



HAL
open science

Élaboration de surfaces nanostructurées d'alumine, caractérisation et modélisation de la mouillabilité

Vincent Raspal

► **To cite this version:**

Vincent Raspal. Élaboration de surfaces nanostructurées d'alumine, caractérisation et modélisation de la mouillabilité. Autre. Université d'Auvergne - Clermont-Ferrand I, 2013. Français. NNT : 2013CLF1PP02 . tel-02289839

HAL Id: tel-02289839

<https://theses.hal.science/tel-02289839v1>

Submitted on 17 Sep 2019

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.

Élaboration de Surfaces Nanostructurées d'Alumine, Caractérisation et Modélisation de la Mouillabilité

THÈSE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 9 juillet 2013

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université d'Auvergne – Clermont I

par

Vincent RASPAL

Composition du jury :

M. Frédéric GUITTARD	Professeur, Université de Nice Sophia-Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR 7336, Groupe Surfaces et Interfaces	Rapporteur
M. David QUÉRÉ	Directeur de Recherche au CNRS, Université Paris Diderot Laboratoire Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636	Rapporteur
M. Komla Oscar AWITOR	Professeur, Université d'Auvergne	Directeur de thèse
M. Philippe BRUNET	Chargé de Recherche au CNRS, Université Paris Diderot	Examineur
M. Stéphane COLIN	Professeur, Université de Toulouse	Examineur
M. Stéphane DESCAMPS	Professeur Praticien Hospitalier, CHU de Clermont-Ferrand	Examineur
M. Matthew B. JOHNSON	Professeur, University of Oklahoma	Examineur
M. Christophe MASSARD	Maître de Conférences, Université d'Auvergne	Examineur



Élaboration de Surfaces Nanostructurées d'Alumine, Caractérisation et Modélisation de la Mouillabilité

THÈSE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 9 juillet 2013

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université d'Auvergne – Clermont I

par

Vincent RASPAL

Composition du jury :

M. Frédéric GUITTARD	Professeur, Université de Nice Sophia-Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR 7336, Groupe Surfaces et Interfaces	Rapporteur
M. David QUÉRÉ	Directeur de Recherche au CNRS, Université Paris Diderot Laboratoire Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636	Rapporteur
M. Komla Oscar AWITOR	Professeur, Université d'Auvergne	Directeur de thèse
M. Philippe BRUNET	Chargé de Recherche au CNRS, Université Paris Diderot	Examineur
M. Stéphane COLIN	Professeur, Université de Toulouse	Examineur
M. Stéphane DESCAMPS	Professeur Praticien Hospitalier, CHU de Clermont-Ferrand	Examineur
M. Matthew B. JOHNSON	Professeur, University of Oklahoma	Examineur
M. Christophe MASSARD	Maître de Conférences, Université d'Auvergne	Examineur



Avant-propos & Remerciements

La thèse, quelle aventure ! Je me revois, un peu plus de trois ans en arrière, alors tout nouvel enseignant agrégé à l'IUT Mesures Physiques de Clermont-Ferrand. Mon agrégation en poche, mon poste dans l'enseignement supérieur si convoité obtenu, ma vie personnelle, avec Céline, déjà bien installée, calme et paisible, je me disais : "Cette fois, c'est terminé. J'en ai bien fini avec les études!". Si la tranquillité me plaît, je redoute pourtant l'ennui. Depuis ma seconde arrivée à l'IUT (je l'avais déjà testé comme étudiant), Oscar, qui fut mon enseignant et que je fréquentais alors comme collègue, multipliait les allusions à ses petites plaques nanostructurées. "Les nanostructures ? moi je n'y connais rien. Et puis, c'est un peu loin de mon master de physique subatomique" me disais-je. Pourtant, que faire ? Mes cours étaient rodés, revus et corrigés. Je cédaï finalement à l'appel de l'aventure et en janvier 2010 mon inscription officielle en première année de doctorat, au sein de la balbutiante équipe C-BioSeNSS, fut actée. L'an I du thésard. Top départ !

Je mesure aujourd'hui le chemin parcouru et souhaiterais sincèrement remercier les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'écriture de cet ouvrage et à l'aboutissement de mon doctorat. Je sais gré à MM. Frédéric Guittard et David Quéré d'avoir accepté de rapporter ma thèse et MM. Philippe Brunet, Stéphane Colin, Stéphane Descamps, Matthew Johnson et Christophe Massard de prendre part au jury de soutenance. Mes pensées suivantes vont, en premier lieu, vers Oscar qui a encadré mes recherches. Dès le début, j'ai pu bénéficier de sa confiance. Ainsi, il m'a toujours laissé une totale liberté dans le déroulement et l'orientation de ma thèse. Dans un même temps, son soutien sans faille, son optimisme à toute épreuve, sa bonne humeur quotidienne, l'estime qu'il porte à mon égard et dont il fait montre fréquemment et sans ambiguïté ont été autant de moteurs et de soutiens moraux nécessaires pour avancer. Je suis reconnaissant envers Stéphane, assurant la co-direction du laboratoire avec Oscar, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe et, même si nous ne partageons pas vraiment les mêmes "spécialités", pour avoir toujours prêté beaucoup d'attention et d'intérêt à mon travail. Il m'a fait me sentir membre à part entière du laboratoire sans jamais mettre en avant quelque argument hiérarchique que ce soit. Je remercie également Christophe pour les longues discussions que nous avons pu avoir, ses conseils avisés en matière de fond et de forme sur la thèse et les autres activités laborantines, pour sa relecture pointue du manuscrit mais aussi pour ses anecdotes très croustillantes à propos de ses vies antérieures d'universitaire. D'une manière générale, je crois avoir bénéficié d'un cadre toujours propice au travail et à l'inspiration. Cet ensemble de petites choses qui, mises bout à bout, font qu'on se sent bien ! Merci à mes voisines, Emmanuelle et Camille, qui se sont succédé au bureau voisin et ont supporté mon humour... (oui, il en faut un peu !). Merci aussi aux autres membres de l'équipe pour les réunions sympas ; je ne peux tous vous citer mais soyez tous remerciés. Merci à Yan pour les conseils mathéma-

tiques éclairés, et merci à Rémi, camarade d'agrégation et aujourd'hui collègue à l'IUT, pour avoir tâté le terrain de la thèse avant moi ! Je remercie aussi Yves et Lionel pour le soutien technique, toujours très utile. Mes travaux de recherche m'ont permis de voyager et d'être accueilli dans d'autres laboratoires. *I express my special thanks to Matt for having welcomed me in his lab in Oklahoma for two months. This was a very pleasant stay and an excellent scientific experience. Thank you also to Roshan for having provided some alumina samples and many informations about them.* Je remercie de même Philippe Brunet pour la semaine que j'ai passée à Paris, dans le laboratoire MSC ; semaine agréable passée au sein d'une équipe très sympathique et semaine très fructueuse en terme d'ouvertures au travail déjà accompli.

Il serait faux de penser que le doctorat n'est qu'une aventure professionnelle et universitaire. Il arrive (souvent) qu'il déborde généreusement sur la vie personnelle et conduise à quelques sacrifices. À ce titre, je remercie particulièrement ma famille qui m'a toujours accompagné dans les bons moments et soutenu dans les périodes plus rudes, notamment mes parents qui m'ont inculqué l'importance et la valeur du travail et qui ont toujours cru en moi, ma sœur, mes quatre grand-parents. Enfin, je ne saurais conclure cette série de reconnaissances sans un mot pour Céline qui partage ma vie et l'illumine, et qui nous prépare, bien au chaud, le plus beau des cadeaux. Je ne me perdrai pas en de vaines paroles. Au contraire, je préfère laisser la sobriété de ces lignes symboliser les sentiments forts qui nous unissent.

Vincent RASPAL

Aubière, le 12 septembre 2013

Table des matières

Introduction	1
I Mise en place d'un cadre d'étude : fondements théoriques et réflexions	5
1 Capillarité et angle de contact	7
1.1 Phénomènes naturels dus au contact de plusieurs phases	8
1.2 Description énergétique d'un système à plusieurs phases	10
1.3 Énergie de surface et angle de contact	17
1.4 Tension de surface et angle de contact	24
2 Mouillage des surfaces réelles	27
2.1 Les surfaces rugueuses et hétérogènes	28
2.2 Les différents angles de contact – Validité des modèles	34
2.3 Hystérésis de mouillage	39
3 Théorie microscopique des interfaces	45
3.1 Étude détaillée des forces de VAN DER WAALS	46
3.2 La quête de l'énergie de surface	50
3.3 Pression de disjonction et film précurseur	56
II Réalisations expérimentales et modélisations théoriques	61
4 Fabrication des surfaces d'alumine nanoporeuse	63
4.1 Quelques descriptions généralistes	64
4.2 Formation des pores	65
4.3 Le problème de l'organisation des pores	69
4.4 Matériels utilisés, méthodes mises en œuvre et résultats obtenus	74
4.5 “ <i>Hard anodization</i> ” : une nouvelle méthode de fabrication	78
5 Tension de ligne et mouillage des nanoporeux	85
5.1 La tension de ligne	86
5.2 Mesures et résultats expérimentaux	89
5.3 Établissement d'un modèle de mouillage	91
5.4 Confrontation des modèles à l'expérience	95
5.5 Conclusions	101

6 Nanostructuration et énergie de surface	103
6.1 Motivations et description de l'étude	104
6.2 Étude d'une sphère pleine isolée	105
6.3 Effet d'un environnement périodique	110
6.4 Retour sur le mouillage des surfaces nanoporeuses – Discussions	116
6.5 Conclusions	117
7 Hystérésis de mouillage des surfaces nanoporeuses	119
7.1 Motivations	120
7.2 Protocole, mesures et résultats expérimentaux	121
7.3 Traitements théoriques	124
7.4 Le fort pouvoir adhésif des surfaces nanoporeuses	129
7.5 Modèle tridimensionnel de la ligne de contact	131
7.6 Conclusions	139
Conclusion	141
Perspectives	145
Annexes	147
A Éléments de réflexion sur les courbures de surfaces	149
A.1 Approche particulière	149
A.2 Approche générale	151
Index	164

Introduction

Le 29 décembre 1959, lors d'un congrès de l'American Physical Society à Caltech, Californie, Richard FEYNMAN prononce son discours "*There's a lot of room at the bottom*" dans lequel il imagine que l'on pourrait bientôt manipuler les atomes à l'unité et faire tenir les 24 volumes de l'Encyclopedia Britannica sur une tête d'épingle. Depuis ce discours visionnaire, considéré par beaucoup comme pionnier, les nanotechnologies sont nées, ont évolué et connaissent aujourd'hui un essor considérable. Grâce à des procédés de moins en moins coûteux, des dispositifs d'observation de plus en plus fidèles, elles se multiplient, pénètrent peu à peu la vie courante et investissent le vocabulaire du quidam. Sans en préciser davantage, le suffixe nano peut, en fonction des cas, être évocateur de concepts bien différents dans l'inconscient collectif : rêve, futurisme, physique de pointe, avenir, marketing, danger, peur ou encore pollution. Quoi qu'il en soit les "*nanos*" ne laissent pas indifférent. Si les idées associées sont multiples, elles ne sont en fait que le reflet de la diversité des apparences que peut revêtir le terme nano. On attribue le qualificatif nano aux objets dont au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre, et plus précisément comprise entre 0,1 et 100 nm. En fonction du nombre de dimensions répondant à ce critère, on classe les objets dans trois familles : les nanoparticules pour trois dimensions, les nanofibres pour deux et enfin les surfaces nanostructurées ou nanotexturées pour une seule dimension. Les surfaces nanostructurées sont différentes par le fait que, à l'œil nu, rien ne permet de les différencier de surfaces classiques car c'est leur topographie qui est nanométrique. L'objet lui-même reste massif. L'intérêt de structurer une surface à l'échelle nanométrique est de lui conférer, par sa rugosité et sa topographie, des propriétés physiques uniques. Elles peuvent être de natures électronique, optique, mécanique, etc. La mouillabilité d'une surface peut, elle aussi, être contrôlée par ce biais. Ainsi, par la nanostructuration, on pourra contrôler la balance hydrophobie-hydrophilie, moduler les propriétés d'adhésion, ... La texturation à l'échelle du nanomètre fait émerger à l'échelle macroscopique des comportements originaux. En cela, les matériaux nanostructurés peuvent être qualifiés de *métamatériaux*.

Les surfaces nanostructurées, par la possible maîtrise des caractéristiques comportementales de l'interface solide-liquide ainsi que par leur énorme surface active, revêtent une importance capitale dans le domaine de la médecine et plus précisément en ce qui concerne les dispositifs médicaux implantables (DMI), qui sont l'objet de l'une des thématiques de l'équipe de recherche C-BioSeNSS. Les DMI peuvent être utilisés par exemple en chirurgie sous forme de prothèses ou de tissus de substitution, toujours en contact avec le milieu biologique. Dans le cadre de ces implants médicaux, le matériau lui-même semble être un vecteur particulièrement intéressant pour appliquer les stratégies de délivrance locale des molécules d'intérêt. Les surfaces nanostructurées sont d'excellentes candidates pour la conception d'implants thérapeutiques car leur topographie à l'échelle nanométrique peut faciliter l'intégration des tissus

en optimisant l'interaction interfaciale entre le biomatériau et son environnement biologique. Il existe une multitude de façons d'envisager la nanotexturation — en fonction de la forme du motif de base, de sa disposition globale isotrope ou non, de son orientation concave ou convexe, etc. — mais, comparativement à tous les autres types de morphologie de structuration, les nanopores présentent un avantage supplémentaire : ils peuvent constituer un espace de stockage et recevoir des molécules d'intérêt pour les libérer au fil du temps.

Dans l'état actuel des connaissances, il paraît illusoire de vouloir expliquer et prédire les comportements de surfaces nanotexturées dans des milieux aussi complexes que le vivant ainsi que de contrôler des phénomènes tels que le remplissage de nanopores par des médicaments et leur libération contrôlée. Ce type de technologie est très jeune et l'étude fondamentale des aspects physiques et chimiques fondamentaux de phénomènes élémentaires reste une priorité.

L'objet de cette étude s'inscrit dans ce cadre global et consiste à fabriquer des surfaces nanoporeuses d'alumine et à caractériser puis modéliser leur mouillabilité. Le choix de délaissier les surfaces nanostructurées de dioxyde de titane — alors que le titane est un métal déjà très employé dans les dispositifs médicaux implantables — au profit de l'alumine nanoporeuse s'explique par la régularité plus marquée de cette dernière qui se prête donc davantage au jeu de la description mathématique et physique. La mouillabilité est placée au centre de cette étude pour deux raisons. Premièrement, elle fait partie des paramètres qui vont influencer radicalement et directement le comportement d'un implant dans le milieu vivant. C'est donc un paramètre expérimental de premier plan. Deuxièmement, les mesures quantitatives de l'étalement d'un liquide via une grandeur macroscopique que l'on nomme angle de contact peuvent être mises à profit pour remonter aux phénomènes microscopiques qui les ont influencées. À ce titre, la mouillabilité, à travers l'angle de contact, peut être perçue comme une loupe qui, moyennant des hypothèses et des modèles physiques intermédiaires, permet de "voir" ce qui se passe à l'échelle de la structure fine des surfaces.

Ainsi, dans la première partie de ce manuscrit, nous nous attacherons à décrire avec soin le concept de mouillabilité. Pour cela, dans le Chapitre 1, nous partirons du cas très simple et idéal de surfaces planes et homogènes. Nous aborderons ensuite, dans le Chapitre 2, les surfaces texturées classiques (dont l'échelle typique est le micromètre) très étudiées et assez bien décrites par des modèles faisant référence. Nous achèverons enfin ce propos par des descriptions beaucoup plus fines des interfaces et de leurs interactions élémentaires dans le but d'accéder à l'échelle nanométrique et préciser par la suite les modèles théoriques nous permettant de voyager entre le millimètre et le nanomètre. Ces réflexions seront l'objet du Chapitre 3. La seconde partie placera les surfaces nanoporeuses d'alumine au centre des investigations. Les techniques employées pour leur fabrication ainsi qu'une description de leur morphologie et des moyens de la contrôler seront discutés en priorité dans le Chapitre 4 car ces éléments influencent directement la suite. Une première approche de description de la mouillabilité sera abordée par une étude statique au cours du Chapitre 5. Semi-expérimental et semi-théorique, ce chapitre est destiné à appréhender le comportement du liquide vis-à-vis des nanopores dans la zone de mouillage d'une surface et à raccrocher ce comportement aux mesures d'angles de contact. Le Chapitre 6 constitue une extension théorique au précédent et tente de mettre en lumière les effets que peut avoir la réduction de la taille caractéristique d'un système, tel qu'un pore, jusqu'à la dizaine de nanomètres sur les paramètres de surface de ce système. Enfin, le Chapitre 7 aborde les notions d'avancée et de recul d'une goutte déposée sur une surface nanoporeuse via

une grandeur que l'on nomme hystérésis de mouillage. Ce chapitre est aussi l'occasion d'une modélisation tridimensionnelle de la bordure d'une goutte lorsque celle-ci doit s'accommoder de texturations nanométriques.

Première partie

Mise en place d'un cadre d'étude : fondements théoriques et réflexions

Chapitre 1

Capillarité et angle de contact : observations et éléments théoriques

*« Face au réel, ce qu'on croit savoir clairement effusque ce qu'on devrait savoir.
Quand il se présente à la culture scientifique, l'esprit n'est jamais jeune. Il est
même très vieux, car il a l'âge de ses préjugés. »*

Gaston Bachelard, 1938

Sommaire

1.1 Phénomènes naturels dus au contact de plusieurs phases	8
1.1.1 Contact entre un liquide et un gaz	8
1.1.2 Contact entre deux liquides et un gaz	9
1.1.3 Contact entre un solide, un liquide et un gaz	10
1.2 Description énergétique d'un système à plusieurs phases	10
1.2.1 Conditions d'étude – Choix d'une fonction d'état	10
1.2.2 Interactions moléculaires et potentiel de LENNARD–JONES	11
1.2.3 Énergie de surface	13
1.2.4 Terme de gravité	15
1.2.5 Bilan : expression de dG	16
1.3 Énergie de surface et angle de contact	17
1.3.1 Nombre de BOND– Longueur capillaire	17
1.3.2 Trois phases : angle de contact ou de raccordement	17
1.3.3 Prévission énergétique de l'angle de contact	18
1.3.4 Paramètre d'étalement	22
1.3.5 Épaisseur de flaque	23
1.4 Tension de surface et angle de contact	24
1.4.1 Tension de surface ou énergie de surface ?	24
1.4.2 Prévission de l'angle de contact par la tension superficielle	26

LA NATURE est riche de phénomènes capables d'émerveiller tant l'artiste et sa sensibilité que le scientifique et sa curiosité. Dans l'arc-en-ciel le premier admirera les couleurs les plus pures, le second félicitant SNELL et DESCARTES d'avoir découvert les lois de la réfraction de la lumière. Le musicien s'abandonnera à la douceur d'une mélodie tandis que le physicien s'émerveillera devant la puissance de la théorie des ondes et l'universalité du phénomène de résonance. L'individu lambda s'étonnera toujours de la course atypique du boomerang d'un aborigène d'Australie, le mécanicien y voyant plutôt l'improbable concours des forces de portance et de la précession gyroscopique... Les exemples sont innombrables et il y en a pour tous les goûts. Le phénomène d'énergie de surface, qui constitue l'un des objets principaux de ce chapitre, est à l'origine de quelques étrangetés suscitant interrogation et parfois même fascination ; de la bulle de savon à l'araignée marchant sur l'eau, nombreuses sont les situations dans la vie quotidienne qui mettent en avant la tension surfacique. La première section de ce chapitre aborde quelques exemples de phénomènes intéressants mais néanmoins observables (et déjà observés !) par tout un chacun, mettant en jeu la proximité et le contact de plusieurs phases de la matière (solide, liquide et gaz). Cette anodine tâche d'inventoriste servira de support pour la suite du chapitre où les lois classiques de la physique tenteront d'apporter une explication logique à tous ces comportements défiant parfois le sens commun.

1.1 Phénomènes naturels dus au contact de plusieurs phases

1.1.1 Contact entre un liquide et un gaz

Tous les amateurs de Champagne le certifieront : une bulle de gaz dans un liquide adopte la forme d'une sphère. Nous sommes alors en présence de deux phases : le (précieux) liquide et le gaz (dioxyde de carbone, non moins important car il apporte son goût pétillant à la boisson). Dès l'instant de leur création à la faveur d'une impureté du verre, jusqu'à leur disparition éclatante à la surface, ces petites bulles voient leur volume augmenter mais elles n'en demeurent pas moins sphériques.

Bien entendu, l'observation du phénomène n'est pas l'apanage des adultes fins gourmets ; les jeunes enfants, eux aussi, profitent du spectacle en découvrant leurs premières bulles de savon. Outre leurs couleurs chatoyantes, ces dernières adoptent également une allure parfaitement sphérique. Ce cas diffère néanmoins du précédent dans le sens où le volume de la bulle n'est pas occupé entièrement par une même phase mais pour laquelle c'est une fine couche de liquide de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (en témoignent les couleurs interférentielles observées) qui en constitue la surface.

Les forces de gravité masquent généralement cette tendance à la sphéricité. Un liquide dans un récipient présente une surface libre horizontale afin de minimiser son énergie potentielle de pesanteur. Supprimez les forces de pesanteur et vous retrouverez votre sphère ! Hergé a transcrit



FIGURE 1.1 : Sphéricité des bulles de Champagne et des bulles de savon – Le whisky également, en l'absence de pesanteur, se met en boule : le capitaine Haddock le découvre à ses dépens dans l'album "On a marché sur la Lune".

l'étonnement du capitaine Haddock face au comportement de son whisky, tant inattendu que désinvolte. Celui-ci a l'inconvenance de se mettre en boule et de quitter son verre après que les Dupondt ont stoppé, par inadvertance, la propulsion de la fusée qui les conduit vers la Lune supprimant par là même la gravité artificielle.

1.1.2 Contact entre deux liquides et un gaz

Lorsque deux liquides non-miscibles sont mis en contact des comportements fort différents peuvent voir le jour. Tout apprenti cuisinier ayant préparé une vinaigrette l'a constaté : une goutte d'huile à la surface de l'eau (ou du vinaigre) s'étale de façon modérée. Elle forme une sorte de lentille : l'interface huile-eau de même que l'interface huile-air sont courbées. Pour autant, ce comportement n'est pas suivi par tous les liquides non-miscibles à l'eau. D'autres en effet vont s'étaler autant que possible à la surface jusqu'à ce que leur épaisseur soit minimale (idéalement une épaisseur moléculaire). Cette observation, le physicien et homme d'état américain Benjamin FRANKLIN l'a mise à profit pour déterminer la longueur moléculaire de l'acide stéarique. Cette expérience, encore enseignée de nos jours, est bien connue des lycéens !

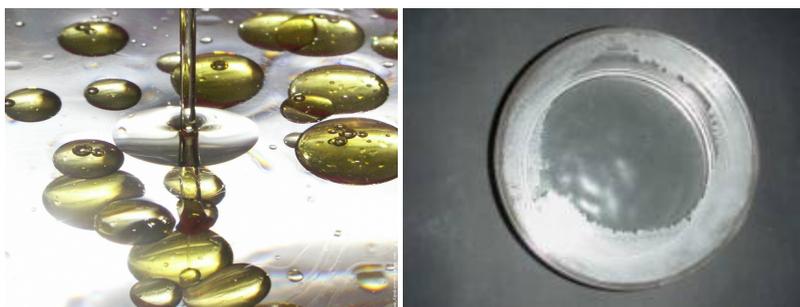


FIGURE 1.2 : À gauche, des gouttes d'huile à la surface de l'eau forment des lentilles. À droite, une goutte d'acide stéarique s'étale à la surface de l'eau pour former un film épais de quelques longueurs moléculaires (expérience de FRANKLIN).

1.1.3 Contact entre un solide, un liquide et un gaz

Que ce soit après une averse ou, pour les lève-tôt, en observant la rosée du matin, nous avons tous une idée de l'allure d'une goutte d'eau. Nous les voyons, retenues sur les feuilles de certaines plantes, glissant sur le pare-brise de notre voiture ou encore roulant comme des billes sur notre vêtement imperméable. Force est de constater qu'en fonction de son point de chute, l'avenir de cette petite goutte est très variable. S'étaler ou bien se contracter, adhérer ou au contraire glisser ou bien encore rouler, fusionner entre elles (coalescer), ... les gouttes peuvent se prêter à bien des fantaisies. Mais elles ne sont pas seules responsables de leur destin. C'est plutôt l'affinité relative qu'elle partage avec leur hôte d'accueil (le support) qui va dicter leur conduite.

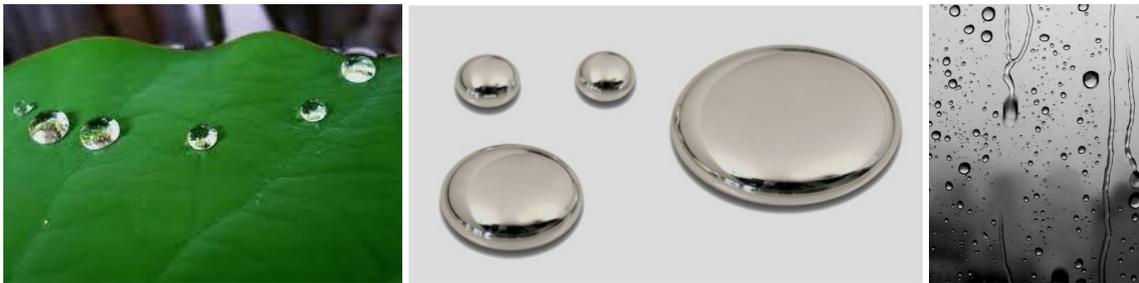


FIGURE 1.3 : À gauche : gouttes d'eau sur une feuille de lotus. Au centre : billes de mercure sur une surface plane. À droite : gouttes de pluie sur une vitre.

Connaître les paramètres du comportement de *mouillage*, les maîtriser, c'est le souhait de bien des industriels. Faire un pare-brise sur lequel la pluie roule sans adhérer ni laisser de traces, produire une peinture qui va s'étaler sans peine sur son support désigné et ne pas couler du pinceau ou créer des surfaces *omniphobes* pour transporter des liquides avec perte de charge minimum sont autant de challenges. Nous allons tâcher de mettre en lumière les éléments théoriques permettant de comprendre le pourquoi et le comment de tels comportements.

1.2 Description énergétique d'un système à plusieurs phases

1.2.1 Conditions d'étude – Choix d'une fonction d'état

La thermodynamique est riche de fonctions d'état permettant de décrire, par leurs différentielles, l'évolution énergétique d'un système. Les quatre principales ainsi que l'expression de leur variation élémentaire sont ¹ :

- l'énergie interne U , dont les variables naturelles sont S et V

$$dU = TdS - pdV, \quad (1.1a)$$

1. Ces écritures s'inscrivent dans le cas particulier où (1) toute transformation est réversible ($\delta Q_{\text{rev}} = TdS$) donc $p = p_{\text{ext}}$ à tout instant et (2) les seuls travaux sont ceux des forces de pression ($\delta W_{\text{press}} = -pdV$). L'écriture de dU traduit ainsi le Premier Principe de la thermodynamique

— l'enthalpie H , dont les variables naturelles sont S et p

$$dH = TdS + Vdp, \quad (1.1b)$$

— l'énergie libre F , dont les variables naturelles sont T et V

$$dF = -SdT - pdV, \quad (1.1c)$$

— l'enthalpie libre G , dont les variables naturelles sont T et p

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (1.1d)$$

Le choix de la fonction d'état va dépendre du couple de variables le plus intéressant, c'est-à-dire les deux variables que nous pourrions considérer comme des constantes au cours des phénomènes étudiés. Il est bien évident qu'aucune des propositions qui nous sont faites ci-dessus ne pourra décrire parfaitement la réalité et le choix de la fonction d'état reste discutable (et sera d'ailleurs discuté, calculs à l'appui, au cours de ce manuscrit). Nous considérerons donc que les transformations s'effectuent à température et pression constantes (processus isothermes et isobares) et ainsi, l'enthalpie libre (ou énergie de GIBBS) $G(p, T)$ est l'outil adéquat à notre description.

Néanmoins, les différentielles présentées ci-dessus sont incomplètes pour la description des systèmes étudiés dans ce manuscrit. Les termes thermodynamiques qu'elles contiennent doivent être enrichis d'énergies supplémentaires. Cette tâche est partiellement effectuée dans les trois paragraphes suivants et sera poursuivie dans la suite lorsque le besoin s'en fera sentir. Un bilan est effectué dans le paragraphe 1.2.5.

1.2.2 Interactions moléculaires et potentiel de LENNARD-JONES

Une phase est constituée d'atomes ou de molécules, de nature unique (corps pur) ou multiple (mélange). Ces atomes ou molécules, que nous rassemblerons sous le terme générique de *particules*, interagissent les unes avec les autres de diverses façons, toutes basées sur l'interaction électrostatique. Ces interactions se répartissent initialement en deux camps selon leur nature attractive ou répulsive bien qu'elles aient toutes deux la même origine électrodynamique.

Forces attractives

Historiquement, les forces attractives entre molécules neutres sont réparties en trois catégories : les interactions de KEESOM, de DEBYE et de LONDON. L'ensemble des trois constitue les forces de VAN DER WAALS. Ces trois interactions adoptent la même forme. Les énergies potentielles qui leur sont associées varient toutes proportionnellement à $-1/r^6$:

$$\mathcal{E}_{\text{vdW}} \equiv \mathcal{E}_{\text{attrac}} = \mathcal{E}_{\text{Keesom}} + \mathcal{E}_{\text{Debye}} + \mathcal{E}_{\text{London}} \quad (1.2a)$$

$$\mathcal{E}_{\text{attrac}} = -\frac{\kappa}{r^6} - \frac{\delta}{r^6} - \frac{\lambda}{r^6} \quad (1.2b)$$

$$\mathcal{E}_{\text{attrac}} = -\frac{C}{r^6}. \quad (1.2c)$$

κ , δ , λ et C sont les “constantes” respectives de KEESOM, DEBYE, LONDON et VAN DER WAALS. Plus de détails concernant leur origine et leur écriture exacte seront donnés dans la partie 3.1.

Forces répulsives

Les forces répulsives trouvent quant à elles leur origine dans la non-interpénétrabilité des nuages électroniques environnant chaque atome. Cette notion de non-interpénétrabilité, bien que compréhensible par les lois classiques de l'électrostatique (deux nuages électroniques chargés négativement se repoussent !), n'est vraiment théorisée que grâce à la mécanique quantique et au *principe d'exclusion de PAULI*.

Malheureusement, cette théorie ne fournit pas d'expression analytique du potentiel (ou de la force) de répulsion. Il ne peut y avoir que des approximations, par exemple :

— le modèle de sphère dure :

$$\mathcal{E}_{\text{repuls}} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq r_0 \\ 0 & \text{si } r > r_0, \end{cases} \quad (1.3a)$$

— la forme exponentielle :

$$\mathcal{E}_{\text{repuls}} \sim e^{-r/r_0}, \quad (1.3b)$$

— la forme polynomiale (loi en puissance) :

$$\mathcal{E}_{\text{repuls}} \sim \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-n}. \quad (1.3c)$$

La forme allouée au terme répulsif importe peu dans le sens où elle n'est pas utilisée pour faire des prévisions quantitatives directes mais plutôt des ajustements à partir de données expérimentales. Quoi qu'il en soit, la forme polynomiale est la plus répandue. Là encore, plusieurs lois sont envisageables en fonction de la puissance n . La seule contrainte théorique est l'utilisation d'une valeur de n supérieure à 6 afin que la part répulsive ait une portée plus courte que son homologue attractive : on parle d'interactions à courte portée. Les valeurs 9 et 12 sont fréquemment utilisées avec une large préférence pour $n = 12$ expliquée par la simplicité de calcul (entre r^{-6} et r^{-12}). Nous retiendrons ici

$$\mathcal{E}_{\text{repuls}} \sim + \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-12}. \quad (1.4)$$

Potentiel de LENNARD–JONES

Le potentiel de LENNARD–JONES est la résultante des parts attractive et répulsive intermoléculaires. Sa particularité est le fait qu'il présente une valeur minimum indiquant ainsi qu'un système de deux particules va pouvoir trouver un équilibre (c'est-à-dire un minimum énergétique) pour une distance finie entre ces deux entités. L'équation (1.5) ci-dessous donne l'expression de ce potentiel et la Figure 1.4 en donne la représentation graphique.

$$\mathcal{E}_{L-J} = 4E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (1.5)$$

Deux constantes, E_0 énergie caractéristique et r_0 longueur caractéristique, toutes deux positives et ajustables par l'expérience, sont présentes dans cette expression. L'énergie s'annule

pour une distance interatomique r_0 . Le minimum d'énergie, d'une valeur négative $\mathcal{E} = -E_0$, est atteint² pour une distance $r_m = 2^{1/6}r_0$.

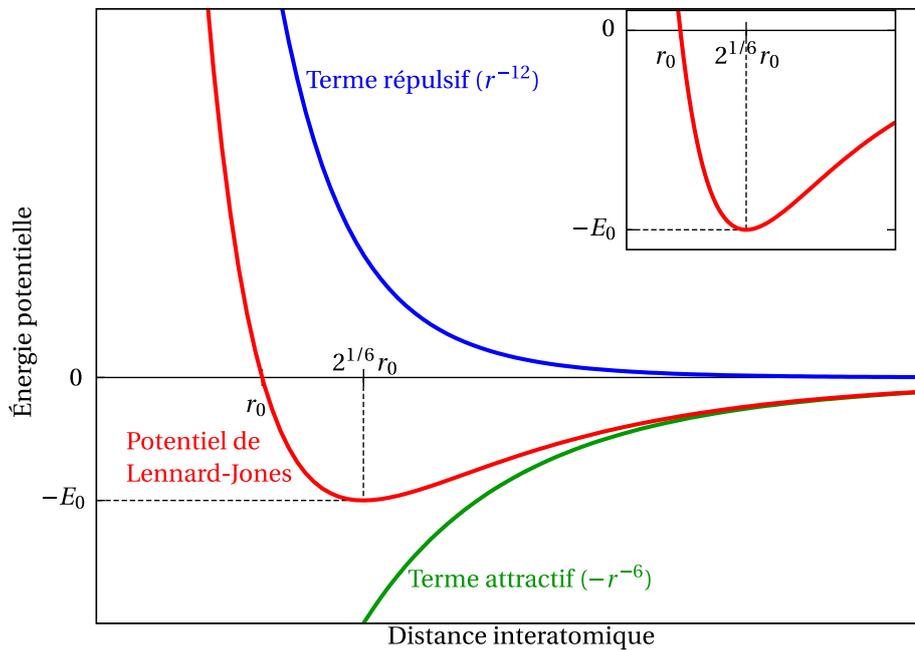


FIGURE 1.4 : Potentiel de LENNARD–JONES et ses composantes attractive et répulsive.

L'allure du potentiel de LENNARD–JONES est très importante. Elle signifie que deux molécules identiques, initialement séparées d'une distance infinie, verront leur énergie individuelle diminuer de 0 à $-E_0$ lorsqu'elles sont rapprochées à une distance r_m : c'est un effet interstabilisant qui profite équitablement aux deux membres. Il est assez clair que ce constat suffit à entrevoir l'origine du caractère cohésif des phases : deux molécules étant dans un état globalement plus stable (i.e. énergétiquement plus favorable) si elles sont proches voisines. En découle un comportement grégaire de la part de ces dernières. Nous allons fouiller cette piste et creuser le raisonnement dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Énergie de surface

L'objectif annoncé de cette section est l'examen du cas très particulier d'une particule se situant sur la limite d'une phase (particule de surface) comparativement à la majorité des particules internes (particules de cœur). Il peut être tentant de mettre à profit les informations que nous avons sur le potentiel de LENNARD–JONES afin d'estimer l'effet du manque de voisins. Tentons un calcul simple. Comme cela a été fait dans la référence [1], considérons que seuls les premiers voisins jouent le rôle énergétiquement stabilisant. Dans ce cas, la différence d'énergie entre un atome de surface \mathcal{E}_s et un atome de cœur \mathcal{E}_c s'écrit

$$\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_c = -E_0(n_s - n_c), \quad (1.6)$$

2. Nous ne détaillons pas ici ce calcul trivial qui consiste en une annulation de la dérivée du potentiel \mathcal{E}_{L-J} par rapport à la distance r .

où n_s et n_c représentent le nombre de plus proches voisins à la surface et à l'intérieur de la phase respectivement. Nous avons fait l'hypothèse d'additivité du potentiel de LENNARD-JONES pour les plus proches voisins (voir l'illustration de la Figure 1.5 pour deux voisins). Si l'on considère une surface métallique cristallisée selon une structure compacte — hexagonale ou cubique face centrée (voir Figure 1.6) —, alors $n_c = 12$ et $n_s = 9$. On comprend alors qu'un atome de surface est affublé d'un excédent d'énergie égal à $3E_0 > 0$. Le constat est clair : la surface d'une phase a un coût énergétique. Continuons notre raisonnement. Si la structure est compacte, la contribution d'un atome de rayon R à la surface d'une phase a la forme d'un hexagone de diagonale $4R$. L'aire propre d'un atome est $\mathcal{A}_a = 6\sqrt{3}R^2$. L'excédent d'énergie par unité de surface, plus communément et simplement appelé *énergie de surface*, est noté γ . L'estimation dans le cas de notre solide donne $\gamma = 3E_0/\mathcal{A}_a$.

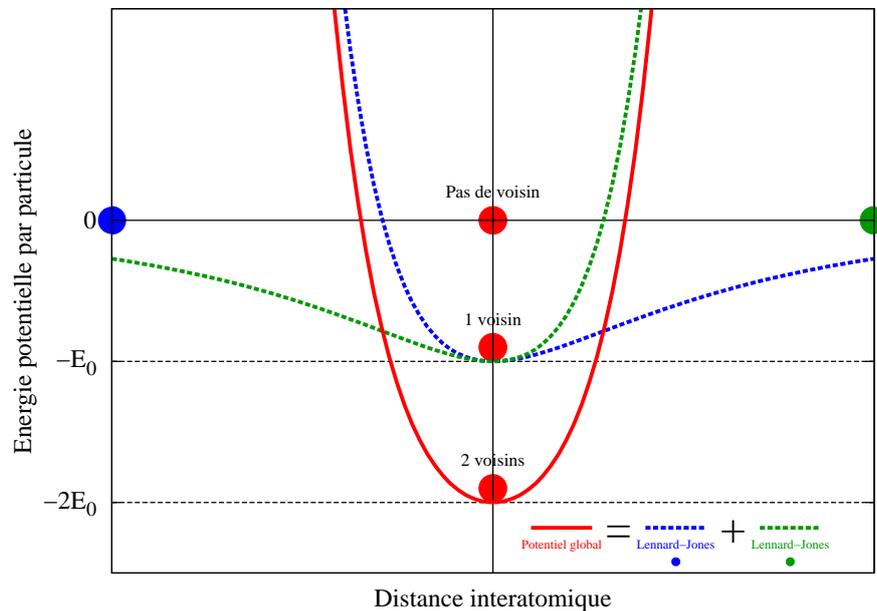


FIGURE 1.5 : Application du potentiel de LENNARD-JONES à la détermination de l'énergie d'un atome en fonction du nombre de plus proches voisins (modélisation graphique à une dimension).

Tentons de comparer cette énergie de surface à l'énergie d'atomisation du métal. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour extraire un atome de la phase et l'amener hors de toute interaction. Elle est souvent considérée sous son expression molaire :

$$\mathcal{E}_{\text{at}} = \mathcal{N}_A E_0 n_c \quad (1.7)$$

où $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est la constante d'Avogadro. Ainsi, on peut exprimer l'énergie de surface par

$$\gamma = \frac{1}{24\sqrt{3}} \frac{\mathcal{E}_{\text{at}}}{\mathcal{N}_A R^2}. \quad (1.8)$$

Effectuons le calcul dans le cas du cuivre (cubique F). Son rayon de covalence est $R = 127,8 \text{ pm}$, son énergie d'atomisation est $\mathcal{E}_{\text{at}} = 337,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur obtenue pour l'énergie de surface est $\gamma = 0,8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette valeur calculée de façon "simpliste" est environ la moitié de la valeur

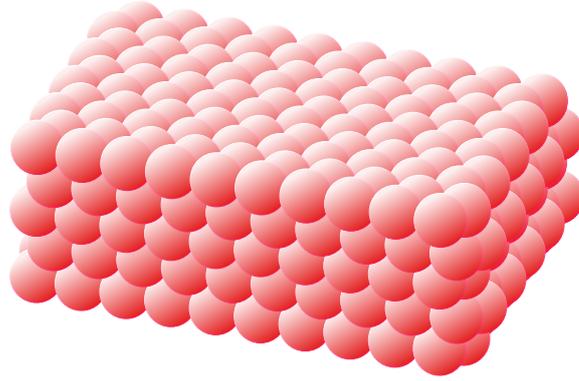


FIGURE 1.6 : Observation à l'échelle atomique de la surface d'une phase (ici solide car très ordonnée).

expérimentalement admise qui est de l'ordre de $1,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Le fait de ne prendre en compte que les premiers voisins est la plus grande source d'erreur. De plus l'absence de couches supérieures au niveau de la surface tend à y faire varier les paramètres de maille. Quoiqu'il en soit, cette rapide analyse a permis de mettre en lumière les causes majeures de l'existence d'une énergie de surface.

