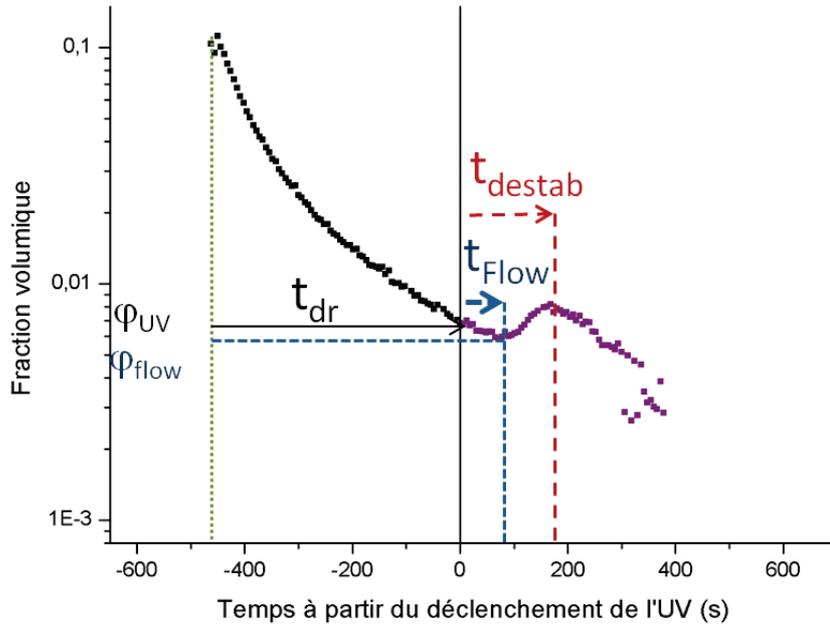


Figure 6.23: Illustration des différentes phases du drainage de la mousse sous irradiation UV et des différents temps t_{dr} , t_{UV} , t_{flow} , t_{destab} . Données correspondant à $t_{dr} = 456s$

conductivité de la solution est inchangée avec le changement de composition de la solution sous irradiation UV. La mousse est formée à partir d'un poreux de porosité de type "3" (pores de 16 à 40 μm). Pour la solution étudiée, la taille des bulles est donnée par la longueur des bords de Plateau L_{PB} , typiquement de 200 μm , avec une dispersité estimée à moins de 20%.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Arnaud Saint-Jalmes (Univ. Rennes I, Institut de Physique de Rennes).

Les figures 6.21 et 6.22 montrent l'évolution de la fraction volumique de la mousse au niveau de l'électrode irradiée. On note ϕ_{UV} la fraction volumique au moment du déclenchement de l'UV. En faisant varier le temps de drainage t_{dr} avant le déclenchement de l'UV, la mousse est plus ou moins sèche au déclenchement de l'UV. Les temps associés aux différentes phases du drainage de la mousse photo-stimulée sont récapitulés en figure 6.23. Les données pour une taille de bulle de $L_{PB} = 1,2mm$ environ sont représentées en Annexe (p.171) pour lesquelles les mêmes observations s'appliquent.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

Nous allons distinguer **3 phases de l'évolution** de la mousse sous irradiation UV.

1 - Tout d'abord, on observe en figure 6.21 que le drainage des mousses irradiées ne diffère pas significativement de la mousse non-irradiée tant que la fraction volumique n'est pas inférieure à $\phi \lesssim 1\%$. La variabilité entre les différentes courbes de drainage est due à la légère variabilité de la mousse générée, en terme de taille de bulle.¹

2 - Dans un deuxième temps, au delà d'un temps d'irradiation noté t_{flow} , la fraction volumique décroît plus lentement, comme montré figure 6.22. Dans certains cas, la fraction volumique augmente avec le temps. On définit ϕ_{flow} , et t_{flow} la fraction volumique et le temps à partir desquels cet effet est observé.

Pour évaluer le changement de pente de la fraction volumique lors de cette phase, on mesure la pente locale $\frac{d\phi}{dt}$ au temps $t = t_{flow} + 30s$, elle est notée $(\frac{d\phi}{dt})_{flow}$. On mesure également la vitesse à $t = t_{flow} - 30s$, afin de définir la différence $\delta(\frac{d\phi}{dt}) = (\frac{d\phi}{dt})_{t_{flow}+30s} - (\frac{d\phi}{dt})_{t_{flow}-30s}$ de pente avant et après t_{flow} . Ces valeurs sont présentées tableau 6.2. On observe que la fraction volumique augmente ($(\frac{d\phi}{dt})_{flow} > 0$) seulement lorsque la fraction volumique au moment de l'irradiation ϕ_{UV} est inférieure à 1 % (cf. tableau). D'autre part, la valeur de $\delta(\frac{d\phi}{dt})$ augmente globalement lorsque ϕ_{flow} augmente.

$t_{dr}(s)$	$\phi_{UV}(\%)$	$\phi_{flow}(\%)$	$(\frac{d\phi}{dt})_{flow}(s^{-1})$	$\delta(\frac{d\phi}{dt})(s^{-1})$
54	4,3	0,97	$-0,3.10^{-5}$	9.10^{-5}
228	1,5	0,95	$-0,3.10^{-5}$	12.10^{-5}
276	1,5	0,97	$-0,6.10^{-5}$	$6,5.10^{-5}$
402	0,85	0,80	$1,7.10^{-5}$	$3,7.10^{-5}$
456	0,70	0,70	$3,9.10^{-5}$	7.10^{-5}
570	0,40	0,40	$2,2.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$

Table 6.2: Vitesse de drainage modifiée par l'irradiation UV lors du drainage de la mousse.

3 - Enfin, dans un troisième temps, on observe qu'après un certain temps d'irradiation, noté t_{destab} , la décroissance de la fraction volumique est accélérée de façon significative. Cette décroissance est plus importante que celle d'une mousse non-stimulée de composition équilibrée sous bleu (cf figure 6.21). Cet effet correspond à l'oeil nu à la déstabilisation de la mousse au niveau du faisceau UV, comme décrit en début de chapitre.

1. En effet, la vitesse de drainage varie comme L_{PB}^2 .

Nous allons par la suite identifier les différents mécanismes à l'oeuvre dans la mousse irradiée dans chacune de ces trois étapes.

6.7.1 Une mousse plus ou moins perméable à la lumière

Tout d'abord, avant de discuter de l'effet de l'irradiation sur la mousse, il est important de considérer comment la lumière UV pénètre dans la mousse suivant sa fraction volumique.

L'absorbance de la solution fait que la lumière est plus ou moins absorbée suivant la fraction volumique ϕ de la mousse. On considère que le milieu est un milieu de concentration uniforme $c \cdot \phi$ ¹. D'après la loi de Beer-Lambert, on peut écrire que :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-l \cdot \phi (c_{cis} \cdot \epsilon_{cis} + c_{trans} \cdot \epsilon_{trans})} \quad (6.7)$$

Ainsi, on peut définir une longueur caractéristique de décroissance de l'intensité en $L_{abs}^* = (\phi (c_{cis} \cdot \epsilon_{cis} + c_{trans} \cdot \epsilon_{trans}))^{-1}$. On note que $\epsilon_{cis} \ll \epsilon_{trans}$ d'après les spectres Uv-Vis de l'AzoTAB.

Aux premiers instants de la stimulation, la solution est de composition équilibrée sous bleu, la longueur de décroissance est alors évaluée à 3,2 mm pour une mousse humide ($\phi = 10\%$) et à 3,2 cm pour une mousse qui a drainé ($\phi = 1\%$), sachant que l'échantillon est de 2 cm de profondeur. Ainsi la lumière va pouvoir pénétrer plus profondément dans une mousse sèche que dans une mousse humide. Au fur et à mesure de la photo-conversion par l'UV, le ratio $\frac{c_{cis}}{c_{trans}}$ augmente et comme $\epsilon_{cis} \ll \epsilon_{trans}$, l'absorbance de la mousse diminue dans le temps. Ainsi la longueur L_{abs}^* de portée de l'UV augmente. Il y a alors une amplification du phénomène. Plus L_{abs}^* est important, plus la lumière va porter profondément dans le milieu et plus la photo-conversion va pouvoir avoir lieu sur une profondeur importante de la mousse. Dans ces conditions, le ratio $\frac{c_{cis}}{c_{trans}}$ augmente plus rapidement et donc L_{abs}^* également. Ainsi avec un L_{abs}^* grand, L_{abs}^* croît plus rapidement dans le temps. Ceci montre qu'en dessous d'un certain seuil de fraction volumique ϕ , la pénétration de la lumière dans le milieu est auto-amplifiée.

Il existe une autre contribution du fait de **la diffraction** des rayons UV dans un milieu désordonné d'interfaces liquides. Les détails de la propagation de la lumière dans une mousse ne sont pas encore parfaitement compris. Toutefois, il est possible de définir une longueur caractéristique de ce problème, notée l^* : le libre parcours moyen d'un photon, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux changements de direction. Véra et al [109] ont montré que

1. Ceci est valable au delà d'une distance caractéristique l^* , que l'on précise par la suite [108]

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

l'intensité transmise à travers une tranche de mousse L est proportionnelle à $\frac{l^*}{L}$. Pour une taille de bulle variable L_{PB} , il a été montré empiriquement que le rapport $\frac{l^*}{L_{PB}}$ ne dépend que de la fraction volumique [108] :

$$\frac{l^*}{L_{PB}} = 1,5 + \frac{0,14}{\phi} \quad (6.8)$$

Dans notre cas, la fraction volumique change pendant le drainage, ainsi l^* est de $2,9L_{PB}$ pour $\phi = 10\%$ et de $15,5L_{PB}$ pour $\phi = 1\%$. Par conséquent l'intensité perçue à une profondeur L de la mousse est d'autant plus importante que la fraction volumique est faible. Ce changement est significatif (un facteur 5) lorsque la fraction volumique passe de $\phi = 10\%$ à 1% .

Par conséquent, l'effet de diffusion et l'effet d'absorbance contribuent conjointement à empêcher la propagation de l'irradiation au sein de mousse humides. Cet effet de la fraction volumique sur l'irradiation se retrouve sur les observations expérimentales. Effectivement, nous avons observé que pour des fractions supérieures à $\phi = 1\%$, le drainage n'est pas modifié par l'irradiation UV. De plus, nous observons que plus les mousses sont sèches au déclenchement de l'UV et plus le ralentissement du drainage (à t_{flow}) est observé rapidement. Le retard entre le déclenchement de l'UV et son effet sur le mousse est plus court car l'UV pénètre plus efficacement dans l'échantillon.

En conclusion, les mousses humides - $\phi \gtrsim 1\%$ - ne sont pas affectées par l'irradiation car l'UV ne pénètre pas du fait de la diffraction et diffusion dans le milieu. Au contraire, l'UV pénètre dans les mousses sèches (environ $\phi \lesssim 1\%$) sur une portion non négligeable de l'échantillon, nous allons maintenant caractériser comment l'irradiation modifie le drainage dans ces conditions.

6.7.2 Un ralentissement local du drainage photo-induit

Nous allons maintenant caractériser la phase où l'irradiation pénètre suffisamment dans la mousse pour avoir un effet significatif sur le drainage.

La ré-augmentation de la fraction volumique peut s'expliquer par un ralentissement local du drainage sur la zone éclairée. Dans ce cas, le drainage des parties supérieures de la mousse est plus important que le drainage local. Il y a alors une accumulation locale de liquide, et la fraction volumique augmente localement. Ceci est illustré schématiquement en figure 6.22.

Ainsi, en dessous de la zone irradiée, la mousse devrait être asséchée par manque d'apport de liquide par la partie supérieure. Dans le cas où une succion locale du liquide a lieu, le liquide serait pompé vers les zones irradiées et les zones avoisinantes - au-dessous ET au-dessus- seraient alors asséchées. Toutefois, expérimentalement aucun effet significatif de l'irradiation

6.7 Effet de l'irradiation sur le drainage d'une mousse macroscopique

n'est perçu sur les électrodes adjacentes à la zone irradiée. On suppose que la résolution spatiale de la méthode de conductivité n'est pas assez grande pour détecter cet effet car la fraction volumique est moyennée sur une hauteur de quelques centimètres.

La question ici est de savoir si le ralentissement local du drainage de la mousse peut être expliqué par le même mécanisme de modification du drainage qu'en mousse élémentaire : des écoulements de Marangoni dictés par la loi de Frankel-Levich.

Relation entre cellule de mousse élémentaire et mousse macroscopique

On peut se poser la question de savoir si l'effet observé sur la cellule de mousse élémentaire est cohérent dans une mousse. En fait, dans les conditions typiques où le drainage est ralenti ($L_{PB} = 200\mu m$, $\phi = 1\%$), le rayon de bord de Plateau est de $6\mu m^1$, alors qu'il était de 0,2 à 1 mm dans la mousse élémentaire. Avec $r_{PB} = 6\mu m$, l'épaisseur du film de Frankel photo-induit H s'élèverait à 3nm. Un film d'épaisseur de 3nm ne peut être créé car la pression de disjonction fixe l'épaisseur entre 20 et 50 nm d'après les isothermes de pression de disjonction. De plus, à cette échelle, c'est la pression de disjonction qui contrôle les changements d'épaisseurs. Or, nous avons montré que l'irradiation UV fait diminuer l'épaisseur du film par modification de la pression de disjonction. Ceci contribuerait à évacuer du liquide du film vers le bord de Plateau et donc à augmenter la perméabilité et à accélérer le drainage, contrairement à nos expériences. Finalement, l'observation sous microscope d'une mousse irradiée sous UV ne montre pas de films photo-induits, mais bien la décomposition spinodale et la création de galettes comme décrits précédemment.

Par conséquent, la génération d'un film de Frankel photo-induit n'expliquerait pas le ralentissement du drainage et est un écoulement peu plausible du fait de la petite taille des bords de Plateau et donc de l'importance de la succion capillaire $\frac{\gamma}{r_{PB}}$.