L'énergie totale de surface \mathcal{E}_s d'un système doit prendre en compte les aires de toutes les interfaces σ_{ij} et les énergies surfaciques associées γ_{ij} :

$$\mathcal{E}_s = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \gamma_{ij} \sigma_{ij}. \quad (1.9)$$

1.2.4 Terme de gravité

Tous les systèmes considérés sont plongés dans le champ de pesanteur terrestre, d'accélération $\mathbf{g} = -g\mathbf{k}$. Pour des systèmes déformables de volume suffisant³, l'énergie potentielle régit la configuration des différentes phases. Notamment, les surfaces libres des liquides suivent une équipotentielle de cette énergie — classiquement, un plan horizontal. Nous verrons que cette hégémonie gravitationnelle peut être remise en question dans certains cas (et c'est d'ailleurs dans ce cadre que s'effectue la présente étude).

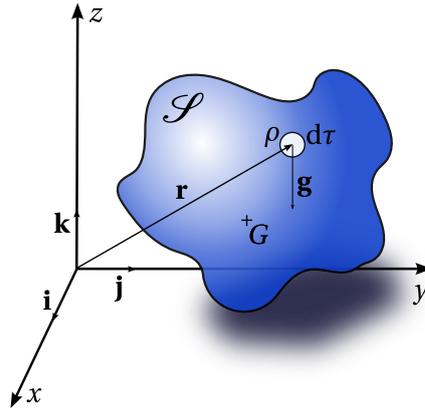
L'énergie potentielle de pesanteur E_p prend la forme générale suivante :

$$\mathcal{E}_p = \int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) z(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

Dans le cas où g peut être considéré comme constant sur \mathcal{S} , l'équation précédente peut habituellement être écrite comme suit :

$$\mathcal{E}_p = g \times \int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r}) \times \frac{\int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) z(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r})}{\int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) d\tau(\mathbf{r})}$$

3. Cette condition est, pour lors, un peu floue. Elle sera clarifiée et justifiée dans le paragraphe 1.3.1.


 FIGURE 1.7 : Système \mathcal{S} dans un champ de pesanteur \mathbf{g} .

où l'on reconnaît m , masse totale du système

$$m = \int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) \, d\tau(\mathbf{r}),$$

et z_G , l'altitude du barycentre des masses

$$z_G = \frac{\int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) z(\mathbf{r}) \, d\tau(\mathbf{r})}{\int_{\mathcal{S}} \rho(\mathbf{r}) \, d\tau(\mathbf{r})}.$$

On retrouve la forme classique

$$\mathcal{E}_p = m g z_G. \quad (1.11)$$

Ainsi, pour un problème à masse m constante, une variation élémentaire de l'énergie potentielle de pesanteur E_p ne peut être due qu'à une variation élémentaire d'altitude z_G et se résume donc à :

$$d\mathcal{E}_p = m g \, dz_G. \quad (1.12)$$

1.2.5 Bilan : expression de dG

Dressons à présent le bilan des différents termes jouant leur rôle dans l'expression de la différentielle dG de l'enthalpie libre dans un système à n phases. Nous y retrouvons les deux termes classiques thermodynamiques de (1.1d), le terme de gravité de (1.12) et le terme surfacique :

$$dG = dG_{\text{therm}} + dG_{\text{press}} + dG_{\text{grav}} + dG_{\text{surf}} \quad (1.13a)$$

$$dG = -SdT + Vdp + mdz_G + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \gamma_{ij} d\sigma_{ij}}_{\frac{n(n-1)}{2} \text{ termes}}. \quad (1.13b)$$

L'énergie de surface étant bien entendu conservée par permutation de deux phases, $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$ et (1.13b) s'écrit encore

$$dG = -SdT + Vdp + m dz_G + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \gamma_{ij} d\sigma_{ij}}_{n(n-1) \text{ termes}}. \quad (1.14)$$

1.3 Énergie de surface – Introduction à l'angle de contact

1.3.1 Nombre de BOND – Longueur capillaire

Ce paragraphe a pour but d'estimer la taille limite d'une goutte de liquide pour laquelle il y a égalité dans la compétition entre les termes surfacique et de pesanteur dans l'énergie totale de cette goutte. Il ne s'agit que de calculs d'ordre de grandeur (comme il est d'usage en mécanique de fluides). L correspond à la longueur caractéristique de la goutte (son diamètre par exemple). L^2 et L^3 représentent respectivement la surface et le volume caractéristiques du système. Ainsi,

$$(1.9) \text{ devient } \mathcal{E}_s \sim \gamma L^2,$$

$$(1.11) \text{ devient } \mathcal{E}_p \sim \rho g L^4.$$

On appelle *nombre de BOND* Bo (ou encore *nombre de EÖTVÖ* Eo), le rapport sans dimension des deux énergies précédentes :

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma}. \quad (1.15)$$

Le Tableau 1.1 retranscrit la signification physique des tranches de valeurs adoptables par Bo.

Valeur de Bo	Signification
$\gg 1$	Les énergies de volume dominant
$\ll 1$	Les énergies de surface dominant
~ 1	Compétition non triviale des énergies

TABLEAU 1.1 : Signification énergétique du nombre de BOND.

L'unité est donc la valeur seuil du nombre de BOND. On définit la *longueur capillaire*, ℓ_c , d'un liquide comme la longueur caractéristique à conférer au système afin que les énergies de volume et de surface soient identiques ($Bo = 1$). L'équation (1.15) permet de déduire l'expression de ℓ_c :

$$\ell_c \equiv L_{(Bo=1)} \quad (1.16a)$$

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (1.16b)$$

1.3.2 Trois phases : angle de contact ou de raccordement

Lorsqu'une quantité limitée d'un liquide B est placée à la surface d'un autre liquide A et que les conditions suivantes sont vérifiées : (1) B est non miscible dans A et (2) B est moins dense que A , alors B forme une lentille à la surface de A . Trois angles — notés α , β et δ sur la

Figure 1.8 — sont nécessaires pour définir l'équilibre de l'ensemble [2-4]. Dans le cas où l'angle δ est nul, les angles α et β sont donnés par [3] :

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{BC}^2 + \gamma_{AC}^2 - \gamma_{AB}^2}{2\gamma_{BC}\gamma_{AC}}, \quad (1.17a)$$

$$\cos \beta = \frac{\gamma_{AB}^2 + \gamma_{AC}^2 - \gamma_{BC}^2}{2\gamma_{AB}\gamma_{AC}}. \quad (1.17b)$$

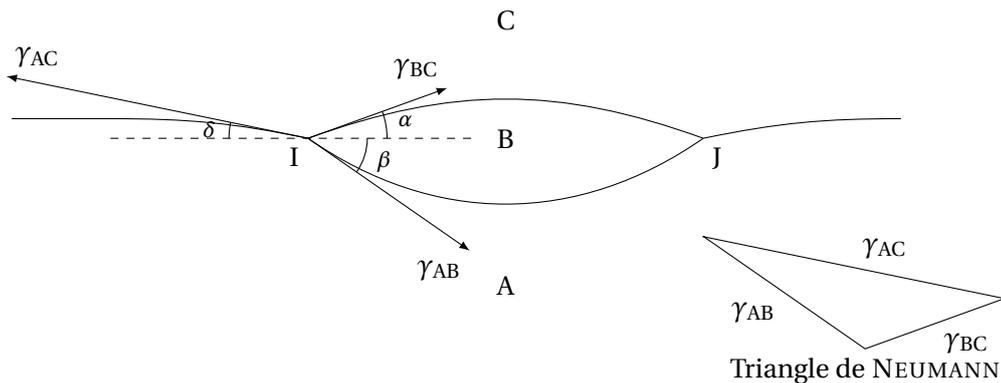


FIGURE 1.8 : Lentille formée par une goutte de Liquide B posée à la surface d'un Liquide A, ces deux liquides étant non-miscibles.

1.3.3 Préviation énergétique de l'angle de contact

L'objectif est ici la détermination de l'angle de contact optimal pour une goutte de liquide, c'est-à-dire l'angle de contact que celle-ci adoptera naturellement à l'équilibre sur un substrat solide. Seules les caractéristiques de cet état d'équilibre sont abordées. Il n'est nullement question ici d'étudier une quelconque cinétique d'évolution d'un état instable à cet état stable.

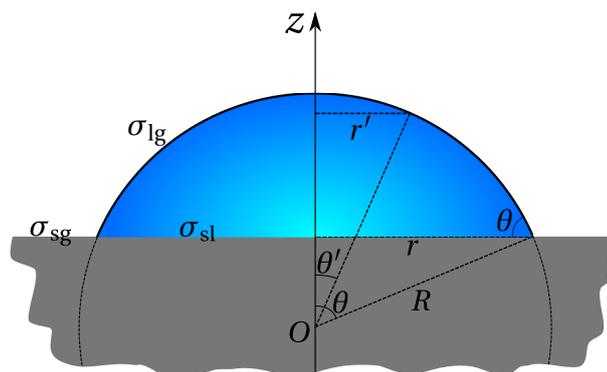


FIGURE 1.9 : Schéma d'une goutte à la surface d'un solide.

La transformation de la goutte s'opère à volume constant. Exprimons dans un premier temps ce volume V en fonction du rayon R de la portion de sphère occupée et de l'angle de contact θ

$$V = \pi \int_0^\theta r'^2 R \sin \theta' d\theta',$$

$$V = \pi R^3 \int_0^\theta \sin^3 \theta' d\theta',$$

soit

$$V = \frac{\pi R^3}{3} [(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)]. \quad (1.18)$$

Comme cela a été introduit dans le paragraphe 1.2.3, les aires des surfaces de contact sont l'élément clé du calcul de l'énergie du système. Nous allons les exprimer elles aussi en fonction de R et θ :

— interface solide–liquide

$$\begin{aligned} \sigma_{sl} &= \pi r^2 \\ \sigma_{sl} &= \pi R^2 \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (1.19)$$

— interface liquide–gaz

$$\begin{aligned} \sigma_{lg} &= 2\pi \int_0^\theta r' R d\theta' \\ &= 2\pi R^2 \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' \\ \sigma_{lg} &= 2\pi R^2 (1 - \cos \theta). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Nous pouvons à présent nous pencher sur l'expression de l'énergie de GIBBS du système. Nous avons déjà négligé le terme gravitationnel afin de faire l'hypothèse d'une goutte sphérique. Considérant les énergies surfaciques γ_{sl} , γ_{lg} et γ_{sg} ,

$$G(p, T, R, \theta) = G^0(p, T) + G^S(R, \theta), \quad (1.21)$$

où $G^0(p, T)$ représente les termes thermique et de pression et $G^S(R, \theta)$ la part surfacique de l'enthalpie libre.

Le problème est supposé isotherme et isobare. Autrement dit, $G^0(p, T)$ est une constante ici. Nous allons donc nous en affranchir pour la suite de l'étude et nous concentrer uniquement sur le terme $G^S(R, \theta)$. D'autre part, comme ceci est fréquemment effectué dans la littérature, l'énergie de surface de l'interface liquide–gaz sera simplement notée γ et non plus γ_{lg} . Cette convention s'applique à l'intégralité du document. Cela donne donc

$$G^S(R, \theta) = \gamma_{sl} \sigma_{sl} + \gamma \sigma_{lg} + \gamma_{sg} \sigma_{sg}. \quad (1.22)$$

La somme des surfaces de contact solide–liquide et liquide–gaz est constante donc

$$G^S(R, \theta) = (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) \sigma_{sl} + \gamma \sigma_{lg} + \underbrace{\gamma_{sg} (\sigma_{sl} + \sigma_{sg})}_{C^{te}}. \quad (1.23)$$

Nous nous affranchirons également du terme constant de l'expression précédente.

Cette énergie se doit d'être minimale afin d'obtenir un système stable. La recherche du minimum se fait sous la contrainte d'un volume de liquide constant. Nous pouvons donc utiliser la méthode du multiplicateur de LAGRANGE .

Pour la suite du traitement numérique, nous adopterons le changement de variable de confort suivant : $X \equiv \cos \theta$. Le lagrangien du système s'écrit

$$L(R, X, \lambda) = G^S(R, X) - \lambda \Psi(R, X), \quad (1.24)$$

où λ est le multiplicateur de LAGRANGE et $\Psi(R, X)$ représente la contrainte sur le volume

$$\Psi(R, X) = \frac{\pi R^3}{3} [(1 - X)^2(2 + X)] - V = 0. \quad (1.25)$$

Pour rappel, l'écriture de G^S à l'aide des nouvelles coordonnées donne

$$G^S(R, X) = \pi R^2 (1 - X) [2\gamma + \Delta\gamma(1 + X)] \quad (1.26)$$

avec $\Delta\gamma \equiv \gamma_{sl} - \gamma_{sg}$.

La solution à notre problème d'optimisation est obtenue par l'annulation du gradient de L ,

$$\nabla L(R, X, \lambda) = \mathbf{0}, \quad (1.27)$$

c'est-à-dire par la vérification conjointe des trois équations constituant le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial R} = \frac{\partial G^S}{\partial R} - \lambda \frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial X} = \frac{\partial G^S}{\partial X} - \lambda \frac{\partial \Psi}{\partial X} = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \Psi = 0. \end{array} \right. \quad (1.28)$$

Les deux premières équations du système se résument à

$$\frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial G^S}{\partial R} = \frac{\partial \Psi}{\partial R} \frac{\partial G^S}{\partial X} \quad (1.29)$$

après élimination du facteur de Lagrange. La troisième équation du système est équivalente à (1.25)⁴. Détaillons l'écriture de ces quatre dérivées partielles :

$$\frac{\partial G^S}{\partial R} = 2\pi R (1 - X) [2\gamma + \Delta\gamma(1 + X)], \quad (1.30a)$$

$$\frac{\partial G^S}{\partial X} = -2\pi R^2 [\gamma + \Delta\gamma X], \quad (1.30b)$$

4. Notons au passage que, cette troisième équation étant déjà connue, l'équation maîtresse (1.27) est équivalente à $\nabla G^S(R, X) = \lambda \nabla \Psi(R, X)$ ce qui signifie que le point d'intérêt est caractérisé par des gradients de l'énergie de surface et de la fonction contrainte colinéaires.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} = \pi R^2 [(1 - X)^2 (2 + X)], \quad (1.30c)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial X} = -\pi R^3 (1 - X^2). \quad (1.30d)$$

L'équation (1.29) devient alors :

$$\begin{aligned} (1 - X)(1 - X^2) [2\gamma + \Delta\gamma(1 + X)] &= (1 - X)^2 (2 + X) [\gamma + \Delta\gamma X] \\ (1 + X) [2\gamma + \Delta\gamma(1 + X)] &= (2 + X) [\gamma + \Delta\gamma X] \\ X &= -\frac{\Delta\gamma}{\gamma}, \end{aligned}$$

soit

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \equiv \cos \theta_Y. \quad (1.31)$$

L'équation précédente est l'équation de YOUNG et DUPRÉ, découverte en 1856 [5]. Elle est confortée par le tracé de l'énergie libre de surface (en unité arbitraire) d'une goutte de liquide posée sur un solide lisse en fonction de son angle de contact. Ce tracé est basé sur l'équation (1.23). Plusieurs courbes ont été tracées, chacune avec une certaine combinaison de valeurs pour les trois énergies de surface mises en jeu. Chaque courbe est légendée par la valeur de l'angle de YOUNG. On notera la concordance entre cette légende et l'abscisse du minimum d'énergie.

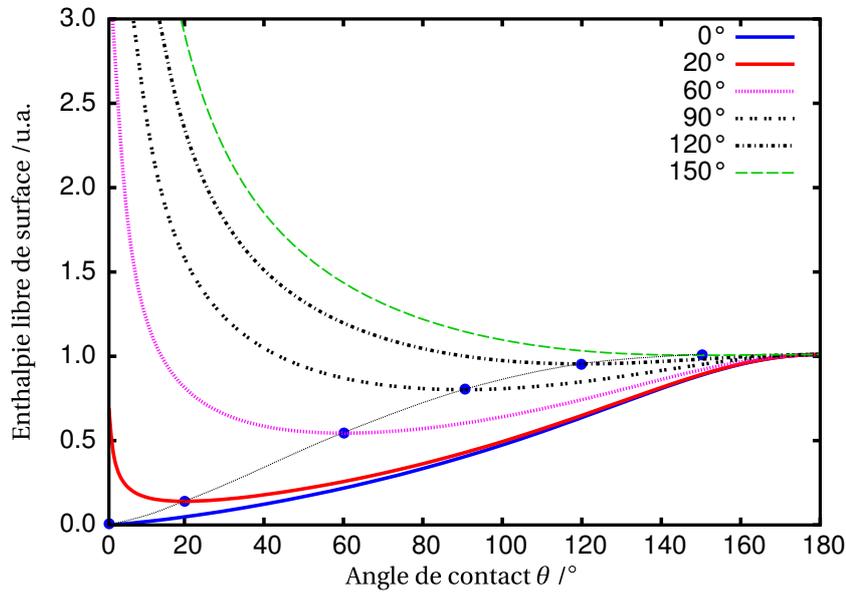


FIGURE 1.10 : Enthalpie libre d'une goutte en fonction de l'angle de contact. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs attribuées aux trois énergies de surface γ_{sl} , γ , γ_{sg} . Dans tous les cas, le minimum d'enthalpie est observé pour un angle de contact conforme à l'équation de YOUNG (1.31).

Il peut être instructif de déterminer l'expression du multiplicateur de Lagrange. En se basant indifféremment sur une des deux premières équations du système (1.28), il vient

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\partial G^S}{\partial X}\right)}{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial X}\right)} = \frac{\left(\frac{\partial G^S}{\partial R}\right)}{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial R}\right)} \quad (1.32a)$$

$$\lambda = \frac{2\gamma}{R}. \quad (1.32b)$$

Ce résultat n'est pas quelconque ! Bien au contraire, il s'agit du surplus de pression régnant au sein du liquide par rapport au milieu extérieur. Ce terme est appelé "*pression de LAPLACE*" du système :

$$\lambda = \Delta P_{\text{Laplace}} = P_l - P_g. \quad (1.33)$$

L'expression générale de la pression de LAPLACE est

$$\Delta P_{\text{Laplace}} = \gamma(\kappa_1 + \kappa_2), \quad (1.34)$$

où $\kappa_1 = R_1^{-1}$ et $\kappa_2 = R_2^{-1}$ sont les courbures principales de la surface au point d'étude (R_1 et R_2 sont les rayons respectifs de ces courbures). Dans notre cas, le système est sphérique donc $\kappa_1 = \kappa_2 = R^{-1}$.

Revenons un instant à notre multiplicateur de LAGRANGE. D'une manière tout à fait générale, il peut être vu comme le taux de variation de la grandeur optimisée (ici, l'enthalpie libre de surface) lors de la relaxation de la contrainte (ici, le volume). Dans notre cas, si le volume de la goutte est augmenté d'un petit élément δV , la valeur de G^S sera accrue de $\delta G^S = \lambda \delta V = \Delta P \delta V$. Cela signifie que l'élément de volume liquide δV pris dans le milieu extérieur à la pression P_g devra, avant d'être introduit dans le système, être élevé en pression de ΔP afin d'apporter avec lui l'énergie nécessaire à l'augmentation de la surface dont il est responsable. Le fait que λ varie inversement avec R montre qu'une goutte s'oppose d'autant plus à son inflation qu'elle est petite, à la manière d'un ballon de baudruche que l'on gonfle et pour lequel l'effort maximum est déployé lors des premières exsufflations⁵.

1.3.4 Paramètre d'étalement

Nous venons de définir l'angle de contact de YOUNG au travers d'une relation entre les trois énergies de surfaces impliquées. Cette définition n'est pas directe puisqu'elle traite du cosinus de l'angle de contact. Aussi, l'angle de contact n'est-il pas toujours défini. Le problème se pose notamment lorsque $(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})/\gamma > 1$. Il est alors intéressant de construire une autre grandeur caractéristique : le *paramètre d'étalement*, noté S (pour *spreading*). Ce paramètre sert, entre autres, à différencier des liquides pour lesquels θ_Y n'est plus d'aucun secours, car ayant atteint sa valeur minimale 0° . S compare l'énergie de surface du solide sec, à l'énergie de surface d'un film liquide à sa surface c'est-à-dire la somme de l'énergie d'interface solide-liquide et de l'interface

5. La comparaison entre une goutte (ou d'ailleurs une bulle de savon) et un ballon de baudruche a ses limites et doit être maniée avec sagesse. En effet, la surface extérieure d'une goutte que l'on dilate par ajout de liquide reste identique à l'échelle microscopique tout au long du processus (γ reste constant). À l'inverse, la surface du ballon est modifiée et ses molécules s'éloignent les unes des autres. Rien ne certifie alors que la tension de la membrane ne varie pas ! La différence entre surfaces solide et liquide est abordée dans le paragraphe 1.4.1.

liquide–gaz (voir Figure 1.11). Il est défini par :

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma). \quad (1.35)$$

Deux cas de figure peuvent se présenter :

- $S > 0$: le mouillage est total, $\theta_Y = 0$, le liquide s'étale en un film très fin à la surface du solide,
- $S < 0$: le mouillage est partiel, $\theta_Y > 0$, l'étalement est limité à la surface du solide. L'équation de YOUNG décrit l'équilibre.

Le paramètre d'étalement est rattaché à l'angle de contact par la relation :

$$S = \gamma(\cos\theta_Y - 1). \quad (1.36)$$

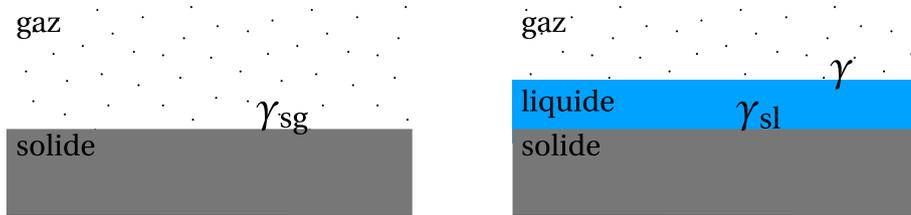


FIGURE 1.11 : Le paramètre d'étalement compare l'énergie d'un solide sec, γ_{sg} , avec l'énergie d'un solide mouillé, $\gamma_{sl} + \gamma$.

1.3.5 Épaisseur de flaque

Lorsque le volume de liquide devient trop important pour que les forces de gravité puissent être négligées — c'est-à-dire lorsque la hauteur de la goutte sphérique supposée s'approche de la longueur capillaire du liquide (voir paragraphe 1.3.1) — le liquide adopte une forme plus complexe. Si le volume est encore augmenté, le liquide forme alors *une flaque* dont la surface supérieure (contact liquide–gaz) est plane. Cette flaque a une certaine épaisseur e (voir Figure 1.12).

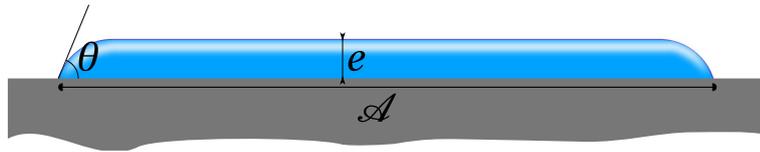


FIGURE 1.12 : Schéma d'une flaque de liquide de surface \mathcal{A} et d'épaisseur e .

Afin de déterminer l'expression de l'épaisseur e , il faut désormais compter avec les énergies de surface et de gravité. Si la surface de contact liquide–solide \mathcal{A} est très supérieure à la surface latérale de la flaque ($\sim e \times$ longueur de la ligne de contact), alors l'énergie de surface vaut approximativement :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_s &= (\gamma + \gamma_{sl} - \gamma_{sg}) \mathcal{A} \\ \mathcal{E}_s &= \gamma(1 - \cos\theta) \frac{V}{e}. \end{aligned}$$

L'énergie de volume vaut :

$$\mathcal{E}_p = \rho V g \frac{e}{2}.$$

La stabilité du système est décrite par l'égalité suivante :

$$\frac{d\mathcal{E}_s}{de} + \frac{d\mathcal{E}_p}{de} = 0.$$

Il en découle l'expression de l'épaisseur de flaque,

$$e = \sqrt{\frac{2\gamma(1 - \cos\theta)}{\rho g}},$$

soit après arrangement,

$$e = 2\ell_c \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.37)$$

1.4 Tension de surface et angle de contact

1.4.1 Tension de surface ou énergie de surface ?

Commençons ce paragraphe par le rappel de l'unité naturelle de l'énergie de surface : dans le Système International, elle est exprimée en *joule par mètre carré* ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$). En faisant confiance aux dimensions et en remarquant qu'une énergie correspond, entre autres, au travail d'une force (en *newton*) le long d'une distance (en *mètre*), on comprend aisément que cette dite "énergie de surface" peut également s'apparenter à une "tension de surface" exprimée en *newton par mètre* ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)⁶. Évidemment, l'étude dimensionnelle a ses limites et deux grandeurs de même unité n'ont pas pour autant même signification physique. L'énergie de surface γ exprime l'énergie nécessaire à la création d'une nouvelle surface libre par rupture de la phase liquide ou solide. De nouveaux atomes/molécules sont alors mis au jour : le nombre d'entités présentes en surface augmente. À l'inverse, la tension de surface renvoie à la notion d'étirement d'une surface libre préexistante par modification de la distance moyenne entre atomes ou molécules. Le nombre d'entités présentes en surface reste constant au cours du processus [6].

SHUTTLEWORTH a montré le lien existant entre l'énergie de surface γ et la tension superficielle \mathfrak{T} [7] :

$$\mathfrak{T} = \gamma + \mathcal{A} \frac{d\gamma}{d\mathcal{A}}. \quad (1.38)$$

La Figure 1.13 illustre le phénomène d'étirement d'une surface. Elle montre que la conséquence immédiate d'une contrainte tangentielle à la surface est un accroissement de la distance interatomique ou -moléculaire dans la direction de la force⁷. L'étape suivante consiste en un retour à la distance interatomique d'équilibre par la migration d'entités de cœur vers la surface. Dans le cas des liquides, cet apport est quasi-instantané (en fait indissociable de l'étape précédente). De ce fait, le voisinage d'un atome de surface liquide est conservé et ainsi le terme $d\gamma/d\mathcal{A}$ est

6. La tension d'une corde (1 dimension) s'exprime en *newton* donc la tension d'une surface (2 dimensions) s'exprime en *newton par mètre*.

7. Il faut remarquer que dans le cas d'un solide cristallisé, il peut y avoir une anisotropie de surface conduisant à des effets différents de l'étirement en fonction de la direction choisie.

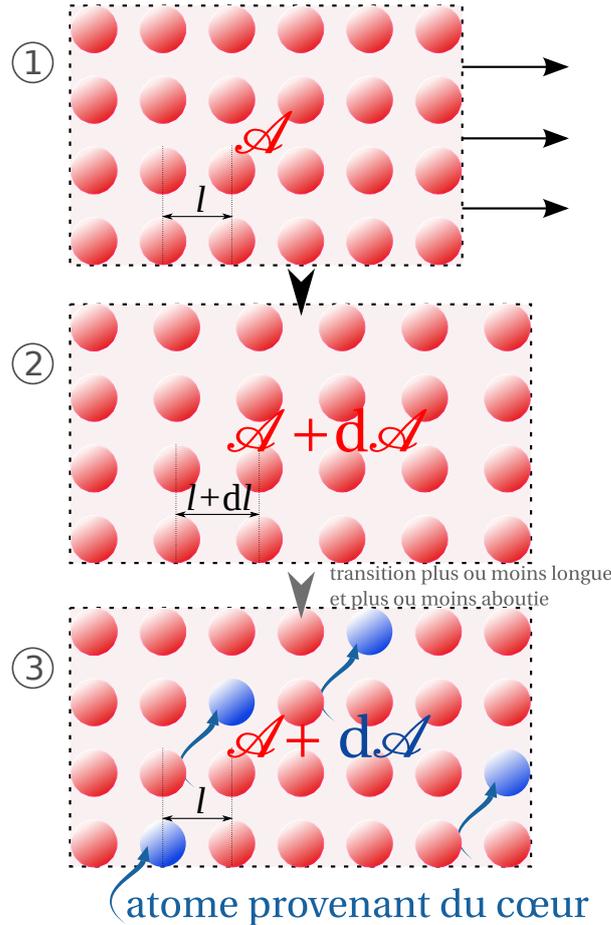


FIGURE 1.13 : Chronologie de l'étirement d'une surface libre. lors de la phase 1, une force tangentielle est appliquée à la surface. La phase 2 représente la conséquence directe qui est une augmentation de la distance interatomique dans la direction de la déformation. La phase 3 dépeint l'équilibre éventuellement, et plus ou moins rapidement, retrouvé par la surface par la mise à contribution des atomes de cœur.

nul (pas de changement de l'énergie de surface avec l'étirement). En revanche, dans le cas d'une phase solide, la migration d'atomes du cœur vers la surface peut être difficile. Ainsi la contrainte de surface \mathfrak{T} diffère de l'énergie surfacique d'un terme $d\gamma/d\mathcal{A}$ qui peut dépendre du temps.

L'équation (1.38) peut être retrouvée par des considérations thermodynamiques. L'énergie libre G^S d'une surface est égale au produit de l'énergie surfacique par l'aire de cette surface soit $G^S = \gamma \mathcal{A}$. La différentielle s'écrit :

$$dG^S = \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma. \quad (1.39)$$

On comprend alors rapidement, au vu de l'Eq. (1.38), que la tension superficielle \mathfrak{T} correspond à la variation élémentaire d'énergie libre rapportée à la variation élémentaire de la surface :

$$\mathfrak{T} \equiv \frac{dG^S}{d\mathcal{A}}. \quad (1.40)$$

Dans la suite, sauf mention contraire, nous assimilerons les deux concepts de tension et énergie de surface et les noterons γ si la distinction ne se révèle pas nécessaire.

1.4.2 Prédiction de l'angle de contact par la tension superficielle

Considérons γ sous son aspect “tension superficielle”. Cette tension tend à faire se rétracter une surface libre ou une interface entre deux milieux. Reprenons le cas de la goutte de liquide déposée sur une surface solide plane et horizontale. Rappelons que ce cas a fait l’objet d’une étude d’un point de vue énergétique dans la partie 1.3.3. Considérons une vue en coupe de cette goutte (plan vertical passant par l’axe de symétrie du problème) et penchons-nous sur ce qui se passe au point de contact des trois phases : on parle de *ligne triple*. Les trois tensions superficielles γ sont à l’œuvre et tendent à tirer sur la ligne triple, tangentiellement à leur interface associée. Ainsi, une goutte déposée va s’étaler ou se rétracter jusqu’à ce qu’un équilibre de ces forces soit atteint. Encore une fois, la non déformabilité de la surface solide et sa résistance aux forces de cisaillement font de l’angle de contact θ le seul degré de liberté du problème. Il est donc fixé par ce rapport de forces. La Figure 1.14 permet d’établir le bilan des projections horizontales des tensions superficielles. L’équilibre est retrouvé pour une angle θ conforme à l’équation de YOUNG (1.31) :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta_Y.$$

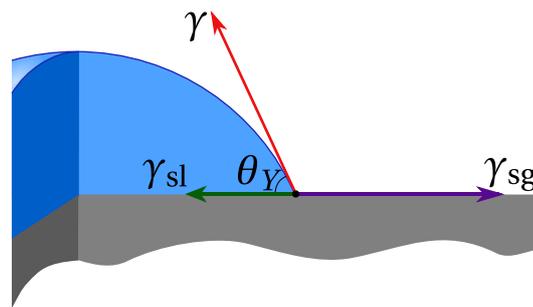


FIGURE 1.14 : Utilisation du concept de tension de surface pour la détermination de l’angle de contact.

Bien que les expressions de l’angle de contact obtenues par considération des énergies de surface et des tensions superficielles soient identiques, les hypothèses faites dans le premier cas sont plus contraignantes que dans le cas présent. En effet, pour que le calcul énergétique soit valable, il fallait que les énergies de volume (gravitationnelles) soient négligeables devant les énergies de surface (goutte sphérique). Ici, nous n’avons pas besoin de telles hypothèses pour conclure : nous avons défini un *angle de contact local*. C’est d’ailleurs cet angle de contact que nous avons utilisé implicitement pour déterminer l’épaisseur d’une flaque (paragraphe 1.3.5). Bien entendu, dans le cas de la flaque, son profil exact est dicté par une optimisation énergétique qui, si elle avait été menée, aurait également conduit à l’angle de contact local. En revanche, nous verrons par la suite qu’une divergence entre la prévision énergétique et la prévision basée sur les forces peut naître dans le cas de surfaces non homogènes et/ou rugueuses. Cette divergence ne signifie pas pour autant que les deux visions sont en désaccord mais seulement que les informations qu’elles fournissent sont de nature différente.

★ ★ ★

Chapitre 2

Mouillage des surfaces réelles

« Une théorie nouvelle ne triomphe jamais. Ce sont ses adversaires qui finissent par mourir. »

Max Planck

Sommaire

2.1 Les surfaces rugueuses et hétérogènes	28
2.1.1 Étude générale	28
2.1.2 Modèle de CASSIE–BAXTER (1944)	29
2.1.3 Modèle de WENZEL (1936)	31
2.1.4 Stabilités relatives des configurations	33
2.2 Les différents angles de contact – Validité des modèles	34
2.2.1 Rappel sur les deux approches de l’angle de contact	34
2.2.2 Traitement théorique du problème de CASSIE	35
2.2.3 Parallèle avec le cas de WENZEL	38
2.3 Hystérésis de mouillage	39
2.3.1 Méthode de mesure et définition de l’hystérésis	40
2.3.2 Étude théorique – Précautions expérimentales	40
2.3.3 Allure d’un cycle d’hystérésis	43
2.3.4 Autres causes d’hystérésis – Classification des hystérésis	43

LE CHAPITRE 1 a posé les bases classiques du mouillage des surfaces. Les énergies de surfaces y ont été définies et les grandeurs descriptives telles que l'angle de contact de YOUNG θ_Y et le paramètre d'étalement S ont été introduites grâce à des bilans énergétique ou de forces. Les surfaces sur lesquelles reposait le liquide étaient supposées parfaites : lisses, horizontales, sans impuretés, chimiquement homogènes, etc. Tout cela ne représente évidemment pas la réalité expérimentale et même si le plus grand soin est pris dans la préparation des substrats, il n'est jamais possible d'atteindre l'idéalité. Les écarts de l'état de surface au cas parfait théorique peuvent être, selon les cas, une difficulté expérimentale à éliminer (pollution des surfaces) ou un but recherché lors de l'élaboration (structuration des surfaces, traitements chimiques) pour obtenir des comportements innovants. Quoi qu'il en soit, un approfondissement du phénomène de mouillage aux cas réels est nécessaire et constitue l'objet de ce chapitre. Nous y décrirons notamment l'angle de contact apparent et les grands modèles théoriques ainsi que le phénomène d'hystérésis de mouillage.

2.1 Les surfaces rugueuses et hétérogènes

2.1.1 Étude générale

Considérons le cas général où un solide s , pur et plan (cas 1), est remplacé par un ensemble de corps différents, i , uniformément répartis à la surface du milieu nouvellement formé (cas 2).

L'angle de contact initial (cas 1) est celui de l'équation (1.31). Que devient-il dans le cas 2 ? Pour répondre à cette question, plaçons-nous à une échelle mésoscopique (petite devant la taille de la goutte mais grande devant l'échelle à laquelle se succèdent les milieux i) et considérons une surface $\delta\mathcal{A}$ du milieu.

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Cas 1 :} & \delta\mathcal{A} & \longleftrightarrow & \gamma_{sl}, & \gamma_{sg} \\
 & \downarrow & & \downarrow & \downarrow \\
 \text{Cas 2 :} & \sum_i \delta\mathcal{A}_i & \longleftrightarrow & \sum_i \frac{\delta\mathcal{A}_i}{\delta\mathcal{A}} \gamma_{il}, & \sum_i \frac{\delta\mathcal{A}_i}{\delta\mathcal{A}} \gamma_{ig}
 \end{array}$$

Nous appellerons *angle de contact apparent* θ^* le nouvel angle de contact sur surface hétérogène :

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad \text{devient} \quad \cos\theta^* = \sum_i \frac{\delta\mathcal{A}_i}{\delta\mathcal{A}} \frac{\gamma_{ig} - \gamma_{il}}{\gamma}$$

ou encore

$$\cos\theta^* = \sum_i g_i \cos\theta_{Yi} \tag{2.1}$$

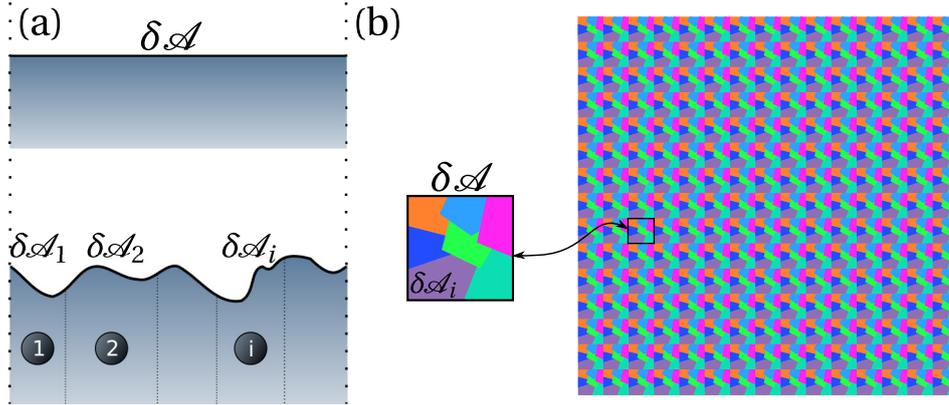


FIGURE 2.1 : Schématisation d'un solide mixte à l'échelle mésoscopique. (a) Vue en coupe : comparaison de la surface $\delta\mathcal{A}$ du solide uniforme et plan avec les surfaces $\delta\mathcal{A}_i$ occupées par les différents milieux du solide mixte. La nouvelle surface n'est pas plane *a priori* d'où $\sum_i \delta\mathcal{A}_i \geq \delta\mathcal{A}$. (b) Vue du dessus : le choix de l'échelle mésoscopique permet de choisir $\delta\mathcal{A}$ petit devant la surface d'assise de la goutte mais assez grande pour assurer une proportion représentative des différents milieux.

avec θ_{Yi} , angle de contact du liquide sur une surface plane homogène du milieu i , tel que

$$\cos\theta_{Yi} = \frac{\gamma_{ig} - \gamma_{il}}{\gamma} \quad (2.2)$$

et g_i rapport de l'aire de la surface de contact occupée par le milieu i à l'aire de la surface plane initiale,

$$g_i = \frac{\delta\mathcal{A}_i}{\delta\mathcal{A}}. \quad (2.3)$$

La relation (2.1) est tout à fait générale et, ainsi, doit être gardée à l'esprit. Elle est habilitée à décrire des situations complexes. Elle permet également de retrouver des expressions d'angle de contact apparent dites classiques. Ces dernières, au nombre de deux, sont présentées dans les deux sous-sections qui suivent.

Il faut toutefois rester prudent dans l'utilisation pratique des prédictions précédentes. En effet, l'équation (2.1) renseigne sur l'angle de contact assurant une énergie minimale au système. Néanmoins, comme l'illustre la Figure 2.2, les irrégularités (spatiales, chimiques, ...) forcent la goutte, lors de son étalement ou de sa rétractation, à franchir des barrières énergétiques. En fonction de l'énergie potentielle emmagasinée par la goutte, ces barrières pourront ou non être franchies, conduisant dans la seconde hypothèse au choix d'équilibres métastables caractérisés par des angles de contact quelque peu aléatoires. Nous y reviendrons dans le paragraphe 2.3 traitant de l'hystérésis.

2.1.2 Modèle de CASSIE-BAXTER (1944)

Le premier modèle classique de description de l'angle de contact d'un liquide sur un solide doté d'aspérités a été imaginé par CASSIE et BAXTER. Comme le montre la Figure 2.3, ce modèle repose sur l'hypothèse que le liquide reste à la surface des anfractuosités du support. Ici, le liquide est en contact avec le solide natif (angle θ) et l'air emprisonné sous la goutte (angle θ_a). L'application de (2.1) donne dans le cas présent [8] :

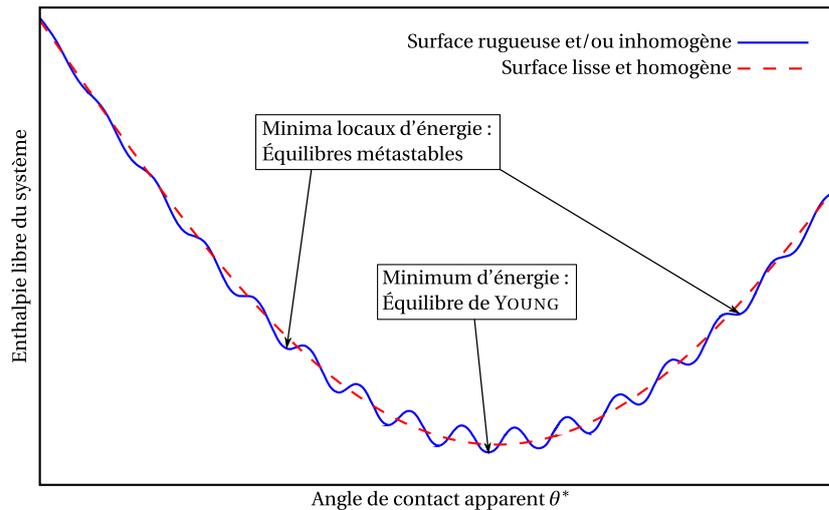


FIGURE 2.2 : Évolution de l'énergie libre d'une goutte sur surface rugueuse et hétérogène en fonction de l'angle de contact apparent. La présence de minima locaux d'énergie peut conduire à des équilibres métastables pour des angles de contact apparents différents de l'angle de YOUNG.