Rétention locale par un gradient de tension de surface

Une autre explication de ralentissement du drainage est ici suggérée. Nous suggérons que l'augmentation de la tension de surface sous irradiation fait augmenter localement la pression capillaire. Ainsi, la dépression au sein du bord de Plateau s'accroît. Cette succion locale du liquide modifie alors le drainage.

Nous allons calculer comment ce gradient de pression capillaire modifie la vitesse de drainage puis la fraction volumique locale.

1. Le rayon de bord de Plateau est déduit de la relation $\phi = 0,17 \frac{r_{PB}^2}{L_{PB}^2}$

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

La vitesse débitante u s'écrit d'après la loi de Darcy :

$$u = \frac{K(\phi)}{\eta} \left(\rho g + \frac{\nabla \gamma}{r_{PB}} \right) \quad (6.9)$$

avec u , la vitesse débitante (ie le débit surfacique), $K(\phi)$, la perméabilité de la mousse.

La différence de vitesse débitante entre une zone irradiée et une zone non-irradiée serait due à la différence de tension de surface $\delta\gamma$. On obtient :

$$\delta u = \frac{K(\phi)}{\eta} \frac{\nabla(\delta\gamma)}{r_{PB}} \quad (6.10)$$

D'autre part, par conservation de la masse, on établit que la variation de la fraction volumique dans le temps est de :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial z} \quad (6.11)$$

Donc la modification par irradiation de la variation de fraction volumique est de :

$$\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right) = \frac{d(\delta u)}{dz} = \frac{K(\phi)}{\eta r_{PB}} \frac{\partial^2(\delta\gamma)}{\partial z^2} \quad (6.12)$$

avec z , l'altitude dans la colonne de la mousse.

En supposant qu'il existe une différence de tension de surface de $\delta\gamma$ sur une longueur typique H_{UV} correspondant à la largeur du faisceau UV, il vient que le changement de la vitesse d'évolution de la fraction volumique $\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right)$ est typiquement :

$$\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right) \sim \frac{K(\phi)}{\eta r_{PB}} \frac{\delta\gamma}{H_{UV}^2} \quad (6.13)$$

Sachant que $\phi \simeq \frac{0,17r_{PB}^2}{L_{PB}^2}$, on obtient :

$$\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right) \sim \frac{0,41C_v\delta\gamma L_{PB}\phi^{3/2}}{H_{UV}^2\eta} \quad (6.14)$$

La différence de tension de surface due au changement de composition sous UV est estimée à $\delta\gamma = 15mN/m$, d'après les isothermes de tension de surface¹. La variation de la fraction volumique est alors de $\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right) = 24.10^{-5}s^{-1}$, pour une hauteur $H_{UV} = 1cm$, une fraction volumique de $\phi = 1\%$ et une longueur de bord de Plateau $L_{PB} = 200\mu m$.

Nous remarquons que ce modèle donne un ordre de grandeur proche de la variation de la fraction volumique mesurée expérimentalement (cf. tableau 6.2). De plus, ce modèle prévoit que la variation de la fraction volumique $\delta \left(\frac{d\phi}{dt} \right)$ augmente avec la fraction volumique ϕ . Les

1. Notons que le drainage est suffisamment lent pour que l'apport de solution non-irradiée par le haut ne change pas la tension de surface.

6.7 Effet de l'irradiation sur le drainage d'une mousse macroscopique

mesures expérimentales montrent effectivement cette tendance, $\delta(\frac{d\phi}{dt})$ augmente avec ϕ_{flow} (cf. tableau 6.2). Toutefois, les données ne sont pas suffisamment précises et nombreuses pour conclure sur la validité de la loi d'échelle qui donne la variation de fraction volumique en $\delta\frac{d\phi}{dt} \propto L_{PB} \cdot \phi^{3/2}$. Une étude complémentaire en fonction de la concentration permettrait de conclure également sur la dépendance de $\delta(\frac{d\phi}{dt})$ en fonction de la différence de tension de surface $\delta\gamma$.

Discussion sur les différents écoulements dans les mousses

Ainsi, la génération de films de Frankel décrits dans le cas de la mousse élémentaire n'expliquent pas le ralentissement du drainage et sont en réalité peu plausibles. Toutefois, l'effet sur le drainage peut être attribué à une **augmentation locale de pression capillaire** dans les bords de Plateau. Ceci est dû à un gradient de tension de surface entre la zone irradiée et la zone non-irradiée de la mousse. Cet effet ne constitue pas à proprement parler un écoulement de Marangoni, ici il n'est pas question d'un cisaillement de surface. Ainsi il est important de noter que les effets de l'irradiation sur les écoulements ne sont pas forcément tous dus à des effets Marangoni.

D'autre part, avec la mesure de conductivité, on ne peut prétendre détecter tous les écoulements dans une mousse, en particulier des écoulements locaux qui n'affecteraient pas de façon significative le drainage. Or, du fait de la diffraction du faisceau UV dans la mousse, il existe des **gradients locaux d'intensité**. Et lorsque l'irradiation ne porte pas dans toute la profondeur de la mousse, il existe un **gradient latéral d'intensité**. Ces gradients, en créant des gradients de tension de surface généreraient des effets Marangoni locaux ou transversaux, sans que la méthode de conductivité ne puisse les résoudre. Ainsi on ne peut exclure la présence d'effets Marangoni, dans la mousse.

Il faut donc garder à l'esprit que la modification de la pression capillaire n'est pas le seul effet photo-induit sur les écoulements dans une mousse.

L'ESSENTIEL

Ainsi, on distingue trois étapes de l'évolution de la mousse irradiée sous UV. Dans un premier temps, pour une mousse humide ($\phi > 1\%$), l'UV ne peut pénétrer sur toute la profondeur de l'échantillon, donc l'irradiation ne modifie par le drainage de la mousse.

Dans un deuxième temps, un ralentissement local du drainage est observé. La génération de films de Frankel-Levich décrits pour des mousses élémentaires ne peuvent expliquer cet effet.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

De plus à l'échelle de la mousse, la pression de disjonction s'oppose à la création d'un film de Frankel de quelques nanomètres d'épaisseur. Toutefois, l'effet de ralentissement du drainage pourrait être expliqué par une augmentation locale de la pression capillaire des bords de Plateau du fait de l'augmentation de la tension de surface.

Dans un troisième temps, la mousse est détruite rapidement, nous allons tenter d'analyser cette déstabilisation rapide.

6.8 Perspectives - Question ouverte sur le mécanisme de déstabilisation

Même si le ralentissement du drainage aurait tendance à retarder le vieillissement de la mousse, celle-ci est fortement déstabilisée sous le faisceau UV à partir du temps t_{destab} . On peut se demander si la déstabilisation observée est identique à celle d'une mousse qui aurait la même composition en tensio-actifs, mais qui serait placée dans l'obscurité. Autrement dit on peut se demander si l'UV déclenche un autre effet que le seul changement de composition de la mousse.

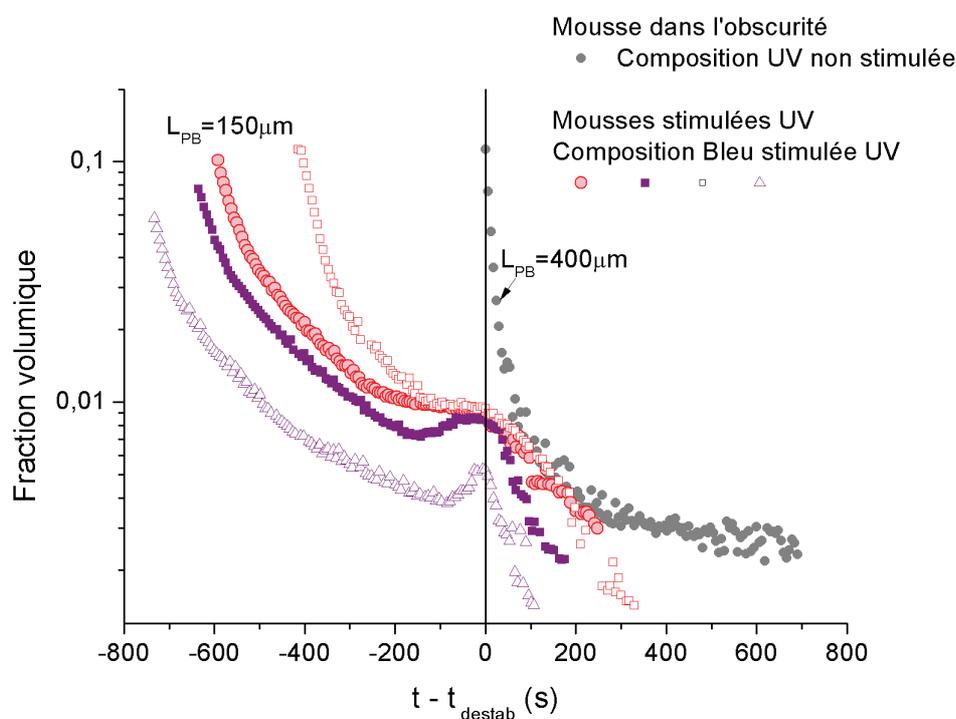


Figure 6.24: Comparaison de la décroissance de la fraction volumique entre mousses non stimulées et mousses stimulées en UV.

6.8 Perspectives - Question ouverte sur le mécanisme de déstabilisation

La figure 6.24 compare l'évolution de la fraction volumique pour les mousses stimulées en UV précédemment étudiées et pour des mousses dans l'obscurité de composition équilibrée sous UV. La décroissance de la fraction volumique ϕ aux premiers temps de la déstabilisation sous UV ($t \simeq t_{destab} + 30s$) est notée $\frac{d\phi}{dt})_{irr}^1$. La décroissance de la fraction volumique de la mousse non irradiée et de composition équilibrée sous UV est notée $\frac{d\phi}{dt})_{no-irr}$.

Il est délicat de comparer les deux vitesses de décroissance car la taille des bulles générées à travers le poreux est différente² entre les deux types de mousses. Ainsi pour la mousse de composition équilibrée sous UV, on estime la tailles des bulles $(L_{PB})_{UV} = 500\mu m$ alors qu'elle serait de $(L_{PB})_{bleu} = 200\mu m$ pour la mousse de composition équilibrée sous bleu puis irradiée sous UV. La vitesse de drainage varie comme L_{PB}^2 , donc le drainage est accéléré par des tailles de bulles plus grandes. Ainsi la fraction volumique de la mousse non irradiée décroît plus vite que si sa taille des bulles était de $(L_{PB})_{bleu} = 200\mu m$.

Malgré la différence de taille de bulles L_{PB} , nous observons que, pour des fractions volumiques ϕ identiques, $\frac{d\phi}{dt})_{irr}$ est semblable à $\frac{d\phi}{dt})_{no-irr}$ ou bien supérieure. Ceci suggère qu'avec une taille de bulle L_{PB} identique, la vitesse de déstabilisation sous irradiation serait plus importante qu'une mousse de même composition dans l'obscurité : $\frac{d\phi}{dt})_{irr} > \frac{d\phi}{dt})_{no-irr}$ à L_{PB} constant. Cette première observation nécessiterait d'être confirmée par des mesures où les tailles de bulles sont semblables. Mais ceci tend à montrer que **la déstabilisation sous irradiation est plus rapide que si elle était seulement dûe à un changement de composition de la solution.**

Nous proposons quelques éléments pour expliquer cet effet. Nous avons montré qu'au delà du changement de composition, l'irradiation UV génère des **flux à toutes les échelles**. D'une part, au delà du changement de composition, le stimulus **dépeuple l'interface**, ce qui peut renforcer l'instabilité de la mousse en affectant la rhéologie interfaciale. D'autre part, nous avons montré que des écoulements peuvent exister au sein de la mousse, que ce soit une succion locale du fait de l'augmentation de la pression capillaire, ou d'éventuels effets Marangoni locaux. Ces écoulements pourraient favoriser des ré-arrangements topologiques et accélérer la déstabilisation. Toutefois, il est difficile d'évaluer quelle est la contribution de chacun des phénomènes impliqués dans la déstabilisation.

Pour éclaircir certains de ces aspects, on suggère une étude de la dynamique de modification de la structure de la mousse par une technique de speckle³ [110]. Il serait intéressant

1. La mesure de la décroissance de la fraction volumique est faite aux premiers instants car le réseau de bords de Plateau qui assure la conductivité des électrons n'est pas encore trop modifiée.

2. Ceci est dû à la différence d'adsorption dynamique des tensio-actifs.

3. "Multispeckle diffusing-wave spectroscopy"

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

de caractériser la dynamique d'une mousse sur laquelle l'irradiation serait discontinue, alternativement allumée et éteinte. Ceci pourrait permettre de distinguer la contribution du changement de composition et la contribution des flux générés.

En conclusion, les flux décrits dans cette thèse accélèrent probablement la déstabilisation, mais la contribution exacte de chacun des flux reste une question ouverte.

6.9 Conclusion

L'irradiation UV provoque une **déstabilisation rapide de la mousse**, en partie due à un changement de composition. Toutefois nous avons montré que cette déstabilisation n'a lieu que lorsque la mousse est suffisamment sèche pour que l'UV puisse pénétrer dans la mousse.

Nous avons également montré l'importance des **transferts de liquides photo-induits** dans un réseau de films puis dans une mousse. Ces écoulements sont tous contrôlés par des **gradients de tension de surface, mais ils se manifestent différemment suivant les conditions**.

Dans le système de "cellule de mousse élémentaire", la différence d'intensité perçue entre des films adjacents provoque des **écoulements de Marangoni**. Leur vitesse est fixée par la **dynamique de dépeuplement** de l'interface. Un film de Frankel-Levich est alors généré et peut s'opposer au drainage des films. Dans ce cas, le gradient de tension de surface qui agit est entre deux films adjacents.