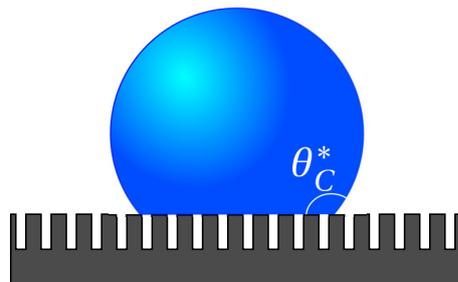


FIGURE 2.3 : Comportement d'un liquide vis-à-vis d'une surface rugueuse selon l'hypothèse de CASSIE.

$$\cos \theta_C^* = g_s \cos \theta_Y + g_a \cos \theta_a.$$

De plus, toujours selon les hypothèses du modèle, la surface d'assise de la goutte est plane (y compris sur l'air). Ainsi,

$$g_s + g_a = 1$$

et g_s est fréquemment noté dans ce cas Φ_s puisque ce terme représente ici la fraction du solide, initialement plan, ayant été laissée indemne (voir Figure 2.4).

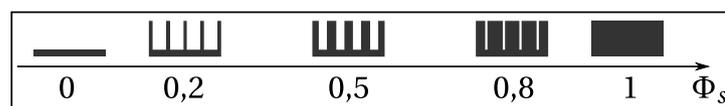


FIGURE 2.4 : Évolution de l'allure d'un solide en fonction de Φ_s .

Examinons de plus près le terme $\cos \theta_a$. Son expression selon YOUNG est

$$\cos \theta_a = \frac{\gamma_{gg} - \gamma}{\gamma} \tag{2.4}$$

qui n'est autre que l'expression (1.31) dans laquelle les indices s ont été remplacés par l'indice g . Le terme γ_{gg} est l'énergie de l'interface gaz-gaz et donc, le bon sens suffit à écrire que

$$\gamma_{gg} = 0. \quad (2.5)$$

Il découle de tout cela que

$$\begin{aligned} \cos\theta_a &= -1, \\ \text{soit } \theta_a &= 180^\circ. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Toutes ces considérations conduisent enfin à la formule de CASSIE-BAXTER :

$$\cos\theta_C^* = \Phi_s(1 + \cos\theta_Y) - 1. \quad (2.7)$$

Voyons l'implication du paramètre Φ_s sur l'évolution de l'angle de contact apparent. La valeur de Φ_s peut décroître librement depuis 1 (solide plan) jusqu'à 0 (cas hypothétique où toute la surface plane du solide est remplacée par des aspérités¹).

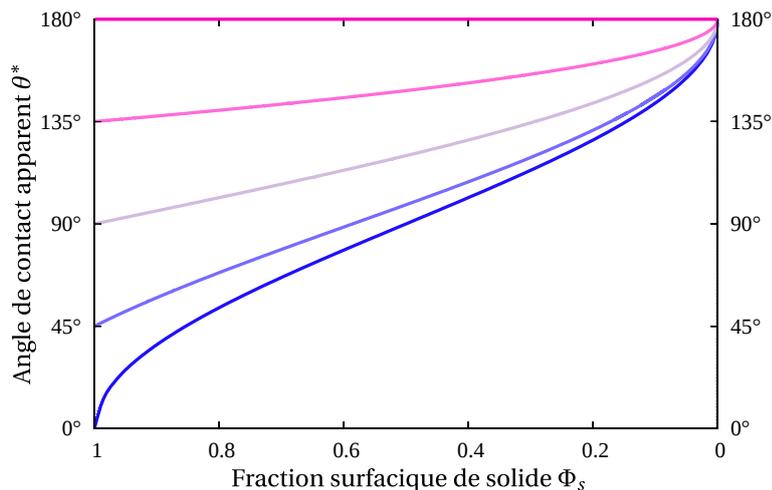


FIGURE 2.5 : Évolution de l'angle de contact apparent en fonction de la fraction surfacique du solide pour différents angles de contact sur surface plane. Le diagramme fait apparaître deux domaines distincts en fonction du paramètre d'étalement S : $S < 0$ pour les liquides plus ou moins (non)mouillants et $S > 0$ pour les liquides parfaitement mouillants.

Un examen mathématique rapide de l'équation (2.7) montre que, lorsque le coefficient Φ_s diminue, il entraîne une augmentation de l'angle de contact apparent sans aucune condition sur l'angle de contact initial sur surface plane (voir Figure 2.5).

2.1.3 Modèle de WENZEL (1936)

Le second modèle classique, modèle de WENZEL, dépeint un comportement diamétralement opposé à la vision de CASSIE. Il décrit en effet un liquide s'insinuant totalement dans les

1. Évidemment, ce cas n'est qu'une limite mathématique et n'est pas réalisable en pratique car cela signifierait que la goutte n'a plus de support sur lequel s'appuyer.

aspérités d'un solide homogène mais rugueux. Contrairement au cas précédent et comme le montre la Figure 2.6, il ne reste pas d'air entre solide et liquide.

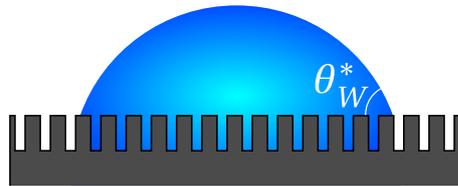


FIGURE 2.6 : Comportement d'un liquide vis-à-vis d'une surface rugueuse selon l'hypothèse de WENZEL.

L'angle de contact apparent θ_W^* s'écrit donc :

$$\cos\theta_W^* = g_s \cos\theta_Y.$$

Le fait que le solide soit de nature unique fait que le terme g_s représente ici directement le rapport de la surface effective du solide à sa surface plane apparente (projection au plan moyen de la surface réelle). C'est la rugosité surfacique r_s du solide :

$$g_s = r_s = \frac{\mathcal{A}_{\text{réelle}}}{\mathcal{A}_{\text{plane}}}.$$

La formule de WENZEL est ainsi obtenue [9] :

$$\cos\theta_W^* = r_s \cos\theta_Y. \quad (2.8)$$

L'analyse est encore plus simple que dans le cas de CASSIE. Si l'angle de contact θ_Y est inférieur à 90° , le solide sera d'autant plus mouillé que sa rugosité est grande. Dans le cas contraire, $\theta_Y > 90^\circ$, le liquide s'étalera de moins en moins. La Figure 2.7 illustre le devenir supposé de l'angle de contact avec la rugosité du solide.

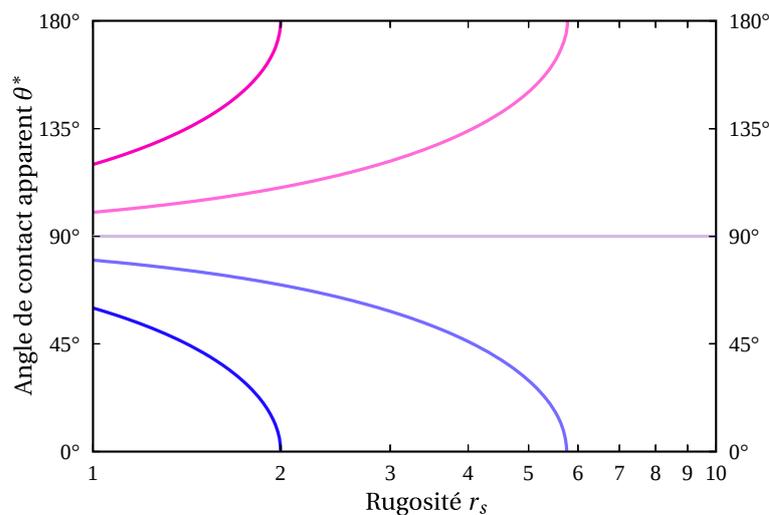


FIGURE 2.7 : Évolution de l'angle de contact apparent en fonction de la rugosité du solide pour différents angles de contact sur surface plane

La Figure 2.8, quant à elle, constitue un diagramme (θ_Y, r_s) permettant de lire dans quel état de mouillage se situera un solide de rugosité donnée, connaissant l'angle de YOUNG. On remarque à nouveau que la proportion des états extrêmes (mouillages total et nul) croît avec la r_s . La rugosité exacerbe la tendance initialement observée sur surface plane. Il faut toutefois rester très prudent avec les parties supérieures des Figures 2.7 et 2.8 car il demeure assez illusoire de constater un état de mouillage type WENZEL lorsque les liquides sont peu mouillants ($\theta_Y > 90^\circ$). Dans ces cas-là, c'est plutôt la configuration type CASSIE qui sera observée car énergétiquement favorisée. Elle impliquera un angle de contact raisonnablement plus faible.

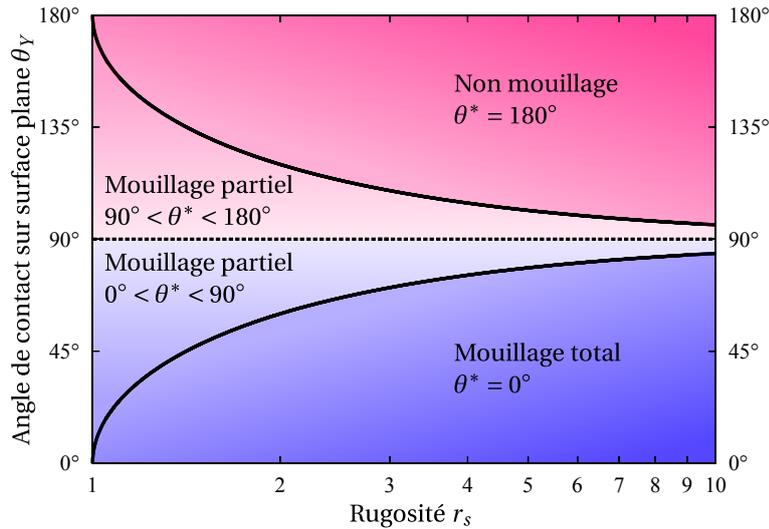


FIGURE 2.8 : Diagramme (θ_Y, r_s) d'une surface rugueuse dans l'hypothèse de WENZEL – Ce diagramme indique l'état de mouillage de la surface en fonction de la rugosité et de l'angle de contact du liquide sur la même surface plane ($r_s = 1$).

2.1.4 Stabilités relatives des configurations

Comme nous l'avons laissé entendre dans la discussion des diagrammes précédents, les configurations de CASSIE–BAXTER ou de WENZEL ne sont pas nécessairement toutes les deux envisageables pour une même morphologie de surface. L'une ou l'autre sera toujours énergétiquement favorisée². Pour connaître l'angle limite séparant les domaines de stabilité, calculons l'énergie par unité de surface mouillée, sorte d'énergie de surface apparente, γ^* , pour chacun d'eux :

$$\gamma_C^* = \gamma_{sl}\Phi_s + \gamma(1 - \Phi_s) + \gamma_{sg}(r_s - \Phi_s), \quad (2.9a)$$

$$\gamma_W^* = \gamma_{sl}r_s. \quad (2.9b)$$

L'état d'énergie de surface apparente la plus faible est favorisé. L'angle de contact de YOUNG critique, θ_{YC} séparant les domaines est tel que $\gamma_C^* = \gamma_W^*$. En égalant les deux équations précé-

2. Il ne faut toutefois pas être catégorique sur l'unicité de la configuration. Certaines morphologies peuvent conduire à une séparation des deux états par barrière énergétique assez haute pour permettre l'observation de la configuration la moins stable (métastable).

dentes, nous obtenons rapidement

$$\cos\theta_{YC} = \frac{\Phi_s - 1}{r_s - \Phi_s}. \quad (2.10)$$

Le cosinus étant toujours négatif, l'angle de YOUNG critique est supérieur à 90° .

Lorsque le solide est rugueux, il existe un autre cas de figure qui est l'imprégnation. Le liquide envahit les porosités du solide en laissant émerger des îles (fraction Φ_s) pour donner, au final, une surface lisse mixte solide-liquide. Nous ne détaillons pas davantage ce cas de figure car les surfaces nanoporeuses que nous allons traiter plus tard ne permettent pas ce type de mouillage. En effet, les porosités (nanopores) ne sont pas communicantes et le liquide est obligé de submerger toute la surface afin de progresser dans les pores.

2.2 Les différents angles de contact – Validité des modèles

Depuis leur naissance durant la première partie du XX^e siècle, jusqu'à ces dernières années, les formules de CASSIE-BAXTER et de WENZEL ont fait couler beaucoup d'encre. Elles sont régulièrement remises en cause par certains auteurs et leurs résultats d'expériences, puis réhabilitées par d'autres à la suite de réinterprétations de ces résultats. Nous retiendrons comme exemple, parce qu'il est récent, le travail de Gao et McCarthy [10] ayant donné lieu à des critiques [11–14] et même une réponse à ces dernières de la part des auteurs "accusateurs" [15]. Bref, ces formules semblent très controversées. Ce qui ressort des références précédentes c'est que ces formules s'appliquent dans un certain cadre et que des divergences apparaissent si les expériences sont menées hors de ce cadre. Nous allons tâcher de faire le point sur tout cela.

2.2.1 Rappel sur les deux approches de l'angle de contact

Les reproches qui sont faits aux formules de CASSIE et WENZEL sont souvent dûs à une confusion entre prédictions de l'angle de contact apparent (θ^* , θ_C^* , θ_W^*) et l'angle de contact local (θ_Y). Nous avons vu que sur une surface lisse et homogène, l'angle de contact le plus stable (le seul en fait) est celui de YOUNG. Deux méthodes différentes conduisent à ce même résultat : une minimisation de l'énergie de GIBBS, faisant référence à la facette "énergie de surface" du terme γ , et un bilan des forces au niveau de la ligne de contact qui s'appuie sur la facette "tension de surface" du terme γ . Sur une surface inhomogène et/ou rugueuse, c'est l'étude énergétique qui mène aux équations de CASSIE et WENZEL et aux angles apparents associés. Mais que dit l'étude locale? Le bilan des forces ayant lieu en un point de la ligne de contact, les effets globaux de surface ne peuvent pas jouer. Seule la nature du solide au point d'étude compte et fixe un angle de contact local conforme à la formule de YOUNG. Si les deux résultats concordent sur surface lisse, il n'en est rien dans le cas général et il faut alors composer avec les deux contraintes : la contrainte mécanique locale et la contrainte énergétique globale. A. Mar-mur présente très clairement la différence entre les deux concepts dans les références [14, 16]. L'amorce du paragraphe suivant s'inspire de ses travaux. S'en suit une réflexion plus approfondie sur les équilibres et leur stabilité.

2.2.2 Traitement théorique du problème de CASSIE

Choix du modèle

Par simplification, nous considérerons la gravité négligeable et travaillerons avec un modèle dit 2D pour lequel le système est invariant par translation selon une direction parallèle à la surface solide³ (cf. Figure 2.9). Le plan d'étude est normal à cette direction. La goutte n'est donc plus une sphère tronquée mais un cylindre tronqué à base circulaire. Les deux lignes de contact sont rectilignes et parallèles. La surface du solide est inhomogène. L'invariance impose donc que les inhomogénéités prennent la forme de bandes perpendiculaires au plan de coupe. Ces inhomogénéités consistent en une succession périodique de deux surfaces, caractérisées par leurs angles de contact intrinsèques θ_{Y_1} et θ_{Y_2} . Le "rayon" r de mouillage de la goutte est la demi-distance, séparant les deux lignes de contact, mesurée selon l'axe x . La conservation du volume se traduit ici par la constance de l'aire de la coupe du liquide (portion de disque). Le rayon r et l'angle θ s'en trouvent liés :

$$r^2 \propto \frac{2 \sin^2 \theta}{2\theta - \sin 2\theta}. \quad (2.11)$$

L'équation donnant l'énergie libre de surface est (voir l'article de Marmur et Bittoun [14] pour la démonstration) :

$$G^S = \gamma \frac{2r\theta}{\sin \theta} + 2\gamma \int_0^r \cos \theta_Y(x) dx. \quad (2.12)$$

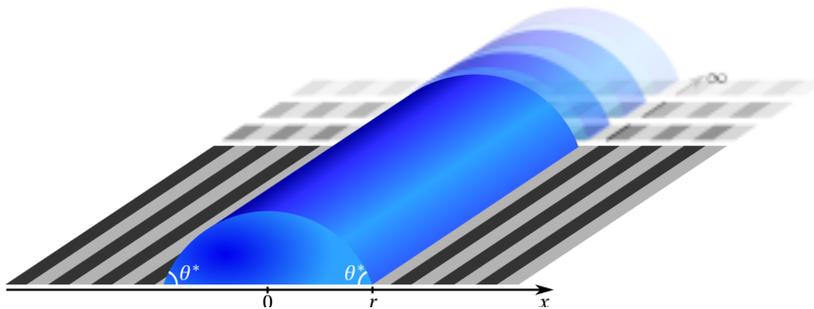


FIGURE 2.9 : Schéma du modèle 2D. La goutte est un cylindre tronqué d'étendue infinie. Le solide est inhomogène mais invariant dans la direction des génératrices de la goutte. Les deux lignes de contact sont parallèles et distantes d'une distance $2r$.

Application de la contrainte mécanique

Pour un volume donné, la goutte peut *a priori* adopter une infinité de couples (r, θ) . Les lignes d'évolution correspondent aux courbes en traits pleins de la partie supérieure de la Figure 2.10 (contrainte sur le volume). Sur cette même figure est représentée, en ligne pointillée, la contrainte sur l'angle de contact local devant être respectée pour chaque valeur de rayon r de la goutte (condition au niveau de la ligne de contact). C'est une succession des angles de contact intrinsèques θ_{Y_1} et θ_{Y_2} . Bien entendu, au niveau d'une jonction entre deux hétérogénéités, la transition d'angle de contact n'est pas infiniment brutale et toutes les valeurs intermédiaires

3. Les conclusions arrivent plus vite et sont qualitativement transposables au cas 3D que nous avons adopté jusqu'à présent.

aux deux limites sont possibles (segments pointillés verticaux). Les deux contraintes doivent être respectées de concert. En fonction du volume de la goutte, un certain nombre de couples (r, θ) y satisfont : ce sont les disques colorés de la Figure 2.10. Plus le volume est élevé, plus le nombre de solutions est important. D'autre part, il est évident que la très grande majorité des points d'arrêts se situe au niveau des jonctions. Ces zones sont en effet peu contraignantes en terme d'angle local.

Application de la contrainte énergétique

Occupons-nous à présent de la contrainte énergétique. Le tracé de l'énergie de GIBBS pour les différents volumes (partie inférieure de la Figure 2.10) montre qu'à chacun des points de stabilité du diagramme (θ, r) correspond un extremum local de G^S (minimum ou maximum [17]). En effet, un équilibre mécanique traduit une annulation de la différentielle du potentiel à l'œuvre (ici, G^S), et donc un extremum de ce dernier. Ainsi, se succèdent alternativement des points d'équilibres instable (maximum) et métastable (minimum). Au sein des points métastables, il existe toujours un point particulier qui est celui de plus faible énergie. C'est l'angle de contact (apparent) le plus stable. Parmi toute cette liste de points d'intérêt, c'est l'angle de contact le plus stable (ACPS) qui est censé concorder avec l'angle de contact de CASSIE (ou WENZEL). Or, lorsque le volume varie, le déplacement de cet angle semble très erratique. En fait, plus le volume est faible, plus le nombre d'équilibres est réduit et donc plus la dispersion des ACPS est observable. Il faut des volumes suffisamment grands pour tendre vers les prévisions classiques. Mais qu'est-ce qu'un volume suffisamment grand ? Nous l'avons vu, la clé réside dans le nombre de points d'intersection sur la Figure 2.10. Ce nombre augmente avec le volume de la goutte et la fréquence spatiale de permutation des différentes surfaces. Nous tenons notre élément de comparaison ! Le rayon de la goutte doit être grand devant la période spatiale des hétérogénéités⁴.

Discussions

On peut trouver, *a posteriori*, une explication imagée à ce critère sur la taille de la goutte. Sur la courbe de G^S (Figure 2.10), nous apercevons que pour passer d'un équilibre métastable à l'autre, il faut franchir une barrière énergétique⁵. En effet, en revenant à notre goutte, sa ligne de contact doit "sauter" d'un point d'équilibre au suivant. À cette fin et en vertu de la deuxième loi de NEWTON, il faut fournir à la ligne une impulsion suffisante pour franchir la zone où l'équilibre des forces de tension ne sera pas vérifié. Cette énergie ne dépend pas du volume de la goutte, ni même de sa surface, mais plutôt de la longueur de sa ligne. Aussi cette demande d'énergie sera-t-elle d'autant plus négligeable devant les énergies de surface et de volume que la goutte sera grosse. L'étude numérique du cas 2D de Marmur semble montrer qu'un ratio du rayon de goutte à la longueur d'onde de 10^3 assure un écart de l'ACPS à θ_C^* inférieur à 3%. Attention toutefois, ces seules précautions expérimentales ne sont en rien la garantie d'une mesure de l'angle de CASSIE (ou de WENZEL). Rien ne dit en effet que c'est bien l'ACPS qui est mesuré lors d'une expérience. Plus on se rapproche de cet angle cible, plus les barrières énergétiques sont

4. Marmur emploie le terme "*wavelength of heterogeneity*".

5. C'est bien cette barrière qui fait que les équilibres séparés sont (méta)stables !

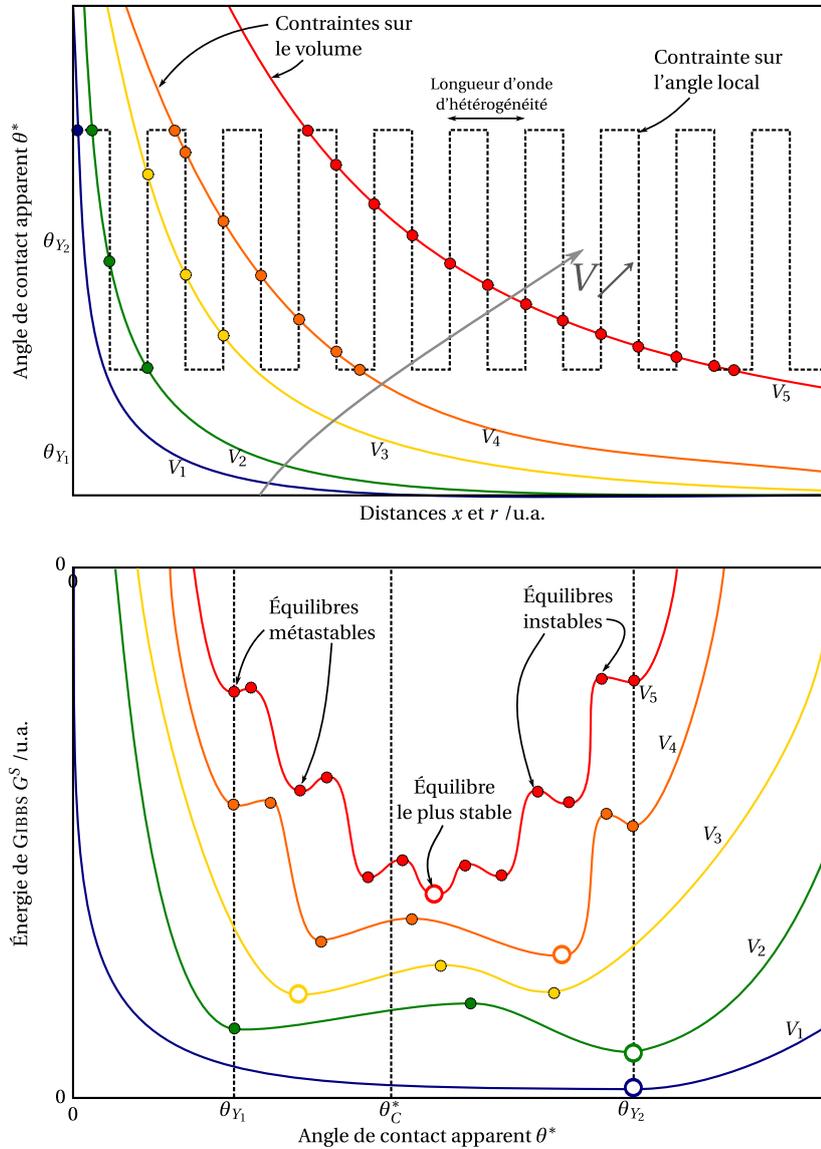


FIGURE 2.10 : Partie supérieure : diagramme (θ, r) d'un système 2D à deux hétérogénéités. Les traits pleins correspondent à la contrainte rayon/angle de contact dictée par la conservation du volume, tracée pour cinq volumes différents. Les pointillés correspondent à la contrainte sur l'angle local devant être respectée au niveau de la ligne de contact. Les disques correspondent à des positions d'équilibres métastables ou instables. — Partie inférieure : courbes d'énergie libre en fonction de l'angle de contact (et donc de la position de la ligne de contact). Ces courbes présentent des minima (*resp.* maxima) locaux qui correspondent aux équilibres métastables (*resp.* instables) du diagramme (θ, r) . Le point d'énergie le plus bas de chaque courbe est dit point d'équilibre le plus stable pour le volume associé.

conséquentes. Le système peut, en outre, atteindre l'ACPS sans y demeurer. C'est là une grande difficulté pour l'expérimentateur.

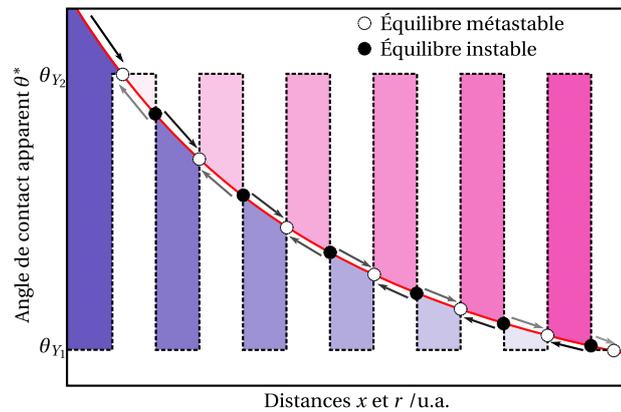


FIGURE 2.11 : Étude approfondie du diagramme (θ, r) de la Figure 2.10, orientée vers la description des équilibres. Les points d'équilibres sont représentés par les disques. Les zones où la courbe de contrainte sur le volume est au-dessus de l'angle de YOUNG local traduisent une avancée de la ligne de contact (zones bleues). Les zones où elle est au-dessous traduisent un recul (zones roses). Certains points d'équilibre sont des points de divergence : équilibres instables (disques noirs). Les autres points sont des points de convergence : équilibres métastables (disques blancs).

Autre élément que nous avons éludé jusqu'à présent : comment distinguer un point d'équilibre métastable d'un point d'équilibre instable sur le diagramme (θ, r) ? Nous allons réfléchir à ce point. Rappelons-nous que c'est avant tout l'équilibre mécanique au niveau de la ligne triple qui dicte la stabilité de l'ensemble, bien que ses effets décroissent avec le volume de la goutte. Ainsi, il faut réfléchir à la force tangentielle s'appliquant à la ligne de contact. Cette force est nulle lorsque la relation de YOUNG est satisfaite mais elle sera non nulle et dirigée vers l'extérieur (sens d'avancée) si $\theta > \theta_Y$ et vers l'intérieur (sens de recul) dans le cas contraire. La force sera d'autant plus importante que l'écart des angles est prononcé⁶. Sur la Figure 2.11 qui reprend le cas du volume V_5 de la Figure 2.10, nous pouvons constater que la position relative des courbes donne la tendance à l'avancée ou au recul de la ligne. Il est alors facile de distinguer les points d'équilibre métastable (convergence des flèches) des points d'équilibre instable (divergence des flèches). C'est ce que disent, en substance, Johnson et Dettre dans la description de leur système 3D à symétrie circulaire [18]. La courbe de contrainte sur le volume est monotonement décroissante. Elle part du point $(\theta = 180^\circ, r = 0)$ et tend vers 0° lorsque r tend vers $+\infty$. Le premier et le dernier points d'équilibre ne peuvent donc être que des points métastables. La décroissance fait que il ne peut y avoir qu'un nombre impair de points d'intersection. Sachant que les équilibres de nature différentes doivent alterner, l'ensemble est tout à fait cohérent !

2.2.3 Parallèle avec le cas de WENZEL

Nous venons de traiter le cas d'une surface hétérogène, se prêtant donc à l'utilisation de la formule de CASSIE-BAXTER et nous avons souvent supposé que les résultats s'appliquaient également à la formule de WENZEL pour le cas d'une surface homogène mais rugueuse. Nous allons rapidement le vérifier. La Figure 2.12 montre la coexistence de l'angle local de YOUNG

6. Pour être exact, c'est l'écart des cosinus des angles qui conditionne l'intensité de la force.

et de l'angle de contact apparent. On s'aperçoit aisément que ces deux valeurs sont séparées par l'angle qu'adopte localement la surface par rapport au plan moyen. En reprenant la partie supérieure de la Figure 2.10, on retrouve la même contrainte sur le volume. La contrainte sur l'angle local, elle, devient une fonction à la tendance horizontale, fluctuant autour de la valeur de θ_Y . Les fluctuations seront plus ou moins marquées en fonction de l'étendue du spectre des orientations angulaires de la surface ; plus de fluctuations correspondant à une surface plus accidentée. Il y a ainsi plusieurs points d'intersection avec les équilibres associés. La ligne de contact peut également être épinglée au niveau des changements brutaux de pente puisqu'une variation continue de l'angle de contact est autorisée sur une très courte distance. Les cas CASSIE et WENZEL sont, au final, théoriquement très similaires.

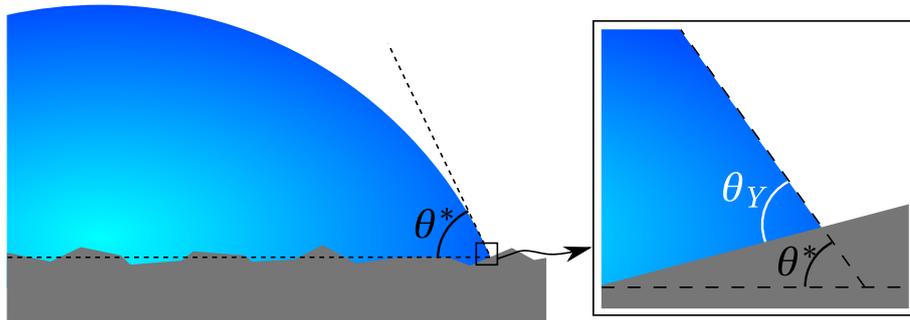


FIGURE 2.12 : Coexistence des angles de contact local θ_Y et apparent θ^* . L'angle de contact apparent est l'angle vu à l'échelle de la goutte tandis que l'angle de contact local est observé à l'échelle microscopique.

2.3 Hystérésis de mouillage

Nous venons de voir, au travers de la section précédente, que l'angle de contact dit "apparent" peut être fortement affecté par les inhomogénéités ou/et la rugosité de surface du solide sur lequel il s'étale. La Figure 2.10 laisse entrevoir que la courbe mimant l'évolution de l'énergie de GIBBS en fonction de l'angle de contact n'est pas aussi lisse que le cas idéal le laisse espérer. Cette courbe présente en fait des minima locaux, plus ou moins nombreux, éparpillés de part et d'autre du minimum global. Ainsi, des équilibres dits métastables apparaissent et toute une série d'angles de contact peuvent être observés. Nous pouvons donc légitimement nous questionner sur la valeur maximale, θ_A , et la valeur minimale, θ_R ⁷, pouvant être adoptées par l'angle de contact apparent. Au regard de la Figure 2.10, ces valeurs extrêmes vont être, dans le cas d'un solide lisse hétérogène (et dans le cas simple 2D !) — modèle de CASSIE — les valeurs des angles de YOUNG associées aux solides purs. Dans le cas d'un solide homogène rugueux — modèle de WENZEL — les valeurs extrémales vont dépendre des inclinaisons maximales positives et négatives des portions microscopiques de solide par rapport au plan moyen. Comme on peut s'y attendre, nous verrons que la pratique diffère généralement des prévisions théoriques pour des raisons que nous tenterons de mettre en lumière à défaut de pouvoir vraiment les quantifier. Le terme *hystérésis de mouillage* sera lui aussi justifié au cours des pages suivantes.

7. Les indices A et R trouveront très rapidement leur justification au cours du paragraphe suivant.

2.3.1 Méthode de mesure et définition de l'hystérésis

Comme nous l'avons déjà mentionné lors de la discussion qui nous avait permis de discriminer les équilibres métastables et instables, un angle local supérieur à l'angle de YOUNG produit une avancée de la ligne de contact, tandis qu'un angle inférieur conduit au recul de celle-ci. En d'autres termes, la ligne de contact va résister à l'avancement tant que l'angle de contact n'a pas adopté sa valeur maximale et elle va résister au recul tant que l'angle de contact n'a pas pris sa valeur minimale. Un mouvement de la ligne est *a priori* le signe qu'un de ces deux critères a été rempli. L'angle est alors maximal lors de l'avancée de la ligne : c'est l'angle d'avancée noté θ_A . L'angle est minimal si la ligne cède du terrain : c'est l'angle de recul noté θ_R .

La mesure des angles de contact maximal et minimal est donc basée sur la contrainte à l'avancée et au recul de la ligne de contact liquide-solide. Plusieurs techniques existent pour la mesure de ces angles. La plus classique est la méthode de l'augmentation ou de la diminution du volume d'une goutte (cf. Figure 2.13). Le gonflement de la goutte conduit l'angle de contact à augmenter jusqu'à atteindre sa valeur maximale : l'angle d'avancée θ_A . L'aspiration du liquide quant à elle fait diminuer l'angle de contact jusqu'à sa valeur minimale : l'angle de recul θ_R . L'ajout ou le retrait de liquide se fait via une seringue dont l'extrémité est initialement plongée au cœur de la goutte. Ces variations de volume se doivent d'être suffisamment lentes pour ne pas "parasiter" l'énergie de la goutte avec des vibrations ou d'autres termes cinétiques.

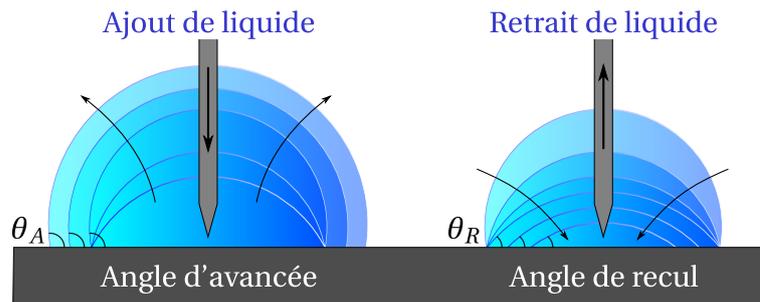


FIGURE 2.13 : Méthode de l'ajout et du retrait de liquide pour la détermination de l'angle d'avancée et de recul.

Lorsque l'opération est réalisée avec la même goutte, les angles mesurés à l'"aller" et au "retour" ne sont pas les mêmes. Si bien que sur un diagramme donnant l'angle de contact en fonction du volume de la goutte (ou de son rayon) au cours du temps, un cycle va apparaître : c'est la définition d'un *hystérésis*. La seule connaissance des variables descriptives du système ne suffit pas à définir θ : il faut connaître son passé.

L'hystérésis de mouillage est définie soit comme l'écart des angles d'avancée et de recul,

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R, \quad (2.13)$$

ou l'écart de leurs cosinus,

$$\Delta \cos\theta = \cos\theta_A - \cos\theta_R. \quad (2.14)$$

2.3.2 Étude théorique – Précautions expérimentales

La Figure 2.14 schématise l'évolution théorique du système (en bleu) sur les diagrammes (θ, r) , (θ, V) et (r, V) : parcours $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$. Nous pouvons y voir que, la ligne de contact

est initialement piégée à l'abscisse r_1 (A). Elle y reste jusqu'à ce que le volume de la goutte atteigne V_3 (C) et l'angle de contact vaut alors sa valeur maximale théorique $\theta_{A,th}$. La ligne de contact se met en marche jusqu'au rayon r_2 (D). Puis l'angle de contact retombe à une valeur inférieure (E) alors que la ligne de contact est à nouveau bloquée, cette fois à l'abscisse r_3 . Il faut noter que l'angle de contact au point E sera d'autant plus proche de $\theta_{A,th}$ que le rayon r de la goutte sera plus grand devant la longueur d'onde d'hétérogénéité. Pour des grosses gouttes, $\theta_{A,th}$ doit se maintenir. Attention toutefois, ce discours, même théorique, ne vaut que si les variations de volume se font de façon quasi-statique (petits accroissements successifs δV). Des

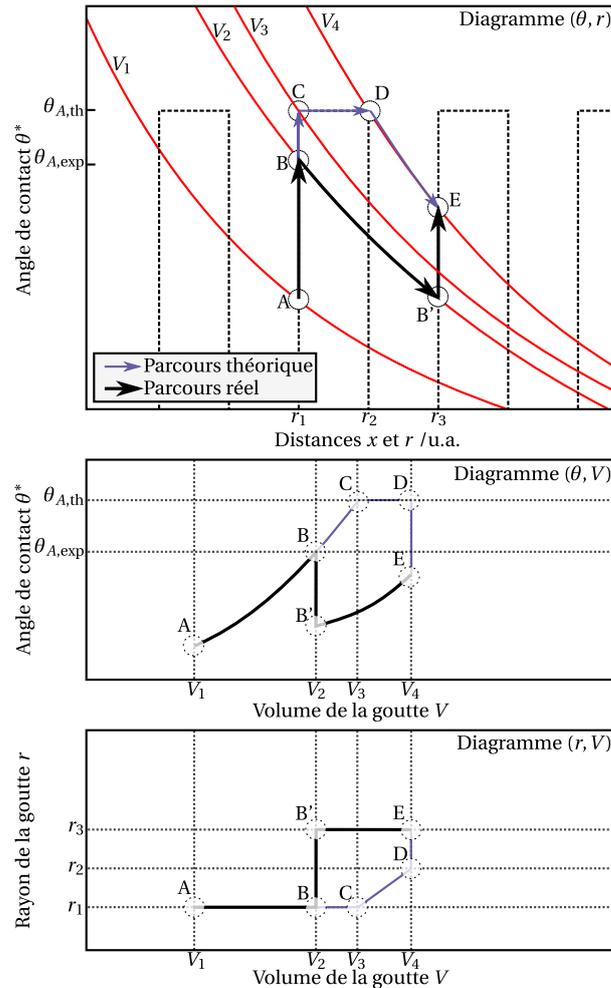


FIGURE 2.14 : Effet d'une augmentation lente de volume d'une goutte sur son rayon r et son angle de contact apparent θ^* . Selon le principe théorique, la ligne de contact doit rester épinglée (r constant) tandis que l'angle de contact apparent augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale ($B \rightarrow C$) : l'angle d'avancée théorique $\theta_{A,th}$. En pratique, les fluctuations d'énergie de la goutte font que la ligne de contact avance prématurément ($B \rightarrow B'$) pour aller chercher un angle de contact plus faible en franchissant une barrière de potentiel (cf. diagramme (G^S, θ) Figure 2.10). L'angle d'avancée mesuré, $\theta_{A,exp}$, est alors plus faible que la valeur théorique.

variations brutales engendrent une augmentation de l'énergie de la goutte, lui permettant de franchir des barrières énergétiques. En réalité, il est impossible de protéger le système de tout apport superflu d'énergie. Aussi est-il illusoire de vouloir atteindre l'angle d'avancée théorique. La Figure 2.14 illustre, en noir, le trajet emprunté en pratique par le système. Il faut comprendre

que, plus le volume de la goutte est accru, plus la barrière énergétique à franchir pour passer d'une ligne de piégeage à l'autre ($r_1 \rightarrow r_3$) est ténue. Arrivé au point B , le système "saute" au point B' , à la faveur d'une vibration ou d'une variation un peu brusque du volume. L'angle d'avancée enregistré est alors $\theta_{A,exp}$, inférieur à $\theta_{A,th}$. Si le cas théorique préconise une goutte assez grosse pour que θ_A reste pratiquement égal à $\theta_{A,th}$ lors d'une mesure, le cas pratique montre qu'une goutte plus petite prévient des "sauts" de barrière énergétique intempestifs. L'expérimentateur doit, comme souvent en physique, faire un compromis ! Bien entendu, tous les commentaires qui ont été apportés sur l'angle d'avancée, sont transposables à l'angle de recul θ_R avec une relation $\theta_{R,exp} > \theta_{R,th}$.

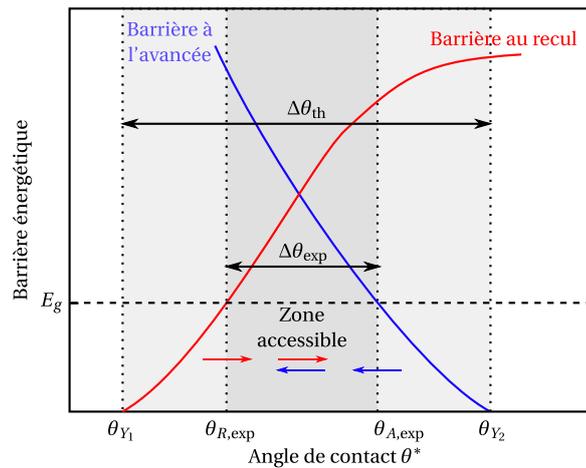


FIGURE 2.15 : Barrières énergétiques séparant un état métastable du suivant dans le sens de l'avancée (étalement) ou du recul. La courbe présente également le niveau d'énergie vibrationnelle E_g de la goutte. Toute barrière inférieure à E_g est franchissable. Ceci définit une zone d'angles de contact accessibles à la goutte : c'est l'hystérésis $\Delta\theta_{exp}$.