Toutefois dans une mousse, la pression capillaire est plus élevée, et le film de Frankel qui serait généré n'est pas favorable. Un autre type d'écoulement apparaît : le changement de tension de surface local provoque l'augmentation de la succion capillaire dans les bords de Plateau. Le **drainage est alors ralenti localement**. La modification du drainage est donc due à un gradient de tension de surface entre la **zone irradiée et la zone non-irradiée**. Notons que des effets Marangoni pourraient exister, sans qu'on puisse les observer par une mesure moyenne de conductivité, ils pourraient être générés par des **gradients d'intensité locaux ou latéraux** dans la mousse.

Ces transferts de liquides s'ajoutent à la liste des flux que génère l'irradiation aux différentes échelles d'une mousse. On peut penser que la déstabilisation rapide de la mousse sous UV n'est pas seulement due à un changement de composition, mais également à la présence de ces différents flux, dépeuplement de l'interface ou écoulements induisant des réarrangements. La contribution de chacun de ces flux reste une question ouverte qui pourrait permettre de répondre à certaines questions actuelles sur la stabilité des mousses.

Conclusion générale

1. Flux de dépeuplement à une interface eau-air photo-stimulée

Nous avons choisi de synthétiser un tensio-actif photo-stimulable dont les photo-isomères montrent des comportements à l'interface différents. Effectivement nous avons prouvé grâce à des mesures de tension de surface dynamique et leur modélisation numérique que les deux photo-isomères ont une **affinité très différente pour l'interface eau-air**. En particulier, l'isomère cis se désorbe rapidement de l'interface ($t < 100ms$). Ainsi, à l'équilibre, une interface est principalement occupée par des trans.

Par conséquent la composition de l'interface est dictée d'une part par la compétition dynamique entre cis et trans à l'interface, et d'autre part par un équilibre de photo-conversion sous irradiation. L'impossibilité de faire coïncider les deux équilibres fait que des flux permanents sont générés à l'interface photo-stimulée. L'interface atteint alors un nouvel état hors d'équilibre, résultant des flux de photo-conversion et d'adsorption.

Ainsi, sous irradiation (Uv ou bleu) les trans de l'interface sont convertis en cis, ce qui entraîne un **flux de désorption de cis**. L'interface est alors **dépeuplée sous irradiation**.

De plus, en augmentant l'intensité lumineuse, le dépeuplement s'amplifie. Nous démontrons ainsi que la tension de surface peut être **contrôlée finement grâce à l'intensité lumineuse**; là où, la littérature décrit le plus souvent une tension de surface variant entre deux valeurs en alternant une irradiation bleue et une irradiation UV. L'étude des flux prouve également que la tension de surface peut être pilotée par une irradiation UV (resp. bleue) sur une solution équilibrée sous UV (resp. bleue). On montre donc pour la première fois qu'une tension de surface peut être finement pilotée en **contrôlant simplement l'intensité lumineuse et ce, à une seule longueur d'onde d'excitation**.

Par conséquent, l'AzoTAB est capable de générer des flux importants du fait de la désorption rapide des cis. **Ces flux de dépeuplement vont se répercuter à toutes les échelles de la mousse** et différemment suivant les conditions.

2. Film mince : modification rapide des interactions électrostatiques

Les flux phot-induits de tensio-actifs dans un film modifient la pression de disjonction de façon significative. D'une part, le flux de désorption dans un milieu d'épaisseur limitée fait augmenter la concentration en tensio-actifs. Ainsi la fraction volumique de micelles augmentent et des **interactions stériques apparaissent**. D'autre part, la fraction en cis augmente au sein du film. Ainsi, la cmc augmente et la force ionique s'accroît et la longueur de Debye décroît si bien que les **interactions électrostatiques sont affaiblies**. Le dépeuplement de l'interface contribue aussi à abaisser le potentiel de surface.

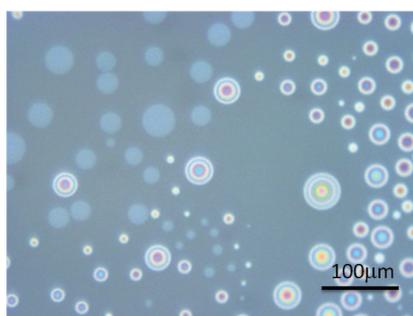


Figure 6.25: Objets photo-induits dans un film mince, comme manifestation visuelle de transition de phase en épaisseurs.

Ainsi on montre pour la première fois un film mince dont on change les interactions quasiment instantanément (quelques secondes). Ceci implique des **instabilités d'épaisseur**, qui apparaissent avec les mêmes propriétés qu'une transition de phase. Des objets sont alors créés sur le film par décomposition spinodale ou nucléation, comme une manifestation visuelle de la **transition de phase photo-induite**. Des calottes sphériques sont formées par l'affaiblissement des interactions électrostatiques et des galettes (sur-épaisseur fines et plates) sont générés par l'apparition d'interactions stériques fortes.

3. Réseau de films : gradients d'intensité et film de Frankel photo-induit

Dans un réseau de films de savons, du fait des différences d'orientation entre films, l'intensité d'irradiation est différente entre des films adjacents. Par conséquent la dynamique de dépeuplement est différente et un écoulement de Marangoni se développe entre ces films. Il se manifeste par un film de Frankel photo-induit tiré à une vitesse dictée par la dynamique de dépeuplement.



Figure 6.26: Écoulements photo-induits dans une cellule de mousse élémentaire.

4. Mousse : ralentissement du drainage et déstabilisation

L'effet de l'UV sur une mousse ne s'observe que sur une mousse suffisamment sèche pour que **la lumière puisse pénétrer au sein de la mousse**. De plus, l'UV ralentit localement le drainage car l'irradiation fait augmenter la tension de surface donc la succion capillaire dans les bords de Plateau. Finalement, l'irradiation UV provoque une **déstabilisation rapide** de la mousse. Celle-ci peut être liée en partie à l'enrichissement de la solution en cis. Mais, certains des flux décrits aux différentes échelles pourraient également influencer sur sa déstabilisation. Le **dépeuplement de l'interface** ou des écoulements de Marangoni locaux pourraient accélérer la déstabilisation, tandis que le ralentissement du drainage aurait tendance à la retarder. Toutefois la part exacte de ces effets sur la stabilité est difficile à évaluer.

5. Contrôle des flux à toutes les échelles

Ainsi l'irradiation ne provoque pas seulement un simple changement de composition. **Le stimulus a un rôle actif en générant des flux à toutes les échelles d'une mousse**. La figure 6.27 illustre cette cascade de flux photo-induits aux différentes échelles.

Le flux "primaire" est la désorption des cis de l'interface, qui contribue à son dépeuplement. Ensuite d'autres flux naissent dans différentes conditions. La désorption des tensio-actifs en milieu confiné modifie les **interactions d'un film mince**. Une désorption différente suivant l'intensité perçue entre des films adjacents génère un **film de Frankel par effet Marangoni**. La différence d'irradiation dans une mousse provoque également un **gradient de succion capillaire** et ralentit son drainage.

D'autre part, **l'intensité** en contrôlant la vitesse de photo-conversion permet de **piloter la dynamique de ces flux**. Ainsi l'intensité pilote l'excès de surface final à l'interface, la dynamique de dépeuplement ou la dynamique d'avancée du film de Frankel.

Ainsi nous disposons d'un tensio-actif qui génère des dynamiques très différentes suivant les conditions, déclenchées par un stimulus lumineux. Ce système pourrait être un outil

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

prometteur pour comprendre d'autres phénomènes, en particulier des systèmes dynamiques où les flux photo-induits permettraient de mieux caractériser les flux propres au système.

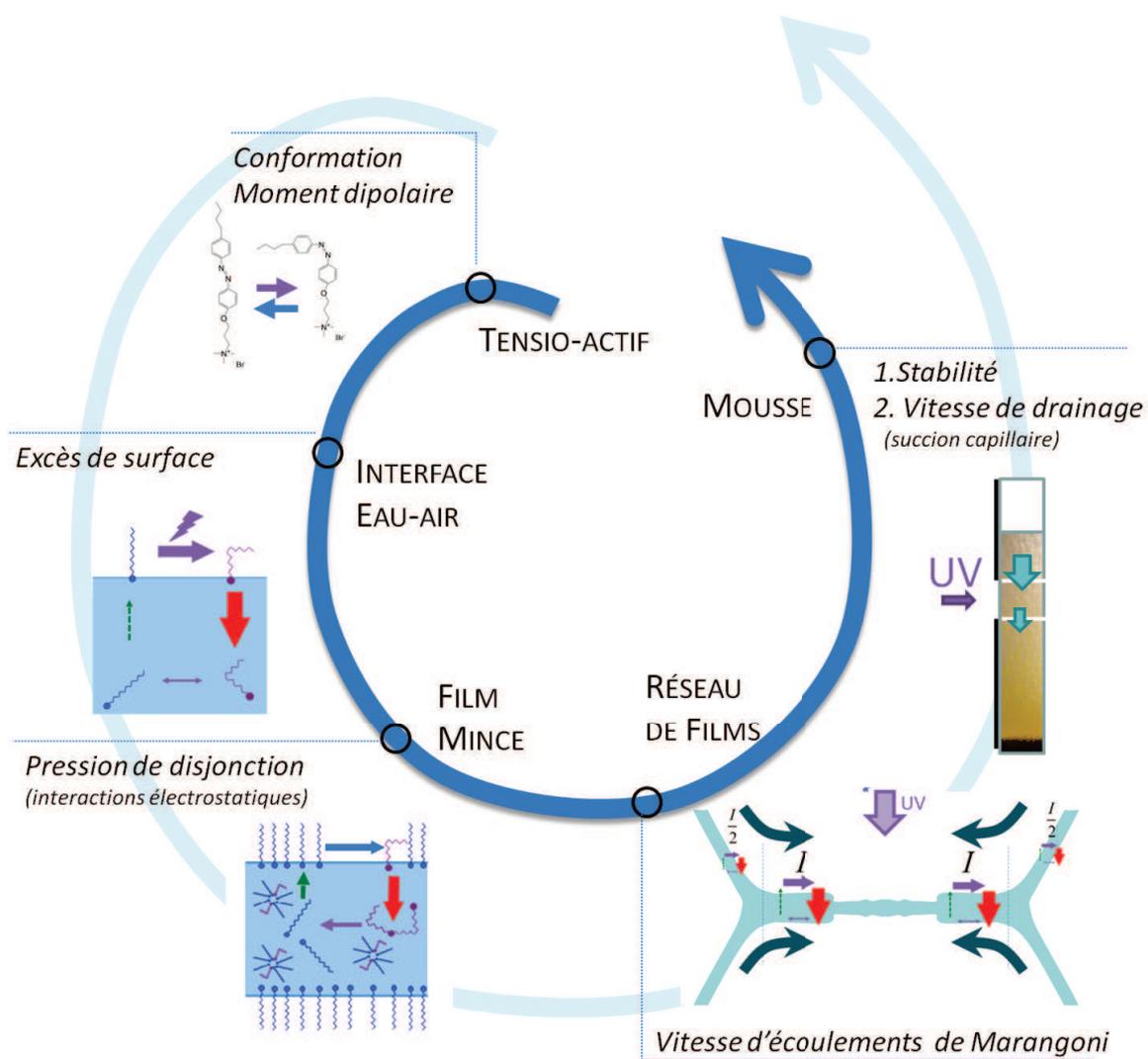


Figure 6.27: Cascade de flux photo-induits aux différentes échelles d'une mousse.

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

Annexes

6. VERS UNE COMPRÉHENSION DES MOUSSES PHOTO-STIMULÉES

Annexe A

Photo-surfactant AzoTAB

A.1 Synthèse de l'AzoTAB

Réactifs utilisés : 4-butylaniline ($M=149.23 \text{ g.mol}^{-1}$), phénol ($M=94.11 \text{ g.mol}^{-1}$), nitrite de sodium ($M=69.00 \text{ g.mol}^{-1}$), dibromopropane ($M=201.9 \text{ g.mol}^{-1}$), solution de triméthylamine à 35% dans l'éthanol ($M=59.1 \text{ g.mol}^{-1}$). Ces produits proviennent du fournisseur Aldrich et sont utilisés sans purification supplémentaire.

A.1.1 Synthèse du 4-butyl-(4'hydroxy)azobenzene (I) :

25 g de 4-butylaniline (0.16 mol.L^{-1}) sont dissous et mis sous agitation dans 100 ml de HCl (5 mol.L^{-1}) à 0°C . 25 ml de nitrite de sodium NaNO_2 à 6.67 mol.L^{-1} (soit 1 équivalent) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une heure à 0°C .

Par la suite un équivalent de phénol (15,7g) et 2,5 équivalents (soit 44,4g) de carbonate de sodium sont dissous dans 100 mL d'eau. Cette solution est ajoutée lentement au mélange réactionnel. Lorsque le milieu devient basique, le produit forme un précipité marron, qui est filtré, séché une nuit sous vide. Le produit est recristallisé dans le n-hexane (77% de rendement).

Le spectre $^1\text{H-RMN}$ du composé (I) dans CDCl_3 , représenté Figure A.2, est interprété comme suit : (a) 1,0ppm, (b) 1,4 ppm, (c) 1,7ppm, (d) 2,7 ppm, (ar) 7,0ppm, 7,3 ppm, 7,9 ppm.

A.1.2 Synthèse du 4-butyl-(4'-(3-bromopropoxy)phenyl)azobenzene (II) :

Un excès de 1,3-dibromopropane (32g) et 2 équivalents de KOH (7,0 g) et 0,05 équivalents (1g) de iodure de tetrabutylammonium sont mélangés à 50mL de THF. KOH est dissous

A. PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

complètement grâce à l'ajout de quelques millilitres d'eau. D'autre part, 16g de 4-butyl-(4'-hydroxy) azobenzene (soit 1 eq) sont dissous dans 50mL de THF et introduits goutte à goutte dans le mélange réactionnel mis à reflux et sous agitation toute une nuit.