Johnson et Dettre [18] ont calculé la hauteur de la barrière énergétique pour passer d'un équilibre métastable au suivant dans le sens de l'avancée (θ diminue) et dans le sens du recul (θ augmente). Le calcul a été réalisé pour un système 3D à symétrie circulaire. Le solide, hétérogène, est constitué de bandes concentriques, de deux natures alternées, de largeurs identiques, chacune caractérisée par un angle de YOUNG, θ_{Y1} et θ_{Y2} . L'allure des courbes est donnée en Figure 2.15. C'est une reprise plus légendée de la Figure 3 de la référence [18]. Nous remarquons que la barrière à l'avancée augmente lorsque θ diminue. Le comportement de la barrière de recul est opposé. Ceci montre que pour de faibles angles de contact, la goutte aura tendance à reculer. De même pour de forts angles de contact, elle tendra à avancer. Chacune des deux barrières s'annule pour une valeur de θ_{Y_i} . Ceci marque les valeurs extrêmes accessibles : $\theta_{A,th}$ et $\theta_{R,th}$. Au-delà, aucune barrière n'empêche la goutte de revenir vers l'angle d'équilibre. Cet angle d'équilibre est défini par l'égalité des barrières, donc l'abscisse du point de concours des deux courbes. Ni l'avancée ni le recul n'est favorisé en ce point. Johnson et Dettre introduisent un paramètre ajustable : l'énergie vibrationnelle de la goutte, notée ici E_g . Cette énergie permet à la goutte de franchir toute barrière de hauteur inférieure, avec pour conséquence la diminution de la largeur du domaine des angles de contact accessibles. Les deux frontières définissent les angles $\theta_{A,exp}$ et $\theta_{R,exp}$. Comme nous l'avons suggéré, plus E_g est grande, plus $\Delta\theta_{exp}$ est restreint, exprimant à nouveau la nécessité de grandes précautions expérimentales.

2.3.3 Allure d'un cycle d'hystérésis

À la lumière des paragraphes précédents, nous allons tenter de donner l'allure d'un cycle d'hystérésis. Nous allons suivre l'évolution du système dans les diagrammes (θ, V) et (r, V) de la Figure 2.16. Le point de départ (A) est une goutte déposée sur le solide dont le rayon de mouillage est r_2 et l'angle de contact est quelconque (sans doute voisin de θ_Y).

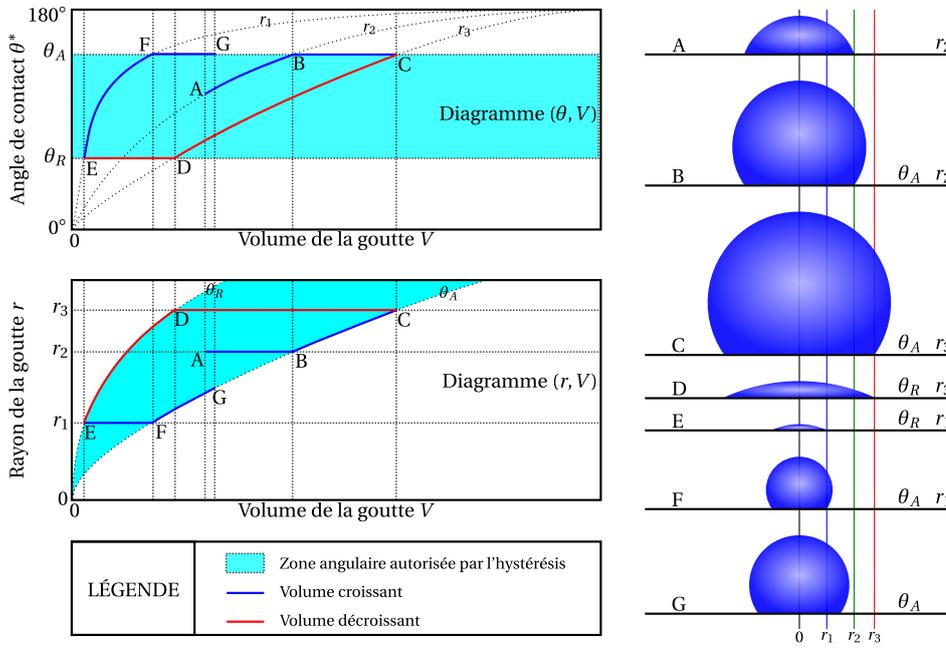


FIGURE 2.16 : Gauche : cycle d'hystérésis suivi par une goutte. Droite : allure de la goutte à chaque étape.

Chaque diagramme présente une zone autorisée telle que $\theta_R < \theta < \theta_A$. Les règles d'évolution du système avec le volume de la goutte sont les suivantes :

1. Si le système est à l'intérieur de la zone autorisée : l'évolution se fait à r constant et θ variable (θ augmente/diminue avec V).
2. Si le système est sur la limite θ_A :
 - (a) une augmentation de volume s'effectue à $\theta = \theta_A$ constant et r croît,
 - (b) une diminution de volume renvoie au cas n°1.
3. Si le système est sur la limite θ_R :
 - (a) une augmentation de volume renvoie au cas n°1.
 - (b) une diminution de volume s'effectue à $\theta = \theta_R$ constant et r décroît,

Ainsi, l'évolution du système à partir du point A est résumée dans le Tableau 2.1.

2.3.4 Autres causes d'hystérésis – Classification des hystérésis

Nous avons jusqu'ici implicitement associé le phénomène d'hystérésis de mouillage à l'in-homogénéité de la surface (cas CASSIE) ou à sa rugosité (cas WENZEL). Il existe en fait d'autres sources d'hystérésis. L'ensemble de ces causes peuvent être classées en deux catégories : les hystérésis "thermodynamiques" aussi dits "vrais" et les hystérésis "cinétiques".

Volume	Trajet	Cas
Croissant	A→B	1
Croissant	B→C	2(a)
Décroissant	C→D	2(b) et 1
Décroissant	D→E	3(b)
Croissant	E→F	3(a) et 1
Croissant	F→G	2(a)

TABLEAU 2.1 : Évolution du système de la Figure 2.16 résumée.

L'hystérésis thermodynamique

Nous avons pu remarquer que le traitement théorique des deux hystérésis déjà introduits (inhomogénéité et rugosité) était identique. Et pour cause, ils sont tous deux des hystérésis thermodynamiques. La grande particularité de ce type d'hystérésis est d'être indépendant du temps. Les cycles peuvent se succéder, les angles d'avancée et de recul sont conservés. Imaginons qu'une avancée et un retrait ont déjà eu lieu. Lors de l'avancée suivante, la surface se présente dans un état identique qu'au premier passage.

L'hystérésis cinétique

Au contraire des précédents, les hystérésis dits cinétiques sont dépendants du temps (ou plus précisément de l'existence et du nombre de cycles précédents). Les causes répertoriées sont au nombre de quatre. Elles sont décrites ci-dessous ([19] pp. 249–292) :

- les moments dipolaires du solide se réorientent : cela entraîne également une dissipation d'énergie et la surface est modifiée au cours des cycles,
- la surface est déformable : il y a des effets de déformation et de relaxation provoquant une dissipation d'énergie et une irréversibilité,
- le liquide s'immisce au sein du solide et rend le processus dépendant du temps à cause de la diffusion principalement,
- l'entropie configurationnelle est indépendante de l'environnement : suspectée d'augmenter la mobilité de la surface.

La réorientation des moments, bien que moins observée que l'hystérésis thermodynamique, est la cause la plus connue des quatre. Elle est fréquemment présente pour des matériaux polymériques flexibles. La dynamique de ces surfaces est maintenant un domaine très étudié. Les groupements polaires constituant le matériau peuvent se réorienter en fonction de l'environnement afin de minimiser l'énergie d'interface.

★ ★ ★

Chapitre 3

Théorie microscopique des interfaces

« Science is the belief in the ignorance of experts. »

Richard Feynman, 1969

Sommaire

3.1 Étude détaillée des forces de VAN DER WAALS	46
3.1.1 Les dipôles électriques et leurs interactions	46
3.1.2 Interactions d'orientation de KEESOM	49
3.1.3 Interactions d'induction de DEBYE	49
3.1.4 Interactions de dispersion de LONDON	50
3.2 La quête de l'énergie de surface	50
3.2.1 HAMAKER et le modèle discontinu de la matière	51
3.2.2 LIFSHITZ et le modèle du continuum	54
3.3 Pression de disjonction et film précurseur	56
3.3.1 Tension d'un film et pression de disjonction	56
3.3.2 Discussion des équilibres et de leur stabilité	57
3.3.3 Étude de cas concrets	58

LES CHAPITRES précédents ont mis en avant l'importance de l'énergie de surface dans les phénomènes de mouillage. L'origine de cette énergie a été rapidement abordée dans le Chapitre 1. Il est question d'un excédent d'énergie dû à un nombre de proches voisins plus faibles aux alentours de la frontière d'une phase car le potentiel d'interaction de LENNARD–JONES est stabilisant. Sa partie répulsive ne sera pas davantage fouillée car, comme cela a déjà été précisé, elle découle du principe d'exclusion de PAULI et est difficilement descriptible par une équation ; elle est de plus d'une portée très faible. En revanche, dans ce chapitre, nous allons chercher à détailler la part attractive que sont les forces de VAN DER WAALS. Nous débuterons par une section qui, après un bref rappel sur les caractéristiques de ce que l'on nomme *dipôle électrique*, présentera les trois composantes des forces de VAN DER WAALS. Ces forces étant la base de la cohésion de la matière, nous tâcherons de passer de l'échelle microscopique et de l'élément unitaire à l'échelle macroscopique et les effets de groupe pour obtenir une expression de l'énergie de surface et d'autres grandeurs pouvant avoir leur importance lors du mouillage de surfaces étudié à l'échelle du nanomètre ou du micromètre. Ce changement d'échelle sera abordé sous deux aspects qui reflètent la chronologie historique. D'abord, une vision discontinue de la matière sera appliquée : les interactions entre couples d'entités élémentaires sont sommées, paires par paires. La seconde vision considère la matière comme un continuum décrit par ses propriétés électriques macroscopiques. Enfin, dans le but de justifier les développements de ce chapitre, nous rapporterons dans une troisième partie l'importance qu'ont les phénomènes microscopiques pour une description, plus fine encore, du phénomène de mouillage.

3.1 Étude détaillée des forces de VAN DER WAALS

Une force conservative F (de module F , exprimé en newton) n'a d'existence que par son lien avec l'énergie potentielle \mathcal{E}_p par la relation

$$F = -\mathbf{grad} \mathcal{E}_p, \quad (3.1a)$$

$$F = -\nabla \mathcal{E}_p \quad \text{en notation nabla.} \quad (3.1b)$$

C'est pourquoi, nous allons aborder les *forces* de VAN DER WAALS par l'*énergie potentielle* dont elles découlent. À noter que les systèmes sont étudiés en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) sous l'hypothèse d'une invariance par rotation selon θ et ϕ . Dans ces conditions,

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}. \quad (3.2)$$

3.1.1 Les dipôles électriques et leurs interactions

On appelle dipôle électrostatique la combinaison de deux charges opposées $+q$ et $-q$ distantes de l . Le produit $\mu = ql$ est appelé *moment dipolaire*. On rencontre généralement ces

dipôles au sein de molécules dont les atomes présentent des électronégativités différentes et dont la répartition spatiale est telle que le barycentre des charges négatives (électrons) s'écarte du barycentre des charges positives (noyaux). Les charges fréquemment mises en jeu sont donc de l'ordre de la charge élémentaire e et la distance l de l'ordre de l'ångström. Ceci conduit à des valeurs de μ de l'ordre de 10^{-29} C · m. C'est pourquoi, on exprime usuellement le moment dipolaire en *debye* (symbole D) où nous avons l'équivalence : $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Potentiel et champ électrostatiques dipolaires

Considérons un dipôle μ_1 centré sur le point O . La charge $+q$ (resp. $-q$) est située au point O_+ (resp. O_-). Étudions les effets de ce dipôle au point $M(r, \theta_1)$ où $r = OM$ et $\theta_1 = (\mathbf{O}_- \mathbf{O}_+, \mathbf{OM})$. Le potentiel électrostatique en ce point est :

$$V_1(M) = V_+ + V_-, \quad (3.3a)$$

$$V_1(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{+q}{r_+} + \frac{-q}{r_-} \right), \quad (3.3b)$$

$$V_1(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_- - r_+}{r_+ r_-}. \quad (3.3c)$$

Dans l'hypothèse où $r \gg O_+ O_-^1$, alors on montre $r_- - r_+ \approx r \cos \theta_1$ et $r_+ r_- \approx r^2$. Il vient alors,

$$V_1(M) = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos \theta_1}{r^2}. \quad (3.4)$$

Le champ électrostatique $\mathbf{E}_1(M)$ est défini par

$$\mathbf{E}_1(M) = -\nabla V_1(M). \quad (3.5)$$

Son module vaut donc en coordonnées polaires

$$E_1(M) = \left(\left(-\frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6a)$$

$$E_1(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_1}. \quad (3.6b)$$

L'agitation thermique fait que, si le dipôle μ_1 est isolé, alors il s'orientera dans toutes les directions de l'espace (par rotations) de manières équiprobables. Ainsi la valeur moyenne de $\langle E_1(M) \rangle$ dépend de $\langle \cos^2 \theta_1 \rangle_\Omega$,

$$\langle \cos^2 \theta_1 \rangle_\Omega = \frac{\int \cos^2 \theta_1 d\Omega}{\int d\Omega}, \quad (3.7a)$$

$$= \frac{\int \cos^2 \theta_1 2\pi \sin \theta_1 d\theta_1}{4\pi}, \quad (3.7b)$$

$$\langle \cos^2 \theta_1 \rangle_\Omega = \frac{1}{3} \quad (3.7c)$$

1. Cette hypothèse est largement justifiée par la finalité de ces calculs. Nous voulons estimer l'énergie d'interaction de deux dipôles. Or, deux molécules présentant des moments dipolaires, même proches voisines, sont toujours situées l'une de l'autre à une distance très supérieure à la distance séparant les barycentres de charges d'une molécule.

et donc,

$$\langle E_1(M) \rangle = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{2}}{r^3}. \quad (3.8)$$

Énergie potentielle d'un dipôle plongé dans un champ électrique

Nous connaissons le champ électrique moyen $\langle E_1(M) \rangle$ créé en M par le dipôle μ_1 . Voyons à présent le comportement d'un dipôle μ_2 plongé dans un champ électrique E que nous assimilerons à terme à $E_1(M)$. Penchons-nous dans un premier temps sur l'énergie potentielle du dipôle :

$$\mathcal{E}_p = -\mu_2 \cdot E. \quad (3.9)$$

En l'absence d'agitation thermique, le dipôle μ_2 devrait s'orienter parallèlement au champ E . Lorsque la température n'est pas nulle, le dipôle va prendre des orientations aléatoires mais toutes les orientations ne seront pas équiprobables. Une orientation sera d'autant plus représentée qu'elle correspond à une énergie plus faible. En appelant α l'angle formé entre μ_2 et E , on définit la *densité de probabilité*, notée $g(\alpha)$, la probabilité de rencontrer un angle compris entre α et $\alpha + d\alpha$. Dans le cas de températures suffisamment élevées, nous pouvons appliquer la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN² afin d'estimer $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \frac{e^{z \cos \alpha} \sin \alpha}{\int_0^\pi e^{z \cos \alpha} d\alpha}, \quad (3.10)$$

où $z = \frac{\mu E}{k_B T}$ est le rapport de l'énergie électrostatique à l'énergie thermique. Par symétrie, nous pouvons prévoir que le moment dipolaire moyen de μ_2 sera orienté selon la direction de E (une valeur positive de $\langle \mu_2 \rangle_\Omega$ indique une orientation moyenne parallèle, une valeur négative sera pour une orientation moyenne antiparallèle). Chacune des orientations de μ_2 apporte une contribution axiale en $\mu_2 \cos \alpha$:

$$\langle \mu_2 \rangle_\Omega = \int_0^\pi g(\alpha) \mu_2 \cos \alpha d\alpha. \quad (3.11)$$

Ce calcul est analogue à celui traité par LANGEVIN dans sa théorie du paramagnétisme [20]. Le résultat est connu et vaut

$$\langle \mu_2 \rangle_\Omega = \mu_2 \left(\coth z - \frac{1}{z} \right), \quad (3.12)$$

$$\equiv \mu_2 \mathcal{L}(z), \quad (3.13)$$

qui est simplifié en

$$\langle \mu_2 \rangle_\Omega = \mu_2 \frac{z}{3} \quad (3.14)$$

lorsque z est petit devant 1 (rappelons que cette hypothèse était nécessaire à la validité de la répartition de BOLTZMAN). On sait ainsi que la valeur moyenne du moment dipolaire μ_2 dans le champ E est

$$\langle \mu_2 \rangle = \frac{\mu_2^2 E}{3k_B T}. \quad (3.15)$$

2. Il faut en fait vérifier $\mu E \ll k_B T$ afin que les effets quantiques puissent être négligés. Cette hypothèse ne doit pas nous inquiéter à température ambiante.

3.1.2 Interactions d'orientation de KEESOM

Les interactions de KEESOM (1921) [21] décrivent la corrélation d'orientation qui existe entre les moments dipolaires permanents, $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$, de deux molécules polaires, en dépit de l'agitation thermique. On parle d'*interaction d'orientation* car les moments dipolaires tendent à s'aligner. L'énergie associée correspond à l'énergie potentielle de $\boldsymbol{\mu}_2$ plongé dans le champ électrique \mathbf{E}_1 créé par $\boldsymbol{\mu}_1$ (ou, de manière tout à fait équivalente, à l'énergie potentielle de $\boldsymbol{\mu}_1$ plongé dans le champ électrique \mathbf{E}_2 créé par $\boldsymbol{\mu}_2$). L'expression exacte est donc :

$$\mathcal{E}_{\text{Keesom}} = -\langle \boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \rangle = -\langle \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle. \quad (3.16)$$

Cette dernière peut être approximée par

$$\mathcal{E}_{\text{Keesom}} = -\langle \boldsymbol{\mu}_2 \rangle \langle \mathbf{E}_1 \rangle, \quad (3.17)$$

soit, en mettant à profit les équations (3.8) et (3.15) du paragraphe précédent,

$$\mathcal{E}_{\text{Keesom}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} \frac{1}{r^6}. \quad (3.18)$$

Le produit $k_B T$ au dénominateur décrit le fait que, plus la température est élevée, plus les orientations de μ_1 et μ_2 sont décorrélées, donc aléatoires. Une très haute température tend à annuler cette énergie.

3.1.3 Interactions d'induction de DEBYE

Outre sa capacité à orienter une molécule de moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}_2$, un dipôle permanent $\boldsymbol{\mu}_1$ a également la capacité d'induire un moment dipolaire chez une molécule voisine (que celle-ci soit ou non polaire par ailleurs). On parle d'*interaction d'induction* (1920). En effet, sous l'action d'un champ électrique \mathbf{E}_1 , une molécule 2 acquiert un moment dipolaire induit $\boldsymbol{\mu}'_2 = \alpha_{02} \mathbf{E}_1$, où α_{02} est la *polarisabilité électronique* de la molécule 2. Dans le cas le plus général où les deux molécules en interaction sont polaires, chacune induit un moment dipolaire sur sa partenaire et les deux effets se cumulent pour conduire à l'énergie de DEBYE,

$$\mathcal{E}_{\text{Debye}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_{02}\mu_1^2 + \alpha_{01}\mu_2^2}{3k_B T} \frac{1}{r^6}. \quad (3.19)$$

Dans cette équation, il n'est plus question d'un effet quelconque de la température car les moments dipolaires sont induits directement dans la direction la plus favorable énergétiquement c'est-à-dire celle du champ électrique. Le facteur de BOLTZMANN n'intervient donc pas.

Il faut noter que les formules de KEESOM (3.18) et de DEBYE (3.19) se ressemblent beaucoup. Elles sont d'ailleurs toutes deux qualifiées d'interactions polaires. En remplaçant les termes α_{0i} dans (3.19) par $\frac{\mu_i^2}{3k_B T}$, on retrouve (3.18). Ainsi, le terme $\frac{\mu^2}{3k_B T}$, appelé *polarisabilité d'orientation*,

s'ajoute à la polarisabilité électronique pour donner la *polarisabilité totale* α ,

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3k_B T}. \quad (3.20)$$

Cette équation est appelée équation de DEBYE–LANGEVIN.

3.1.4 Interactions de dispersion de LONDON

En 1930, EISENSCHITZ et LONDON expliquent la cohésion des liquides et solides apolaires (comme les éléments rares). Ce phénomène est assez étonnant, voire déroutant, si l'on se base uniquement sur les lois de l'électrostatique classique. En effet, comment deux molécules apolaires pourraient-elles interagir ? Elle ne peuvent *a priori* le faire ni par orientation, ni par induction ! Pour résoudre ce problème conceptuel, EISENSCHITZ et LONDON mettent à profit des résultats de la mécanique quantique alors toute jeune théorie. Ces résultats prédisent en substance des fluctuations (quantiques) de la structure électronique des atomes et molécules. Il en découle un moment dipolaire instantané. Ce dernier crée durant sa courte vie un moment dipolaire induit chez une molécule voisine. Les dipôles instantanés peuvent être assimilés à des oscillateurs. Leur fréquence d'oscillation est propre à chaque molécule. L'interaction de LONDON consiste en un couplage de deux oscillateurs et à une mise en résonance. Comme en mécanique classique, la constante de couplage (et donc l'intensité de la force) entre ces deux oscillateurs sera d'autant plus grande que les fréquences propres sont proches. On comprend alors aisément que l'attraction entre molécules similaires est toujours énergétiquement plus favorable que le mélange de molécules différentes et que certains liquides sont ainsi non-miscibles.

L'expression générale (cas de deux molécules différentes) de l'énergie associée aux interactions de LONDON est

$$\mathcal{E}_{\text{London}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3\alpha_1\alpha_2 h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \frac{1}{r^6}. \quad (3.21)$$

Les fréquences ν_1 et ν_2 sont telles que $h\nu_1$ et $h\nu_2$ peuvent être assimilées aux énergies d'ionisation respectives des molécules 1 et 2. L'examen de ces deux fréquences donne un aperçu de la nature fugace des dipôles instantanés. En effet, leur période de fluctuation est donnée en première approximation par l'inverse de ν_i . L'ordre de grandeur est 10^{-16} s. Mais ne nous y trompons pas ! Les forces de LONDON, par leur "universalité" (elles s'appliquent à toutes les molécules), sont généralement largement prédominantes sur les forces d'orientation et d'induction. Les seules exceptions sont les molécules très polaires (NH_3 , H_2O , ...) (voir les valeurs numériques [22] dans le Tableau 3.1).

En contraste avec les interactions polaires de KEESOM et de DEBYE, les forces de LONDON sont qualifiées d'interactions dispersives car la polarisabilité α d'une molécule à la fréquence ν peut être déduite de la courbe de dispersion donnant les variations de l'indice de réfraction avec la fréquence.

3.2 La quête de l'énergie de surface

Le principal objectif de cette partie est d'obtenir l'expression analytique de l'énergie de surface γ d'une surface plane en fonction de paramètres propres au matériau constituant la phase étudiée. Bien entendu, il est possible d'envisager des modèles plus ou moins élaborés et plus

Composé	μ /D	α /10 ²⁴ cm ³	$h\nu$ /eV	Effet d'orientation	Effet d'induction /10 ⁶⁰ erg-cm ⁶	Effet de dispersion
CO	0,11	1,99	14,3	0,0034	0,057	67,5
IH	0,38	5,40	12,0	0,35	1,68	382
BrH	0,78	3,58	13,3	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	13,7	18,6	5,4	105
NH ₃	1,50	2,21	16,0	84	10	93
H ₂ O	1,84	1,48	18,0	190	10	47
He	0	0,20	24,5	0	0	1,2
Ar	0	1,63	15,7	0	0	52

TABEAU 3.1 : Comparaison de l'intensité des forces de KEESOM, DEBYE et LONDON pour quelques atomes et molécules.

ou moins justifiés³. Nous allons présenter deux manières différentes de parvenir à un résultat. L'ordre dans lequel ces dernières apparaissent reflète tant le degré croissant de la difficulté de leur mise en œuvre (et de leur précision) que la chronologie historique.

3.2.1 HAMAKER et le modèle discontinu de la matière

L'idée générale de ce modèle a été proposée et appliquée par DE BOER [23] en 1936 et HAMAKER [24] en 1937. Elle est basée sur le calcul de l'interaction de VAN DER WAALS entre deux particules appartenant à deux phases, suivi de l'intégration sur toutes les particules des deux systèmes. Comme nous venons de le dire, nous allons faire, dans le cadre de ce premier modèle, des hypothèses simplificatrices qui entacheront d'autant la validité du résultat. Ces hypothèses, au nombre de deux, sont les suivantes :

Hypothèse H₁ : deux dipôles électrostatiques interagissent de manière instantanée en dépit de la distance les séparant⁴,

Hypothèse H₂ : deux dipôles électrostatiques interagissent indépendamment de leur environnement⁵.

Ces deux hypothèses permettent d'écrire que l'énergie d'interaction entre deux entités de volumes V_1 et V_2 basée sur les forces de VAN DER WAALS revient à intégrer sur ces deux volumes la contribution de chacune des *paires* de molécules. Soit

$$\mathcal{E} = - \int_{V_1} d\tau_1 \int_{V_2} d\tau_2 \frac{C_{12}\rho_1\rho_2}{r^6}, \quad (3.22)$$

où ρ_1 et ρ_2 sont les densités volumiques de molécules respectivement des systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 et C_{12} est la constante de VAN DER WAALS ($C_{12} = \kappa_{12} + \delta_{12} + \lambda_{12}$).

3. La validité et l'étendue d'application d'un modèle se fait malheureusement au détriment de la simplicité des concepts physiques sous-jacents.

4. Cette hypothèse revient à supposer infinie la vitesse de propagation dans le vide des ondes électromagnétiques, supports de l'interaction entre particules chargées.

5. Cette hypothèse sous-entend le *principe d'additivité* : si ξ_{21} et ξ_{31} sont les effets respectifs des dipôles 2 et 3, pris séparément, sur un dipôle 1, alors leur effet conjugué sera $\xi_{21} + \xi_{31}$.

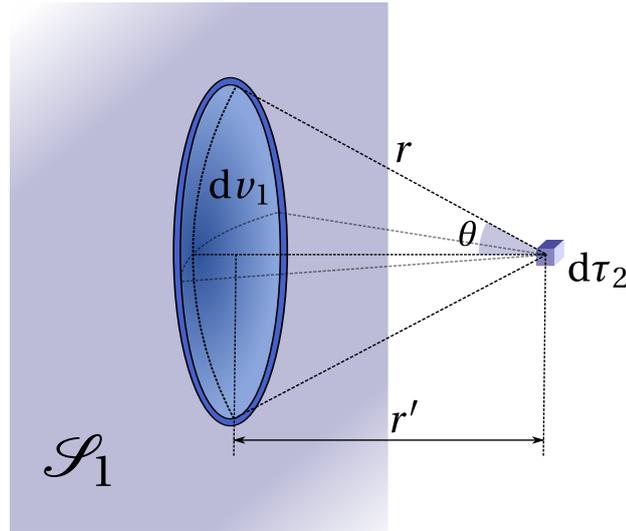


FIGURE 3.1 : Volume élémentaire dv_1 appartenant au système \mathcal{S}_1 interagissant avec $d\tau_2$ de \mathcal{S}_2

Il faut savoir que l'énergie de surface correspond au travail à fournir afin de créer une unité de surface libre au sein d'une phase condensée. Nous allons donc tenter de retranscrire mathématiquement l'expérience de pensée suivante. Imaginons un corps \mathcal{S} , par exemple solide, d'étendue spatiale infinie⁶. Brisons \mathcal{S} selon un plan en deux parties que nous nommerons \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 et séparons-les l'une de l'autre d'une distance infinie. Nous venons de créer deux surfaces libres au sein de \mathcal{S} . Il apparaît que nous avons dû fournir une certaine énergie afin de vaincre les forces cohésives régnant dans la phase : les forces de VAN DER WAALS .

Le calcul débute par l'estimation de l'énergie potentielle d'interaction entre \mathcal{S}_1 et un volume élémentaire de \mathcal{S}_2 . Pour cela, \mathcal{S}_1 est découpé en volumes élémentaires dv_1 , chacun caractérisé par une distance r à $d\tau_2$ (voir Figure 3.1),

$$dv_1 = dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\theta d\theta' r^2 \sin\theta', \quad (3.23)$$

$$dv_1 = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) dr \quad (3.24)$$

et

$$\cos\theta = \frac{r'}{r}. \quad (3.25)$$

L'application à l'expression générale (3.22) conduit à

$$d\mathcal{E} = -2\pi C_{12} \rho_1 \rho_2 d\tau_2 \int_{r'}^\infty dr (r^{-4} - r' r^{-5}), \quad (3.26)$$

$$d\mathcal{E} = -\frac{\pi C_{12} \rho_1 \rho_2}{6r'^3} d\tau_2. \quad (3.27)$$

Bien entendu, la symétrie du problème révèle, en accord avec (3.27), que $d\mathcal{E}$ ne dépend que de la distance r' de $d\tau_2$ à la surface de \mathcal{S}_1 . Afin d'obtenir l'énergie de surface, une seule intégration selon r' est donc suffisante. Pour cela considérons l'élément de volume $d\tau_2$ sous sa

6. Nous nous affranchissons ainsi de tout *effet de bord*, mathématiquement désagréable. Nous verrons plus tard quelle est l'échelle de référence permettant de rapprocher un cas réel (non-infini) du cas idéal (infini) ici traité.

forme

$$d\tau_2 = dS dr', \quad (3.28)$$

où dS représente la surface élémentaire de $d\tau_2$, parallèle à la surface de \mathcal{S}_2 . L'énergie potentielle surfacique du système s'écrit

$$dW = \frac{d\mathcal{E}}{d\tau_2} dr', \quad (3.29)$$

$$W(\Lambda) = -\frac{\pi C_{12}\rho_1\rho_2}{6} \int_{\Lambda}^{\infty} \frac{dr'}{r'^3}, \quad (3.30)$$

$$W(\Lambda) = -\frac{\pi C_{12}\rho_1\rho_2}{12\Lambda^2}. \quad (3.31)$$

Une question se pose. Quel est le lien entre γ et l'énergie par unité de surface de \mathcal{S} dont les deux parties \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 ont été séparées d'une distance Λ ? En effet, il ne faut pas commettre de confusion entre les termes *énergie de surface*, notée γ , et ce que nous conviendrons de nommer *énergie potentielle par unité de surface*, $W(\Lambda)$. Le dernier terme est très général (il s'agit simplement de l'énergie d'interaction totale d'un système, pris dans une configuration donnée, rapportée à l'aire de la surface du système) tandis que le premier est un concept bien plus précis que nous avons déjà introduit dans le Chapitre 1. Pour répondre à cette question, il faut se remémorer la notion de rupture du système et ainsi considérer que \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 sont initialement séparés d'une distance intermoléculaire pour finalement être séparés d'une distance infinie. La distance intermoléculaire sera à présent notée a_0 . Il ne faut pas non plus oublier que cette rupture ne forme pas une mais deux surfaces libres! Ces deux considérations successives suffisent à justifier l'écriture suivante de γ :

$$\gamma = \frac{W(\infty) - W(a_0)}{2}. \quad (3.32)$$

En faisant usage de l'équation (3.31) et en remarquant que $W(\infty) = 0$, nous obtenons l'expression

$$\gamma = \frac{A}{24\pi a_0^2}, \quad (3.33)$$

où A est appelé constante de HAMAKER et s'écrit

$$A = \pi^2 C_{12}\rho_1\rho_2. \quad (3.34)$$

Nous pouvons également mettre à profit l'expression de l'énergie potentielle surfacique (3.31) afin de calculer la force surfacique agissant sur les deux phases \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , qui est donc assimilable à une pression,

$$\Pi(\Lambda) = -\frac{dW(\Lambda)}{d\Lambda}, \quad (3.35)$$

$$\Pi(\Lambda) = -\frac{A}{6\pi\Lambda^3}. \quad (3.36)$$

L'orientation de la force dépend du signe de la constante A . Si la valeur de A est *positive*, la force sera négative et donc tendra à s'opposer à la séparation des phases. Si la valeur de A est *négative*, la force sera positive et aura tendance à séparer les deux phases. La pression Π (appelée *pression*

de disjonction), les conditions dictant le signe de A et les répercutions physiques que cela peut avoir seront discutées plus en détail dans la section 3.3.

3.2.2 LIFSHITZ et le modèle du continuum

La principale faille de la méthode de DE BOER et HAMAKER est de considérer que le principe de superposition est applicable pour des phases condensées. Nous l'avons vu, le calcul repose sur une description discontinue de la matière et une somme des interactions entre toutes les paires d'atomes ou molécules. LIFSHITZ publie en 1956 un article fondateur sur une méthode novatrice permettant de calculer l'interaction de deux phases séparées par une troisième [25]. Elle ne remet pas en cause la forme de l'équation (3.33) mais va préciser l'expression de la constante de HAMAKER. La nouveauté repose sur la considération des phases comme des milieux continus, modélisés par leurs permittivités diélectriques relatives notées simplement ε . Nous n'entrerons pas dans les détails de la construction de ce modèle ni dans les arcanes de la théorie sous-jacente. Néanmoins, nous pouvons rapporter que le travail de LIFSHITZ repose sur les équations de MAXWELL pour lesquelles le champ électromagnétique est sujet à de rapides fluctuations temporelles. À ce titre, la théorie des fluctuations électriques, alors récemment développée par Rytov [26], a été utilisée. Depuis, une autre lecture a été donnée de cette formule par la voie de l'électrodynamique quantique [27] ou par une approche heuristique [28, 29].

La formule de LIFSHITZ générale décrit la force attractive par unité de surface entre deux milieux, 1 et 2, semi-infinis séparés d'une distance Λ par un milieu de nature différente notée 3 :

$$W_{132}(\Lambda) = \frac{k_B T}{\pi c^3} \int_1^\infty dp \sum_{n=0}' \varepsilon_3^{3/2} \omega_n^2 \int_\Lambda^\infty dl p^2 \left[\frac{\exp(2p\omega_n l \varepsilon_3^{1/2})}{\Delta_1 \Delta_2} - 1 \right]. \quad (3.37)$$

Dans cette relation, k_B est la constante de BOLTZMAN, T la température thermodynamique, c la célérité de la lumière dans le vide. p et l sont des variables d'intégration. Les termes condensés Δ_1 , Δ_2 et ω_n sont définies ci-après :

$$\Delta_1 = \frac{\varepsilon_1(i\omega_n) - \varepsilon_3(i\omega_n)}{\varepsilon_1(i\omega_n) + \varepsilon_3(i\omega_n)}, \quad (3.38)$$

$$\Delta_2 = \frac{\varepsilon_2(i\omega_n) - \varepsilon_3(i\omega_n)}{\varepsilon_2(i\omega_n) + \varepsilon_3(i\omega_n)}, \quad (3.39)$$

$$\omega_n = \frac{2\pi n k_B T}{\hbar}. \quad (3.40)$$

L'équation précédente traduit la quantification (via l'entier n) de l'énergie du champ électromagnétique $\hbar\omega$. Le signe prime (') sur le symbole de somme signifie que le terme d'ordre 0 doit être multiplié par un facteur $1/2$. \hbar est la constante de PLANCK réduite ($h/2\pi$).

L'intégration sur la variable l étant réalisée, l'énergie surfacique devient

$$W_{132}(\Lambda) = -\frac{k_B T}{8\pi\Lambda^2} \sum_{n=0}' \sum_{j=1}^{\infty} (\Delta_1 \Delta_2)^j \left(\frac{X_0}{j^2} + \frac{1}{j^3} \right) e^{-jX_0}, \quad (3.41)$$

où

$$X_0 = \frac{2\omega_n \Lambda \varepsilon_3^{1/2}}{c}. \quad (3.42)$$

On peut noter que la limite de W_{132} lorsque Λ tend vers l'infini est bien nulle. Dans la limite des faibles distances, $X_0 \rightarrow 0$ et donc

$$W_{132}(\Lambda) = -\frac{k_B T}{8\pi\Lambda^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(\Delta_1 \Delta_2)^j}{j^3}. \quad (3.43)$$

Afin de nous rapprocher du cas traité par la méthode classique de la section 3.2.1, considérons que les deux milieux semi-infinis sont de même nature 1 et qu'ils sont séparés par le vide ($\varepsilon_3 = 1$). Alors,

$$W_{11}(\Lambda) = -\frac{k_B T}{8\pi\Lambda^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{\varepsilon_1(i\omega_n) - 1}{\varepsilon_1(i\omega_n) + 1} \right]^{2j} j^{-3}. \quad (3.44)$$

En réutilisant les expressions de (3.31) à (3.34) pour comparaison, il vient

$$W_{11}(\Lambda) = -\frac{A_{11}}{12\pi\Lambda^2} \quad (3.45)$$

et donc la constante de HAMAKER, notée $A_{11}(\Lambda, T)$, donnée par le modèle de LIFSHITZ s'écrit, en ne considérant que le premier terme en j , et n'oubliant pas la limite des faibles distances,

$$A_{11}(0, T) = \frac{3}{2} k_B T \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\varepsilon_1(i\omega_n) - 1}{\varepsilon_1(i\omega_n) + 1} \right]^2. \quad (3.46)$$

L'équation (3.40) montre que si $k_B T \ll \hbar\omega$, alors la somme discrète sur n peut être remplacée par une somme intégrale en suivant la règle

$$k_B T \sum_n \dots \longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi} \int d\omega \dots$$

et donc, dans la limite des faibles températures,

$$A_{11}(0, 0) = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_0^{\infty} d\omega \left[\frac{\varepsilon_1(i\omega) - 1}{\varepsilon_1(i\omega) + 1} \right]^2. \quad (3.47)$$

Ainsi, la connaissance totale de la permittivité diélectrique du matériau le long de l'axe des fréquences imaginaires $i\omega$ suffit à calculer la constante de HAMAKER et donc l'énergie de surface. Bien sûr, cet axe des fréquences imaginaires n'a pas de réalité physique directe mais la fonction $\varepsilon(i\omega_n)$ peut être calculée mathématiquement à partir de la composante imaginaire ε'' de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ via l'équation de KRAMERS-KRÖNIG,

$$\varepsilon(i\omega_n) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_n^2}. \quad (3.48)$$

Nous pouvons discuter les répercussions des deux approximations réalisées au cours du développement de l'équation de LIFSHITZ. Nous ne pouvons absolument pas généraliser sur la validité de ces approximations. Elles doivent être étudiées en fonction de leur implication sur les fréquences du champ électromagnétique et de l'importance qu'ont ces fréquences via les permittivités diélectriques. Un domaine de fréquence a d'autant plus de poids dans l'interaction que l'écart des permittivités des deux matériaux dans ce domaine est marqué. L'approximation des faibles distances revient à ignorer les longueurs d'ondes très inférieures à la distance

d'étude Λ . Si on fixe $\Lambda = a_0$ avec $a_0 = 0,3$ nm alors la fréquence est de 10^{18} Hz et porte donc la limite haute à la frontière entre rayonnement ultraviolet et rayons X. L'approximation des faibles températures a, quant à elle, été énoncée plus clairement précédemment et donne une limite basse de 10^{13} Hz, soit le milieu du domaine infrarouge pour une température de 300 K. Dans la majorité des cas, les bandes d'absorption maximum se concentrent dans le domaine des infrarouges, du visible et des ultraviolets. C'est donc l'approximation des faibles températures qui peut le plus souvent être remise en cause.

Pour conclure ce paragraphe, il faut appuyer sur un point qui semble très important ici. La méthode de LIFSHITZ, bien que mettant en jeu des équations complexes, permet une estimation de l'énergie de surface par la "simple" connaissance d'une grandeur accessible à l'expérience : le spectre d'absorption du matériau, $\varepsilon''(\omega)$.

3.3 Pression de disjonction et film précurseur

Comme nous l'avons vu au long de la section précédente, l'énergie de surface correspond au travail, par unité de surface, qu'il faut fournir pour casser un volume infini et éloigner d'une distance infinie ses deux parties. En pratique, au delà d'une courte distance (avançons l'ordre de grandeur d'une centaine de nanomètres), les interactions deviennent négligeables : les deux phases n'interagissent plus. Cette considération est bien suffisante dans la plupart des cas et on ne se préoccupe pas de ces interactions rémanentes au laboratoire lorsque l'échelle de travail est le millimètre : à une interface est assimilée une énergie de surface "classique". Nous allons voir qu'il est pourtant des cas où l'œuvre des forces à longue portée est notable ; la connaissance de telles interactions et de leur comportement en fonction de la distance de séparation des milieux est capitale car elles influencent bel et bien l'état macroscopique du système.

3.3.1 Tension d'un film et pression de disjonction

Reprenons l'écriture de l'énergie surfacique d'un système où les phases 1 et 2 sont séparées par une phase 3 d'une épaisseur Λ , que nous avons notée $W_{132}(\Lambda)$ et appliquons-la au cas réel où un film de liquide 'l' repose sur un solide 's' et l'isole donc de l'atmosphère 'g'. L'énergie du système par unité de surface vaut la somme des énergies de surface classiques, $\gamma_{sl} + \gamma$, lorsque le film a une épaisseur suffisante. Si au contraire le film a une épaisseur nulle, elle vaut alors γ_{sg} , énergie de surface du solide nu. Dans tous les cas intermédiaires, nous allons l'écrire sous la forme

$$W_{slg}(\Lambda) = \gamma_{sl} + \gamma + w_{slg}(\Lambda). \quad (3.49)$$

Pour que les considérations précédentes tiennent, le terme w_{slg} doit vérifier les limites suivantes :

$$w_{slg}(\Lambda) = \begin{cases} 0 & \text{si } \Lambda \rightarrow \infty, \\ S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma & \text{si } \Lambda = 0. \end{cases} \quad (3.50)$$

Considérons le film comme une entité à part entière, dotée d'un volume fixe $\mathcal{A} \times \Lambda$ où \mathcal{A} représente sa surface. La tension nette du film vaut, d'après (1.40),

$$\gamma_{\text{film}} = \frac{dG^S}{d\mathcal{A}}. \quad (3.51)$$

Sachant que $G^S = \mathcal{A} W_{\text{slg}}$ et que la contrainte du volume s'écrit $\Lambda d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\Lambda = 0$, on comprend l'enjeu du problème. Lorsque la surface d'étalement du film varie, elle entraîne aussitôt une variation de l'énergie surfacique rendant la variation de leur produit, G^S , non trivial. Il vient rapidement

$$\gamma_{\text{film}} = W_{\text{slg}}(\Lambda) - \Lambda \frac{dW_{\text{slg}}}{d\Lambda}, \quad (3.52)$$

$$\gamma_{\text{film}} = W_{\text{slg}}(\Lambda) + \Lambda \Pi_{\text{slg}}(\Lambda). \quad (3.53)$$

où Π est la grandeur déjà définie précédemment, dans l'équation (3.35). Cette grandeur est appelée *pression de disjonction*. Nous allons voir que l'évolution de $w(\Lambda)$ et de sa dérivée $-\Pi(\Lambda)$ avec la distance est d'une importance majeure dans la prévision du type de mouillage.

3.3.2 Discussion des équilibres et de leur stabilité

Pour que deux systèmes en contact puissent coexister à l'équilibre, de manière stable, il faut que l'ensemble vérifie conjointement⁷ :

- un équilibre mécanique (ici, égalité des tensions superficielles),
- un équilibre chimique (égalité de potentiels chimiques),
- le critère de stabilité.

Nous connaissons déjà la tension superficielle d'un film. Examinons les autres critères.

Équilibre chimique

L'équilibre chimique signifie simplement que tout transfert global de matière du système 1 vers le système 2 ou l'inverse se traduit par une augmentation globale de l'énergie. C'est le potentiel chimique μ qui représente la sensibilité énergétique du système à l'apport ou au retrait de matière. Le potentiel chimique est défini par

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}. \quad (3.54)$$

L'apport de matière dn dans un film accroît l'énergie du système d'un terme de volume $\mu_0 dn$ mais également d'un terme décrivant la variation d'épaisseur du film due à cet apport,

$$dG = \mu_0 dn + \frac{dw}{d\Lambda} v_0 dn, \quad (3.55)$$

où v_0 est le volume molaire de l'espèce transférée. Lorsque l'échange se fait entre deux systèmes de même nature chimique, leurs μ_0 sont identiques. L'équilibre chimique consistant en l'égalité des potentiels chimiques ($\mu_1 = \mu_2$), il faut, pour le vérifier, que le terme $dw/d\Lambda$ soit identique dans les deux systèmes, c'est-à-dire qu'il y ait égalité des pressions de disjonction,

$$\Pi(e_1) = \Pi(e_2). \quad (3.56)$$

7. Nous omettons volontairement, dans la liste ci-dessous, l'équilibre thermique car il est sans intérêt ici. Mais il existe !

Stabilité de l'équilibre

Considérons un film initial de surface \mathcal{A} et d'épaisseur e . Pour savoir s'il est stable, nous allons comparer son énergie avec celle de deux films hypothétiquement issus de ce dernier : un film 1, d'épaisseur $e + \delta e$ et un film 2, d'épaisseur $e + \delta e'$. Si l'opération se passe à volume de liquide et à surface constants, alors l'aire occupée par le film 1 est une fraction α de \mathcal{A} et $1 - \alpha$ pour le film 2. Ainsi,

$$\alpha \delta e + (1 - \alpha) \delta e' = 0.$$

Les variations d'épaisseur δe et $\delta e'$ sont bien sûr de signe opposé. Nous considérerons par la suite $\delta e > 0$. Le critère de stabilité s'écrit

$$\begin{aligned} G^S(e) - \alpha G^S(e + \delta e) - (1 - \alpha) G^S(e + \delta e') &< 0, \\ w(e) - \alpha w(e + \delta e) - (1 - \alpha) w(e + \delta e') &< 0, \\ \alpha [w(e) - w(e + \delta e)] + (1 - \alpha) [w(e) - w(e + \delta e')] &< 0. \end{aligned}$$

Pour δe assez petit, nous pouvons faire apparaître la dérivée première de w ,

$$\alpha \delta e [w'(e + \delta e/2)] + (1 - \alpha) \delta e' [w'(e + \delta e'/2)] > 0,$$

puis la dérivée seconde,

$$\frac{\delta e}{1 - \alpha} w''(e) > 0.$$

Ainsi, quelles que soient les valeurs de δe et de α , la condition de stabilité d'un film se résume simplement à

$$w''(e) > 0. \quad (3.57)$$

3.3.3 Étude de cas concrets

Précisions sur la forme de la pression de disjonction

La pression de disjonction ne trouve pas son origine uniquement dans les interactions dispersives décrites par l'équation de VAN DER WAALS à travers les approches de HAMAKER ou LIFSHITZ. Dans le cas général, d'autres interactions jouent également un rôle. Ainsi,

$$w(\Lambda) = w_m(\Lambda) + w_e(\Lambda) + w_s(\Lambda), \quad (3.58a)$$

$$\Pi(\Lambda) = \Pi_m(\Lambda) + \Pi_e(\Lambda) + \Pi_s(\Lambda), \quad (3.58b)$$

où Π_m est la composante dispersive moléculaire que nous avons déjà décrite, Π_e est la composante électrostatique due au phénomène de double-couche et Π_s est une composante structurale due à la réorientation des dipôles et leur désorganisation par agitation thermique. Nous leur connaissons les formes suivantes :

$$\begin{aligned} \Pi_m(\Lambda) &= -\frac{A}{6\pi} \Lambda^{-3}, \\ \Pi_e(\Lambda) &\propto \Lambda^{-2}, \\ \Pi_s(\Lambda) &\propto e^{-\Lambda/\Lambda_0}. \end{aligned}$$

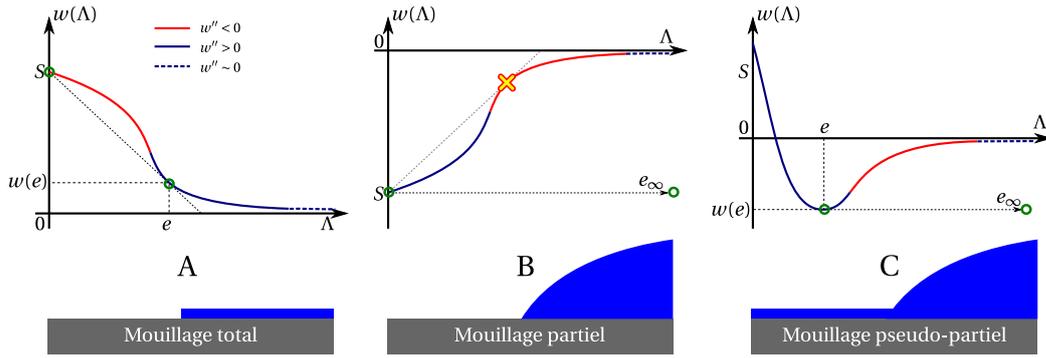


FIGURE 3.2 : Lien entre la forme de $w(\Lambda)$ et type de mouillage.

Le but de cette remarque n'est pas de surcharger ce manuscrit en équations mais bien de montrer qu'en fonction de l'amplitude et du signe de ces composantes, bien des formes peuvent être observées pour Π ou w . Le lecteur pourra trouver les expressions exactes dans la partie dédiée à la pression de disjonction de la référence [30].

Mouillage total : coexistence d'un film et du solide sec

Examinons les trois conditions ainsi que leur pertinence dans le cas d'un film en équilibre avec un solide nu. Conditions à vérifier :

- Équilibre chimique : le transfert de matière n'a pas de sens ici.
- Critère de stabilité : valable pour le film ($w''(e) > 0$) mais pas pour le solide (un film d'épaisseur nulle ne peut pas se décomposer !)
- Équilibre mécanique :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{film}} &= \gamma_{\text{sg}}, \\ w(e) + e\Pi(e) &= S, \\ w'(e) &= \frac{w(e) - w(0)}{e}. \end{aligned}$$

Bilan : l'épaisseur e du film à l'équilibre stable est telle que la tangente à la courbe $w(\Lambda)$ en ce point passe par le point d'origine $w(0) = S$. La courbure en ce point doit être positive. Ce cas est présenté en Figure 3.2-A.

Mouillage partiel : coexistence d'une goutte et du solide sec

À nouveau, observons les trois critères :

- Équilibre chimique : le transfert de matière n'a pas de sens ici.
- Critère de stabilité : valable pour la goutte ($e \rightarrow \infty$).
- Équilibre mécanique :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{sl}} + \gamma \cos \theta &= \gamma_{\text{sg}}, \\ \theta &= \theta_Y, \end{aligned}$$

$$S = \gamma(1 - \cos\theta_Y) < 0.$$

Ce cas est présenté en Figure 3.2-B.

Mouillage pseudo-partiel : coexistence d'une goutte et d'un film

Appliquons à nouveau notre protocole d'étude :

- Équilibre chimique : $\Pi(e) = \Pi(\Lambda \rightarrow \infty) = 0$, donc $w'(e) = 0$
- Critère de stabilité : valable pour le film et la goutte ($e \rightarrow \infty$).
- Équilibre mécanique :

$$\begin{aligned} \gamma_{sl} + \gamma \cos\theta &= \gamma_{\text{film}}, \\ \cos\theta &= \frac{w(e)}{\gamma} - 1, \\ w(e) &< 0. \end{aligned}$$

Un film d'épaisseur e s'étale autour de la goutte. Il est nommé *film précurseur*. L'angle de contact mesuré n'est pas l'angle de YOUNG. Ce cas est présenté en Figure 3.2-C. L'existence d'un film précurseur, d'une épaisseur nanométrique, qui s'étire aux alentours d'une goutte pourrait jouer un rôle important s'il doit s'étaler sur un solide structuré à cette même échelle du nanomètre. Le film, en précédant la goutte, peut combler par exemple des anfractuosités et modifier ainsi très fortement la nature du support avant que la goutte macroscopique ne s'y étale.

★ ★ ★

Deuxième partie

Réalisations expérimentales et modélisations théoriques

Chapitre 4

Fabrication des surfaces d'alumine nanoporeuse

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier. »

Pierre-Gilles de Gennes

Sommaire

4.1 Quelques descriptions généralistes	64
4.1.1 Les paramètres morphologiques de l'alumine nanoporeuse	64
4.1.2 Les paramètres expérimentaux de fabrication	65
4.2 Formation des pores	65
4.2.1 Chronologie générale de la formation	66
4.2.2 Cas de l'anodisation non poreuse	67
4.2.3 Naissance d'un pore	67
4.3 Le problème de l'organisation des pores	69
4.3.1 Croissance d'un pore isolé	69
4.3.2 Interaction entre deux pores	69
4.3.3 Phénomène d'auto-organisation des pores	70
4.3.4 Méthodes d'obtention de pores organisés	70
4.4 Matériels utilisés, méthodes mises en œuvre et résultats obtenus	74
4.4.1 La méthode générale	74
4.4.2 Contrôle et optimisation des principales étapes du procédé d'élaboration	76
4.5 "Hard anodization" : une nouvelle méthode de fabrication	78
4.5.1 Bref historique de la méthode	78
4.5.2 Essais de fabrication	80
4.5.3 Les problèmes et leurs solutions	80
4.5.4 Résultats	82

CE CHAPITRE ouvre la partie expérimentale de cet ouvrage. L'objet central de cette thèse étant l'étude des surfaces nanostructurées, il paraît logique que nous abordions en premier lieu le problème de leur fabrication. Les nanotechnologies constituent une science relativement jeune. La maîtrise toujours plus rapide d'un nombre croissant de méthodes d'élaboration fait des nanosciences un domaine en grande ébullition. Et pour cause, les objets de taille nanométrique permettent de toucher du doigt des propriétés aussi diverses que catalytique, électronique, magnétique, optoélectronique ou mécanique s'exprimant dans des proportions non classiques. Les nanostructures reflètent les interactions d'une multitude de nano-éléments agissant de concert et donnant lieu à une réponse macroscopique parfois très éloignée des comportements habituels. À la manière de la mécanique quantique, qui, au travers du groupe et des effets d'interférences se mue en une mécanique classique à grande échelle, la surface nanostructurée peut exacerber ou annuler des comportements individuels en fonction de la morphologie. À l'heure actuelle, plusieurs familles de nanostructuration existent : les nanopores, les nanopiliers, les nanodots¹, les nanofils, etc. La membrane nanoporeuse, par sa structure et la possibilité de la transformer en masque, est en quelque sorte la mère de toutes les autres. La maîtrise de sa fabrication à faible coût et de manière reproductible revêt donc un intérêt tout particulier. Nous présentons dans ce chapitre les caractéristiques des surfaces nanoporeuses d'alumine et les techniques d'obtention par voie électrochimique. Cette partie de la thèse est aussi l'occasion de décrire précisément le protocole utilisé pour la fabrication des échantillons qui seront mis à profit tout au long de cet ouvrage et de présenter quelques résultats significatifs et représentatifs de la qualité que l'on peut attendre par cette procédure.

4.1 Quelques descriptions généralistes

4.1.1 Les paramètres morphologiques de l'alumine nanoporeuse

Une couche d'alumine nanoporeuse auto-organisée idéale, obtenue par anodisation d'une feuille d'aluminium de grande pureté, consiste en un réseau compact de cellules hexagonales, contenant chacune un pore cylindrique. Tous les pores sont réguliers, parallèles et de morphologie identique. En première approximation, une telle couche peut donc être caractérisée par trois paramètres :

- la distance interpore D ,
- le diamètre des pores d_p ,
- la profondeur des pores H .

Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, ces caractéristiques sont contrôlées en modifiant les paramètres expérimentaux utilisés lors de l'anodisation. En affinant les méthodes, le

1. Ce terme anglosaxon a été laissé tel quel faute d'une traduction pertinente et utilisée en langue française connue de l'auteur.

diamètre des pores peut s'étaler de quelques nanomètres (6 ou 7 nm) jusqu'au micromètre si les pores sont élargis par dissolution. La profondeur des pores, elle, peut être aussi faible que nécessaire ou s'allonger sur quelques centaines de micromètres. Toutes ces possibilités font qu'il est relativement facile et peu onéreux d'obtenir des surfaces nanoporeuses dont le facteur de forme (rapport d'une longueur mesurée à la surface, par exemple le diamètre des pores, à l'épaisseur de la couche) s'étale sur 5 ordres de grandeur, la régularité de la structure n'étant en rien altérée par ce "grand-écart" morphologique.

4.1.2 Les paramètres expérimentaux de fabrication

La procédure d'anodisation du métal Aluminium (Al) conduit à la formation de son oxyde : l'alumine (Al_2O_3). Ce processus fait appel à un montage classique de type "électrolyseur" ; le métal Aluminium à traiter en constitue l'anode. Pour la cathode, un métal inerte tel que le Platine (Pt) est nécessaire afin de ne pas altérer la solution électrolytique par dégradation cathodique. Un générateur (de courant ou de tension) est nécessaire, ainsi qu'un dispositif de suivi du courant et de la différence de potentiel existant entre les deux électrodes. Pour la solution, la nature de l'électrolyte ainsi que sa concentration et la température du bain comptent parmi les paramètres influant beaucoup sur la structure de la couche d'alumine.

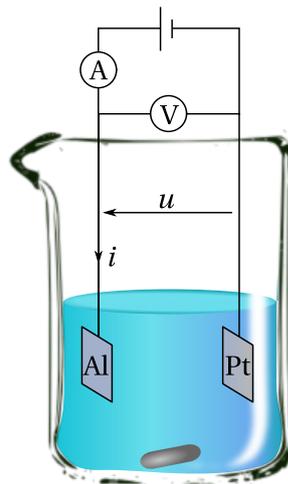


FIGURE 4.1 : Schéma de principe du montage permettant l'anodisation d'une plaque d'aluminium dans un électrolyte donné (la couleur de la solution n'est pas représentative).

4.2 Formation des pores

Malgré l'impression que ce chapitre risque de donner en présentant toutes sortes de méthodes efficaces dans la formation de couches nanoporeuses d'alumine de morphologie contrôlée, la formation par anodisation de pores et *a fortiori* de pores ordonnés n'est pas une opération qui doit être laissée au hasard. Il ne faut surtout pas oublier que tous les paramètres expérimentaux présentés au paragraphe précédent doivent être fixés à des valeurs appartenant à des intervalles donnés, plus ou moins larges et interdépendants. La réussite de l'opération n'est donc qu'un cas très particulier ; le moindre écart aux valeurs indiquées conduisant à une dégradation

de la qualité du résultat. En dépit de la grande place accordée à la description des cas idéaux², le lecteur ne doit pas oublier cette dure réalité expérimentale.

4.2.1 Chronologie générale de la formation

Il existe principalement deux méthodes menant à l'obtention des pores : l'anodisation conduite à courant constant (galvanostatique) qui a été majoritairement utilisée dans les premiers temps et l'anodisation à potentiel constant (potentiostatique). Les deux voies sont très voisines et conduisent à des résultats identiques. Bien entendu, la grandeur d'intérêt (à suivre dans le temps) du régime galvanostatique est le potentiel u tandis que celle du régime potentiostatique est le courant i . Nous allons tenter de mettre en parallèle l'évolution de ces grandeurs d'intérêt et les étapes de croissance des pores en prenant appui sur le discours sur la Figure 4.2. Cette figure présente dans sa partie supérieure l'allure des courbes de $u(t)$ et $i(t)$ lorsque, respectivement, i et u sont maintenus constants.

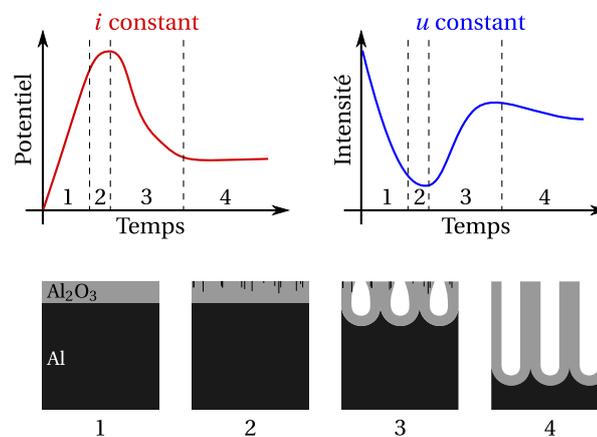


FIGURE 4.2 : Chronologie de la formation d'une couche d'alumine nanoporeuse par anodisation de l'aluminium. Partie supérieure : courbes de suivi d'une anodisation galvanostatique (à gauche) et potentiostatique (à droite). Partie inférieure : profil de la couche d'oxyde au cours du temps.

Étape 1 : le processus débute par l'apparition d'une couche plane d'oxyde à la surface de l'aluminium. Cet oxyde est un très bon isolant électrique. Au cours du temps, son épaisseur croît. Ainsi, le potentiel augmente si le courant est constant et le courant décroît exponentiellement si le potentiel est constant.

Étape 2 : des sortes de craquelures apparaissent dans la couche d'oxyde. La propagation de ces chemins individuels constitue un signe précurseur à l'apparition future des pores et les grandeurs électriques atteignent un extremum : un maximum pour $u(t)$ et un minimum pour $i(t)$.

Étape 3 : la barrière d'oxyde cède finalement et amorce la croissance de la structure poreuse. La vitesse de réaction repart à la hausse : $i(t)$ est croissante, $u(t)$ est décroissante. Elles atteignent à nouveau un extremum local, opposé au précédent.

2. Idéaux, mais tout de même accessibles expérimentalement !

Étape 4 : le régime permanent est atteint. Le potentiel est quasiment constant (très légèrement croissant) ainsi que le courant dans le cas potentiostatique (très légèrement décroissant). Ces très légères variations ne se distinguent vraiment qu'après plusieurs heures.

Les axes des graphiques de la Figure 4.2 ne sont pas gradués. L'amplitude des grandeurs électriques dépend naturellement des dimensions de l'échantillon d'aluminium. D'autres paramètres entrent également en jeu et affectent aussi l'aspect temporel du phénomène : la valeur du potentiel ou de courant choisi constant, la température, la concentration de l'électrolyte et ainsi le pH de la solution.

4.2.2 Cas de l'anodisation non poreuse

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré, sans en donner les conditions, le cas d'une anodisation donnant naissance à des pores. Avant de nous pencher plus précisément sur les phénomènes qui permettent d'en arriver là, prenons le temps de décrire plus en détail le cas pour lequel seule une couche classique d'oxyde se forme (étape 1 de la Figure 4.2). Il sera toujours temps, ensuite, de comprendre pourquoi et comment dans certaines conditions, des pores apparaissent.

La mise à profit de la couche protectrice d'oxyde à la surface de l'aluminium et de ses alliages pour la décoration et la protection date des années 1920. Pour obtenir cette fine couche d'alumine, deux voies sont envisageables. La méthode la plus simple consiste à exposer le métal à l'air. L'oxydation intervient de manière naturelle et conduit à une épaisseur d'oxyde de 2 à 3 nm. Cette couche constitue un très bon isolant et prévient les oxydations supplémentaires protégeant ainsi le métal. L'autre méthode consiste à réaliser une oxydation anodique en utilisant l'aluminium comme anode plongeant dans une cellule électrolytique. Ce processus permet de faire croître une épaisseur plus importante d'oxyde que par la méthode d'oxydation naturelle. En effet, dans le premier cas, la couche d'oxyde stoppe le contact entre le métal et l'électrolyte. Lors de l'anodisation, le champ électrique permet la migration des ions à travers l'isolant³. Étant donné le sens du champ électrique, les cations migrent du métal vers la solution ; les anions vont dans le sens opposé.

La Figure 4.3 schématise les réactions à l'œuvre. Les cations sont les ions Al^{3+} formés par simple oxydation à l'interface métal/oxyde. Les anions sont les ions HO^- et O^{2-} formés à partir des molécules d'eau à l'interface solution/oxyde. Tous ces ions sont les constituants de base nécessaires à la formation de l'alumine Al_2O_3 . Étant donné que la migration est bidirectionnelle, de l'alumine se forme au niveau des deux interfaces : 40% au niveau oxyde/solution et 60% au niveau métal/oxyde [31]. En fait, l'emploi d'un électrolyte neutre prévient la dissolution de l'alumine, c'est pourquoi le rendement de l'opération s'approche des 100% (pratiquement aucun ion Al^{3+} n'est libéré dans la solution) : le taux de conversion en alumine est maximal.

4.2.3 Naissance d'un pore

La condition *sine qua non* de la formation de pores dans la couche d'alumine obtenue par anodisation est l'emploi d'un électrolyte acide. La grande différence avec la formation d'une

3. Si nous considérons une différence de potentiel appliquée de quelques dizaines de volts et une épaisseur de couche d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres, le champ électrique est de l'ordre de 10^7 V/cm ce qui suffit à cette migration.

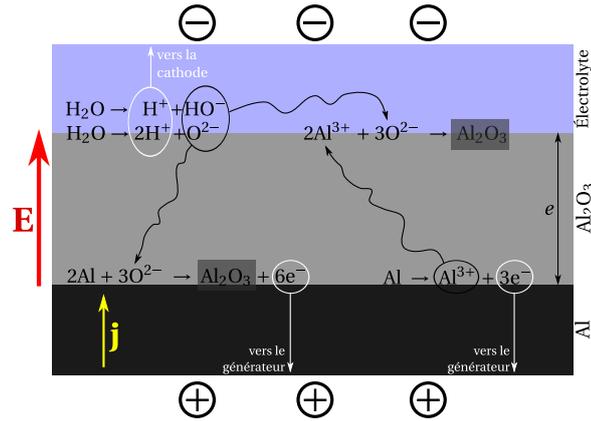


FIGURE 4.3 : Schéma des interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte dans le cas d'une anodisation par électrolyte neutre. Les différentes réactions globales ayant lieu au niveau de ces interfaces sont présentées ainsi que les migrations d'ions sous champ électrique. La couche d'alumine formée est plane.

couche plane est la présence d'une réaction de dissolution de l'alumine par la solution, conjointement à sa formation. La compétition de ces deux réactions opposées constitue la clé du succès.

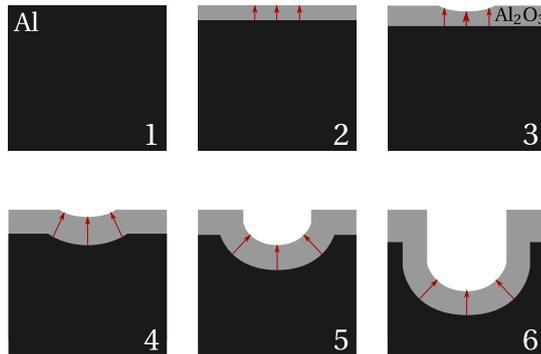


FIGURE 4.4 : Chronologie de la naissance d'un pore dans la couche d'alumine durant l'anodisation. Un défaut dans la couche d'alumine produit, avec le concours d'un champ électrique, une dissolution plus rapide et une amplification progressive du défaut initial : le pore est né.

La Figure 4.4 représente le processus de formation d'un pore. Les étapes 1 et 2 montrent à nouveau la croissance de la couche uniforme d'alumine à la surface du métal. Les flèches rouges représentent le champ électrique E régnant dans l'oxyde. La tension u étant fixée, l'intensité du champ est

$$E = \frac{u}{e}, \quad (4.1)$$

où e est l'épaisseur du diélectrique. Il est admis aujourd'hui qu'un grand nombre de défauts tels que des impuretés, des dislocations, des joints de grains cristallins ou des inclusions non-métalliques dans le métal peuvent être la cause d'une dissolution plus rapide en certains points de l'oxyde donnant naissance à des cuvettes sur le profil extérieur [32, 33] (étape 3). L'épaisseur n'étant pas régulière, le champ électrique est augmenté au niveau du creux. Ainsi, l'oxydation

de l'aluminium est accélérée au niveau du défaut et le creux est répliqué au niveau de l'interface métal/oxyde. (étape 4).

L'autre point important dans le processus d'anodisation est le taux de dissolution de l'alumine par la solution acide, qui répond à l'équation bilan suivante :



Cette dissolution existe naturellement mais elle est fortement accélérée par la présence d'un champ électrique. Par exemple, pour une anodisation conduite dans l'acide sulfurique H_2SO_4 à 1,5 M sous 17 V à 21°C, la vitesse de la dissolution sous champ a été estimée à 372,5 nm/min alors qu'elle n'est que de 0,084 nm/min lorsqu'elle n'est pas assistée [34], soit un ratio d'environ 4400 :1. Les lignes de champ électriques convergeant vers le défaut, la dissolution est accélérée au niveau du site à l'interface oxyde/électrolyte. Le défaut initial est amplifié (étape 5) et une cellule hémisphérique est formée. La courbure étant constante, le pore est peu à peu creusé dans le métal grâce aux phénomènes d'oxydation et de dissolution favorisés par le champ électrique.

4.3 Le problème de l'organisation des pores

La dernière étape présentée sur la Figure 4.2 laisse entrevoir une série de pores rectilignes, de morphologie régulière, disposés de manière homogène les uns par rapport aux autres. Si cette vision peut effectivement se réaliser, il faut néanmoins, pour y parvenir, prendre certaines précautions. L'objet de cette section est double : mettre en lumière les multiples dérives qui peuvent subvenir dans le cas général et donner des solutions pour obtenir une bonne régularité de pores (dernier paragraphe).

4.3.1 Croissance d'un pore isolé

Considérons la croissance d'un pore isolé⁴. La Figure 4.4 en a donné les étapes clés. Pour autant cette figure présente un cas idéal. En effet, la surface de l'aluminium, bien que fréquemment traitée avant l'anodisation, n'est pas exempte de défauts. Ce sont d'ailleurs ces défauts qui sont à l'origine de la croissance des pores. Il existe notamment des défauts d'inclinaison de surface. Ainsi, un pore, lorsqu'il est isolé, a peu de chance de croître perpendiculairement à la surface moyenne. Au contraire, il risque de s'incliner, voire d'adopter une direction variable et erratique au cours de sa progression. Son diamètre également risque de changer en fonction de la profondeur. La Figure 4.5 illustre cette situation.

4.3.2 Interaction entre deux pores

Bien entendu, un pore n'est jamais isolé. Le foisonnement de défauts de surface fait qu'une grande densité de pores est présente. Les différentes amorces sont donc en perpétuelle compétition et des contraintes de développement apparaissent entre elles. Deux pores voisins peuvent interagir de différentes manières. Trois possibilités sont évoquées ci-dessous et dépeintes en Figure 4.6.

4. Cette situation est purement fictive mais permet de comprendre certains problèmes dont la cause est intrinsèque à un seul pore et n'est pas à chercher dans l'interaction entre plusieurs pores.

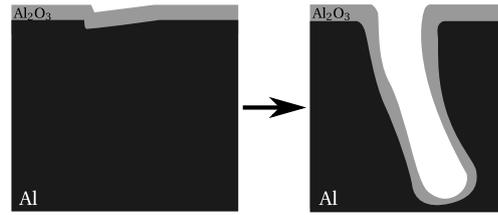


FIGURE 4.5 : Un pore isolé ne peut se développer de manière régulière. Des défauts de morphologie et de direction apparaissent nécessairement au cours de sa croissance.

Rapprochement et élargissement (1 → 2) : tant qu'il reste du métal entre deux pores, il existe un champ électrique au travers de la paroi d'oxyde. Le phénomène formation/dissolution d'alumine continue donc radialement et le pore gagne en diamètre. Une fois que les deux pores sont en contact via leur oxyde, le diamètre est fixé.

Éloignement (3 → 4) : si deux pores se sont développés trop proches l'un de l'autre, c'est-à-dire que l'épaisseur d'alumine les séparant est inférieure au double de l'épaisseur de la paroi naturelle d'un pore, des contraintes d'évolution vont pousser les pores à s'éloigner afin d'atteindre la distance minimale de séparation.

Fusion (5 → 6) : si deux pores de faible diamètre sont juxtaposés, il peuvent fusionner si l'environnement interdit leur éloignement.

4.3.3 Phénomène d'auto-organisation des pores

Le problème de l'auto-organisation des pores a été grandement étudié [36–40]. Le modèle le plus communément admis est celui qui met en avant les contraintes mécaniques prenant naissance lors du processus d'anodisation [37, 41]. En effet, lors de l'oxydation de l'aluminium, il y a un phénomène de dilatation : un volume de métal aluminium donne un volume plus important d'alumine. C'est cette expansion qui serait à l'origine de la répulsion ayant lieu entre deux pores [37].

Ainsi, ce sont la forte densité de pores et les interactions entre les pores voisins qui est à l'origine du phénomène d'auto-organisation. La structure hexagonale est obtenue naturellement car elle permet de maximiser la densité surfacique de pores (cf. Figure 4.7). Pourtant, cet arrangement naturel des pores ne se produit que dans une fenêtre réduite des conditions expérimentales. Des électrolytes tels que les acides sulfurique, oxalique ou orthophosphorique, utilisés à basse température donnent de bons résultats. Le potentiel doit être ajusté en fonction de l'électrolyte afin de ne pas conduire à la rupture de la couche d'oxyde (potentiels trop élevés). D'autre part, le régime d'auto-organisation est obtenu pour une valeur particulière du potentiel. Tout écart à cette valeur cible conduit à une réduction drastique du degré d'organisation [42].

4.3.4 Méthodes d'obtention de pores organisés

Nous venons de voir que les pores, lors de leur croissance, s'organisent les uns par rapport aux autres grâce aux interactions qui les contraignent. L'ordre et la régularité n'apparaissent cependant pas tout de suite. L'anodisation doit être menée pendant plusieurs heures (souvent plus de 15) et conduire à une couche d'alumine de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur

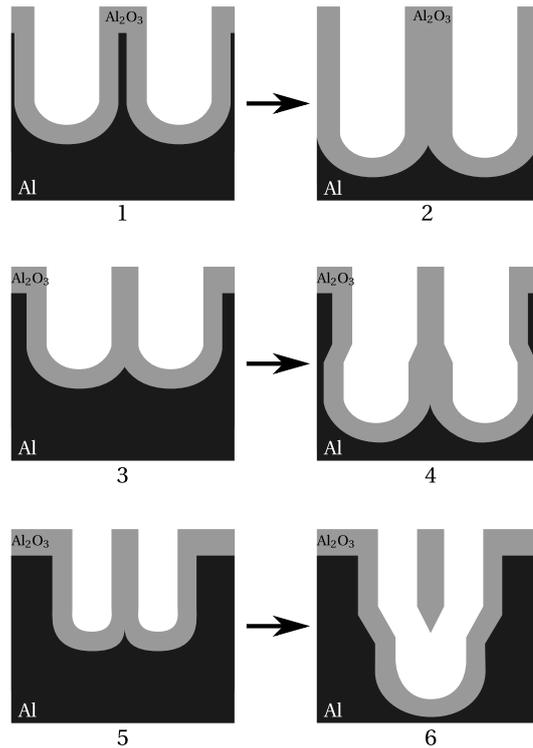


FIGURE 4.6 : Schémas de croissance de deux pores en interaction. Trois cas de figure sont envisagés. Les pores ne se touchent pas initialement (1) : ils grossissent diamétralement afin d'éliminer l'aluminium rémanent (2). Les pores sont trop proches et la barrière les séparant est trop fine (3) : ils se repoussent et dévient de leur trajectoire initiale (4). Les pores sont issus de deux défauts très proches et sont contraints par l'extérieur (5) : ils fusionnent afin de former un pore plus gros (6). (Figure inspirée de [35]).

avant que l'organisation et l'homogénéité sur les dimensions morphologiques des pores ne soient satisfaisantes. C'est pourquoi il n'est pas envisageable d'utiliser le principe de l'anodisation simple pour obtenir une couche organisée.

Il existe à l'heure actuelle deux méthodes pour l'obtention de pores réguliers, rectilignes et parallèles : la méthode d'anodisation en deux étapes⁵ et la méthode de pré-incrustation de motif⁶. Nous les décrivons en détail ci-après.

La double anodisation

C'est Masuda et Satoh qui ont pour la première fois, en 1996, décrit cette méthode [38]. Elle consiste à mener à bien une première anodisation de l'alumine avec un électrolyte donné et le potentiel associé (voir Tab. 4.1). Cette première étape doit être suffisamment longue pour que le fond des pores voie naître la parfaite organisation attendue. Cette étape est suivie d'une suppression de l'alumine formée. Conformément à la méthode de Masuda, une dissolution de l'alumine est effectuée. La solution communément utilisée consiste en un mélange de H_3PO_4 (6% en masse) et de H_2CrO_4 (1,8% en masse) à une température comprise entre 60 et 80°C (cf. [42, 45, 46]). L'intérêt d'une telle opération est de laisser à terme à la surface de l'alumi-

5. "two-step anodization process"

6. "prepatternning process"

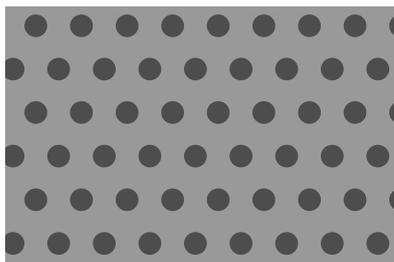


FIGURE 4.7 : Arrangement hexagonal des pores obtenu après l'auto-organisation observée à l'issue d'une première anodisation menée pendant une durée suffisante et dans les conditions expérimentales (électrolyte, température, potentiel) optimales (cf. tab 4.1).

Électrolyte et [concentration]	Température (°C)	Fenêtre de potentiel (V)	Potentiel optimal (V)	Distance interpore (nm)	Réf.
H ₂ SO ₄ [0,3 M]	10	10 – 25	25	60	[43, 44]
H ₂ C ₂ O ₄ [0,3 M]	1 – 5	30 – 100	40	100	[43]
H ₃ PO ₄ [0,3 M]	0 – 5	160 – 195	195	500	[43]

TABLEAU 4.1 : Paramètres d'anodisation optimaux en fonction de l'électrolyte choisi. La fenêtre de potentiel correspond à la formation de pores plus ou moins organisés. Le potentiel optimal assure une organisation maximale des pores après une durée suffisante. (Données issues de [42]).

niium, les amorces parfaitement ordonnées des pores (voir étape Dissolution, Fig.4.9). Le temps nécessaire à la totale dissolution de l'oxyde dépend bien sûr de la durée de la première anodisation et de la quantité d'alumine formée. Cela peut aller de plusieurs minutes à quelques heures. La suite consiste à appliquer, dans des conditions identiques, une seconde anodisation de la surface préparée. L'ordre étant déjà présent, les pores vont tout de suite suivre un développement parfaitement régulier. La couche ainsi obtenue est idéale. En fonction de l'électrolyte, différentes conditions ont été expérimentées. Un petit échantillon de ces conditions est présenté dans le Tableau 4.2.

Électrolyte	1 ^{ère} anodisation			Dissolution		2 ^{nde} anodisation		Ref.
	Temp. (°C)	Pot. (V)	Durée (min)	Temp. (°C)	Durée (min)	Durée (min)	Épaisseur d'oxyde (µm)	
H ₂ SO ₄ 0,3 M	10	25	1320	60	–	5940	~200	[47]
H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	0	40	20	60	5	120	10	[48]
H ₃ PO ₄ 0,15 M	2	195	120	60	600	1200	1,2–1,5	[49]

TABLEAU 4.2 : Paramètres optimaux testés pour différents électrolytes pour l'obtention d'une couche d'alumine auto-organisée à l'issue d'une double anodisation. (Données issues de [42]).

Il existe des variantes à cette méthode suivant le même schéma d'action. Elles concernent la suppression de l'alumine entre les deux anodisations. La première variante est légère. Il s'agit d'une variation des proportions de la solution d'attaque : H₃PO₄ à 0,4 ou 0,5 M et H₂CrO₄ à

0,5 M [50]. La seconde variante est plus marquante. Nous la devons à Schneider *et al.* [51]. Ces derniers ont utilisé une façon innovante de se débarrasser de la couche d'alumine désordonnée. La voie chimique est abandonnée au profit d'un détachement par voie électrique. À la fin de la première anodisation, le potentiel est inversé (la valeur absolue est maintenue). La durée de l'opération avoisine la durée allouée à la première anodisation. L'opération conduit à une couche d'oxyde libre, de flexibilité mécanique accrue, ce qui constitue l'avantage majeur de cette variante (le temps nécessaire étant, lui, plutôt un point négatif).

La pré-incrustation de motif

Cette méthode consiste à remplacer la première anodisation comme moyen d'obtenir les amorces ordonnées de pores par l'implémentation directe du motif sur la surface à traiter. Les méthodes d'impression du motif sont nombreuses, plus ou moins efficaces, rapides et coûteuses. Parmi elles, on compte :

- l'indentation directe par la sonde d'un microscope en champ proche [52],
- la lithographie par faisceau ionique, qui a donné lieu au dépôt d'un brevet [53],
- la lithographie holographique [54],
- la lithographie par faisceau d'ions focalisés [55],
- l'impression mécanique par tampon.

Les quatre premières méthodes requièrent l'application d'une grande précision lors de la fabrication de chaque échantillon. Ce sont des méthodes, certes très efficaces, mais également très lentes. À l'inverse, l'impression mécanique demande une grande précision dans l'élaboration du tampon mais ce tampon peut ensuite servir à la fabrication de plusieurs échantillons successifs. Pour cette raison principale, elle reste, de loin, la plus usitée. Le tampon consiste en un motif d'éléments convexes (proéminents). Il peut être fabriqué à base de carbure de silicium (SiC) [56], de nitrure de silicium (Si₃N₄) [57], de nickel (Ni) [58] ou encore de polydiméthylsiloxane (PDMS) [59]. Une presse hydraulique est généralement utilisée pour imprimer la forme du tampon sur l'aluminium. À l'issue de l'opération, le motif concave est obtenu, parfait négatif du tampon. Différents motifs peuvent être imprimés sur l'aluminium conduisant à des cellules de formes différentes : hexagonales (structure naturelle), carrée ou triangulaire [60].



FIGURE 4.8 : Méthode de pré-incrustation de motif par impression mécanique. (1) Le tampon consiste en un motif convexe. (2) Par un système de presse, le tampon est appliqué sur l'échantillon. (3) Le motif concave est alors imprimé sur la surface d'aluminium, parfait négatif du tampon. (4) L'échantillon est anodisé selon une structure organisée.