L'avancement de la réaction est suivi par CCM (gel de silice, éluant : CH₂Cl₂/n-hexane 75/15). La phase organique marron est extraite et lavée par une solution saturée en NaCl pour éliminer KBr puis séchée avec MgSO₄ et finalement évaporée. La huile résultante est recristallisée dans du n-hexane ou de l'heptane. Le solide obtenu est jaune-orange et le rendement atteint 55 %.

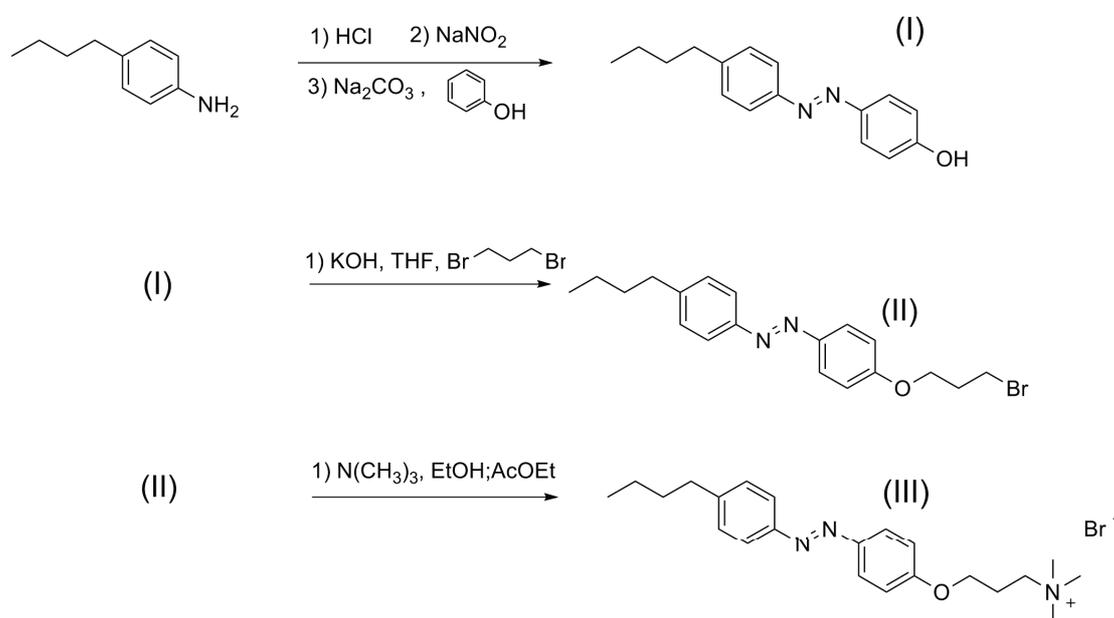


Figure A.1: Synthèse de l'AzoTAB en trois étapes : 1. Couplage diazoïque, 2. Addition d'un espaceur propyloxy 3. Addition de la tête hydrophile TAB)

A.1.3 Synthèse de AzoTAB , (III)

13 g de composé (II) C₄AzoOC₃Br sont dissous dans un mélange de 200mL d'éthyl acétate et 300mL d'éthanol à 70° C. Une solution, préalablement refroidie, à 35 % de triméthylamine dans l'éthanol (33mL - 4 équivalents) est introduite goutte à goutte dans le bain réactionnel. Le mélange est ensuite gardé sous reflux pendant 48h.

Un précipité d'AzoTAB se forme pendant le retour à température ambiante. Celui-ci est filtré sur fritté et évaporé. Une filtration à chaud (à 90° environ) permet d'éliminer les traces éventuelles de sous-produit de la réaction d'addition, le filtrat est reprécipité à froid. Ce

précipité est recristallisé deux fois dans une solution d'éthylacetate et d'éthanol en proportion 90 :10. Les cristaux oranges obtenus sont séchés sous vide une nuit. Le rendement est de 53%.

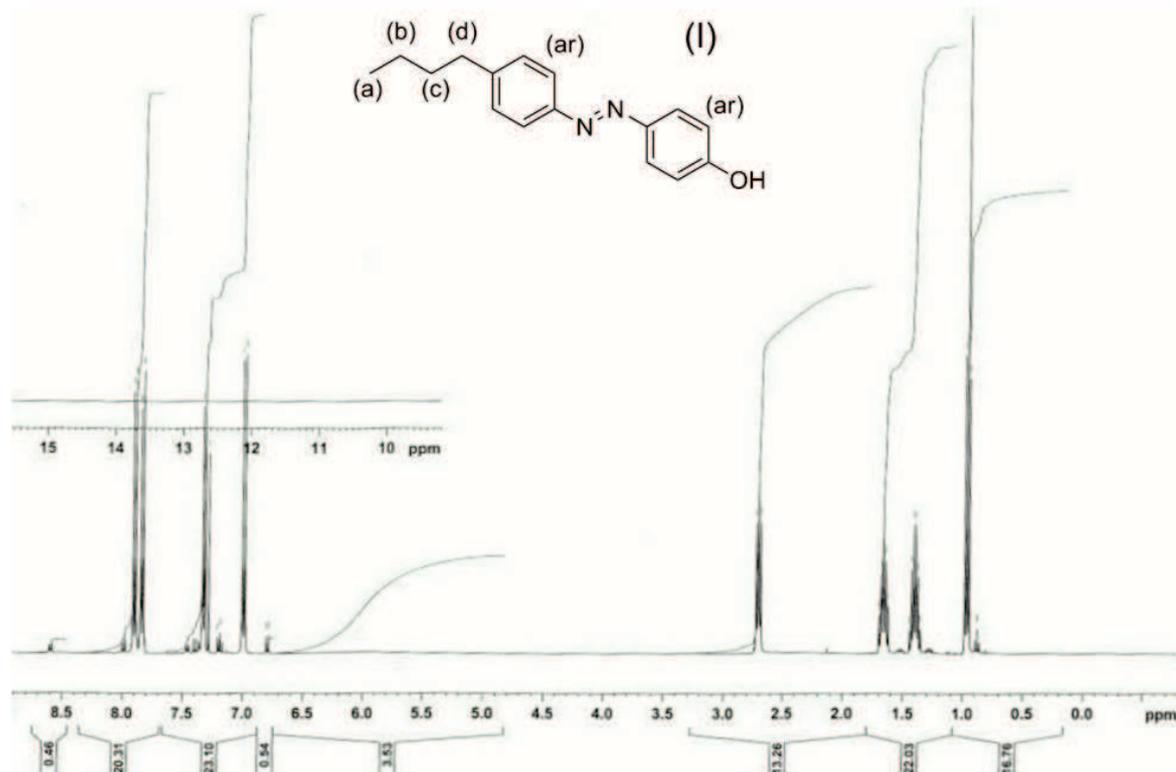


Figure A.2: Spectre ¹H-RMN du composé (I) dans CDCl₃ -

RMNAZOTABSpectre ¹H-RMN du composé final , AzoTAB, (III) dans D₂O

Le spectre ¹H-RMN NMR de l'AzoTAB est montré figure ???. L'attribution des pics est la suivante : (a) 0.6ppm, (b) 0.9 ppm, (c) 1.2ppm, (f) 1.7, (d) 2.1, (Me) 2.9ppm, (e) 3.2, (g) 3.6, (ar) 6.7 and 7.4 ppm.

A.1.4 Détermination du spectre cis pur par un procédé itératif

Généralement, l'absorbance du photo-isomère cis atteint des valeurs négligeables par rapport à l'absorbance du trans sur la gamme de longueurs d'onde entre 360 et 380 nm. Ainsi à la longueur d'onde du minimum d'absorbance λ_{min} de l'isomère cis, l'absorbance d'une solution est presque exclusivement due à l'absorption des trans. Ceci implique que la composition en trans pour le spectre mesuré ne dépasse pas la valeur $x_{trans}^{max} = \frac{\varepsilon_{mix}(\lambda_{min})}{\varepsilon_{trans}(\lambda_{min})}$. Ceci constitue une majoration de x_{trans} , qui est de $x_{trans}^{max} = 67\%$ pour un spectre d'une solution équilibrée sous bleu et $x_{trans}^{max} = 8\%$ pour un spectre de solution équilibrée sous UV.

A. PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

Ces valeurs sont les valeurs initiales d'un procédé itératif sur la valeur réelle de x_{trans} . Le spectre du cis pur est recalculé de deux façons différentes : à partir du spectre équilibré sous bleu et du spectre équilibré sous UV grâce à l'équation $\varepsilon_{cis} = \frac{\varepsilon_{mix} - x_{trans}\varepsilon_{trans}}{(1-x_{trans})}$. A chaque pas, x_{trans} est recalculé pour chacun des spectres. Le processus itératif s'arrête lorsque les spectres bleu et UV permettent de déduire le même spectre cis, dans le domaine de longueur d'onde de 300 à 450 nm. Les spectres de l'isomère cis déduits du spectre équilibrée en bleu et du spectre équilibré en UV sont montrés figure 3.5 .

Une fois ε_{cis} et ε_{trans} déterminés, la fraction molaire en trans d'une solution est déterminée par une simple mesure de spectre pour des solutions de concentration 10mg/L.

A.2 Détermination des constantes de photo-conversion

Les valeurs de a et b, constantes de photo-conversion permettront dans le chapitre 4.4 de modéliser la photo-conversion à l'interface. Ainsi, la fraction à l'équilibre dans le modèle doit pouvoir être conforme à la fraction x_{trans} mesurée.

D'une part, pour retrouver la composition à l'équilibre mesurée expérimentalement, le rapport des deux constantes de photo-conversion doit vérifier la relation suivante, écrite à partir de l'état stationnaire de l'équation 3.5¹ :

$$\frac{x_{trans}}{x_{cis}} = \frac{b}{a} \quad (\text{A.1})$$

D'autre part, il faut pouvoir donner la relation entre ces constantes et l'intensité lumineuse. L'équation 1.3 donne :

$$a + b = \tau_{photo}^{-1} = \frac{I\lambda}{\hbar N_{ACl}} (\varepsilon_{cis}(\lambda_{stim})\phi_{cis \rightarrow trans} + \varepsilon_{trans}(\lambda_{stim})\phi_{trans \rightarrow cis}) \quad (\text{A.2})$$

avec I, l'intensité d'éclairement (en W/m²), λ la longueur d'onde, c_l la vitesse de la lumière.

Les valeurs $\phi_{cis \rightarrow trans}$ et $\phi_{trans \rightarrow cis}$ des rendements quantiques associés à la conversion des cis en trans (ou des trans en cis resp.) sont difficilement accessibles par l'expérience. Mais elles sont estimées par les relations suivantes :

- Leur rapport est donné par $\frac{\phi_{trans \rightarrow cis}}{\phi_{cis \rightarrow trans}} = \frac{x_{cis}\varepsilon_{cis}(\lambda)}{x_{trans}\varepsilon_{trans}(\lambda)}$.² Ce rapport est calculé pour $\lambda_{stim}=365$ et 436 nm grâce les spectres, ce rapport est de 1,3.
- La littérature donne généralement des valeurs de $\phi_{cis \rightarrow trans} = 0,8$ pour des molécules similaires [111].

1. Cette relation A.1 n'était pas vérifiée par la méthode suggérée en 3.3.4, c'est ce qui nous fait préférer cette méthode.

2. Cette relation vient du fait que $\frac{c_{trans}}{c_{cis}} = \frac{b}{a} = \frac{\varepsilon_{cis}\Phi_{cis - trans}}{\varepsilon_{trans}\Phi_{trans - cis}}$

Ainsi, les relations A.1 et A.2 donnent les valeurs de a et b, reportées dans le tableau 3.2. On peut retenir que le temps de photo-conversion pour des intensités proches de 1 mW/cm^2 sont de 20s et 60s pour l'UV et le bleu respectivement.

A.3 Caractérisation des micelles

A.3.1 Caractérisation par DLS

Les mesures de diffusion statique de DLS d'obtenir rapidement une estimation du rayon hydrodynamique et de suivre l'évolution de la masse molaire des micelles sur un large domaine de concentrations ven AzoTAB et de concentration en NaCl. On peut ainsi s'assurer de l'absence de phase de vésicules et que les micelles restent de petite taille, c'est-à-dire qu'elles ne s'allongent pas pour former des micelles cylindriques.

Principe : Les mesures de diffusion statique de la lumière (DLS) permettent de donner le coefficient de diffusion D des objets diffusants par fit du spectre d'auto-corrélation de l'intensité en fonction du temps. Dans l'hypothèse d'un milieu dilué où les objets diffusants sont sphériques, le rayon hydrodynamique R_h^{mic} ne varie pas avec la concentration et il est relié au coefficient de diffusion par la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h^{mic} = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta D} \quad (\text{A.3})$$

avec D , le coefficient de diffusion mesuré par DLS.

D'autre part, le rapport de l'intensité diffusée par la concentration $\frac{I}{c}$ varie proportionnellement à la masse molaire, en négligeant les interactions entre micelles (A_2 négligé), d'après l'équation de Rayleigh :

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2 \cdot A_2 c \quad (\text{A.4})$$

avec $\frac{R_\theta}{K}$, l'intensité collectée divisée par une constante d'appareil, A_2 , le 2ème coefficient du Viriel qui rend compte des interactions entre objets diffusants.

Discussion des résultats : Ici, les mesures sont effectuées pour des concentrations en AzoTAB de 0,5g/L à 20g/L et des concentrations en NaCl de 0,10 et 100 mM. La fonction d'auto-corrélation est fittée avec un modèle de micelles sphériques qui concorde bien avec l'allure des spectres expérimentaux.

Les graphiques A.3 et A.4 montrent que le rayon et le rapport $\frac{I}{c}$ varient de moins de 20% de 1g/L à 20g/L, pour une concentration en NaCl de 10 et 100mM et compte-tenu des

A. PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

incertitudes. Le nombre de tensio-actifs par micelles est donc peu modifié. D'autre part, le rapport $\frac{I}{c}$

En l'absence de NaCl, le rayon apparent décroît avec la concentration alors même que le rapport $\frac{I}{c}$ indique que le nombre d'agrégation des micelles ne varie pas de manière significative. Ces observations signalent une contribution non négligeable d'interactions entre micelles. En présence d'interactions répulsives entre micelles de même charge, la relation de Stokes-Einstein ne s'applique plus, comme l'illustre une étude de Dorshow et al.[112]. Le couplage entre les mouvements de diffusion des micelles fait émerger un mode de relaxation collectif dont le temps caractéristique est plus court que celui associé à l'auto-diffusion. De ce fait on s'attend à une diminution du rayon apparent.