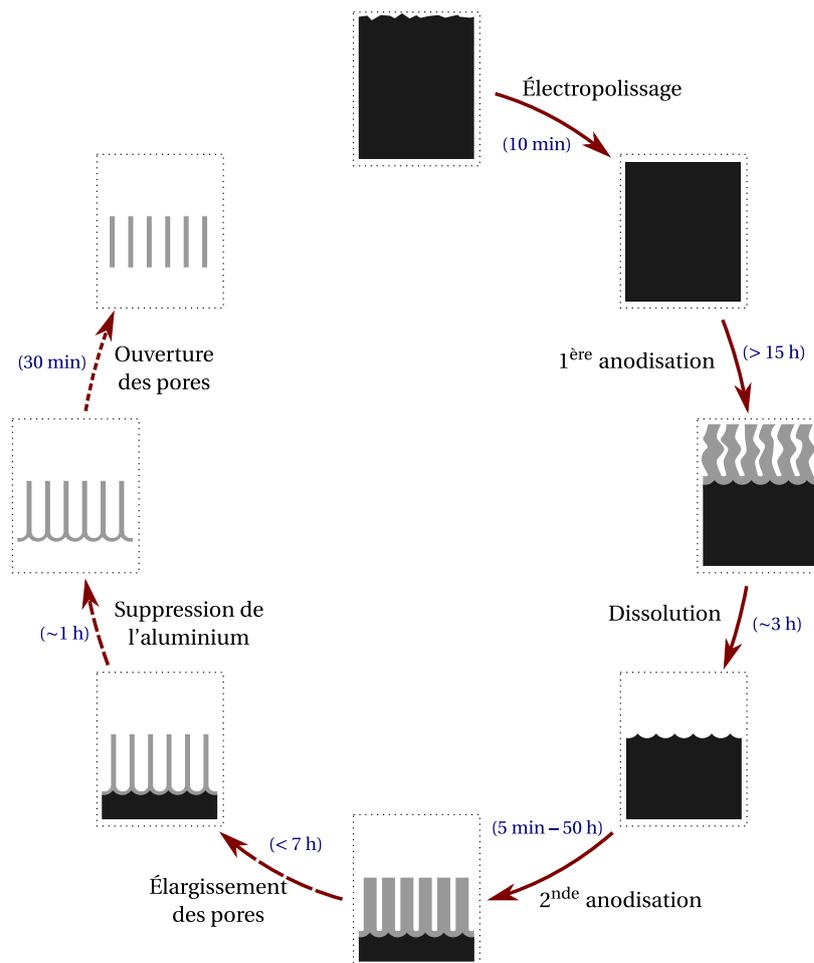


FIGURE 4.9 : Schématisation de quelques étapes clés de fabrication de surfaces ou membranes nanoporeuses d'alumine. Les flèches pleines dénotent les étapes minimales nécessaires à l'obtention d'une couche organisée. Les flèches pointillées représentent des étapes supplémentaires permettant d'aller plus loin. La finalité est l'obtention d'une membrane perméable de morphologie parfaitement maîtrisée.

4.4 Matériels utilisés, méthodes mises en œuvre et résultats obtenus

4.4.1 La méthode générale

Pour la fabrication des échantillons utilisés pour l'écriture de cet ouvrage, la méthode employée consiste en une succession d'étapes clairement différenciées. Le but étant, au minimum l'obtention d'une couche d'alumine nanoporeuse régulière, les étapes **1** à **9** sont incontournables. Les étapes ultérieures sont facultatives et dépendent de l'objectif. Si toutes les étapes sont menées à bien, le résultat doit consister en une membrane perméable d'alumine nanoporeuse, régulière, de morphologie parfaitement contrôlée. La Figure 4.9 schématise quelques unes des étapes principales.

1 Nettoyage :

Solutions : quatre bains successifs :

- (a) Trichloroéthylène

- (b) Acétone
- (c) Méthanol
- (d) Eau désionisée

Durée : 5 minutes
Température : ambiante
Conditions particulières : bains sous ultra-sons

2 Décapage/Dégraissage :

Solution : HF : HNO₃ : HCl : H₂O (1 : 10 : 20 : 69)
Température : ambiante
Durée : 5 minutes sur chaque face

3 Fenêtrage de l'échantillon :

Objectif : n'exposer qu'une zone définie aux traitements électrochimiques
Matière : résine de protection "Black Wax"
Conditions : application par fusion sur plaque chauffante

4 Électropolissage :

Objectif : éliminer les défauts de surface de l'échantillon
Méthode : voie électrochimique *Solution* : HClO₄ : EtOH (1 : 3)
Potentiel : 15 V
Température : 3°C
Durée : 5 min

5 Première anodisation :

Objectif : obtenir une auto-organisation des pores d'alumine
Méthode : voie électrochimique *Solution* : H₂C₂O₄ 0,3 M
Potentiel : 40 V
Température : 3°C
Durée : > 15 h

6 Suppression du fenêtrage :

Objectif : ne pas polluer la solution de dissolution de l'alumine par la résine
Solution : trichloroéthylène

7 Dissolution de l'alumine :

Objectif : retrouver une surface d'aluminium avec amorces de pores organisées
Solution : H₃PO₄ : H₂CrO₄ (50 :50)
Température : 60°C
Durée : 3 h ou plus (selon la durée de la 1^{ère} anodisation)

8 Re-fenêtrage :

Matière : Black Wax ou S1818 selon la durée de la seconde anodisation
Précisions : S1818 est plus simple à appliquer (pinceau) mais moins résistante dans le temps.

9 **Seconde anodisation :**

Objectif : obtenir des pores parfaitement réguliers

Méthode : voie électrochimique

Solution : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M

Potentiel : 40 V

Température : 3°C

Durée : de quelques minutes à plusieurs heures (croissance de $\sim 2,5 \mu\text{m/h}$)

10 **Élargissement des pores :**

Objectif : obtenir des pores de diamètre donné (supérieur au diamètre natif)

Méthode : dissolution chimique

Solution : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M

Température : 30°C

11 **Suppression de l'aluminium :**

Objectif : désolidariser la membrane d'alumine de son support

Méthode : attaque chimique

Solution : HgCl_2

Durée : de 30 min à 1 h selon la répartition de l'aluminium

Température : ambiante

12 **Ouverture du fond des pores :**

Objectif : obtenir une membrane perméable (pores traversants)

Méthode : dissolution chimique de la couche inférieure d'alumine (fond des pores)

Solution : H_3PO_4 5% en masse

Température : 30°C

Durée : ~ 35 min

4.4.2 Contrôle et optimisation des principales étapes du procédé d'élaboration

Parmi les étapes précédentes, certaines constituent des marqueurs du bon déroulement du processus d'élaboration des membranes nanoporeuses. À ce titre, nous allons développer dans cette section les résultats obtenus lors de ces étapes clés.

Caractérisation de la séquence d'électropolissage. La Figure 4.10 montre l'évolution de la densité de courant lors du traitement par électropolissage d'un échantillon d'aluminium. L'échantillon apparaît également sur cette figure avant et après traitement. Il faut noter la couche protectrice qui définit la fenêtre d'intérêt de l'échantillon qui est traitée. Cette zone a une surface apparente de $4,0 \text{ cm}^2$. Cette donnée permet de tracer la densité de courant plutôt que l'intensité absolue ce qui autorise la comparaison entre échantillons. La courbe présente une forte décroissance en tout début de traitement. Au bout de 60 secondes, le courant a pratiquement atteint sa valeur finale. La diminution du courant est due à la décroissance de la rugosité de la surface (baisse de la surface réelle). La densité de courant au début vaut $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et chute finalement à $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Si l'on considère que l'intensité du courant est proportionnelle à la surface réelle d'aluminium et que la rugosité finale est très proche de 1 (surface sans défauts),

alors on peut estimer la rugosité initiale à 6. Ce résultat ne semble guère crédible au vu de la relative finesse des plaques d'aluminium utilisées. En fait, i n'est pas proportionnelle à $S_{réelle}$. En effet, la densité de courant est plus forte au niveau des aspérités. Ce phénomène est connu sous le nom de "pouvoir des pointes". Cet effet est d'ailleurs à l'origine du polissage de la surface en augmentant la vitesse de réaction au niveau des défauts ce qui les amène à disparaître rapidement.

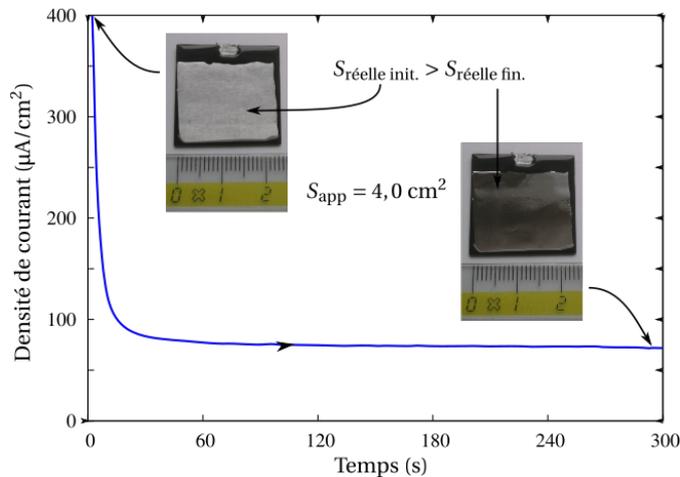


FIGURE 4.10 : Évolution de la densité de courant mesurée au cours de l'étape d'électropolissage d'une feuille d'aluminium de surface apparente de 4 cm^2 .

Description d'une courbe expérimentale d'anodisation. La Figure 4.11 présente l'allure classique d'une courbe d'anodisation potentiostatique (première ou seconde, elles sont identiques) menée sous un potentiel de 40 V. Ici encore, la surface traitée est de $4,0 \text{ cm}^2$. L'allure est conforme à celle donnée en Figure 4.1. Le minimum est atteint au bout d'une trentaine de secondes et marque l'apparition des amorces de pores. Le régime permanent de construction de la couche d'alumine nanoporeuse apparaît après 5 à 6 minutes. La décroissance de l'intensité est alors très lente et ralentit de plus en plus au cours du temps.

Caractérisation des surfaces obtenues par microscopie électronique. La caractérisation de la topographie des surfaces d'alumine a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé est un Zeiss Supra 55 VP pourvu d'un détecteur d'électrons secondaires⁷ et un détecteur intégré dans la colonne⁸. La tension accélératrice était de 3 kV et la distance de travail de 4 mm. La Figure 4.12 présente deux images d'une couche d'alumine nanoporeuse sur son support d'aluminium obtenues par cette technique. La vue de dessus (A) montre l'organisation hexagonale des pores à l'échelle du micron. Ces pores ont été créés par anodisation de l'aluminium dans l'acide oxalique 0,3 M. La durée de la seconde anodisation a été fixée à 10 minutes conférant à la couche une épaisseur d'environ 400 nm. Ceci est visible sur la coupe transversale (B). Cette deuxième image montre les pores après un élargissement de 3 h dans l'acide oxalique à 30°C. La régularité transversale des pores est notable. De plus, la

7. En anglais "Secondary Electrons" soit un détecteur noté "SE".

8. Détecteur "in-lens" pour "dans la lentille".

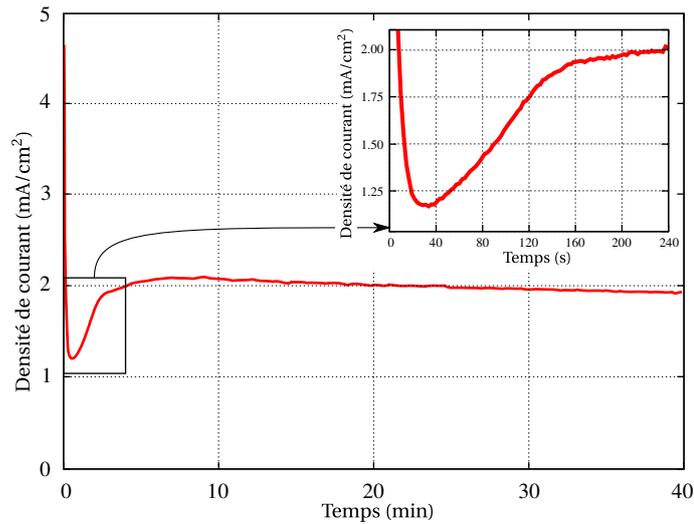


FIGURE 4.11 : Évolution de l'intensité du courant durant le processus d'anodisation d'une surface d'alumine

couche barrière constituant le fond des tubes est parfaitement mise en évidence. La réalité est très proche des schémas présentés jusqu'ici (voir par exemple Fig. 4.2).

L'élargissement des pores L'efficacité de la méthode d'augmentation du diamètre des pores par dissolution lente dans l'acide oxalique est démontrée visuellement par la Figure 4.13. Nous pouvons y voir des clichés MEB de la surface d'un même échantillon ayant été plongé, sous agitation, dans un bain d'acide oxalique 0,3 M à 30°C pendant des durées différentes. La durée de 7h30 est la durée maximale que nous avons pu appliquer. Au delà, les pores disparaissent et seules perdurent les amorces⁹. Le graphique de la Figure 4.14 présente l'évolution temporelle en diamètre des pores au cours de l'opération d'élargissement.

4.5 “*Hard anodization*” : une nouvelle méthode de fabrication

4.5.1 Bref historique de la méthode

Le Tableau 4.1 de la page 72 présentait les paramètres optimaux pour l'obtention de pores auto-organisés en fonction de la nature de l'électrolyte utilisé. Ce procédé, connu sous le nom de “*Mild Anodization*” (MA), bien qu'optimisé par Masuda et Fukuda via leur méthode de double anodisation, n'a jamais été utilisé par l'industrie à grande échelle. La raison principale est la vitesse limitée de croissance de la couche d'oxyde nanoporeux (de 2 à 6 $\mu\text{m/h}$). Il existe une autre façon plus rapide de construire de telles couches connue sous le nom de “*Hard Anodization*” (HA), mise au point dans les années 60 [61]. La HA, basée sur l'acide sulfurique, recueille les faveurs de l'industrie grâce à sa grande vitesse de croissance (de 50 à 100 $\mu\text{m/h}$) [62–64]. Les domaines d'utilisation vont du traitement de surface des casseroles, l'ingénierie automobile, les machines textiles, etc. [65]. Malheureusement, cette méthode a longtemps été boudée par la

9. Il s'agit d'ailleurs d'un effet pervers car un cliché MEB de la surface pris du dessus ne suffit pas à mettre en évidence la disparition des pores car les amorces sont toujours présentes. Un cliché en vue oblique ou transversale s'avère nécessaire.

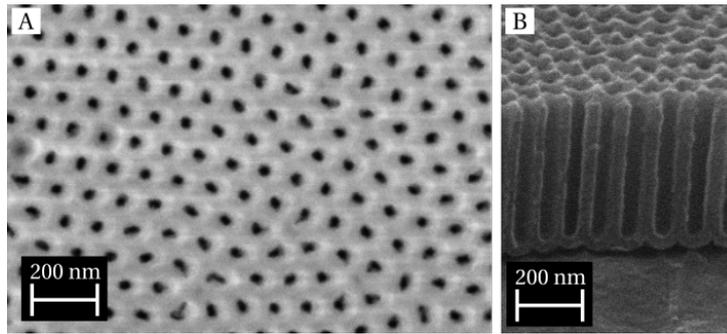


FIGURE 4.12 : Images MEB de couches d'alumine nanoporeuse. A : vue de dessus des pores obtenus après la seconde anodisation sans élargissement. B : vue transversale des pores élargis par une dissolution dans l'acide oxalique d'une durée de 3 heures.

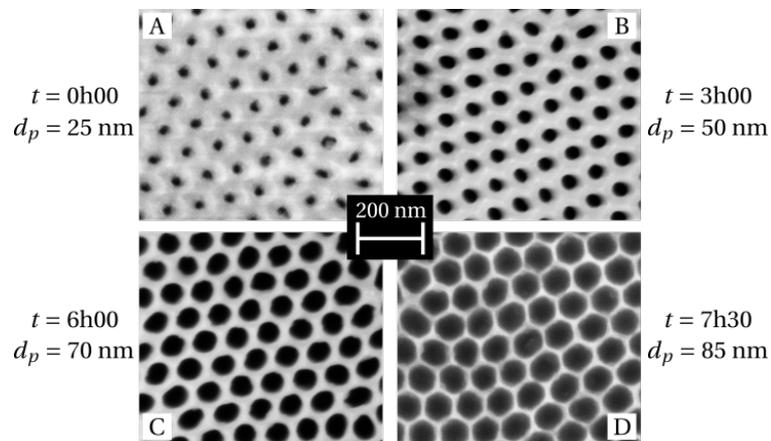


FIGURE 4.13 : Vues de dessus, obtenues par microscopie électronique à balayage, de surfaces d'alumine nanoporeuses après diverses durées d'élargissement des pores. Le diamètre initial des pores est de 25 nm (A). Les durées d'immersion dans l'acide oxalique sont indiquées (t) ainsi que les diamètres des pores associés (d_p) à différents stades (B), (C) et (D).

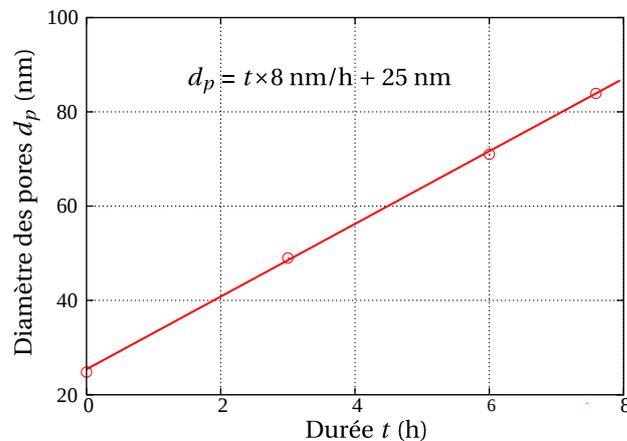


FIGURE 4.14 : Évolution du diamètre des pores avec la durée de dissolution dans un bain d'acide oxalique 0,3 M à 30°C.

recherche à cause de difficultés dans le contrôle des paramètres morphologiques des couches formées.

L'article de Lee *et al.* [65], paru dans la célèbre revue Nature en 2006, présente une méthode d'obtention de couches d'alumine nanoporeuse, utilisant l'acide oxalique et une préparation de la surface par pré-incrustation d'un motif hexagonal dont le pas caractéristique est adapté à la distance interpore d'auto-organisation constaté pour le potentiel utilisé. Cette distance va de 250 nm pour un potentiel de 120 V jusqu'à 300 nm pour 150 V. Les diamètres naturels des pores évoluent entre 49 et 59 nm pour cette gamme de potentiels.

4.5.2 Essais de fabrication

Le principal problème de la méthode proposée par Lee *et al.* réside dans le fait que l'application d'un tampon est nécessaire pour la fabrication d'une couche organisée. Cela constitue une étape préliminaire d'un ordre complètement différent de la voie électrochimique mise en œuvre pour la suite. La préparation du tampon fait en effet appel à des procédés plus techniques et constitue un écueil pour la simplicité de fabrication. Pour échapper à cette étape, nous avons marié le principe de Hard Anodization et la méthode de double anodisation. Afin d'éviter les catastrophes électroniques, la première anodisation débute par une MA (40 V maintenus pendant 10 minutes). Pour les mêmes raisons, la HA est amorcée par une phase de montée en potentiel. Partant de 40 V (tel qu'en MA), le potentiel est augmenté linéairement (rampe) jusqu'à sa valeur finale de 100 V sur une durée de 5 minutes (pente de 12 V/min). Puis le potentiel est maintenu constant pour une durée propre à l'étape et à l'épaisseur souhaitée. L'ensemble de la procédure d'anodisation est décrit dans le diagramme de la Figure 4.15. Après fabrication, les pores ont été élargis par dissolution dans l'acide oxalique à 30°C.

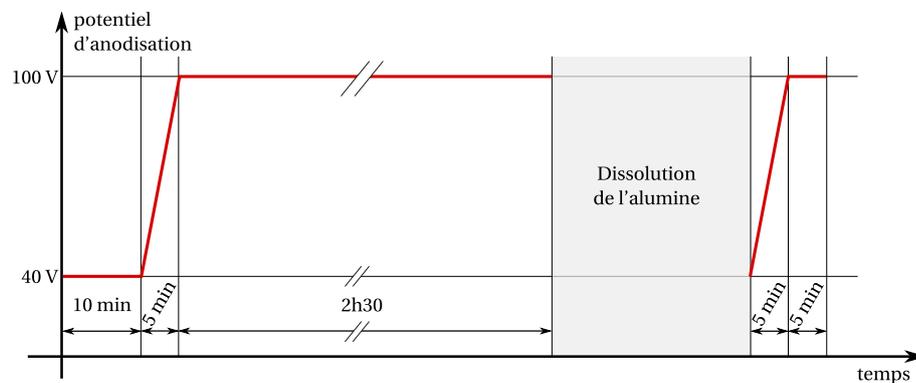


FIGURE 4.15 : Schéma temporel du potentiel appliqué lors de la première anodisation (à gauche) et de la seconde (à droite). Une étape de dissolution de l'alumine s'intercale entre ces deux périodes.

4.5.3 Les problèmes et leurs solutions

La gestion de la station de travail

La première difficulté à surmonter pour mettre en œuvre ce nouveau genre de fabrication est la gestion temporelle du potentiel. Il n'est pas envisageable de moduler manuellement la

tension électrique de travail. Pour pallier ce problème, un système automatisé a été mis au point afin de gérer la station de travail. Un programme a été réalisé grâce au logiciel LabVIEW (pour Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench). Le langage de programmation est dit *langage G* pour “graphique”. En effet, contrairement aux langages classiques (C, Fortran, Visual Basic, etc) où les commandes sont écrites, un programme LabVIEW se construit par l’assemblage de blocs liés par des fils, à la manière du câblage d’un montage électronique. LabVIEW a été pensé pour la conception de systèmes de contrôle virtuels d’appareils à l’existence bien réelle via leurs drivers respectifs.

Le programme réalisé permet, entre autres,

- la commande du générateur avec la programmation de différents types de formes de potentiel,
- le suivi et l’enregistrement de la tension et du courant au cours de l’expérience,
- l’enregistrement, dans le fichier de données, de tous les paramètres de manipulation et d’identification de l’échantillon traité,
- la tenue d’un fichier journal gardant une trace de toutes les expériences menées et de toutes leurs caractéristiques (la station gère aussi l’anodisation d’autres métaux tels que le titane)
- d’autres fonctions “intelligentes” telles que l’affichage de la progression de l’opération en cours facilitant son suivi, une sécurité sur l’effacement des fichiers de mesures, ...

Forts courants et échauffement

Le principal problème rencontré lors de la transposition à la Hard Anodization est l’apparition de forts courants électriques. La méthode classique que nous utilisons consiste à tenir l’échantillon sur sa partie supérieure à l’aide d’une pince crocodile. Dans cette configuration, le courant circule parallèlement à la surface de l’échantillon. Sa résistance électrique est donc grande car la section utile est celle de la tranche ($0,25 \times 25 \text{ mm}^2$) donc très faible. Le résultat est un échauffement de la plaque par effet JOULE. Cet échauffement présente deux inconvénients majeurs :

1. il fait fondre la résine utilisée afin de définir une zone de travail sur l’échantillon et permettre plus tard la séparation de l’alumine de son support d’aluminium,
2. et plus grave encore, il compromet grandement l’organisation et la structuration de la couche d’oxyde.

Si le premier point peut être réglé en choisissant une autre matière protectrice, le second est beaucoup plus ennuyeux. Il faut augmenter la vitesse d’agitation afin de maintenir une température plus basse. Mais même dans ce cas, la température reste haute et, surtout, inconnue. Tout cela n’assure pas une bonne répétabilité du processus.

Un nouveau système de fabrication permet de régler les deux problèmes à la fois. Le schéma de cette nouvelle station de travail, inspiré de l’article de Lee *et al.* [65], est donné en Figure 4.16. L’échantillon à traiter se situe à l’interface entre la solution électrolytique contenue dans un tube en PTFE¹⁰ et une plaque d’aluminium le reliant au pôle positif du générateur de tension.

10. Le sigle PTFE signifie polytétrafluoroéthylène. Cette matière est plus connue sous l’un de ses noms commerciaux, *Téflon*, marque déposée par Du Pont de Nemours.

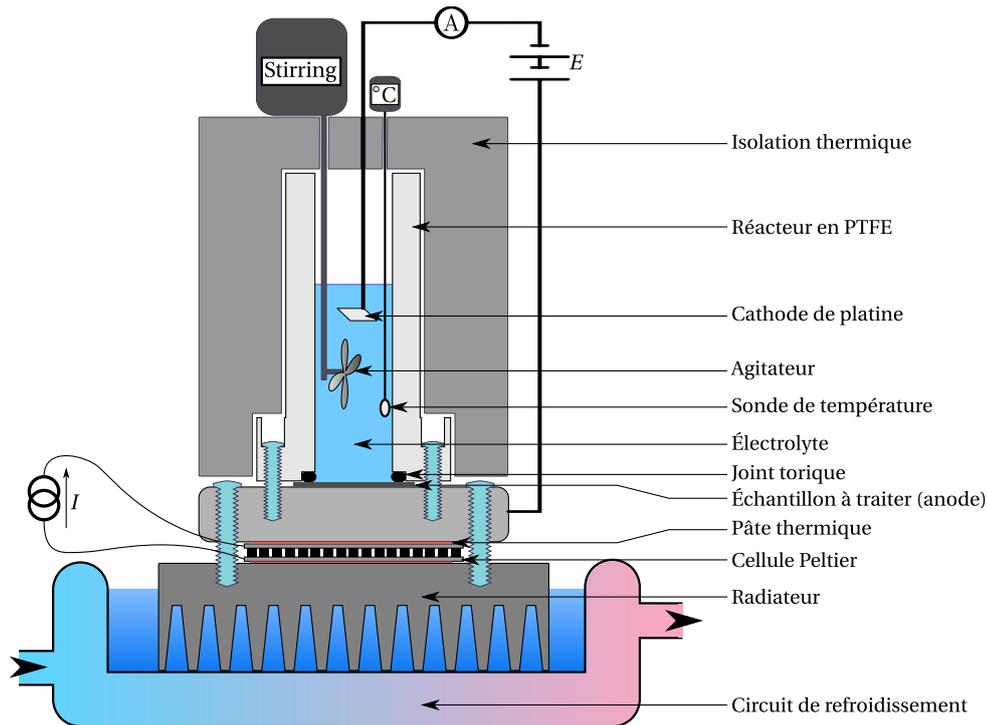


FIGURE 4.16 : Schéma de la station de travail adaptée à la mise en œuvre de la Hard Anodization.

Le système de refroidissement est une cellule à effet PELTIER alimentée par un générateur de courant. Le schéma, très détaillé, parle de lui-même. Nous allons simplement mettre en avant la résolution des deux problèmes. La résine n'est plus nécessaire car la zone de travail est définie par un joint torique qui limite l'étendue du contact entre l'aluminium et la solution. L'effet JOULE est très limité car le courant circule cette fois perpendiculairement aux faces et jouit donc d'une résistance beaucoup plus faible (d'un facteur d'environ 100).

4.5.4 Résultats

La Figure 4.17 présente quelques clichés MEB de la couche nanoporeuse au fil de la progression de la fabrication. La première image (A) reflète l'état de la surface juste après la seconde anodisation. Nous apercevons des sortes de cellules issues de la première anodisation qui ont résisté à la dissolution qui a pourtant duré une nuit (~15h). Les cellules sont, en moyenne, distantes de 230 nm. Cela est en accord avec les 250 nm rapportés pour une tension de 120 V. Le fond plat de ces cellules semble piqué de quelques trous distribués de façon aléatoire. Ceci est dû au fait que la seconde anodisation a débuté à 40 V afin de ne pas abîmer la surface. Ce potentiel étant associé à une distance interpore de 100 nm, la pré-organisation de la première étape est sans effet au tout début. L'image suivante (B) montre une vue en coupe de la couche d'alumine. À ce stade, la surface a subi une ouverture des pores durant trente minutes. La plus grande difficulté pour la réalisation d'une belle image transversale est l'obtention d'une coupe très nette et régulière le long d'une rangée de pores. L'image B présente une coupe qui a cette régularité le long de quelques pores d'une extrémité à l'autre. En nous basant sur cette partie, nous pouvons attester du caractère rectiligne très marqué des pores. Les autres parties de

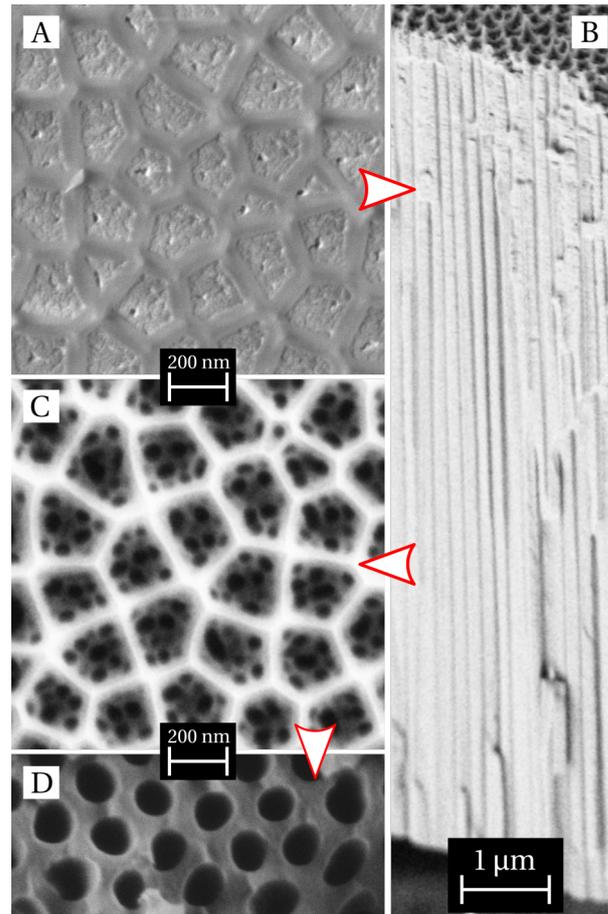


FIGURE 4.17 : Clichés MEB de la surface d'alumine obtenue après deux étapes de Hard Anodization. A : vue de dessus de la surface (pas de dissolution des pores). B : vue en coupe après une dissolution de 30 minutes. C : vue de dessus après une dissolution de 3 heures. D : vue selon un plan interne à la couche, parallèle à la surface, après 7 heures d'élargissement des pores.

l'image montrent une rupture qui s'est faite sur des plans variables. Le cliché (C) est à nouveau une vue du dessus. Cette fois, les pores ont été élargis durant trois heures. Les cellules initiales sont encore très visibles. Par comparaison avec (A), nous voyons que les piqûres initialement peu marquées ont été magnifiées. La surface présente clairement deux échelles : les cellules de 230 nm présentant une organisation limitée mais des frontières très marquées et les petits orifices intérieurs à la distribution tout à fait aléatoire. Ce désordre n'est propre qu'à une fine couche supérieure ; en attestent le cliché (B) et l'image suivante. Cette image (D) montre une coupe parallèle à la surface mais dans un plan inférieur. Ici, la dissolution a atteint une durée de sept heures. Encore une fois, c'est l'obtention d'un plan de coupe net qui est le facteur limitant dans ce genre de prise de vue. L'image montre d'ailleurs que la coupe n'est pas parfaitement plane sur la droite. Ceci étant, en faisant abstraction de cet artéfact, nous pouvons juger encore une fois d'une bonne régularité des pores, tant dans leur distribution (très proche du réseau hexagonal) que dans leur diamètre (environ 100 nm à ce stade).

★ ★ ★

Chapitre 5

Tension de ligne et mouillage des nanoporeux

*« There may not be anything new under the sun, but there is always
a new angle to look at it. »*

Abraham Marmur

Sommaire

5.1 La tension de ligne	86
5.1.1 Un paramètre fuyant à apprivoiser	86
5.1.2 Considérations théoriques	87
5.2 Mesures et résultats expérimentaux	89
5.2.1 Protocole de mesure des angles de contact	89
5.2.2 Rappel sur les surfaces utilisées	89
5.2.3 Résultats des mesures	90
5.3 Établissement d'un modèle de mouillage	91
5.4 Confrontation des modèles à l'expérience	95
5.4.1 Les modèles de CASSIE, de WENZEL et de LAPLACE	95
5.4.2 Le modèle de LAPLACE modifié	96
5.4.3 Capillarité et tension de ligne : le modèle CLT	98
5.4.4 Bilan : contribution des différents modèles	100
5.5 Conclusions	101

LA FABRICATION de surfaces nanoporeuses, présentée dans le chapitre précédent, ouvre un vaste et formidable champ d'étude. Étant donné la toute relative simplicité requise pour leur obtention et le contrôle pointu que nous possédons sur leur morphologie, les couches d'alumine nanotexturées sont de véritables petits objets d'expérience à la géométrie connue et bien maîtrisée. La grande régularité d'organisation des pores ainsi que la parfaite répétabilité des processus de construction sont autant d'atouts supplémentaires pour ces "nanotubes à essais". Si de telles surfaces sont promises à des utilisations dans des domaines aussi divers que la médecine, la pharmacie, la nanophotonique, la nanofluidique, la photocatalyse, etc., nous ne connaissons pas bien le comportement des liquides vis-à-vis de si petites aspérités. Bien sûr, il est toujours possible de se contenter de décrire des comportements, de faire des observations et relater les faits sans en chercher la cause. Les principaux écueils de cette façon d'opérer sont, d'une part, de devoir mener des expériences autant de fois qu'il y a de morphologies différentes ce qui limite l'efficacité d'exploitation et, d'autre part, de masquer les vertus cachées de géométries qui resteraient encore à étudier. En outre, la compréhension des phénomènes physiques fondamentaux et l'élucidation théorique des problèmes expérimentaux doivent demeurer incontournables dans la recherche. Ce chapitre est dédié à la première partie de l'étude de la mouillabilité des surfaces nanoporeuses : une étude statique menée sur l'angle de contact à l'équilibre. Il est particulièrement centré sur l'effet qu'a le diamètre des pores sur l'angle de contact. Nous verrons que l'interprétation des résultats à l'aide des modèles classiques présentés dans les Chapitres 1 et 2 est délicate. Si ces derniers présentent quelques ressemblances avec les mesures, ils ne suffisent pas à en mimer les évolutions globales. Nous verrons que l'invocation d'un paramètre très controversé, la tension de ligne, peut permettre de résoudre ces problèmes d'interprétation. Ses effets cantonnés à l'échelle nanométrique semblent amplifiés par les nanopores. Si le rôle majeur de la tension de ligne est avéré pour les échantillons étudiés, les surfaces nanoporeuses pourraient devenir des "loupes" en permettant une mesure efficace même sur des systèmes d'échelle raisonnable. L'essentiel de ce travail a été publié dans le journal *Langmuir* [66].

5.1 La tension de ligne

5.1.1 Un paramètre fuyant à apprivoiser

La tension de ligne a fait l'objet de recherches intensives au cours des dernières décennies (voir Amirfazli et Neumann [67] pour une excellente revue du domaine). Cependant, ses origines physiques ainsi que son amplitude demeurent très mal connues. Des difficultés sont rencontrées tant sur le plan théorique lorsqu'on tente d'établir un modèle décrivant sa naissance, que sur le plan expérimental lorsque des mesures sont effectuées pour noter son effet sur l'angle de contact. La première difficulté provient du fait que les forces intermoléculaires sont très complexes à modéliser. La deuxième est due à la faiblesse de l'effet de la tension de ligne sur les paramètres d'équilibre d'un système dont la taille se doit d'être drastiquement ré-

duite¹. Comme cela sera discuté plus en détail au cours de ce chapitre, les termes énergétiques de surface dominent les termes de volume en dessous de la longueur capillaire et les termes de ligne dominent les termes de surface en dessous d'une autre limite. Cela suggère que la tension de ligne peut jouer un rôle dans le domaine biologique (échelle microscopique). Par exemple, il a été montré qu'une tension de ligne positive peut prévenir le développement de filopodium sur une surface [68–70].

La mesure de la tension de ligne requiert soin et ingéniosité dans la réalisation des dispositifs expérimentaux. Amirfazli et Neumann [67] classent les méthodes existantes en quatre catégories principales : l'approche du film liquide [71–74], la dépendance de l'angle de contact à la taille de la goutte, la taille critique de la lentille liquide [2, 75] et la nucléation hétérogène [71]. Dans le cas particulier du mouillage de surfaces nanoporeuses, nombre d'auteurs ont rapporté les difficultés associées à ce genre de mesures ainsi que les phénomènes intrigants observés. D'une manière générale, on peut dire que les propriétés hydrophiles et hydrophobes de ces surfaces, fruit de leur morphologie et des post-traitements chimiques subis, n'ont que rarement été détaillés théoriquement. Souvent, leur origine est partiellement expliquée par le remplissage des pores par le liquide, les énergies de surfaces rentrant alors en ligne de compte [76–79]. Néanmoins, les théories développées sont peu efficaces et ne fournissent pour la plupart que des explications qualitatives. Pour autant qu'en sache l'auteur à l'heure où sont écrites ces lignes, la tension de ligne n'a jamais été suspectée de jouer un rôle dans le mouillage de surfaces nanoporeuses. L'idée maîtresse de ce chapitre est que, si une ligne triple apparaît dans chaque nanopore de la surface mouillée, alors la longueur totale de la ligne triple devient proportionnelle à l'aire de base de la goutte et peut tenir une place importante dans le bilan énergétique du système. Aussi la contrainte sur la petitesse de la taille des gouttes pourrait-elle être levée.

5.1.2 Considérations théoriques

De la même manière que la longueur capillaire ℓ_c définit la dimension caractéristique du système pour laquelle forces de gravité et de surface s'égalisent, il existe une frontière dimensionnelle en deçà de laquelle l'énergie de ligne prend le pas sur l'énergie de surface. Nous appellerons cette frontière *longueur caractéristique de tension de ligne* et nous la noterons ℓ_t . Si nous procédons comme nous l'avons fait dans la section 1.3.1 pour ℓ_c , nous égaliserons cette fois l'énergie de surface $\mathcal{E}_s = \gamma L^2$ et l'énergie de ligne $\mathcal{E}_l = \tau L$. Il ressort de cela que la longueur de tension de ligne est donnée par

$$\ell_t = \frac{\tau}{\gamma} \quad (5.1)$$

et requiert donc la connaissance de la tension de ligne τ . Que cette tension de ligne soit déterminée par l'expérience ou par des modèles théoriques, les valeurs fournies par la littérature fluctuent généralement entre 10^{-11} et 10^{-5} N, avec de surcroît un désaccord sur son signe [73, 74, 80–86]. Risquons-nous tout de même à une estimation de la borne supérieure de la longueur de tension de surface. Considérons une valeur de γ de l'ordre de 10^{-2} N/m. Nous voyons alors que la limite supérieure des valeurs de τ laisse à penser que ℓ_t ne peut dépasser 1 mm. En d'autres termes, pour avoir une chance de repérer une influence sensible de la tension de ligne sur l'angle de contact, il faut travailler avec une goutte sub-millimétrique. Ceci vaut pour une

1. La justification théorique de la contrainte sur la taille du système sera établie dans la section 5.1.2.

mesure sur surface plane. Nous allons montrer que pour les surfaces nanoporeuses étudiées, il n'est cependant pas exclu que la tension de ligne joue un rôle à une échelle millimétrique².

Voyons dans quelle mesure la tension de ligne triple peut affecter la valeur de l'angle de contact. Reprenons l'expression (1.21) et adjoignons lui le terme idoine. Elle devient

$$G(p, T, R, \theta, \lambda) = G^0(p, T) + G^S(R, \theta) + G^L(\lambda). \quad (5.2)$$

Encore une fois, plaçons nous dans le cadre où les termes volumiques sont négligeables et nous obtenons

$$G^{S,L}(R, \theta, \lambda) = G^S(R, \theta) + G^L(\lambda) = \gamma_{sl} \sigma_{sl} + \gamma \sigma_{lg} + \gamma_{sg} \sigma_{sg} + \tau \lambda, \quad (5.3)$$

où λ représente la longueur totale de la ligne triple, c'est-à-dire le périmètre de la surface mouillée par la goutte. À ce titre, $\lambda = 2\pi r$ avec r le rayon de la surface mouillée par la goutte. L'écriture de l'équation précédente sous forme différentielle et son annulation (décrivant l'équilibre) donnent

$$\underbrace{\frac{d\sigma_{lg}}{d\sigma_{sl}}}_{\textcircled{1}} - \underbrace{\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma}}_{\textcircled{2}} = -\frac{\tau}{\gamma} \underbrace{\frac{d\lambda}{d\sigma_{sl}}}_{\textcircled{3}}. \quad (5.4)$$

La mise à profit du travail du Chapitre 1 via les expressions (1.19), (1.20) et (1.31) permet d'assimiler $\textcircled{1}$ à $\cos \theta$ et $\textcircled{2}$ à $\cos \theta_Y$. La détermination de $\textcircled{3}$ ne donne guère plus de peine ; sachant que $\sigma_{sl} = \pi r^2$ et que $d\lambda = 2\pi dr$, il vient $\textcircled{3} = r^{-1}$. Ainsi, la tension de ligne vient modifier l'angle de contact. De sa valeur θ_Y , il passe à présent à θ_t telle que

$$\cos \theta_t = \cos \theta_Y - \frac{\tau/\gamma}{r}. \quad (5.5)$$

La tension de ligne peut être perçue comme la force de tension d'un ressort qui ne dépendrait pas de l'élongation de celui-ci ! Les deux signes pour τ sont envisageables. Une valeur positive entraîne une augmentation de θ (diminution de $\cos \theta$). La tension de ligne a un coût énergétique positif et le périmètre de la goutte doit être réduit (c'est l'image du ressort étiré voulant se raccourcir) : θ augmente logiquement. De même, une valeur négative diminue θ . Le coût énergétique de la tension est négatif et le périmètre cherche à se dilater (ressort comprimé voulant s'allonger). La surface est davantage mouillée : θ diminue logiquement.