Par ailleurs, le terme de viriel de l'équation de Rayleigh (eq. A.4) indique que la diminution régulière de $\frac{I}{c}$ et de R_{mic} avec la concentration en AzoTAB - surtout notable en l'absence de sel, mais détectée pour 10mM de NaCl- s'interprète comme résultant de répulsions entre micelles. Elle permet par ailleurs d'exclure totalement la possibilité d'élongation des micelles par formation de vésicules nettement plus grosses que les micelles initiales. Notons que ces répulsions ont été observées par Dorshow dans le cas du $C_{14}TAB$ [113].

En conclusion, les mesures de DLS confirment une structure sphérique des micelles. Aucun changement

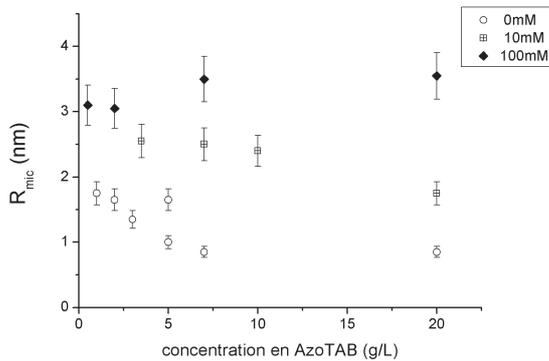


Figure A.3: (gauche) Rayons hydrodynamiques apparents mesurés par DLS pour différentes concentrations en AzoTAB et en NaCl

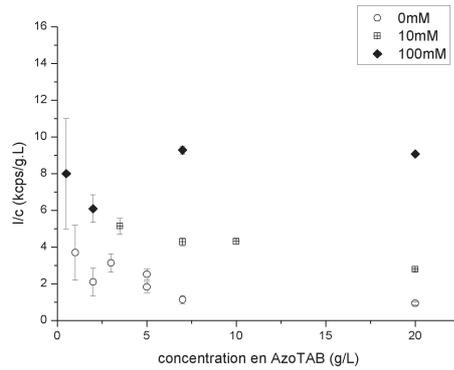


Figure A.4: (droite) Rapport $\frac{I}{c}$ de l'intensité diffusée et de la concentration en AzoTAB pour différentes concentrations en AzoTAB et en NaCl.

$x_{trans}(\%)$	$x_{condensation}(\%)$
98	80 ± 20
60	70 ± 20
42	60 ± 20

Table A.1: Taux de condensation $x_{condensation}$ des micelles suivant la composition en trans x_{trans} de la solution : les conformères cis ont une condensation légèrement plus faible que les trans dans les micelles.

A.3.2 Condensation des contre-ions sur les micelles

Potentiel d'électrode spécifique

Le taux de condensation des ions bromures sur les micelles a été déterminé par mesure de conductivité électrique entre une électrode de référence et une électrode spécifique aux ions bromure (cf protocole expérimental en Annexe ??).

Brièvement, le taux de condensation $x_{condensation}$ est relié au potentiel d'électrode E par la loi de Nernst si bien que l'on a :

$$x_{condensation} = \frac{1 - [Br^-]_{libres}}{[Br^-]_{tot}} = \frac{1 - 10^{\frac{(E-E_0)F}{RT}}}{c_{tot}} \quad (A.5)$$

Les résultats (Tableau A.1) montrent que les ions bromures sont condensés à environ 80%. Ce taux de condensation diminue légèrement si les micelles contiennent des conformères cis. Une difficulté expérimentale doit être soulignée : une adsorption de l'AzoTAB observée au-dessus de la cmc induit un décalage des potentiels de surface. Le potentiel de surface ne se stabilise pas et dérive lentement (0,5mV/s environ). Ce dépôt d'AzoTAB sur l'électrode rend les mesures peu reproductibles. On retiendra pour la suite que le taux de condensation des ions bromures sur les micelles est de l'ordre de 80%. Mais ces mesures effectuées dans les solutions d'AzoTAB, au-dessus de la cmc doivent être considérées comme un simple ordre de grandeur. Les mesures effectuées en électrophorèse capillaire permettront de préciser cet aspect.

Mesures en électrophorèse capillaire de la mobilité électro-osmotique

Afin de préciser si la charge portée par un assemblage d'AzoTAB varie ou non suivant l'isomère, nous avons mesuré la mobilité électro-osmotique par électrophorèse capillaire. Le

A. PHOTO-SURFACTANT AZOTAB

Solution adaptée sous	m_{eo} ($10^{-8}.m^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Courant μ A	$m_{eo}\sqrt{I_e}$ $10^{-8}.m^2.V^{-1}.s^{-1}.\mu A^{1/2}$)
UV	5,95	22	28
Bleu	6,5	14	24
Obscurité	6,9	12	24

Table A.2: Mobilité électro-osmotique m_{eo} et courant détecté pour différentes compositions en trans d'une solution d'AzoTAB à 3g/L (6,9mM) (tension de 15kV).

protocole expérimental est détaillé en Annexe ??.

Brièvement, dans un capillaire soumis à un champ électrique E , la vitesse de migration d'un marqueur neutre dans une solution d'AzoTAB est mesurée. La mobilité est égale à la mobilité électro-osmotique de ce marqueur et est proportionnelle à la charge de surface de la couche de tensio-actifs adsorbés à la surface du capillaire :

$$m_{eo} = \frac{v_{eo}}{E} = \frac{\sigma \cdot \lambda_D}{\eta} \quad (\text{A.6})$$

avec σ_s la charge de surface, κ_D^{-1} la longueur de Debye et η la viscosité de la solution.

Les mesures présentées tableau A.2 correspondent à une solution d'AzoTAB à 3g/L dans un tampon neutre de 5mM sous une tension de 15kV. Il existe une légère augmentation de la mobilité électro-osmotique m_{eo} avec la fraction de trans. Ceci semblerait indiquer que la charge de surface augmenterait. Toutefois, la mobilité m_{eo} dépend également de la longueur de Debye, qui augmente. En effet, le courant électrique détecté I_e diminue lorsque la fraction en trans augmente. Au fur et à mesure que la fraction en trans augmente, la cmc diminue. La solution contient alors une concentration croissante de micelles sur lesquelles se condensent les bromures. Ainsi, la concentration en ions libre diminue et le courant baisse. La diminution du courant traduit donc une diminution de la concentration en ions libres donc de la force ionique. La longueur de Debye augmente avec la fraction en trans.

En considérant en première approximation une variation de la force ionique proportionnelle au courant, on a $\lambda_D \propto I_e^{-1/2}$. La variation de la charge de surface peut être alors traduite par le paramètre $m_{eo}\sqrt{I_e}$. L'absence de variation significative de $m_{eo}\sqrt{I_e}$ (tableau A.2) montre que la charge de surface ne varie pas avec la composition en trans. La condensation des bromures est peu modifiée par la composition.

Annexe B

Interfaces eau-air et films minces photo-stimulés

B.1 Valeurs de concentrations micellaires critiques

Les mesures de concentration micellaire critique (cmc), issues des isothermes de tension de surface, sont données dans le tableau B.1. Remarquons qu'avec une solution de concentration comprise entre la cmc associée à la stimulation bleue et la cmc associée à l'UV, on doit pouvoir observer une micellisation sous bleu et une démicellisation sous UV.

x_{trans}	cmc (mM)
0,67	$1,6 \pm 0,15$
0,20	$4,5 \pm 0,4$
0,08	$6 \pm 0,6$

Table B.1: Valeurs de cmc pour différentes compositions x_{trans}

B.2 Détails et protocole expérimental pour la TFB

B.2.1 Différences entre un poreux et une cellule de Scheludko

Le **poreux** est un verre fritté, relié à un capillaire et percé d'un trou où est suspendu le film [62]. Le poreux est adapté pour des pressions de 200 Pa à 10^4 Pa (porosité 3). Toutefois il est difficile de reformer le film dans l'enceinte, ce qui rend difficile son utilisation pour des films instables. D'autre part, le poreux est plus facilement lavé des pollutions éventuelles que la cellule de Scheludko.

B. INTERFACES EAU-AIR ET FILMS MINCES PHOTO-STIMULÉS

La **cellule de Scheludko** est décrite la première fois par Scheludko en 1967 [80]. Le film est suspendu à des parois en verre, qui forment un orifice. Ici, la surpression maximale atteinte est de 200 Pa, mais la pression de référence est déterminée avec une précision de l'ordre de 10 Pa.

Lavage des cellules du film suspendu

La technique TFB est particulièrement sensible aux traces de polluants qui s'adsorbent aux interfaces. C'est pourquoi les poreux et cellules de Scheludko sont lavés précautionneusement. Ce protocole s'inspire de la procédure décrite par Bergeron [49].

Les cellules sont lavées dans HCl à Chaud (environ 90C à reflux) pendant 2 à 3 heures. Chacune est rincée avec 200mL d'eau MilliQ. Pour ce faire, une pompe est reliée au capillaire afin d'aspirer le liquide à travers le poreux. Puis, le passage rapide dans une flamme de bec Büsen pendant 1 min permet d'éliminer les résidus organiques. Un dernier rinçage à l'eau MilliQ est effectué.

B.2.2 Protocole et précautions pour la "TFB"

Précautions pour limiter la pollution pendant la mesure

Dans certains cas des pollutions peuvent altérer la mesure sur un film de savon âgé de plusieurs dizaines de minutes. C'est pourquoi la mesure d'épaisseur s'effectue après 3 min de drainage du film, l'épaisseur atteinte est à l'équilibre. De plus, avant chaque mesure le film de savon est renouvelé : celui-ci est ré-épaissi en un pont capillaire épais puis ré-aminci.

Détermination de la pression de référence

Pour les mesures à basse pression, il est nécessaire de déterminer précisément la pression de référence. Celle-ci est la pression pour laquelle la pression de disjonction Π s'annule. La pression dans l'enceinte P_{gaz} vérifie alors $P_{gaz} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{r} - \rho gh_{liq}$ (cf eq. 2.1). Lorsque la différence de hauteur h_{liq} est négligeable (de moins de 1mm) et que le rayon du capillaire est relativement grand ($r > 5mm$), on peut faire l'approximation que $P_{gaz} = P_{ext}$. On la détermine expérimentalement (à 10 Pa près) comme la pression P_{gaz} que l'on mesure lorsque le film se referme sur lui-même *très* lentement (par exemple, un film de diamètre 40 μm se referme en une dizaine de secondes).

B.3 Influence de la concentration pour une composition équilibrée en UV

Détermination de I_{max} et I_{min}

Le calcul du contraste Δ nécessite les valeurs maximales I_{max} et minimales d'intensité I_{min} (eq. 2.2). Lorsqu'un film de savon draine très rapidement sous l'effet d'une forte surpression, les anneaux très brillants et noirs donnent une bonne approximation de I_{max} et I_{min} .

B.3 Influence de la concentration pour une composition équilibrée en UV

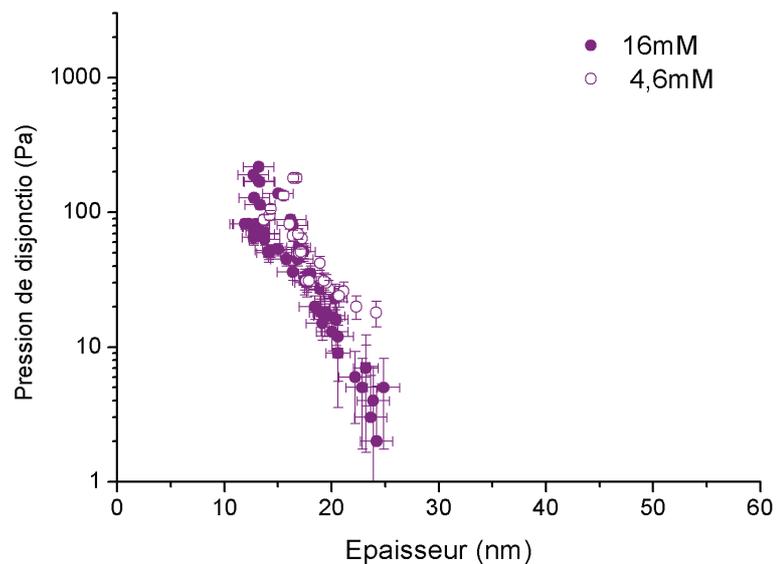


Figure B.1: Isothermes de pression de disjonction pour une même composition $-x_{trans} = 30\%$, à différentes concentrations en AzoTAB (4,6 et 16 mM)

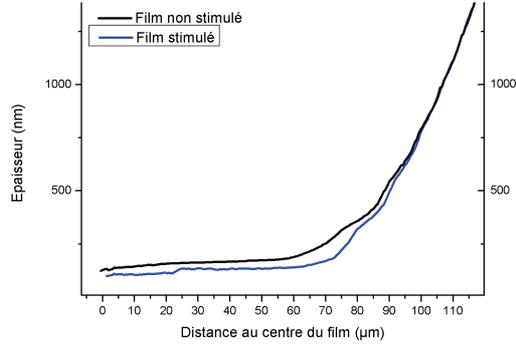


Figure B.2: Profils expérimentaux du ménisque se raccordant au film sans stimulus et avec stimulus bleu pour une intensité d'environ $I = 1mW/cm^2$, et une concentration de 1,15mM.

B.4 Modification du profil du ménisque par modification de la pression de disjonction

B.5 Méthodes alternatives de mesure de la pression de disjonction

-Méthode de drainage : Le drainage d'un film mince fait intervenir la pression de disjonction, d'après l'équation de Stefan-Reynolds :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2h^3}{3\eta R}(P_c - \pi(h)) \quad (B.1)$$

avec R , le rayon du film, $P_c = P_{gaz} - P_{liq}$, la pression capillaire donnée par l'équation 2.1. Cette technique présente l'avantage d'accéder aux pressions de disjonction négatives et donc de caractériser les interactions de Van der Waals. Toutefois, ce sont les interactions électrostatiques qui sont modifiées par le stimulus et elles ne sont pas précisément caractérisées par cette technique par manque de points aux pressions positives. De plus, la branche de l'isotherme ainsi obtenue ne correspond pas à la valeur de la constante de Hamaker de l'eau.

- Méthode de l'angle de contact :

La pression de disjonction fait que le profil du film se raccordant au ménisque dévie légèrement d'une forme parabolique.

$$\begin{aligned} \Pi(h) &= \gamma(C)(h) + P_{gaz} - P_0 & (B.2) \\ &= \gamma((C) - (C)_\infty) & = \end{aligned}$$

$$\gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \Big|_{h \rightarrow \infty} \right) \quad (\text{B.3})$$

Le profil du ménisque est mesuré pour en déduire la pression de disjonction. Il est déduit du contraste des franges d'interférences mesuré en lumière monochromatique par l'équation 2.2. Une grande précision est nécessaire pour déduire la dérivée seconde $\frac{d^2 h}{dx^2}$ de ce profil¹ et en tirer la pression de disjonction. L'isotherme déduit pour un film non stimulé ($c=3,45\text{mM}$, $x_{trans} = 84\%$) ne concorde pas avec les mesures faites par la méthode classique de balance de film. De plus, le traitement fastidieux des données et le peu de points obtenus pour des pressions de disjonction positives - et donc la branche électrostatique- nous ont fait abandonné le développement de cette méthode.

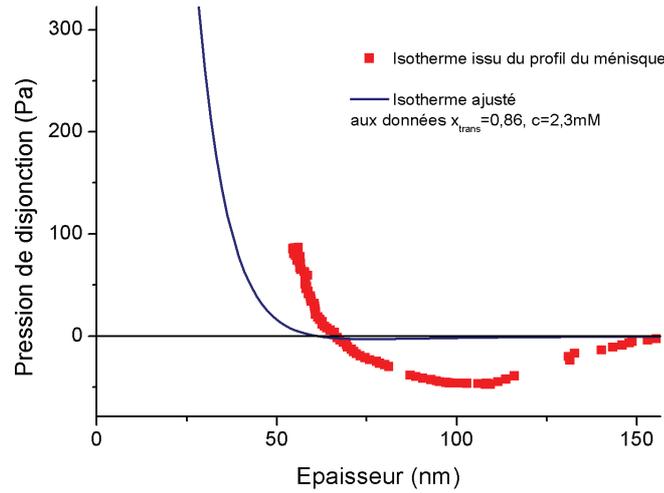


Figure B.3: Isotherme de pression de disjonction déduit d'un profil du ménisque.

B.6 Minimisation de l'énergie libre des îlots

On choisit d'exprimer l'énergie libre du système car le volume de liquide et la température sont considérés comme constants. L'énergie libre par unité de surface de liquide, f , d'un film mince est un terme de tension de surface liée à la création de l'interface et un terme d'interactions représenté par la pression de disjonction :

$$f = 2\gamma\sqrt{1 + (\nabla h)^2} + \int_h^\infty \Pi(h') dh' \quad (\text{B.4})$$

1. Pour augmenter la précision sur le profil, un regroupement circulaire est réalisé sur l'image des franges d'interférences concentriques du ménisque

B. INTERFACES EAU-AIR ET FILMS MINCES PHOTO-STIMULÉS

L'énergie libre du film, à une constante près, s'exprime donc :

$$F = \iint [2\gamma\sqrt{1 + (\nabla h)^2} + \int_h^\infty \Pi(h') dh'] d\vec{S} \quad (\text{B.5})$$

$$= 2\gamma \cdot \mathcal{A} + \iint \left(\int_h^\infty \Pi(h') dh' \right) d\vec{S} \quad (\text{B.6})$$

avec \mathcal{A} , l'aire de l'objet considéré.

La Fig. 5.21 (p.100) donne les notations qui décrivent le profil d'un îlot : h_0 , l'épaisseur du film ; $h(r)$, le profil en calotte sphérique, R_i le rayon d'un îlot , R_c le rayon de courbure, et H_i la hauteur maximale.

D'après l'équation ??, la différence d'énergie libre entre un îlot et un film est donnée par :

$$\Delta F = F_{\text{ilôt}} - F_{\text{film}} \quad (\text{B.7})$$

$$= 2\gamma(\mathcal{A}_{\text{ilôt}} - \mathcal{A}_{\text{film}}) - \int_0^{R_i} 2\pi r \left(\int_{h_0}^{h_0+2h(r)} \Pi(h') dh' \right) dr \quad (\text{B.8})$$

Sachant que l'aire d'une calotte sphérique est $\mathcal{A}_{\text{ilôt}} = 2\gamma\pi(R_i^2 + H_i^2)$ et que la pression de disjonction peut s'écrire sous la forme $\Pi(h) = \frac{A}{6\pi h^3}$ dans les conditions de décomposition spinodale, il vient que :

$$\Delta F = 2\pi\gamma H_i^2 - \int_0^{R_i} 2\pi r$$

L'intégration de cette relation ?? nécessite l'expression du profil d'une calotte sphérique, qui est donnée par :

$$h(r) = R_c \left(\sqrt{1 - \frac{r^2}{R_c^2}} - 1 \right) + H_i \quad (\text{B.10})$$

Or, comme le rayon de l'îlot est négligeable par rapport au rayon de courbure, $r \ll R_c$ et que $R_c = \sqrt{2R_c H_i}$, le profil peut plus simplement sous la forme d'une parabole :

$$h(r) = H_i(1 - (r/R)^2) \quad (\text{B.11})$$

L'équation ?? devient :

$$\Delta F = 2\pi\gamma H_i^2 - \frac{AR_i^2}{12h_0^2} + \frac{AR_i^2}{24h_0} \frac{2}{h_0 + 2H_i} \quad (\text{B.12})$$

$$= 2\pi\gamma H_i^2 - \frac{R_i^2 A}{12h_0^2} \frac{2H_i}{h_0 + 2H_i} \quad (\text{B.13})$$

$$= 2\pi\gamma H_i^2 - \frac{R_i^2 A}{12h_0^2} \text{ car } h_0 \ll H_i$$

$$(B.15)$$

$$(B.16)$$

La minimisation de l'énergie libre se fait par rapport à H_i , à volume et h_0 constants. Exprimons ΔF en fonction de ces paramètres grâce à l'expression du volume d'une calotte sphérique $V_i = \frac{\pi H_i}{6} (3R_i^2 + \frac{H_i^2}{4})$:

$$\Delta F = 2\pi\gamma H_i^2 - \frac{A}{36h_0^2} \left(\frac{6V_i}{\pi H_i} - \frac{H_i^2}{4} \right) \quad (B.17)$$

La condition de minimisation de l'énergie libre s'écrit :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial H_i} = 4\pi\gamma H_i - \frac{AV_i}{6^2 h_0^2} - \frac{AH}{72^2} = 0 \quad (B.18)$$

Elle implique une relation entre hauteur H_i et volume V_i :

$$H_i = \sqrt[3]{\frac{AV}{24\pi^2\gamma h_0^2}} \quad (B.19)$$

Cette condition équivaut à une condition sur l'angle de contact θ de l'îlot. En effet, avec $V_i \simeq \frac{\pi}{2} H_i R_i^2$, il vient que

$$H_i^3 = \frac{H_i R_i^2 A}{48\pi\gamma h_0^2} \quad (B.20)$$

donc, l'angle θ est donné par :

$$\tan(\theta) = \left(\frac{dh}{dr} \right)_{r=R} = \frac{2H_i}{R_i} \quad (B.21)$$

$$= \sqrt{\frac{A}{12\pi_0^2}} \quad (B.22)$$

$$= \frac{h_0}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{\Pi'}{\gamma}} \quad (B.23)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{h_0}{\xi} \quad (B.24)$$

B. INTERFACES EAU-AIR ET FILMS MINCES PHOTO-STIMULÉS

Annexe C

Mousses

C.1 Modules élastiques de compression à l'interface eau-air

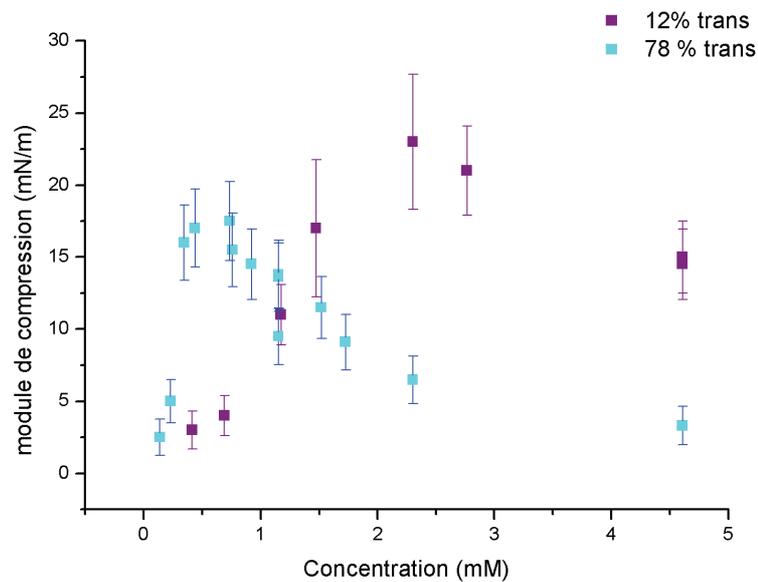


Figure C.1: Module élastique de compression à 2Hz en fonction de la concentration en AzoTAB pour deux fractions en trans différentes.

Le module de compression est mesuré par la méthode de la goutte oscillante sur le tensiomètre à goutte pendante. La goutte pendante varie de volume sinusoïdalement avec une fréquence fixée et une amplitude négligeable par rapport au volume total.

Les mesures de module de compression à une fréquence de 2Hz sont tracées en fonction de la concentration en AzoTAB et en fonction de la concentration en trans, pour deux fraction

C. MOUSSES

de trans différentes en figure C.1. On note que pour une concentration d'AzoTAB de 1,1 mM, la fraction de trans à 12 % et à 78 % présentent le même module élastique, alors que les mousses associées ont une stabilité très différente.

C.2 Déstabilisation de deux bulles accolées

On propose un système simple, plus représentatif d'une mousse qu'un film de savon unique. Deux bulles de diamètre 1,5cm environ sont formées et accolées, elles présentent à leur jonction un bord de Plateau. Une des deux bulles est éclairée sous UV, le faisceau est correctement collimaté pour que la bulle adjacente ne soit pas exposée à l'UV. Le faisceau d'UV a un diamètre de moins de 1cm sur la bulle irradiée.

On mesure le temps avant qu'une rupture de l'une des deux bulles est observé pour une solution de 1,1 mM d'AZoTAB et de 5% wt de glycérol. Ce temps de rupture est de 96 s en moyenne sans UV(médiane de 57s, sur 21 expériences). Il est abaissé à 33s en moyenne du fait de l'UV (médiane de 30s, 36 expériences). Ainsi la stabilité des deux bulles est significativement affectée par l'UV. De plus, parmi les cas où la rupture a lieu sur une seule des deux bulles, on répertorie quelle est la bulle qui est déstabilisée. Le tableau C.1 montre sur un nombre significatif d'expériences (au moins 40) le pourcentage de cas où c'est la bulle irradiée ou la bulle adjacente qui rompent, pour différentes concentrations massiques de glycérol.

Il s'avère que dans la grande majorité des cas la bulle adjacente, non-irradiée, rompt, ceci représente 96 % des cas pour 2% de glycérol. Ainsi, le changement local de composition de la bulle sous le spot UV n'explique pas la déstabilisation de de la bulle adjacente. Le phénomène de rupture semble plus complexe qu'un simple changement de physico-chime du film.

De plus, la bulle adjacente rompt d'autant plus souvent que la concentration en glycérol diminue. Ainsi on suggère qu'en diminuant la viscosité, des écoulements entre les deux bulles sont facilités et conduisent à la rupture de la bulle adjacente. En effet, la gradient d'intensité UV provoquerait les écoulements de Marangoni de la bulle non irradiée vers la bulle irradiée car la tension de surface augmenterait sous UV. Ces écoulements affaibliraient donc la bulle adjacente.

C.3 Drainage de la mousse sous irradiation UV pour $L_{PB} = 1, 2mm$

Le régime de ralentissement local du drainage et la déstabilisation sont similaires à ceux présentés pour $L_{PB} = 200\mu m$. Toutefois le régime de mousse humide où l'irradiation ne

C.4 Photo du montage de "mousse élémentaire"

%wt en glycérol	2	5	10
Bulle sous UV	0,04	0,2	0,36
Bulle adjacente	0,96	0,8	0,64
Nbre total d'expériences	136	40	46

Table C.1: Pourcentage de déstabilisation sur une bulle irradiée en UV et sur la bulle adjacente non irradiée pour différentes concentration en glycérol. La concentration en Azotab est de 1,1 mM. Le faisceau UV est collimaté et ne stimule qu'une seule des deux bulles, l'intensité est de l'ordre de $I = 0,5mW/cm^2$.