Critiquons à présent de manière quantitative le rôle effectivement tenu par la tension de ligne triple dans l'étalement d'une goutte de liquide. Première remarque : l'effet est perçu à travers le terme ℓ_t/r . Autrement dit, tant que le rayon de mouillage est largement supérieur à la longueur caractéristique de la tension de ligne, cet effet restera négligeable. Nous avons vu précédemment que l'on ne pouvait raisonnablement espérer que ℓ_t dépasse 0.1 mm. L'utilisation de gouttes micrométriques dans la détermination de τ est donc ici mathématiquement justifiée. La deuxième remarque est une remarque d'ordre pratique. La grandeur physiquement mesurée lors d'expériences est l'angle de contact. Or, c'est son cosinus qui est linéairement lié à la valeur de la tension de ligne. Il faudra donc préférer des études pour des angles de contact proches de 0° (liquide très mouillant) ou 180° (liquide très peu mouillant). En croisant cette condition avec la condition sur "*r très petit*", on s'aperçoit que la solution d'un liquide très mouillant est peu

2. C'est une litote !

commode à mettre en œuvre car le rayon de mouillage est alors à sa valeur la plus grande forçant ainsi l'utilisation d'un volume de liquide toujours plus faible. À l'inverse, la solution d'un angle de contact proche des 180 degrés n'est pas très réaliste avec des surfaces solides planes et non traitées.

5.2 Mesures et résultats expérimentaux

5.2.1 Protocole de mesure des angles de contact

Afin de déterminer l'angle de contact d'équilibre θ_Y propre à une surface et à un liquide, le solide est d'abord nettoyé afin d'éliminer toute impureté susceptible de fausser cette mesure très délicate. Chaque échantillon étudié a donc subi quatre bains successifs menés sous ultrasons dans les liquides suivants :

1. le trichloroéthylène,
2. l'acétone,
3. le méthanol,
4. l'eau désionisée.

En l'absence d'un protocole strict de nettoyage, nous avons pu noter une grande variabilité des mesures, tant entre les différents points d'un même échantillon qu'entre différents moments.

Les mesures d'angle de contact ont été menées à l'aide d'un système de mesure dédié : Easy Drop, Kruss, Hambourg, Allemagne. Ce système se compose (i) d'un dispositif expérimental de dépôt des gouttes (support ajustable et seringue pilotée par un PC), (ii) d'un système de mesure optique (rétro-éclairage et caméra reliée au PC) et (iii) un logiciel capable de traiter les données de la caméra et (entre autres) de déterminer l'angle de contact. À chaque fois, un volume de 3 μ L de liquide est déposé sur la surface et l'équilibre de la goutte posée est atteint après une durée variable, dépendant de la viscosité du liquide³. Une fois cet équilibre atteint, l'image de la goutte est figée et capturée. L'angle de contact apparent $\theta^*(r_p)$ (ou de YOUNG θ_Y dans le cas de l'échantillon lisse) est mesuré.

5.2.2 Rappel sur les surfaces utilisées

La Figure 5.1 est un rappel du cliché MEB en vue de dessus des surfaces d'alumine et du réseau hexagonal de pores très organisés qui les caractérise. La distance inter-pore D vaut 105 nm et la profondeur des pores H est de 400 nm. Le diamètre des pores est différent sur les deux clichés. L'image de gauche représente des pores natifs : $d_p = 25$ nm. À droite, les pores ont été élargis pendant 3 h dans l'acide oxalique 0,3 M à 30°C : $d_p = 50$ nm. Une série de cinq échantillons a été utilisée dans ce chapitre. Le premier est une surface d'alumine plane et lisse, identique en structure à l'alumine des autres échantillons poreux car obtenue par une voie électrochimique identique. L'électropolissage de l'aluminium a été suivi d'une très courte phase d'anodisation dans l'acide oxalique (une petite trentaine de secondes). Cette durée est suffisante pour permettre la croissance d'une couche barrière d'oxyde sans pour autant permettre la formation

3. Les liquide utilisés seront détaillés plus loin mais pour fixer un ordre d'idée, l'équilibre est atteint en moins de 3 secondes pour l'eau (peu visqueuse) alors qu'une vingtaine de secondes sont parfois nécessaires pour l'éthylène glycol.

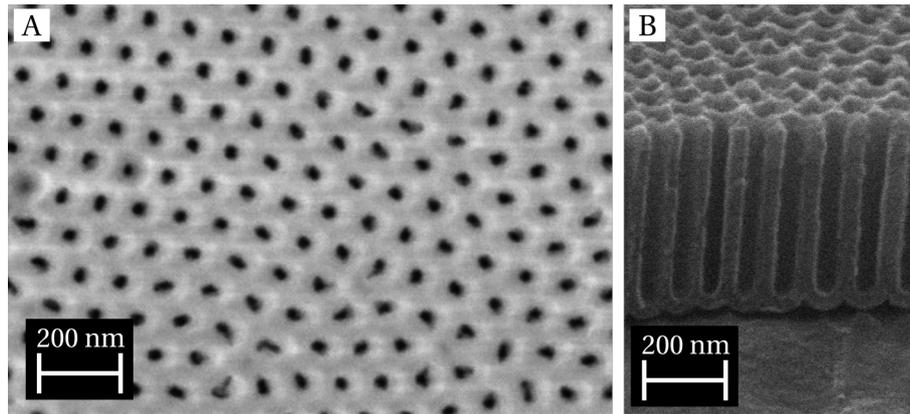


FIGURE 5.1 : Images MEB de couches d'alumine nanoporeuse vues de dessus et en coupe.

des pores. L'épaisseur de la couche est d'environ 20 nm. Son allure est visible dans le coin supérieur gauche de la Figure 5.2. Les quatre autres échantillons étudiés sont plus classiques. Ils correspondent tous à des couches nanoporeuses d'alumine d'une épaisseur de 400 nm et de rayons de pores variables : 12, 25, 36 et 42 nm. Ils ont été fabriqués par élargissement des pores dans l'acide oxalique. Le Tableau 5.1 liste ces échantillons avec, entre autres, le rayon de leurs pores et les durées de dissolution correspondantes.

5.2.3 Résultats des mesures

À partir de ces différentes surfaces, les mesures d'angle de contact ont été menées avec quatre liquides : l'eau désionisée (notée simplement "eau" par la suite dans les graphiques et tableaux), l'éthylène glycol (abrégié "EG"), l'aniline et enfin un mélange [éthylène glycol:aniline] (3:1) (v/v) noté "EG:An(3:1)". La partie droite de la Figure 5.2 montre des images optiques de gouttes d'aniline déposées à la surface de diverses surfaces nanoporeuses. Les angles de contact sont affichés dans le Tableau 5.1. Pour chacun des échantillons et chacun des liquides, une goutte a été déposée en trois endroits distincts de la surface à étudier. Le volume de liquide est constant et vaut 3 μL . Ce volume nous assure l'aspect négligeable de l'énergie de gravité. Les longueurs capillaires des liquides s'étendent de 2,1 mm pour l'aniline à 2,7 mm pour l'eau et sont donc toutes supérieures à 1,8 mm qui représente la hauteur maximale d'une goutte de ce volume dans le cas le plus défavorable d'un liquide parfaitement non-mouillant (ce qui est tout à fait improbable). Les valeurs de l'angle de contact du Tableau 5.1 sont dans chaque cas la moyenne des trois mesures en des points différents de l'échantillon. Les marges d'incertitude qui les accompagnent représentent un demi-écart entre les deux valeurs extrêmes de chaque triplette — un écart-type calculé à partir d'une population si faible n'ayant pas grande signification.

L'observation du tracé des points expérimentaux de la Figure 5.3 montre que l'évolution de θ^* avec le rayon des pores r_p n'est certes pas erratique (une tendance se dessine pour chaque série) mais toutefois non triviale à appréhender du point de vue de sa modélisation. La partie gauche du graphe (petites valeurs de r_p) montre une tendance décroissante, d'autant plus marquée que le liquide est intrinsèquement plus mouillant (chute forte pour l'aniline et quasi invisible pour l'eau et l'éthylène glycol). La partie droite (grands r_p) montre une tendance gé-

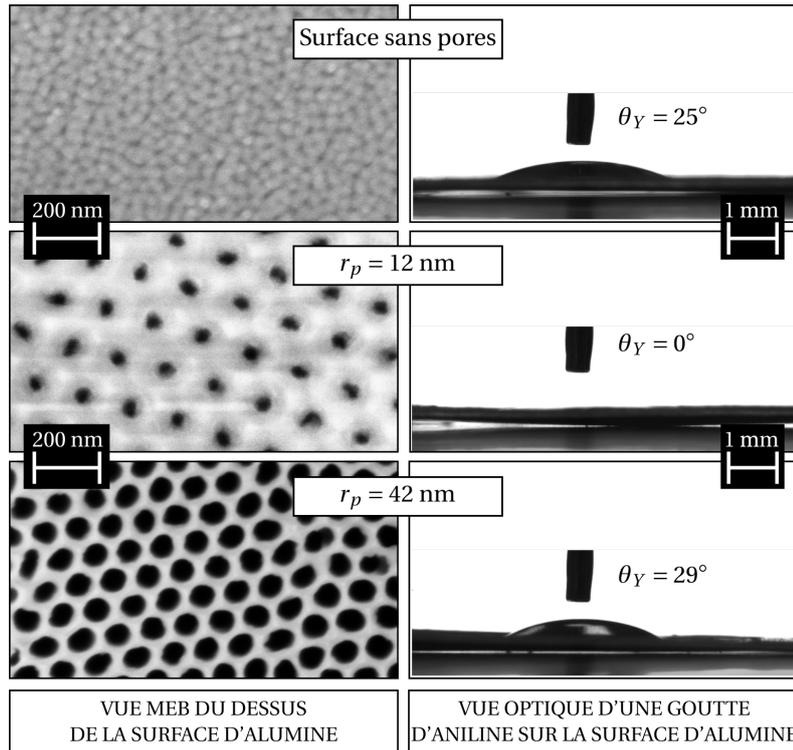


FIGURE 5.2 : Partie gauche : vue MEB du dessus de différents types de surfaces d'alumine (lisse et avec des pores de 12 et 42 nm de rayon). Partie droite : cliché optique du profil d'une goutte d'aniline déposée sur les surfaces d'alumine correspondantes.

nérale à l'augmentation des angles. Dans le cas de l'aniline, la baisse initiale conduit l'angle de contact à s'annuler pour des valeurs intermédiaires de la gamme de rayons explorés pour s'approcher finalement des 30° pour les pores les plus larges.

Durée d'ouverture	Rayon des pores (nm)	θ^* (°)			
		Eau	EG	EG :An (3 :1)	Aniline
Surface lisse	—	80 ± 3	62 ± 2	44 ± 5	25 ± 2
0h	12 ± 2	80 ± 2	63 ± 2	29 ± 5	0 ± 0
3h	25 ± 2	85 ± 5	63 ± 2	36 ± 5	0 ± 0
6h	36 ± 2	104 ± 3	77 ± 2	50 ± 5	3 ± 1
7h30	42 ± 2	120 ± 8	92 ± 2	70 ± 5	29 ± 2

TABLEAU 5.1 : Effet de la durée du traitement chimique d'ouverture des pores sur le rayon des pores et sur l'angle de contact mesuré pour différents liquides.

5.3 Établissement d'un modèle de mouillage

L'objet de cette section est le développement d'un modèle décrivant l'évolution de l'angle de contact apparent θ^* avec le rayon des pores. Nous positionnerons le problème dans une situation intermédiaire aux descriptions de CASSIE et de WENZEL. Cette hypothèse de départ est très importante et n'est pas posée au hasard. Bien au contraire, elle sera justifiée dans le

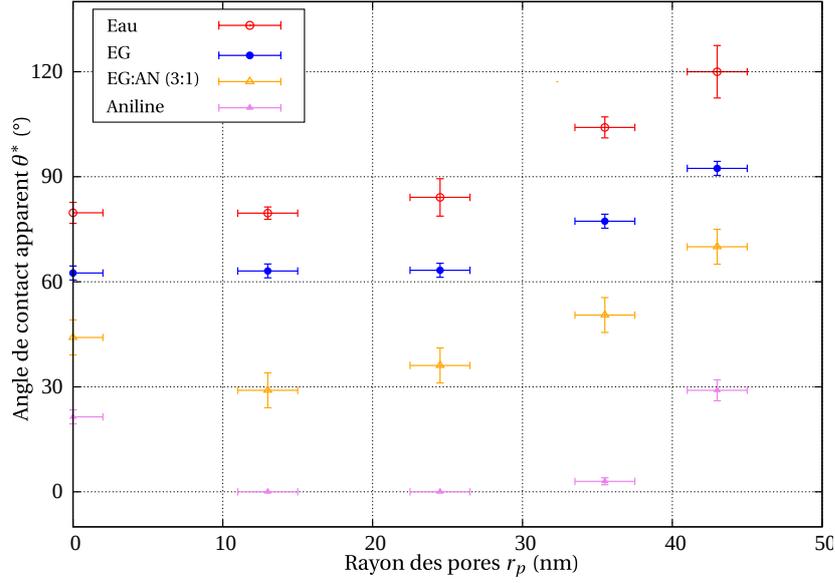


FIGURE 5.3 : Angles de contact de quatre liquides sur surfaces d'alumine nanoporeuse à différents rayons de pores.

paragraphe 5.4.1. Pour une goutte de taille inférieure à la longueur capillaire ℓ_c , les termes de volume peuvent être négligés. Donc, en nous basant sur l'équation (5.2), θ^* sera déterminé en considérant les énergies de surface et la tension de ligne triple τ ainsi que la topographie des échantillons.

Les surfaces que nous modélisons ont une distribution uniforme de pores (voir Fig. 5.1). Nous pouvons ainsi nous contenter d'effectuer le calcul énergétique à l'échelle d'une cellule élémentaire hexagonale. Une telle cellule possède une surface notée \mathcal{A} qui apparaît dans la partie supérieure de la Figure. 5.4 (vue de dessus).

L'équation générale de YOUNG montre que $\cos\theta$ dépend de la différence d'énergie surfacique de la surface solide entre l'état *sec* (ou *dry* : exposant d) et l'état *mouillé* (ou *wet* : exposant w), rapportée à l'énergie surfacique de la surface liquide. Nous allons appliquer ce raisonnement à notre cellule élémentaire. En utilisant l'énergie de la cellule sèche (\mathcal{E}^d) et de la cellule une fois mouillée (\mathcal{E}^w), nous parvenons à

$$\cos\theta^* = \frac{\mathcal{E}^d - \mathcal{E}^w}{\gamma \mathcal{A}}, \quad (5.6)$$

où \mathcal{E}^d et \mathcal{E}^w sont les sommes de termes de différentes origines :

$$\mathcal{E}^d = \mathcal{E}_o^d + \mathcal{E}_i^d, \quad (5.7a)$$

$$\mathcal{E}^w = \mathcal{E}_o^w + \mathcal{E}_i^w + \mathcal{E}_m^w + \mathcal{E}_\lambda^w. \quad (5.7b)$$

Dans ces deux dernières relations, les indices o et i renvoient à l'extérieur (outside) et l'intérieur (inside) des pores, m au ménisque de l'interface liquide-gaz dans le pore et λ renvoie à la contribution de la ligne triple de contact dans le pore. Toutes ces grandeurs sont illustrées dans la partie inférieure de la Figure 5.4.

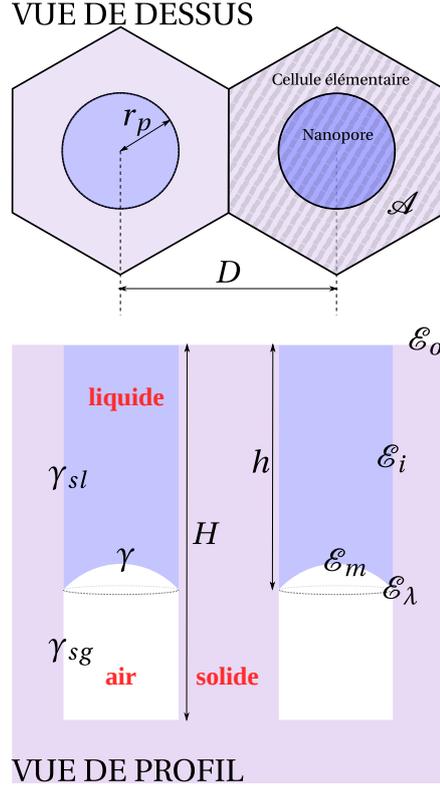


FIGURE 5.4 : Vue de dessus et profil des nanopores partiellement remplis de liquide.

Comme l'extrémité inférieure des pores est obstruée, le liquide, en pénétrant et progressant dans les cavités, va compresser l'air au fond de ces dernières. La profondeur de pénétration est notée h . En dessous de cette profondeur, la nature des interfaces est la même que la cellule soit sèche ou mouillée. Le calcul étant basé sur la différence entre les deux états, cette zone, laissée indemne lors du mouillage, sera ignorée par soucis de simplicité. Quelques considérations géométriques conduisent aux quatre expressions suivantes :

$$\mathcal{E}_o^d - \mathcal{E}_o^w = ((\sqrt{3}/2) D^2 - \pi r_p^2) (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}), \quad (5.8a)$$

$$\mathcal{E}_i^d - \mathcal{E}_i^w = 2\pi r_p h (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}), \quad (5.8b)$$

$$\mathcal{E}_m^w = \frac{2\pi r_p^2}{1 + \sin\theta} \gamma, \quad (5.8c)$$

$$\mathcal{E}_\lambda^w = 2\pi r_p \tau. \quad (5.8d)$$

L'aire de la cellule hexagonale dépend de la distance D entre deux pores voisins. Elle vaut $\mathcal{A} = \frac{\sqrt{3}}{2} D^2$. En combinant les équations (5.6) à (5.8), l'angle de contact apparent θ^* peut alors être exprimé par

$$\cos\theta^* = \left[1 + \Phi_p \left(\frac{2h}{r_p} - 1 \right) \right] \cos\theta_Y - \frac{2\Phi_p}{1 + \sin\theta} - 2\Phi_p \frac{\ell_t}{r_p}, \quad (5.9)$$

où $\Phi_p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} (r_p/D)^2$ est le rapport de l'aire de l'ouverture circulaire d'un pore à l'aire de la cellule. Le terme $2\Phi_p h/r_p$ est dû à la nouvelle surface de contact entre le solide et le liquide sur les parois du pore. C'est un terme de "type Wenzel" qui tend à faire diminuer θ^* dans la mesure où

le liquide mouille le solide ($\theta_Y < 90^\circ$) ce qui demeure une hypothèse en adéquation avec le fait que le liquide pénètre dans les pores. Le terme $2\Phi_p/(1 + \sin\theta)$ provient du fait qu'une interface liquide-gaz de type ménisque se forme au sein du pore. Il s'agit cette fois d'une contribution de "type Cassie" qui engendre une augmentation de θ^* . Le dernier terme de l'équation (5.9) implique quant à lui la longueur caractéristique de la tension de ligne ℓ_t . Ce terme est le plus intéressant. Il montre que la longueur ℓ_t est rapportée à r_p , le rayon du pore, alors que dans le cas d'une surface plane, elle était rapportée à r le rayon de la surface mouillée (sous la goutte). Il s'agit-là d'une différence fondamentale. Alors que ℓ_t/r diminue linéairement avec la taille de la goutte, ℓ_t/r_p en est indépendant. De plus, r_p étant de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la tension de ligne a de fortes chances de ne plus être négligeable sur une surface nanoporeuse. Prenons l'exemple d'une goutte mouillant une surface de rayon $r = 1$ mm, avec un $r_p = 25$ nm et une distance inter-pores $D = 100$ nm. La longueur de ligne triple autour de la goutte est de 6,3 mm alors qu'elle atteint un total de 57 m dans les pores. Soit un rapport de 1 à 10 000! Rappelons tout de même que toute cette discussion repose sur l'hypothèse qu'une ligne triple naît au fond de chacun des pores et que donc l'air n'en est pas chassé par le liquide. Nous aurons l'occasion d'ici peu de vérifier cette hypothèse.

La pénétration du liquide à l'intérieur des pores trouve son origine dans le phénomène de capillarité. Le liquide est poussé vers le fond de la cavité par une force de capillarité F_c . Cette force est contrebalancée par la force de pression F_p qu'exerce l'air comprimé sur le liquide.

$$F_c = 2\pi r_p(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) \quad (5.10a)$$

$$\text{et } F_p = \pi r_p^2(P_i - P_o). \quad (5.10b)$$

Ici, P_i représente la pression règnant à l'intérieur d'un pore. Sous l'hypothèse d'une compression isotherme, elle est donnée par

$$P_i = P_o \frac{H}{H - h}, \quad (5.11)$$

où P_o est la pression atmosphérique⁴ (~ 1 bar). L'équilibre est obtenu lors de l'égalisation des forces. La profondeur h en est déduite :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta_Y}{2\gamma \cos\theta_Y + P_o r_p} H. \quad (5.12)$$

Cette relation sur h semble cohérente dans le sens où h tend vers 0 lorsque r_p est très grand (peu de capillarité), h tend vers H lorsque r_p tend vers 0 (capillarité très marquée) et h est nulle lorsque θ_Y vaut 90° (pas de capillarité) quel que soit r_p . Attention tout de même à son emploi : cette expression est implicitement basée sur une pénétration du liquide. Son champ d'application ne couvre donc pas le cas de liquides non-mouillants ($\theta_Y > 90^\circ$) : h serait alors négative, ce qui est absurde!

4. Étant donné la petitesse de la courbure de la surface externe de la goutte ($1/R$) par rapport à la courbure du ménisque dans un pore ($\sim 1/r_p$), il apparaît que, comparée à la pression P_i de l'air au fond des pores, P_o est une approximation satisfaisante de la pression du liquide.

5.4 Confrontation des modèles à l'expérience

Dans cette section, nous comparons les angles de contact mesurés (voir Table 5.1) avec les différents modèles : (1) Cassie, (2) Wenzel, (3) Laplace (h est prédite par la capillarité) et (4) Laplace modifié (h est ajustée). Enfin, nous montrerons que les résultats obtenus à l'aide du modèle spécifique développé dans ce chapitre, répondant au nom de “*Capillarité et Tension de ligne*”, par la suite abrégé en CLT (Capillarity and Line Tension).

5.4.1 Les modèles de CASSIE, de WENZEL et de LAPLACE

Dans ce paragraphe nous passons en revue le comportement des trois modèles classiques. L'équation caractéristique de CASSIE est basée sur l'équation (5.9) pour laquelle h vaut zéro, le ménisque est plat — donc $2\Phi_p/(1 + \sin\theta)$ devient Φ_p — et la tension de ligne est nulle :

$$\cos\theta_C^* = (1 - \Phi_p) \cos\theta_Y - \Phi_p. \quad (5.13)$$

Les résultats de ce modèle sont tracés (en plus des valeurs expérimentales) dans la Figure 5.5-A. Ce modèle montre une augmentation globale de θ^* pour chacun des liquides. Cette tendance est due au contact liquide-gaz qui favorise les grandes valeurs d'angle de contact. Il apparaît clairement que le modèle de CASSIE ne décrit pas correctement les données mesurées. Néanmoins, la remontée globale de l'angle de contact apparent pour tous les liquides à partir d'une certaine porosité indique que de l'air est emprisonné au fond des pores (l'hypothèse faite au cours de la construction du modèle CLT est donc justifiable).

L'équation caractéristique du modèle de WENZEL est obtenue en considérant que h est égale à H , qu'aucun gaz n'est emprisonné au fond des pores et qu'au contraire le liquide y est en contact avec le solide. Encore une fois, la tension de ligne est éliminée :

$$\cos\theta_W^* = \left(1 + \Phi_p \frac{2H}{r_p}\right) \cos\theta_Y. \quad (5.14)$$

où le terme entre parenthèses est assimilable (et assimilé) à la rugosité r_s de la surface. Les résultats sont affichés en Figure 5.5-B et montrent une décroissance abrupte de θ^* . Cette rapide diminution est due à la forte rugosité de nos échantillons nanoporeux qui varie linéairement avec le rayon des pores r_p . Un simple calcul conduit à une rugosité de 8,3 pour $H = 400$ nm et $r_p = 25$ nm. Or, si on se réfère au diagramme (θ, r_s) de la Figure 2.8 (Chap. 1, p. 33), une telle valeur de la rugosité entraîne un mouillage total pour les liquides dont l'angle de YOUNG est inférieur à 85° , ce qui est le cas des liquides utilisés. Le modèle de WENZEL ne concorde pas avec l'ensemble du comportement expérimentalement observé. Pourtant, à l'instar du modèle de CASSIE, il apporte une information qualitative. Ce modèle reproduit, certes de façon très exacerbée, la chute initiale des angles de contact, montrant ainsi qu'une pénétration partielle du liquide au sein des pores est probable.

À ce point du raisonnement, nous sommes en droit d'attendre beaucoup du modèle de LAPLACE. En effet, ce modèle implique une pénétration du liquide et une compression de l'air au

fond limitant son avancée. L'équation caractéristique est

$$\cos\theta_L^* = \left[1 + \Phi_p \left(\frac{2h}{r_p} - 1 \right) \right] \cos\theta_Y - \frac{2\Phi_p}{1 + \sin\theta}. \quad (5.15)$$

Les résultats apparaissent sur la Figure 5.5-C. Ce modèle est appelé modèle de LAPLACE car la loi de LAPLACE (capillarité) est utilisée pour calculer h . Ainsi, dans ce paragraphe, h sera notée h_{cap} et calculée à l'aide de l'équation (5.12). L'équation (5.15) combine les modèles de WENZEL, de CASSIE ainsi que leurs tendances opposées. Malheureusement, comme en témoigne le Tableau 5.2, la taille nanométrique des pores favorise un remplissage presque total des pores et ainsi une écrasante domination du modèle de WENZEL (voir Fig. 5.5). Les résultats du modèle de LAPLACE sont comparables à ceux du modèle de WENZEL, bien que légèrement nuancés dans le cas de l'eau. Une pénétration moins prononcée eut sans doute conduit à de meilleurs résultats.

Rayon des pores	12 nm	25 nm	37 nm	42 nm
	h_{cap}/H			
Eau	91%	84%	77%	75%
EG	95%	90%	85%	84%
EG :AN(3 :1)	96%	93%	89%	88%
Aniline	97%	94%	91%	90%
	h_{cap} en nm avec $H = 400$ nm			
Eau	365	335	310	301
EG	378	359	341	335
EG :An(3 :1)	385	371	358	353
Aniline	388	376	366	361

TABLEAU 5.2 : Pourcentage de remplissage des nanopores par les quatre liquides et pour différents rayons de pores selon la capillarité. Profondeur de pénétration h_{cap} dans le cas $H = 400$ nm.

5.4.2 Le modèle de LAPLACE modifié

Nous l'avons vu, il peut être utile d'essayer de trouver une meilleure valeur de h pour chacun des liquides. C'est l'objet du modèle de LAPLACE modifié. Il est basé sur le modèle de LAPLACE (Eq. (5.15)) avec h n'étant plus prédit par capillarité (h_{cap}) mais fixé à une valeur notée h_{fit} . Cette nouvelle valeur sera déterminée en utilisant une méthode des moindres carrés afin d'optimiser la description des points expérimentaux par le modèle. Il s'agit pour l'heure du "point de vue #1" dépeint dans la partie supérieure de la Figure 5.7. La Figure 5.6 présente le tracé du modèle ainsi que les valeurs de h_{fit} utilisées pour l'obtenir. Les résultats sont encourageants puisque le modèle mime de façon satisfaisante les tendances expérimentales. Néanmoins, cette profondeur de pénétration limitée (de 28 à 53 nm) n'est basée que sur un ajustement sans aucune justification de nature physique ou chimique. Pour cette raison, elle n'est pas vraiment acceptable en l'état. Une seconde vision des choses est possible. Elle consiste à considérer qu'une fraction α seulement des pores se remplit avec une profondeur h_{cap} dictée par la capillarité et que le reste des pores demeure simplement vide (pas de pénétration du tout). Ce cas est présenté en Figure 5.6 sous la dénomination "point de vue #2". Là encore un certain blocage dans le remplissage des pores est supposé. Il est cependant moins choquant pour l'esprit d'imaginer un blocage sta-

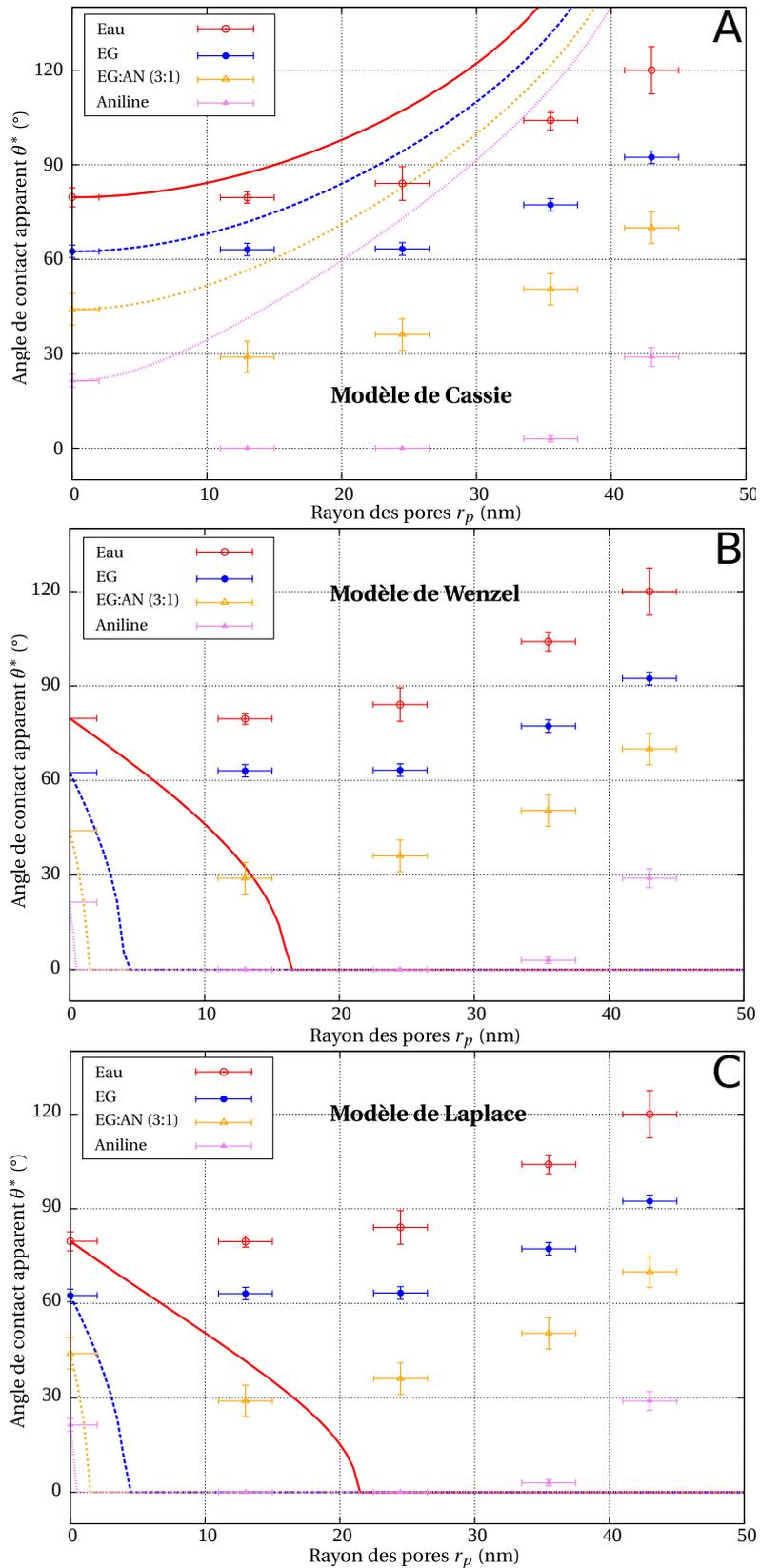


FIGURE 5.5 : Traits pleins et pointillés : évolution, avec le rayon des pores r_p , de l'angle de contact apparent θ^* selon (A) le modèle de CASSIE, (B) le modèle de WENZEL et (C) le modèle de LAPLACE. Cercles et triangles : résultats expérimentaux pour quatre liquides.

tistique pour un certain pourcentage de pores alors que le liquide n'est pas encore entré dans le tube plutôt qu'un blocage "à mi-parcours" dans tous les pores. Ce blocage initial pourrait être dû à la forte courbure de la surface au voisinage d'une aspérité empêchant ainsi une progression du mouillage. Pour que les deux "points de vue" soient équivalents, il faut que α soit estimé comme le rapport $h_{\text{fit}}/h_{\text{cap}}$. Sous cette hypothèse, étant donné que pour un liquide h_{fit} est une constante et que h_{cap} décroît avec r_p (voir Tableau 5.2), alors α doit augmenter avec r_p . Ce constat n'est pas illogique si on considère la courbure autour d'un pore comme responsable du blocage : plus le diamètre est grand, plus la courbure est faible et plus la part de pores remplis est élevée (voir Tableau 5.3).

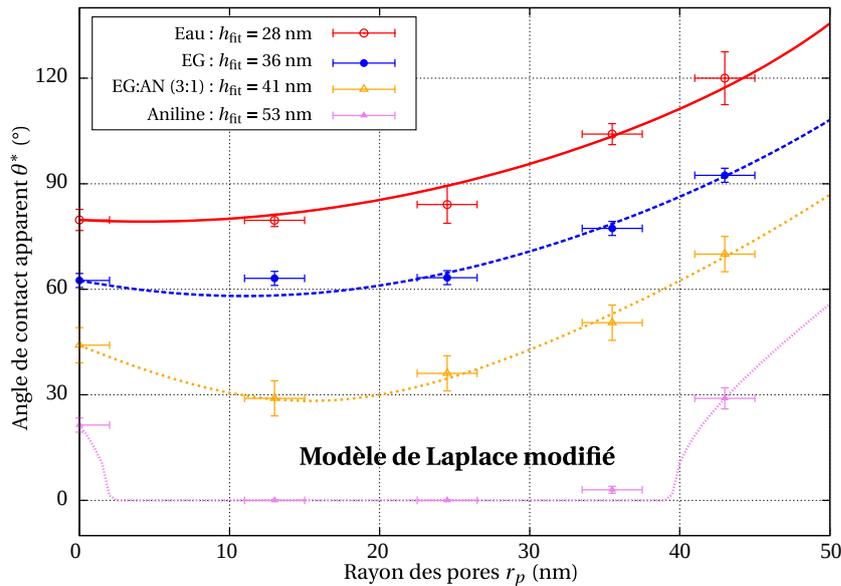


FIGURE 5.6 : Traits pleins et pointillés : évolution, avec le rayon des pores r_p , de l'angle de contact apparent θ^* selon le modèle de LAPLACE modifié pour lequel la profondeur de pénétration du liquide h est fixée à une valeur h_{fit} qui colle au mieux aux données mesurées. Cercles et triangles : résultats expérimentaux pour quatre liquides.

Rayon des pores r_p	12 nm	25 nm	37 nm	42 nm
Eau	7,7%	8,0%	9,1%	9,3%
EG	9,5%	10,0%	11,3%	10,7%
EG:AN(3:1)	10,7%	11,0%	11,5%	11,6%
Aniline	13,7%	14,1%	14,6%	14,7%

TABEAU 5.3 : Fraction α des pores remplis de liquide par capillarité. Les pores restants sont vides. α est calculé comme $h_{\text{fit}}/h_{\text{cap}}$ pour que les situations où une fraction α des pores remplis sur une profondeur h_{cap} (Point de vue #2) d'une part et où 100% des pores sont remplis sur une profondeur h_{fit} (Point de vue #1) d'autre part, soient équivalentes.

5.4.3 Capillarité et tension de ligne : le modèle CLT

Le modèle basé sur la capillarité et la tension de ligne (modèle CLT), Eqn. (5.9), ajoute le terme de tension de ligne au modèle de LAPLACE. La tension de ligne est censée se substituer

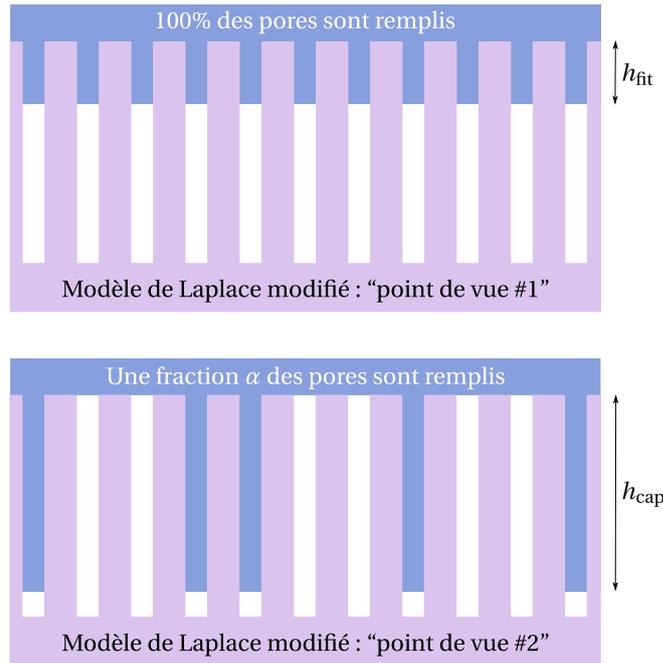


FIGURE 5.7 : Deux points de vue différents qui mènent tous deux au même étalement du liquide. Le “point de vue #1” décrit un liquide pénétrant moins (h_{fit}) dans les pores que ce que prédit la capillarité (h_{cap}). Le “point de vue #2” décrit un remplissage conforme aux prédictions de la capillarité mais d’une fraction limitée α des pores.

aux modifications quelque peu bancales qui avaient été apportées au modèle de LAPLACE. Nous revenons donc à nouveau au cas physique où $h = h_{\text{cap}}$. Ce terme supplémentaire constitue potentiellement la pièce manquante du puzzle. La Figure 5.8 montre les courbes qui en résultent. Comme pour le modèle de LAPLACE modifié, une méthode d’optimisation basée sur les moindres carrés est appliquée pour déterminer la valeur du nouveau degré de liberté : la longueur caractéristique de la tension de ligne $\ell_t = \tau/\gamma$. La mise en parallèle des courbes de la Figure 5.6 et de la Figure 5.8 montre que le comportement du CLT et du LAPLACE modifié sont très comparables. Cependant, le modèle CLT possède un fondement physique tandis que le modèle de LAPLACE modifié introduit un paramètre *ad hoc* difficilement défendable (que ce soit h_{fit} ou α). De plus, la qualité de la correspondance entre modèle et mesures nous autorise à donner une valeur à ce paramètre important et controversé qu’est la tension de ligne. Le Tableau 5.4 dévoile les valeurs de ℓ_t , γ et τ pour chaque liquide. La comparaison de ces résultats avec ceux de la littérature n’est pas chose aisée car une tension de ligne est définie pour trois milieux donnés. Il est donc difficile de retrouver la même tripléte dans la bibliographie. Toutefois, le Tableau 5.5 compare le résultat du modèle CLT pour l’eau avec les tensions de ligne ayant été mesurées pour des systèmes pas si différents. Nous pouvons constater que, en fonction du substrat d’étude et de la technique de mesure, un large domaine de valeurs est couvert. La valeur fournie par le modèle CLT tombe dans cet intervalle.

La définition utilisée pour l’estimation du coefficient de détermination, R^2 , est

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{err}}}{SS_{\text{tot}}}, \quad (5.16)$$

où $SS_{\text{err}} = \sum_i (\theta_i - \theta_{\text{CLT}i}^*)^2$ est la somme des carrés résiduels et $SS_{\text{tot}} = \sum_i (\theta_i - \bar{\theta}_i)^2$ est la somme totale des carrés (proportionnelle à la variance). $\theta_{\text{CLT}i}^*$ représente l'angle de contact calculé avec l'équation (5.9) pour un rayon r_{p_i} et $\bar{\theta}_i$ est la valeur moyenne des angles de contact expérimentaux θ_i . Les valeurs obtenues pour le coefficient de détermination varient entre 0,9 et 1,0. La qualité du résultat vient étayer l'hypothèse que la tension de ligne puisse résoudre le problème du mouillage des surfaces nanostructurées.

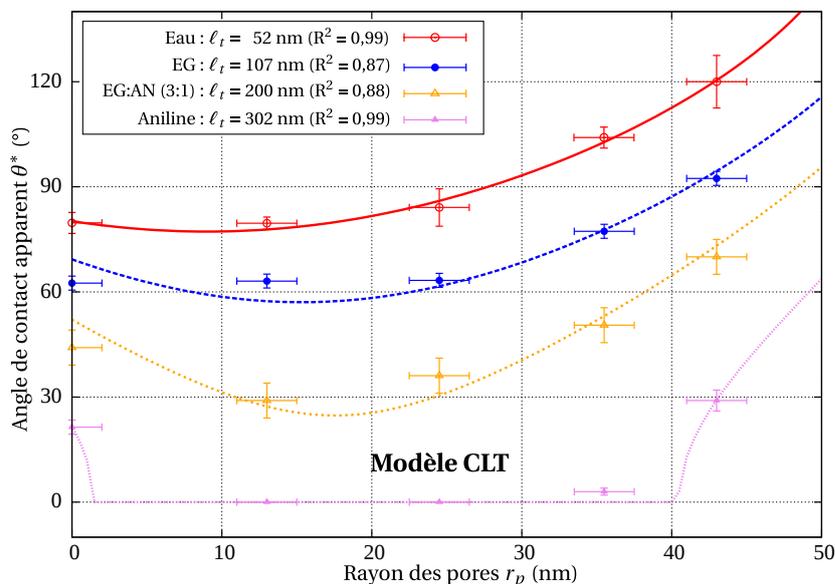


FIGURE 5.8 : Cercles et triangles : angles de contact expérimentaux mesurés pour quatre liquides. Traits pleins et pointillés : modélisation de l'angle de contact apparent en fonction du rayon des pores selon le modèle CLT (Capillarité + Tension de Ligne) décrit par l'équation (5.9). La longueur caractéristique de ligne, ℓ_t , de chaque liquide est déterminée via une approximation des moindres carrés afin de coller au mieux aux mesures expérimentales. ℓ_t et le coefficient de détermination R^2 sont affichés sur le graphique. La tension de ligne τ pour les quatre liquides est affichée dans le tableau 5.4.