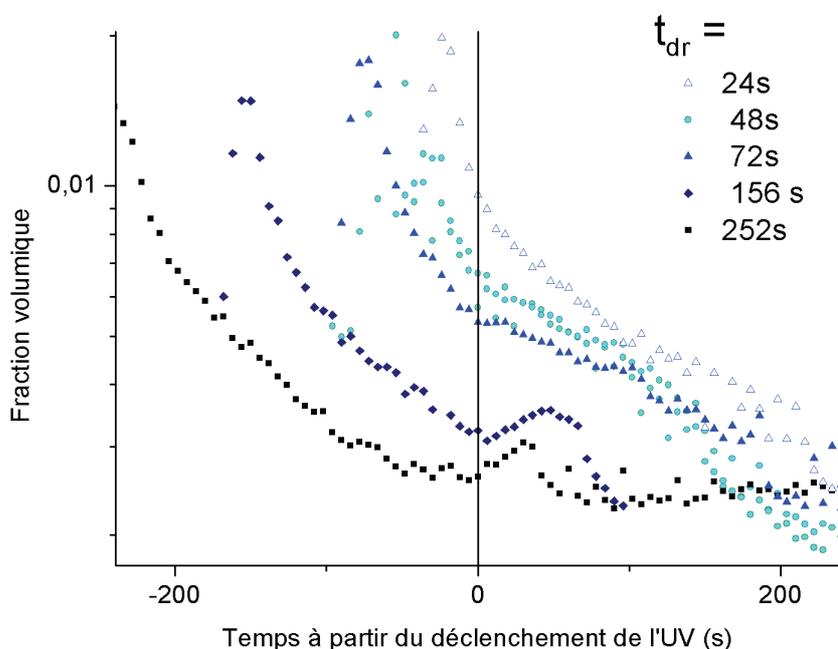


Figure C.2: Evolution de la fraction volumique de liquide pour des mousses ayant plus ou moins drainé avant le déclenchement de l'UV, en fonction du temps d'irradiation UV. Le poreux utilisé pour générer la mousse est de porosité 1, et L_{PB} est évaluée à 1,2mm environ.

porte pas profondément dans la mousse n'existe pas ici car la fraction volumique initiale est inférieure à 1% environ.

C.4 Photo du montage de "mousse élémentaire"

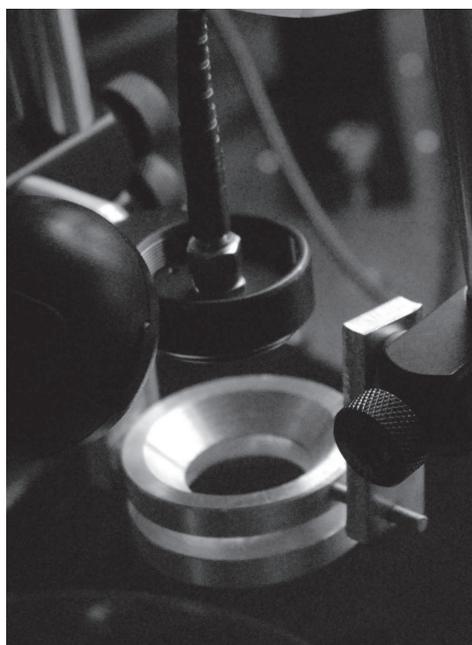


Figure C.3: Photo du montage de "mousse élémentaire".

Bibliographie

- [1] DAMIEN BAIGL. **Photo-actuation of liquids for light-driven microfluidics : state of the art and perspectives.** *Lab on a Chip*, 2012. 1, 5
- [2] C ROSSLEE AND N ABBOTT. **Active control of interfacial properties.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(1-2) :81–87, March 2000. 6
- [3] LANA I. JONG AND NICHOLAS L. ABBOTT. **Rate-Dependent Lowering of Surface Tension during Transformations of Water-Soluble Surfactants from Bolaform to Monomeric Structures.** *Langmuir*, 14(9) :2235–2237, April 1998. 6
- [4] M. A. B. H. SUSAN, K. TANI, AND M. WATANABE. **Surface activity and redox behavior of non-ionic surfactants containing an anthraquinone group as the redox-active site.** *Colloid & Polymer Science*, 277(12) :1125–1133, December 1999. 6
- [5] DOYLE E. BENNETT, BENEDICT S. GALLARDO, AND NICHOLAS L. ABBOTT. **Dispensing Surfactants from Electrodes : Marangoni Phenomenon at the Surface of Aqueous Solutions of (11-Ferrocenylundecyl)trimethylammonium Bromide.** *Journal of the American Chemical Society*, 118(27) :6499–6505, January 1996. 6
- [6] PAUL BROWN, ALEXEY BUSHMELEV, CRAIG P. BUTTS, JING CHENG, JULIAN EASTOE, ISABELLE GRILLO, RICHARD K. HEENAN, AND ANNETTE M. SCHMIDT. **Magnetic Control over Liquid Surface Properties with Responsive Surfactants.** *Angewandte Chemie International Edition*, pages n/a–n/a, January 2012. 6
- [7] MICHAEL O. WOLF AND MARYE ANNE FOX. **Photochemistry and Surface Properties of Self-Assembled Monolayers of cis- and trans-4-Cyano-4'-(10-thiodecoxy)stilbene on Polycrystalline Gold.** *Journal of the American Chemical Society*, 117(6) :1845–1846, February 1995. 6
- [8] ROHIT ROSARIO, DEVENS GUST, MARK HAYES, FRANK JAHNKE, JOSEPH SPRINGER, AND ANTONIO A. GARCIA. **Photon-Modulated Wettability Changes on Spiropyran-Coated Surfaces.** *Langmuir*, 18(21) :8062–8069, October 2002. 6
- [9] SCOTT ABBOTT, JOHN RALSTON, GEOFFREY REYNOLDS, AND ROBERT HAYES. **Reversible Wettability of Photoresponsive Pyrimidine-Coated Surfaces.** *Langmuir*, 15(26) :8923–8928, December 1999. 6
- [10] T. HAYASHITA, T. KUROSAWA, T. MIYATA, K. TANAKA, AND M. IGAWA. **Effect of structural variation within cationic azo-surfactant upon photoresponsive function in aqueous solution.** *Colloid & Polymer Science*, 272(12) :1611–1619, December 1994. 6, 9, 34, 43, 48
- [11] M. K. DURBIN, A. MALIK, A. G. RICHTER, C.-J. YU, R. EISENHOWER, AND P. DUTTA. **Ordered Phases in Langmuir Monolayers of an Azobenzene Derivative.** *Langmuir*, 14(4) :899–903, February 1998. 6, 9
- [12] T KOZLECKI, K WILK, AND R GANCARZ. **Photochemical and thermal isomerization of anionic azobenzene amphiphiles in homogeneous and aggregated systems.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 116(3) :229–234, July 1998. 6, 9, 12, 43
- [13] JASON Y. SHIN AND NICHOLAS L. ABBOTT. **Using Light to Control Dynamic Surface Tensions of Aqueous Solutions of Water Soluble Surfactants.** *Langmuir*, 15(13) :4404–4410, June 1999. 6, 9, 10, 48, 50
- [14] H KANG. **Synthesis and Surface-Active Properties of New Photosensitive Surfactants Containing the Azobenzene Group.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 231(2) :255–264, November 2000. 6, 7, 9, 37
- [15] KANG YIM AND GERALD FULLER. **Influence of phase transition and photoisomerization on interfacial rheology.** *Physical Review E*, 67(4), April 2003. 6, 9
- [16] TIANGANG SHANG, KENNETH A. SMITH, AND T. ALAN HATTON. **Photoresponsive Surfactants Exhibiting Unusually Large, Reversible Surface Tension Changes under Varying Illumination Conditions.** *Langmuir*, 19(26) :10764–10773, December 2003. 6, 9, 10, 12, 34, 48, 50, 51

BIBLIOGRAPHIE

- [17] JOAQUIM CRUSATS, ROSA ALBALAT, JOSEP CLARET, JORDI IGNÉS-MULLOL, AND FRANCESC SAGUÉS. **Influence of Temperature and Composition on the Mesoscopic Textures of Azobenzene Langmuir Monolayers.** *Langmuir*, **20**(20) :8668–8674, September 2004. 6, 9, 48
- [18] JOSEP CLARET, JORDI IGNÉS-MULLOL, RAMON REIGADA, FRANCESC SAGUÉS, AND JOAQUIM CRUSATS. **Self-organized propagation patterns from dynamic self-assembly in monolayers.** *Physical Review E*, **73**(2), February 2006. 6, 9
- [19] TIANGANG SHANG, KENNETH A. SMITH, AND T. ALAN HATTON. **Self-Assembly of a Nonionic Photoresponsive Surfactant under Varying Irradiation Conditions : A Small-Angle Neutron Scattering and Cryo-TEM Study.** *Langmuir*, **22**(4) :1436–1442, February 2006. 6, 43
- [20] BRADLEY A. CICCARELLI, T. ALAN HATTON, AND KENNETH A. SMITH. **Dynamic Surface Tension Behavior in a Photoresponsive Surfactant System.** *Langmuir*, **23**(9) :4753–4764, April 2007. 6, 9
- [21] BRADLEY A. CICCARELLI, JOSEPHINE A. ELIA, T. ALAN HATTON, AND KENNETH A. SMITH. **Temperature Dependence of Aggregation and Dynamic Surface Tension in a Photoresponsive Surfactant System.** *Langmuir*, **23**(16) :8323–8330, July 2007. 6
- [22] ANTOINE DIGUET, REINE-MARIE GUILLERMIC, NOBUYUKI MAGOME, ARNAUD SAINT-JALMES, YONG CHEN, KENICHI YOSHIKAWA, AND DAMIEN BAIGL. **Photomanipulation of a Droplet by the Chromocapillary Effect.** *Angewandte Chemie*, **121**(49) :9445–9448, November 2009. 6, 11
- [23] ANNE-LAURE FAMEAU, ARNAUD SAINT-JALMES, FABRICE COUSIN, BÉRÉNICE HOUINSOU HOUSSOU, BRUNO NOVALES, LAURENCE NAVAILLES, FRÉDÉRIC NALLET, CÉDRIC GAILLARD, FRANÇOIS BOUÉ, AND JEAN-PAUL DOULIEZ. **Smart Foams : Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams.** *Angewandte Chemie International Edition*, **50**(36) :8264–8269, August 2011. 7
- [24] STEPHANIE LAM, ELENA BLANCO, STOYAN K. SMOUKOV, KRASSIMIR P. VELIKOV, AND ORLIN D. VELEV. **Magnetically Responsive Pickering Foams.** *Journal of the American Chemical Society*, **133**(35) :13856–13859, September 2011. 7
- [25] H. HARTLEY. **Safety in Mines Research Board.** *Nature*, **151**(3827) :284–284, March 1943. 7
- [26] Z. F. LIU, K. HASHIMOTO, AND A. FUJISHIMA. **Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative.** *Nature*, **347**(6294) :658–660, October 1990. 7
- [27] KUNIHIRO ICHIMURA, YASUZO SUZUKI, TAKAHIRO SEKI, AKIRA HOSOKI, AND KOSO AOKI. **Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer.** *Langmuir*, **4**(5) :1214–1216, September 1988. 7
- [28] SANDHYA K. YESODHA, CHENNAKATTU K. SADA-SHIVA PILLAI, AND NAOTO TSUTSUMI. **Stable polymeric materials for nonlinear optics : a review based on azobenzene systems.** *Progress in Polymer Science*, **29**(1) :45–74, January 2004. 7
- [29] HAL S. BLAIR, H.IVOR PAGUE, AND J.ERIC RIORDAN. **Photoresponsive effects in azo polymers.** *Polymer*, **21**(10) :1195–1198, October 1980. 7
- [30] H. GRULER, R. VILANOVE, AND F. RONDELEZ. **Reversible Photochemical Strain in Langmuir Monolayers.** *Physical Review Letters*, **44**(9) :590–592, March 1980. 7
- [31] FIORE PASQUALE NICOLETTA, DANIELA CUPELLI, PATRIZIA FORMOSO, GIOVANNI DE FILPO, VALENTINA COLELLA, AND ANNAROSA GUGLIUZZA. **Light Responsive Polymer Membranes : A Review.** *Membranes*, **2**(1) :134–197, March 2012. 7
- [32] SARRA C. SEBAL, SOPHIE CRIBIER, ALI KARIMI, DOMINIQUE MASSOTTE, AND CHRISTOPHE TRIBET. **Permeabilization of Lipid Membranes and Cells by a Light-Responsive Copolymer.** *Langmuir*, **26**(17) :14135–14141, September 2010. 7
- [33] JULIETTE RUCHMANN. *Photo-renaturation de protéines par des macromolécules chaperonnes.* PhD thesis, October 2009. 7
- [34] CARMEN ALVAREZ-LORENZO, LEV BROMBERG, AND ANGEL CONCHEIRO. **Light-sensitive Intelligent Drug Delivery Systems.** *Photochemistry and Photobiology*, **85**(4) :848–860, July 2009. 7
- [35] D. J. W. BULLOCK, C. W. N. CUMPER, AND A. I. VOGEL. **989. Physical properties and chemical constitution. Part XLIII. The electric dipole**

- moments of azobenzene, azopyridines, and azoquinolines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, page 5316, 1965. 8
- [36] KAZUHIKO ISHIHARA, AKIHIKO OKAZAKI, NAOKI NEGISHI, ISAO SHINOHARA, TERUO OKANO, KAZUNORI KATAOKA, AND YASUHISA SAKURAI. **Photo-induced change in wettability and binding ability of azoaromatic polymers.** *Journal of Applied Polymer Science*, **27**(1) :239–245, January 1982. 8
- [37] F. PIERCE HUBBARD AND NICHOLAS L. ABBOTT. **Effect of Light on Self-Assembly of Aqueous Mixtures of Sodium Dodecyl Sulfate and a Cationic, Bolaform Surfactant Containing Azobenzene.** *Langmuir*, **23**(9) :4819–4829, April 2007. 9
- [38] C. TED LEE, KENNETH A. SMITH, AND T. ALAN HATTON. **Small-Angle Neutron Scattering Study of the Micellization of Photosensitive Surfactants in Solution and in the Presence of a Hydrophobically Modified Polyelectrolyte.** *Langmuir*, **25**(24) :13784–13794, December 2009. 9, 43
- [39] ANTOINE DIGUET, HAO LI, NICOLAS QUEYRIAUX, YONG CHEN, AND DAMIEN BAIGL. **Photoreversible fragmentation of a liquid interface for micro-droplet generation by light actuation.** *Lab on a Chip*, 2011. 11
- [40] NAOTO TAMAI AND HIROSHI MIYASAKA. **Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems.** *Chemical Reviews*, **100**(5) :1875–1890, May 2000. 11, 12
- [41] PAUL JOOS AND VALENTIN B. FAINERMAN. *Dynamic surface phenomena.* VSP, 1999. 15, 16, 54, 89
- [42] A BONFILLON. **% of Dynamic Surface Tension of Ionic Surfactant Solutions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **168**(2) :497–504, December 1994. 16, 55, 58
- [43] S DATWANI. **The Dynamic Adsorption of Charged Amphiphiles : The Evolution of the Surface Concentration, Surface Potential, and Surface Tension.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **219**(2) :282–297, November 1999. 16
- [44] C. A. MACLEOD AND C. J. RADKE. **Charge Effects in the Transient Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces.** *Langmuir*, **10**(10) :3555–3566, October 1994. 16
- [45] P VLAHOVSKA. **Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**(1) :194–206, August 1997. 16
- [46] V.V. KALININ AND C.J. RADKE. **An ion-binding model for ionic surfactant adsorption at aqueous-fluid interfaces.** *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **114** :337–350, August 1996. 16, 88
- [47] V FAINERMAN. **Dynamic surface tensions of surfactant mixtures at the water-air interface.** *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **97**(1) :65–82, April 1995. 16
- [48] HERNAN RITACCO, DOMINIQUE LANGEVIN, HAIM DIAMANT, AND DAVID ANDELMAN. **Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Ionic Surfactants : Role of Electrostatics.** *Langmuir*, page null, January 2011. 16, 53, 58
- [49] VANCE BERGERON. **Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films.** *Langmuir*, **13**(13) :3474–3482, June 1997. 16, 55, 88, 112, 162
- [50] V. B. FAINERMAN, R. MILLER, AND P. JOOS. **The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method.** *Colloid & Polymer Science*, **272**(6) :731–739, June 1994. 16
- [51] V. B. FAINERMAN, E. V. AKSENEKO, J. T. PETKOV, AND R. MILLER. **Adsorption layer characteristics of multi-component surfactants solutions.** *Soft Matter*, **6**(19) :4694, 2010. 16
- [52] J EASTOE. **Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **85**(2-3) :103–144, March 2000. 17, 56
- [53] JACOB LUCASSEN. **Adsorption kinetics in micellar systems.** *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **59** :76, 1975. 17, 56
- [54] DANIEL COLEGATE AND COLIN BAIN. **Adsorption Kinetics in Micellar Solutions of Nonionic Surfactants.** *Physical Review Letters*, **95**(19), November 2005. 17, 56
- [55] J. THOMSON. *Philos. Mag. Ser. 4*, **1855**, **10**, **330**. 1855. 17

BIBLIOGRAPHIE

- [56] C. S. VASSILIEFF AND I. B. IVANOV. -. *Z. Naturforsch*, **31a** :1584–1588, 1976. 18
- [57] A. J. DE VRIES. **Foam stability : Part V. Mechanism of film rupture.** *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **77**(5) :441–461, September 2010. 19
- [58] A SCHELUDKO. - *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wet B.*, 1962. 19, 112
- [59] VANCE BERGERON. **Measuring the Forces and Stability of Thin-Liquid Films.** chapter 44, page 965. John wiley edition, 2002. 20
- [60] JEAN PERRIN. **La stratification des lames liquides.** *Les Annales de Physique*, **10** :160, January 1918. 21
- [61] A NIKOLOV AND D WASAN. **Ordered micelle structuring in thin films formed from anionic surfactant solutionsI. Experimental.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **133**(1) :1–12, November 1989. 21
- [62] V. BERGERON AND C. J. RADKE. **Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films.** *Langmuir*, **8**(12) :3020–3026, December 1992. 21, 89, 161
- [63] P. KRALCHEVSKI, A. NIKOLOV, D. T. WASAN, AND I. IVANOV. **Formation and expansion of dark spots in stratifying foam films.** *Langmuir*, **6**(6) :1180–1189, June 1990. 21
- [64] D.T. WASAN, A.D. NIKOLOV, P.A. KRALCHEVSKY, AND I.B. IVANOV. **Universality in film stratification due to colloid crystal formation.** *Colloids and Surfaces*, **67** :139–145, November 1992. 21, 105
- [65] J.N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces.* New York, academic p edition, 1992. 21, 105
- [66] P KRALCHEVSKY AND N DENKOV. **Analytical expression for the oscillatory structural surface force.** *Chemical Physics Letters*, **240**(4) :385–392, June 1995. 21, 105
- [67] KAROL J. MYSELS AND MALCOLM N. JONES. **Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance.** *Discussions of the Faraday Society*, **42** :42, 1966. 23
- [68] VANCE BERGERON, Å SA WALTERMO, AND PER M. CLAESSON. **Disjoining Pressure Measurements for Foam Films Stabilized by a Nonionic Sugar-Based Surfactant.** *Langmuir*, **12**(5) :1336–1342, January 1996. 24
- [69] C STUBENRAUCH AND K KHRISTOV. **Foams and foam films stabilized by CTAB : Influence of the chain length and of impurities.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**(2) :710–718, June 2005. 27
- [70] REINHARD MILLER, PAUL JOOS, AND VALENTIN B. FAJNERMAN. **Dynamic surface and interfacial tensions of surfactant and polymer solutions.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **49** :249–302, April 1994. 28
- [71] A MAKIEVSKI. % bf Dynamic Surface Tension of Micellar Triton X-100 Solutions by the Maximum-Bubble-Pressure Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **166**(1) :6–13, August 1994. 29
- [72] NIKOLAY C. CHRISTOV, KRASSIMIR D. DANOV, PETER A. KRALCHEVSKY, KAVSSERY P. ANANTHAPADMANABHAN, AND ALEX LIPS. **Maximum Bubble Pressure Method : Universal Surface Age and Transport Mechanisms in Surfactant Solutions.** *Langmuir*, **22**(18) :7528–7542, August 2006. 29
- [73] K FEITOSA, S MARZE, A SAINT-JALMES, AND D J DURIAN. **Electrical conductivity of dispersions : from dry foams to dilute suspensions.** *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**(41) :6301–6305, October 2005. 29
- [74] T SVITOVA. **Dynamics of surfactant sorption at the air/water interface : continuous-flow tensiometry.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**(1) :170–179, May 2003. 55
- [75] A. ESPERT, R. v. KLITZING, P. POULIN, A. COLIN, R. ZANA, AND D. LANGEVIN. **Behavior of Soap Films Stabilized by a Cationic Dimeric Surfactant.** *Langmuir*, **14**(15) :4251–4260, July 1998. 55, 88
- [76] ANA C. F. RIBEIRO, VICTOR M. M. LOBO, ARTUR J. M. VALENTE, EDUARDA F. G. AZEVEDO, M. DAG. MIGUEL, AND H. D. BURROWS. **Transport properties of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in aqueous solutions.** *Colloid and Polymer Science*, **283**(3) :277–283, May 2004. 58

- [77] COSIMA STUBENRAUCH AND REGINE VON KLITZING. **Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives.** *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**(27) :R1197–R1232, July 2003. 88
- [78] V FAINERMAN AND E LUCASSENREYNDERS. **Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **96**(1-3) :295–323, February 2002. 88
- [79] A. VRIJ. **Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films.** *Discussions of the Faraday Society*, **42** :23, 1966. 95, 97, 112
- [80] A SCHELUDKO. **Thin liquid films.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **1**(4) :391–464, 1967. 97, 112, 162
- [81] J COONS. **A review of drainage and spontaneous rupture in free standing thin films with tangentially immobile interfaces.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **105**(1-3) :3–62, September 2003. 98
- [82] I. B. IVANOV. *Thin Liquid Films : Fundamentals and Applications*. M. Dekker, August 1988. 99
- [83] D.Y.C CHAN, J.D HENRY, AND L.R WHITE. **The interaction of colloidal particles collected at fluid interfaces.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**(2) :410–418, February 1981. 101
- [84] M. M. NICOLSON AND R. C. EVANS. **The interaction between floating particles.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **45**(02) :288, 1949. 101
- [85] P.A KRALCHEVSKY, V.N PAUNOV, I.B IVANOV, AND K NAGAYAMA. **Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid—fluid interface.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **151**(1) :79–94, June 1992. 101
- [86] P KRALCHEVSKY. **Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **85**(2-3) :145–192, March 2000. 101, 102
- [87] P. G. SAFFMAN. **Brownian Motion in Biological Membranes.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **72**(8) :3111–3113, August 1975. 102
- [88] V. PRASAD AND ERIC WEEKS. **2D to 3D transition in soap films demonstrated by micro-rheology.** 102
- [89] R.L KAO, D.A EDWARDS, D.T WASAN, AND E CHEN. **Measurement of interfacial dilatational viscosity at high rates of interface expansion using the maximum bubble pressure method. I. Gas—liquid surface.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **148**(1) :247–256, January 1992. 102
- [90] H HUHNERFUSS. **Surface viscosity measurements? A revival of a nearly forgotten surface chemical method?** *Journal of Colloid and Interface Science*, **107**(1) :84–95, September 1985. 102
- [91] V. BERGERON, A. I. JIMENEZ-LAGUNA, AND C. J. RADKE. **Hole formation and sheeting in the drainage of thin liquid films.** *Langmuir*, **8**(12) :3027–3032, December 1992. 105
- [92] E MANEV AND A NGUYEN. **Critical thickness of microscopic thin liquid films.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **114-115** :133–146, June 2005. 112
- [93] D LANGEVIN. **Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **88**(1-2) :209–222, December 2000. 112, 115
- [94] COSIMA STUBENRAUCH AND REINHARD MILLER. **Stability of Foam Films and Surface Rheology : An Oscillating Bubble Study at Low Frequencies.** *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**(20) :6412–6421, May 2004. 112
- [95] D. EXEROWA, D. KASHCHIEV, AND D. PLATIKANOV. **Stability and permeability of amphiphile bilayers.** *Advances in Colloid and Interface Science*, **40** :201–256, May 1992. 112
- [96] DIMITRINA S. VALKOVSKA, KRASSIMIR D. DANOV, AND IVAN B. IVANOV. **Effect of surfactants on the stability of films between two colliding small bubbles.** *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **175**(1-2) :179–192, December 2000. 112
- [97] DANIELA GEORGIEVA, ALAIN CAGNA, AND DOMINIQUE LANGEVIN. **Link between surface elasticity and foam stability.** *Soft Matter*, **5**(10) :2063, 2009. 112

BIBLIOGRAPHIE

- [98] H FRUHNER, K.-D WANTKE, AND K LUNKENHEIMER. **Relationship between surface dilational properties and foam stability.** *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **162**(1-3) :193–202, March 2000. 112
- [99] STEPHAN KOEHLER, SASCHA HILGENFELDT, ERIC WEEKS, AND HOWARD STONE. **Drainage of single Plateau borders : Direct observation of rigid and mobile interfaces.** *Physical Review E*, **66**(4), October 2002. 112
- [100] ARNAUD SAINT-JALMES AND DOMINIQUE LANGEVIN. **Time evolution of aqueous foams : drainage and coarsening.** *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**(40) :9397–9412, October 2002. 112
- [101] D. WEAIRE, N. PITTET, S. HUTZLER, AND D. PARDAL. **Steady-state drainage of an aqueous foam.** *Physical Review Letters*, **71**(16) :2670–2673, October 1993. 112
- [102] E. LORENCEAU, N. LOUVET, F. ROUYER, AND O. PITOIS. **Permeability of aqueous foams.** *The European Physical Journal E*, **28**(3) :293–304, February 2009. 112
- [103] YI JIANG, PIETER SWART, AVADH SAXENA, MARIUS ASIPAUSKAS, AND JAMES GLAZIER. **Hysteresis and avalanches in two-dimensional foam rheology simulations.** *Physical Review E*, **59**(5) :5819–5832, May 1999. 113
- [104] DENIS WEAIRE AND STEFAN HUTZLER. *The Physics of Foams*. Oxford University Press, October 2001. 113
- [105] V. CARRIER AND A. COLIN. **Coalescence in Draining Foams.** *Langmuir*, **19**(11) :4535–4538, May 2003. 113
- [106] MADISON L. SHEELY. **Glycerol Viscosity Tables.** *Industrial & Engineering Chemistry*, **24**(9) :1060–1064, September 1932. 130
- [107] A ARADIAN, E RAPHAËL, AND P.-G. DE GENNES. **“Marginal pinching” in soap films.** *Europhysics Letters (EPL)*, **55**(6) :834–840, September 2001. 130
- [108] MOIN U. VERA, ARNAUD SAINT-JALMES, AND DOUGLAS J. DURIAN. **Scattering Optics of Foam.** *Applied Optics*, **40**(24) :4210, 2001. 137, 138
- [109] M. VERA AND D. DURIAN. **Angular distribution of diffusely transmitted light.** *Physical Review E*, **53**(4) :3215–3224, April 1996. 137
- [110] SYLVIE COHEN-ADDAD AND REINHARD HÖHLER. **Bubble Dynamics Relaxation in Aqueous Foam Probed by Multispeckle Diffusing-Wave Spectroscopy.** *Physical Review Letters*, **86**(20) :4700–4703, May 2001. 143
- [111] H RAU. **Photochromism : Molecules and systems**, 1990. 156
- [112] R. DORSHOW, J. BRIGGS, C. A. BUNTON, AND D. F. NICOLI. **Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles. Intermicellar interactions at low ionic strengths.** *The Journal of Physical Chemistry*, **86**(13) :2388–2395, June 1982. 158
- [113] R. B. DORSHOW, C. A. BUNTON, AND D. F. NICOLI. **Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering.** *The Journal of Physical Chemistry*, **87**(8) :1409–1416, April 1983. 158