Liquide	ℓ_t (nm)	γ (mN·m ⁻¹)	τ (nN)
Eau	52	73	3,8
EG	107	48	5,1
EG:An(3:1)	200	45	9,0
Aniline	302	43	13

TABLEAU 5.4 : Longueur caractéristique de la tension de ligne, tension de surface et tension de ligne pour chacun des quatre liquides étudiés.

5.4.4 Bilan : contribution des différents modèles

Pour résumer la situation, le modèle de WENZEL indique qu'il y a une pénétration modérée du liquide dans les pores. Le modèle de CASSIE indique que de l'air est emprisonné au fond des pores. La situation intermédiaire décrite par le modèle de LAPLACE aboutit à une pénétration trop importante du liquide du fait de la taille nanométrique de la structure de base. Une fois

Système :	Technique	τ (N)	Ref.
Air-Eau-...			
Quartz	Déformation d'une surface liquide	$3 \cdot 10^{-11}$	[87]
Pd-C catalysé	Recouvrement de l'interface par particules	$3 \cdot 10^{-12}$	[88]
Pd-Al ₂ O ₃ catalysé	Recouvrement d'interface par particules	$5 \cdot 10^{-11}$	[88]
Pd-BaSO ₄ catalysé	Recouvrement d'interface par particules	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[88]
CaCO ₃ modifié	Cuvette de Langmuir	$(1.5 - 2.4) \cdot 10^{-11}$	[89]
Polyéthylène	Mesure d'angles de contact	$(0.1 - 1) \cdot 10^{-8}$	[83]
Silicium	Mesure d'angles de contacts	$(0.6 - 2.3) \cdot 10^{-5}$	[90]
Al ₂ O ₃ anodique	Modèle CLT	$3.8 \cdot 10^{-9}$	

TABLEAU 5.5 : Valeurs expérimentales de la tension de ligne fournies par la littérature et par le modèle CLT.

modifié soit en terme de profondeur limitée (“point de vue #1”), soit en terme de nombre de pores effectivement remplis (“point de vue #2”), le modèle de LAPLACE donne une image plus proche de ce que révèlent les mesures d’angle de contact. Toutefois, toutes ces modifications ont été apportées sans réel fondement physique satisfaisant. Au contraire, le modèle CLT mêlant capillarité et tension de ligne triple délivre des résultats tout à fait comparables en terme de qualité basés cette fois sur une variable d’ajustement dont la réalité physique ne fait guère discussion⁵. De plus, les valeurs obtenues pour τ sont en adéquation avec les ordres de grandeur rapportés dans la littérature.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que les résultats expérimentaux du mouillage des surfaces nanoporeuses d’alumine sont pour le moins difficiles d’interprétation. Ceci se traduit par des courbes de l’angle de contact apparent en fonction du rayon des pores s’avérant relativement capricieuses au premier abord. Un modèle plus “perfectionné” que les modèles classiques est de mise pour mimer ces résultats d’expérience. Ce modèle, le modèle CLT, n’est rien d’autre qu’une composition des modèles existants, tirant partie du meilleur de chacun d’eux. Le modèle CLT réussit finalement, là où les autres ont échoué. Ce qui fait la force de ce modèle, c’est qu’il permet à la fois d’une part de décrire l’angle de contact sur les surfaces d’alumine nanoporeuse et donc de conceptualiser l’origine physique de résultats déstabilisants et, d’autre part, de déterminer la valeur de la tension de ligne triple d’un système air-alumine-liquide. Quand la littérature rapporte de nombreuses difficultés dans la mise en œuvre de mesures de cette grandeur à cause de la taille réduite des gouttes, les résultats de ce chapitre apportent un espoir par l’utilisation de surfaces nanoporeuses qui amplifient (rappelons le facteur 10 000) de façon très importante les effets de la ligne de contact. En effet, la longueur de la ligne devient proportionnelle à une surface caractéristique de la goutte (son aire d’assise). Modérons cependant cet espoir en terme de généralisation de la méthode : le substrat inférieur doit être solide et nanostructurable. Bien entendu, cela réduit drastiquement les choix possibles. La structure

5. Son amplitude est, elle, grandement discutée!

nanométrique doit de surcroît être très régulière ce qui, dans la pratique, réduit le choix du matériau!

★ ★ ★

Chapitre 6

Effets de la nanostructuration sur l'énergie de surface

« La liaison fortuite des atomes est l'origine de tout ce qui est. »

Démocrite

Sommaire

6.1 Motivations et description de l'étude	104
6.2 Étude d'une sphère pleine isolée	105
6.2.1 Expression de l'énergie potentielle	105
6.2.2 Expression de l'énergie de surface	107
6.2.3 Étude asymptotique : cas limite d'une sphère de rayon infini	107
6.2.4 Étude complète de la fonction $\zeta(x)$ et confrontation à la bibliographie	108
6.3 Effet d'un environnement périodique	110
6.3.1 Expression de l'énergie de surface	111
6.3.2 Calcul rigoureux de l'énergie de surface	113
6.4 Retour sur le mouillage des surfaces nanoporeuses – Discussions	116
6.5 Conclusions	117

L'ÉTUDE DU MOUILLAGE des surfaces nanoporeuses du Chapitre 5 a démontré la difficulté que nous pouvons éprouver à donner une explication théorique à des valeurs expérimentales d'angle de contact. L'échelle nanométrique recèle bien des secrets et interrogations qu'il appartient au physicien de découvrir et de lever. À cette fin, nous avons invoqué le rôle de la tension de ligne triple agissant au sein de chacun des très nombreux pores couverts par une goutte de quelques microlitres. Cette méthode s'est révélée potentiellement fructueuse car les comportements expérimentaux ont pu être mimés par le modèle mis au point. Nous pouvons néanmoins nous interroger sur la validité de l'explication voire, ce qui peut paraître étrange, sur son unicité. En effet, la tension de ligne est un paramètre émanant pour des systèmes à l'extension spatiale réduite (que ce soit une très petite goutte ou un liquide confiné dans un nanopore). Ces systèmes ont en commun de fortes courbures de leurs interfaces. L'objet de ce chapitre est d'essayer de mettre en lumière l'effet qu'ont ces fortes courbures sur l'énergie de surface d'un matériau. Dès lors, comment distinguer une variation d'énergie de surface de l'apparition d'une énergie supplémentaire (positive ou négative) issue de la tension d'une ligne ? La frontière entre ces deux choix n'est pas aussi claire qu'il n'y paraît. La pression de disjonction que nous avons introduite dans le Chapitre 3 semble elle aussi impliquée lors d'une diminution drastique de la taille d'un système. Cette dernière jouant un grand rôle au niveau de chaque interface, se complique au niveau de la ligne triple où trois composantes se mêlent. Bref, des effets microscopiques se conjuguent à l'échelle du nanomètre. Que nous donnions tel ou tel nom à leur union par analogie avec quelque phénomène macroscopique que ce soit n'a finalement que peu d'importance tant le pouvoir prédictif reste identique¹. Les modèles présentés dans ce chapitre et les conclusions qui en sont tirées ne se veulent que de modestes initiations au traitement du problème. Toutefois, bien que fondée sur des bases simples, cette étude peut prétendre fournir des éléments de réflexion sur les effets éventuels de la nanostructuration sur l'énergie de surface. Ce travail a été publié dans *International journal of solids and structures* [91].

6.1 Motivations et description de l'étude

Bien que la valeur de l'énergie de surface d'un matériau puisse être obtenue par différentes sortes d'expériences, son évolution, pour une nanoparticule ou une nanocavité, en fonction de sa taille, demeure une information très controversée. D'une part BRADLEY [92] (1932), DERJAGUIN (1934), DE BOER [23] (1936) et HAMAKER [24] (1937) ont été les premiers à calculer l'interaction effective de deux corps macroscopiques baignant dans le vide, basée sur les interactions moléculaires de VAN DER WAALS. D'autre part, TOLMAN [93] a été le premier à essayer de théoriser l'effet qu'a la courbure d'une interface sur l'énergie de GIBBS de sa surface. Après lui, de nombreux expérimentateurs ont suivi le même objectif, en travaillant du point de vue

1. Dans le cas d'une parfaite équivalence des prévisions, on aura tout loisir d'appliquer le principe du "*Rasoir d'Occam*" (ou principe de parcimonie) qui veut que lorsque plusieurs thèses sont en compétition pour des résultats identiques on choisit la plus simple... jusqu'à preuve du contraire!

de la thermodynamique [94–98]. La mécanique statistique [99–101] et la dynamique moléculaire [102, 103] ont également été mises à contribution. Les conclusions sont souvent contradictoires, notamment en ce qui concerne le signe de la longueur de TOLMAN [96, 104], qui intervient notamment dans le phénomène de pression de disjonction. Certains auteurs prévoient une augmentation de l'énergie de surface avec la courbure croissante de l'interface [105], d'autres le contraire. Nishioka se classe parmi ce dernier groupe en évoquant une énergie de surface par 20% inférieure à la valeur nominale lorsque le rayon de courbure est de l'ordre de cinq fois la distante intermoléculaire [97].

Ce chapitre étaye l'idée que l'énergie de surface est effectivement modulée par la courbure de l'interface lorsque l'échelle d'étude est de moins de quelques dizaines de nanomètres. À l'image de ce qui a été présenté dans la section 3.2.1, toutes les énergies libres de surface sont calculées à l'aide du principe de superposition de l'approche classique des forces de VAN DER WAALS; approche que l'on doit à HAMAKER et DE BOER. Pour cette raison, nous le rappelons, le champ d'application de ce modèle est limité aux composés neutres et apolaires et ne couvre pas le cas des systèmes ioniques ou des métaux (pour lesquels les charges sont délocalisées). Les molécules polaires sont exclues car elles impliquent des interactions qui échappent totalement au principe d'additivité. Les interactions de KEESOM et de DEBYE doivent être négligeables (si non nulles). Notre modèle se focalise sur l'énergie de surface d'une particule. Il est basé sur les travaux reconnus de HAMAKER [24] traitant de l'énergie d'interaction de deux particules.

Nous débuterons ce chapitre par l'étude d'une sphère isolée. Son rayon sera la variable d'étude. Nous comparerons alors le résultat avec l'énergie de surface de référence, celle d'une surface plane, que nous avons établie dans la section 3.2.1. Ensuite, nous tâcherons de mettre en évidence les effets d'une périodisation de la sphère sur un réseau afin de simuler les effets de voisinage. La même procédure que pour la sphère seule sera appliquée.

6.2 Étude d'une sphère pleine isolée

6.2.1 Expression de l'énergie potentielle

Considérons à nouveau le solide $\mathcal{S} = \{\mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2\}$ du paragraphe 3.2.1. Nous considérerons à présent un découpage différent. \mathcal{S}_1 est une sphère de rayon R . Dans le cas général, \mathcal{S}_2 est un solide remplissant tout l'univers à l'exception d'un domaine sphérique centré sur \mathcal{S}_1 , de rayon $R + \Lambda > R$.

Penchons-nous sur l'énergie potentielle d'interaction de l'élément de volume $d\tau_2 \in \mathcal{S}_2$ et de la sphère \mathcal{S}_1 dont le centre est situé à une distance $l \geq R + \Lambda$ de $d\tau_2$. \mathcal{S}_1 est mentalement découpé en éléments de volumes $d\nu_1$ caractérisés par une distance r depuis $d\tau_2$ (c.f. Figure 6.1).

La première difficulté consiste en la détermination de l'expression de $d\nu_1$ en termes de R , l et r . L'élément de volume $d\nu_1$ est une calotte sphérique définie par l'intersection de \mathcal{S}_1 et d'une surface sphérique de rayon r centrée sur $d\tau_2$ et dont l'épaisseur élémentaire est notée dr (voir Figure 6.1).

L'expression de $d\nu_1$ est identique à celle rencontrée dans le paragraphe 3.2.1. Nous utiliserons donc, en l'état, l'équation (3.24) page 52. D'autre part, les principes géométriques de base

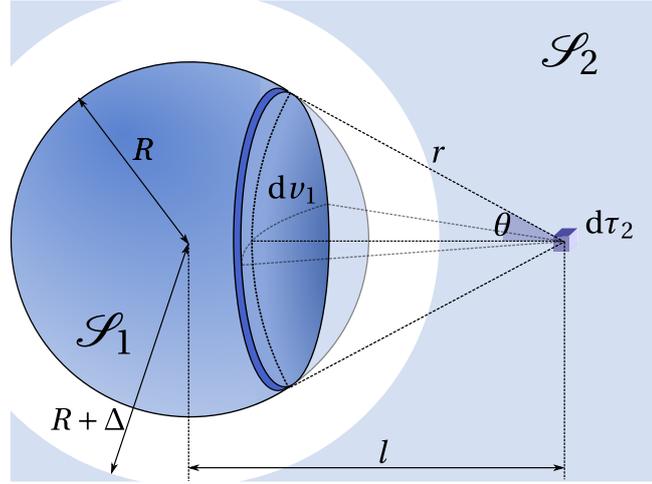


FIGURE 6.1 : Volume élémentaire dv_1 appartenant à la sphère \mathcal{S}_1 interagissant avec $d\tau_2$ appartenant à \mathcal{S}_2 .

permettent d'exprimer $\cos\theta$ en fonction de trois longueurs,

$$R^2 = l^2 + r^2 - 2lr \cos\theta \quad (6.1)$$

et ainsi conduisent à

$$dv_1 = \pi \frac{r}{l} [R^2 - (l-r)^2] dr. \quad (6.2)$$

La distance r doit ensuite être intégrée sur \mathcal{S}_1 , c'est-à-dire de $l-R$ jusqu'à $l+R$:

$$d\mathcal{E} = -d\tau_2 \frac{C\pi\rho_1\rho_2}{l} \int_{l-R}^{l+R} dr \frac{R^2 - (l-r)^2}{r^5}, \quad (6.3)$$

$$d\mathcal{E} = -d\tau_2 \frac{C\pi\rho_1\rho_2}{l} \frac{1}{12} \left\{ \frac{2R}{(l+R)^3} + \frac{2R}{(l-R)^3} + \frac{1}{(l+R)^2} - \frac{1}{(l-R)^2} \right\}, \quad (6.4)$$

où $d\tau_2$ peut être étendu à une calotte sphérique qui entoure \mathcal{S}_1 :

$$d\tau_2 = 4\pi l^2 dl. \quad (6.5)$$

Afin d'obtenir une expression définitive de l'énergie potentielle d'interaction de \mathcal{S} nous devons ajouter entre elles les contributions respectives de chacun des éléments $d\tau_2$ à travers le volume \mathcal{S}_2 . L'équation suivante retranscrit cette étape :

$$\mathcal{E} = -\frac{C\pi\rho_1\rho_2}{12} \int_{R+\Lambda}^{\infty} dl 4\pi l^2 \frac{1}{l} \left\{ \frac{2R}{(l+R)^3} + \frac{2R}{(l-R)^3} + \frac{1}{(l+R)^2} - \frac{1}{(l-R)^2} \right\}. \quad (6.6)$$

La primitive précédente s'annule en $+\infty$ ce qui conduit à :

$$\mathcal{E} = -\frac{C\pi\rho_1\rho_2}{12} 4\pi \left\{ \frac{2R(R+\Lambda) [R^2 + (R+\Lambda)^2]}{4R(R\Lambda^2 + \Lambda^3) + \Lambda^4} - \ln\left(\frac{2R+\Lambda}{\Lambda}\right) \right\} \quad (6.7)$$

6.2.2 Expression de l'énergie de surface

La méthode d'obtention de l'énergie de surface est toujours la même. Nous exprimons d'abord l'énergie d'interaction par unité de surface $W(\Lambda)$:

$$W(\Lambda) = \frac{\mathcal{E}}{4\pi R^2}, \quad (6.8)$$

$$W(\Lambda) = -\frac{C\pi\rho_1\rho_2}{12} \left\{ \frac{(R+\Lambda)[R^2+(R+\Lambda)^2]}{2R\Lambda^2\left(R+\frac{\Lambda}{2}\right)^2} - \frac{1}{R^2} \ln\left(\frac{2R+\Lambda}{\Lambda}\right) \right\}, \quad (6.9)$$

ce qui permet d'exprimer ensuite l'énergie de surface $\gamma_S(R)$ de la sphère à l'aide de l'équation (3.32),

$$\gamma_S(R) = \frac{A}{24\pi a_0^2} \left\{ \frac{(R+a_0)[R^2+(R+a_0)^2]}{2R\left(R+\frac{a_0}{2}\right)^2} - \frac{a_0^2}{R^2} \ln\left(\frac{2R+a_0}{a_0}\right) \right\}, \quad (6.10)$$

$$\gamma_S(x) = \frac{A}{24\pi a_0^2} \left\{ \frac{(x+1)[x^2+(x+1)^2]}{2x\left(x+\frac{1}{2}\right)^2} - x^{-2} \ln(2x+1) \right\}, \quad (6.11)$$

$$\gamma_S(x) \equiv \gamma \times \zeta(x). \quad (6.12)$$

Nous reconnaissons-là l'équation (3.33) de l'énergie de surface γ d'une surface plane. Nous avons également défini une nouvelle fonction, $\zeta(x)$, qui est un facteur de correction évoluant avec R . L'ensemble du problème se réduit à cette fonction. La valeur normalisée $x = R/a_0$ du rayon de la sphère R à la distance intermoléculaire a_0 a été utilisée. Nous pourrions utiliser indifféremment R et x dans le cadre de cette étude.

6.2.3 Étude asymptotique : cas limite d'une sphère de rayon infini

Le but de cette partie est de vérifier que l'expression de γ prédit bien qu'une sphère faiblement courbée se comporte comme une surface plane. En d'autres termes, nous souhaitons investiguer le devenir de la fonction $\zeta(x)$ lorsque x est très grand devant l'unité. Les deux termes principaux peuvent dans un premier temps être approximés par

$$\zeta(x \gg 1) \sim \{1 - x^{-2} \ln 2x\}, \quad (6.13)$$

ce qui pourrait être problématique. Fort heureusement, la limite est favorable à notre cause

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} x^{-2} \ln(2x) = 0 \quad (6.14)$$

et conduit alors à

$$\zeta(x \gg 1) = 1 \quad (6.15)$$

ou bien, en termes d'énergie de surface,

$$\gamma_S(x \gg 1) = \gamma, \quad (6.16)$$

ce qui est le résultat escompté. Ce dernier corrobore pleinement les hypothèses que nous avons posées — en nous basant sur "l'expérience" — concernant l'effet imperceptible des irrégulari-

x	R / nm	$\zeta(x) - 1$
1	$(a_0) 0,35$	12,3 %
1,84	0,64	(maxi) 15,8 %
14,3	5,0	5,5 %
28,6	10	3,0 %
57,1	20	1,6 %
143	50	0,67 %
286	100	0,34 %
2860	1000	0,035 %

TABLEAU 6.1 : Rayon d'une sphère et pourcentage de surplus énergétique à sa surface pour différentes valeurs de x . R est calculé sous l'hypothèse d'une distance intermoléculaire $a_0 = 3.5 \text{ \AA}$.

tés d'une surface solide dans la mesure où elles demeurent à des échelles grandes devant la distance intermoléculaire de la matière. La fonction $\zeta(x)$ a passé honorablement le test de l'étude à grands rayons de courbure. Cette étude ne saurait donc l'invalider.

6.2.4 Étude complète de la fonction $\zeta(x)$ et confrontation à la bibliographie

L'étude asymptotique réalisée et ses résultats ayant été fort encourageants, il est enfin temps de tracer la fonction $\zeta(x)$. Ceci est fait sur la Figure 6.2 pour des valeurs de x courant de 1 jusqu'à 10^3 (c'est-à-dire, pour R allant de a_0 à $10^3 a_0$). Évidemment nous retrouvons le comportement rassurant de la fonction pour les grandes valeurs de x . En revanche, son comportement est plus complexe pour les faibles abscisses. Le premier élément rapidement observé est que la fonction présente un maximum pour $R \approx 2a_0$ ($R = 1,84 a_0$ pour être exact). Dans de telles conditions, l'énergie de surface prédite est de 16% supérieure à celle du même matériau plan (voir d'autres valeurs numériques rassemblées dans le Tableau 6.1), ce qui n'est pas négligeable. Le second élément notable est que la fonction est toujours supérieure à 1. Ceci constitue un résultat qualitatif très important puisqu'il signifie que, à matériau donné, une surface courbée sera toujours dotée d'une énergie plus grande qu'une surface plane. Ce constat est très intéressant et devrait être considéré dans le cas de nanoparticules. En effet, un volume donné de nanoparticules jouit de deux avantages : (1) une immense surface effective (nous le savions) et (2) une énergie de surface intrinsèquement accrue. Les deux effets combinés conduisent à une énergie totale de surface importante ce qui pourrait avoir des conséquences en termes de réactivité chimique. Cette prédiction concorde avec les résultats expérimentaux de Shimada [107] et Nanda [102]. Ces derniers ont rapporté que la température de sublimation de nanoparticules était fortement affectée par leur taille. Plus précisément, plus une particule est petite, plus sa température de sublimation est faible. Ce qui est également en accord avec l'équation de KELVIN

$$RT \ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{2\gamma V}{R} \quad (6.17)$$

qui décrit une diminution de la pression de vapeur d'un composé avec le rayon du solide. On voit cependant que les conclusions tirées de l'équation 6.17 sont basées sur une valeur fixe de γ .

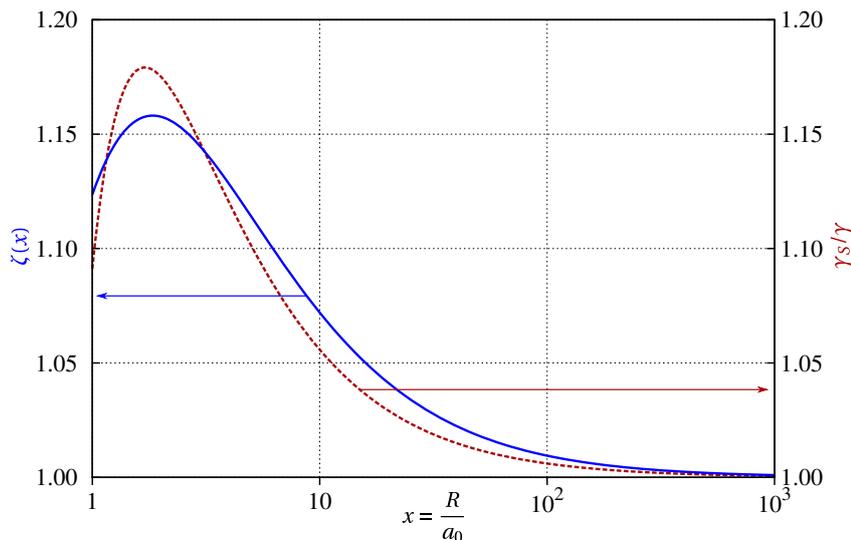


FIGURE 6.2 : Trait plein : facteur correctif $\zeta(x) = \gamma_S/\gamma$ de l'énergie de surface d'une sphère à la valeur de référence d'une surface plane. Trait pointillé : adaptation de l'équation donnée par Kegel [106] sous la forme ' $1 + 0,609x - 0,518x^2$ ' qui l'optimise vis-à-vis de $\zeta(x)$.

Il serait donc intéressant de lui associer une valeur de γ fonction de R . Cette association aurait alors tendance à amplifier le phénomène.

Cette notion de stabilité d'une nanoparticule peut également être discutée à partir de la Figure 6.2. On peut y voir une diminution de l'énergie de surface de part et d'autre d'un maximum. Cette phrase, aux allures de parfaite lapalissade, a tout de même le mérite de montrer qu'il existe une stabilité d'une part pour les solides de grande taille ($x \gg 1$) et d'autre part pour la vapeur qui n'est rien d'autre qu'un ensemble de nanoparticules constituées d'une seule entité ($x = 1$). Ces deux cas de figure sont plus stables (moins énergétiques) qu'un agrégat de quelques atomes ou molécules. De tels agrégats ne devraient pas perdurer et l'issue est binaire : soit ils se vaporisent, soit, si leur environnement le permet, ils grossissent : croissance cristalline. Le maximum d'énergie intermédiaire peut être vu comme une sorte d'énergie d'activation nécessaire à l'extraction d'un atome du solide vers la phase vapeur. Plus le rayon initial est faible, plus le saut en énergie est réduit, ce qui va dans le sens d'une réduction de la température de sublimation. La Figure 6.3, tirée de [6], présente l'enthalpie libre associée à la formation d'un regroupement² d'atomes en fonction de son rayon. Cette figure ressemble à notre fonction ζ mais leurs limites (petits et grands rayons) sont différentes. Par exemple, la Figure 6.3 montre des valeurs d'énergie négatives pour de gros regroupements d'atomes. Cela est normal car il s'agit d'une énergie totale rassemblant un terme de surface et un terme de volume. Il faudrait retrancher ce dernier terme — qui tend à diminuer l'ensemble car les atomes sont stabilisés s'ils sont très entourés — et normaliser la fonction (diviser par un terme de référence à l'image du rapport $\gamma_S(R)/\gamma$ dans notre expression). Nous retrouverions alors des tendances identiques.

L'étude de la littérature du domaine rapporte un résultat marquant. Tolman, en 1949, en se basant sur des considérations thermodynamiques, est parvenu à une expression de l'énergie de

2. Le terme de "cluster" a été employé par l'auteur.

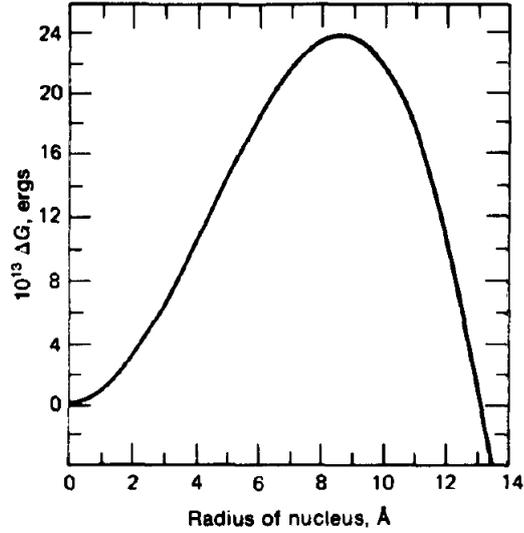


FIGURE 6.3 : Énergie libre nécessaire mise en jeu lors de l'agglomération d'atomes en fonction du rayon de l'agglomérat final (d'après [6] p.329).

surface en fonction du rayon de courbure de la forme [108]

$$\gamma_S(R) = \gamma \left(1 - \frac{2\delta}{R} \right), \quad (6.18)$$

où δ est le paramètre connu sous le nom de *longueur de Tolman* et dont le signe fait aujourd'hui encore grandement débat. Par l'application de l'équation de LAPLACE généralisée, Blokhuis et Bedeaux [109] ont obtenu un résultat similaire. Plus récemment, Kegel [106] a abouti à une expression assimilable à celle de Tolman mais présentant un terme quadratique de courbure supplémentaire :

$$\gamma_S(R) = \gamma - \frac{4Kc_0}{R} + (2K + K_g) \frac{1}{R^2}. \quad (6.19)$$

On peut assimiler δ à $2c_0K/\gamma$. c_0 est dite courbure spontanée, K est le module élastique de flexion et K_g le module associé à la courbure de GAUSS³. La Figure 6.2 compare les allures de $\zeta(x)$, issue de notre étude, avec la fonction $\gamma_S(x)/\gamma$ de Kegel basée sur les paramètres optimaux (qui assurent une ressemblance maximale) : $\gamma_S(x)/\gamma = 1 + 0,609x - 0,518x^2$. Les allures sont comparables, au prix d'une longueur de Tolman négative valant environ $-0,3a_0$.

6.3 Effet d'un environnement périodique

Une entité nanométrique est rarement isolée. Que nous traitions le cas des aspérités d'une surface nanotexturée ou le cas de nanoparticules, il est tout indiqué de prendre en compte le voisinage de l'objet étudié.

3. On rappelle que la courbure de GAUSS est définie comme le produit des deux courbures principales. Elle ne doit pas être confondue avec la courbure moyenne qui, comme son nom l'indique est égale à la moyenne des deux courbures principales. Dans le cas de la sphère de rayon R , la courbure moyenne vaut $2/R$ tandis que la courbure de GAUSS vaut $1/R^2$. Ceci explique que le terme $2/R$ soit explicitement affiché dans l'équation (6.18) et que K_g soit affecté au terme en $1/R^2$ de l'équation (6.19).

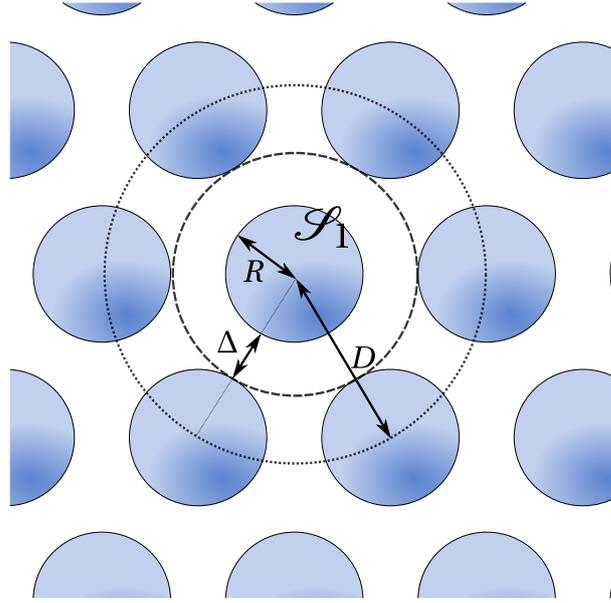


FIGURE 6.4 : Sphère \mathcal{S}_1 entourée de clones occupant les nœuds d'un réseau hexagonal. La distance centre-à-centre des plus proches voisins est D . L'espace libre séparant deux sphères voisines est $\Delta = D - 2R$.

6.3.1 Expression de l'énergie de surface

Considérons que la sphère \mathcal{S} n'est plus seule mais constitue un élément d'un réseau d'extension infinie dans les trois dimensions de l'espace. Notons que, au vu de la symétrie de toutes les équations, ce schéma peut aussi bien décrire des aspérités sphériques au sein d'un solide que des nanoparticules baignant dans le vide. La Figure 6.4 donne un aperçu graphique de la situation considérée. On y retrouve $D = \Delta + 2R$ la distance des sphères les plus proches, de centre à centre. Dans de telles conditions, qu'advient-il de l'énergie de surface $\gamma_S(R)$ du système \mathcal{S}_1 ? Nous appellerons cette nouvelle énergie de surface $\gamma_S^*(R, D)$ puisqu'il est évident que la variable D joue un rôle clé dans cette affaire.

Tentons d'utiliser un modèle simplifié dans un premier temps. Une expression plus rigoureuse sera détaillée dans la section suivante. Considérons que la sphère \mathcal{S}_1 , vide, est entourée d'une première couche de solide de densité particulière ρ pour des rayons allant de $R + a_0$ jusqu'à $R + \Delta$. Au-delà, un autre solide s'étend, considéré comme homogène⁴ de densité réduite, rendant ainsi compte des zones vides distribuées dans le solide. Cette densité est notée $[1 - \eta(R, D)] \rho$ où $\eta(R, D)$ correspond à la porosité c'est-à-dire le rapport du volume des aspérités à un volume donné du système. L'énergie de surface peut alors être écrite en utilisant le principe de superposition déjà sous-entendu pour l'obtention des équations (3.33) et (6.12) :

$$\gamma_S^*(R, D) = \frac{[W(\infty) - W(a_0)] - \eta(R, D) [W(\infty) - W(\Delta)]}{2}, \quad (6.20)$$

$$\gamma_S^*(R, D) = \gamma_S(R) + \frac{\eta(R, D)}{2} W(\Delta). \quad (6.21)$$

4. C'est là qu'intervient la simplification propre à ce premier modèle.

Nous allons introduire une nouvelle grandeur réduite : $y = \frac{\Delta - a_0}{R}$. Le choix arbitraire de soustraire a_0 à Δ est une option de confort. De cette manière, la valeur limite $y = 0$ est physiquement autorisée puisqu'elle correspond à des sphères en contact direct séparées par la distance minimale a_0 , indépendamment de la valeur associée à R . L'expression de la porosité sera basée dans notre cas sur une structure hexagonale qui permet un éventuel arrangement compact en cas de contact direct des sphères :

$$\eta(x, y) = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\sqrt{2}\left(R + \frac{\Delta}{2}\right)^3}, \quad (6.22)$$

$$\eta(x, y) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \left(1 + \frac{x^{-1} + y}{2}\right)^{-3}. \quad (6.23)$$

Il va de soi que cette formule peut être adaptée pour décrire d'autres cas de figure. D'autre part, le terme $W(\Delta)$ s'écrit :

$$W(\Delta) = -\frac{A}{12\pi a_0^2} \frac{a_0^2}{\Delta^2} \left\{ \frac{(R + \Delta) [R^2 + (R + \Delta)^2]}{2R(R + \frac{\Delta}{2})^2} - \frac{1}{R^2} \ln\left(\frac{2R + \Delta}{\Delta}\right) \right\}, \quad (6.24)$$

$$W(\Delta) = -2\gamma \frac{a_0^2}{R^2} \frac{R^2}{\Delta^2} \zeta\left(\frac{R}{\Delta}\right), \quad (6.25)$$

$$W(x, y) = -2\gamma(1 + xy)^{-2} \zeta((x^{-1} + y)^{-1}). \quad (6.26)$$

L'écriture d'une expression analytique de $\gamma_S^*(x, y)$ est rendue possible par les équations (6.21) et (6.26) :

$$\gamma_S^*(x, y) = \gamma \left[\zeta(x) - (1 + xy)^{-2} \eta(x, y) \zeta[(x^{-1} + y)^{-1}] \right], \quad (6.27)$$

$$\gamma_S^*(x, y) \equiv \gamma \times \zeta_a^*(x, y). \quad (6.28)$$

Nous venons d'introduire $\zeta_a^*(x, y)$, le nouveau facteur correctif de l'énergie de surface de la sphère, cette fois entourée d'un réseau hexagonal d'autres sphères. $\zeta_a^*(x, y)$ est tracé en Figure 6.5 en fonction de x pour six valeurs représentatives de y .

Le premier critère à vérifier est que $\zeta_a^*(x, y)$ devrait avoir l'allure de $\zeta(x)$ lorsque y est suffisamment grand. La Figure 6.5 montre ceci clairement, même pour $y = 10$, c'est-à-dire $\Delta \approx 10R$ (exact si $R \gg a_0$). Pour de telles valeurs de y , les sphères premières voisines sont si éloignées qu'elles n'interagissent pas les unes avec les autres.

La porosité globale du solide tend à diminuer l'énergie de surface d'une sphère. Cet élément est opposé au surplus intrinsèque d'énergie observé pour les fortes courbures (petits rayons). Plus faible est la valeur de y , plus large est le domaine en x sur lequel la porosité a un effet. Le cas ultime, celui où $y = 0$ concerne des sphères en contact direct ($\Delta = a_0$). La courbe de la Figure 6.5 dédiée à ce cas particulier montre que $\zeta_a^*(\infty, 0)$ tend vers 0,26. Cette valeur n'est rien d'autre que le complément à 1 de 0,74, la compacité d'une structure hexagonale compacte.

Ce dernier résultat est en accord avec les concessions propres au modèle actuel. Il se comporte de la façon dont il a été construit, c'est-à-dire avec des faiblesses dans le domaine des faibles valeurs de y . Comme on pouvait le craindre, lorsque les sphères sont trop proches, l'hypothèse d'un solide équivalent, homogène, de densité moindre, ne tient plus la route et les pré-

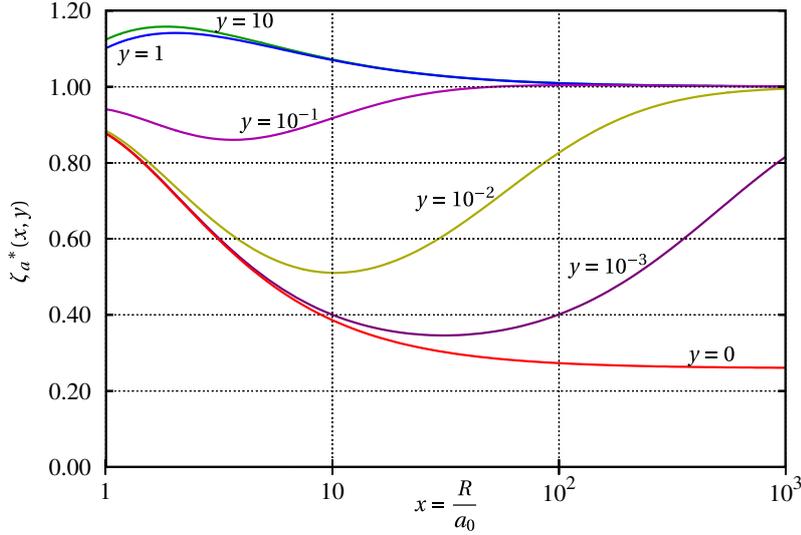


FIGURE 6.5 : Facteur correctif $\zeta_a^*(x, \gamma)$ de l'énergie de surface γ_S^* d'une sphère située dans un environnement périodique à la valeur nominale γ d'une surface plane. Cette fonction est obtenue par un modèle simple basé sur l'hypothèse d'un milieu environnant consistant en deux solides homogènes.

visions erronées débutent. En effet, quand les sphères sont en contact direct, le vide situé au niveau des sites tétraédriques est toujours là et joue pleinement son rôle dans l'expression du potentiel de VAN DER WAALS. Un bon modèle devrait prédire $\zeta_a^*(\infty, 0) = 1$ (et non 0,26).

6.3.2 Calcul rigoureux de l'énergie de surface

L'élaboration d'un modèle plus robuste et plus précis implique nécessairement la connaissance de l'énergie d'interaction de deux sphères. Cette énergie doit être retranchée de $\gamma_S(R)$. HAMAKER a réalisé ce calcul [24]. Il a démontré que deux sphères de même rayon R , dont les centres sont séparés par une distance d , ont une énergie potentielle d'interaction

$$\mathcal{E} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2R^2}{d^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{d^2} + \ln \frac{d^2 - 4R^2}{d^2} \right\}. \quad (6.29)$$

En considérant une structure hexagonale compacte, nous pouvons exprimer les trois vecteurs de base du réseau \mathbf{a} , \mathbf{b} and \mathbf{c} dans la base des vecteurs unitaires d'un repère orthonormé de même origine \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} :

$$\mathbf{a} = D \mathbf{i}, \quad (6.30)$$

$$\mathbf{b} = \frac{D}{2} \mathbf{i} + \frac{D\sqrt{3}}{2} \mathbf{j}, \quad (6.31)$$

$$\mathbf{c} = \frac{D}{2} \mathbf{i} + \frac{D}{2\sqrt{3}} \mathbf{j} + \sqrt{\frac{2}{3}} D \mathbf{k}. \quad (6.32)$$

On vérifie bien que les normes des trois vecteurs de base $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})^{1/2}$, $(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b})^{1/2}$ et $(\mathbf{c} \cdot \mathbf{c})^{1/2}$ valent toutes D . Soit \mathbf{X} le vecteur pointant sur une entité quelconque du réseau hexagonal. Son ex-

pression générique est

$$\mathbf{X} = m \mathbf{a} + n \mathbf{b} + p \mathbf{c}, \quad (m, n, p) \in \mathbb{N}^3. \quad (6.33)$$

La distance d à la sphère d'origine est donc

$$d^2 \equiv \|\mathbf{X}\|^2 = D^2 [(m+n+p)^2 - (mn+mp+np)]. \quad (6.34)$$

En d'autres termes, la distance de centre à centre entre deux sphères prises au hasard peut s'exprimer comme

$$d_i = \lambda_i D, \quad (6.35)$$

où λ_i est un facteur sans dimension défini par

$$\lambda_i = \sqrt{(m+n+p)^2 - (mn+mp+np)}, \quad (6.36)$$

$$\lambda_i = \sqrt{i}, \quad i \in \mathbb{N}^{*+}. \quad (6.37)$$

Le principal problème reste à savoir combien de vecteurs différents \mathbf{X} sont associés à la même valeur λ_i . Dit autrement : combien d'ensembles (m, n, p) produisent la même valeur de i ? Ce problème de dégénérescence n'est pas trivial et trouver une expression générale n'est pas chose aisée. D'autre part, sachant la loi de décroissance de l'énergie potentielle en $1/r^6$, on pressent qu'un nombre limité des plus faibles valeurs de i vont réellement jouer un rôle. Il apparaît alors moins chronophage de coder un programme capable de tester toutes les triplettes (m, n, p) avec des bornes inférieure et supérieure de signe opposé et de même valeur absolue sur chaque indice et de sauver chaque contribution. Si l'on souhaite se limiter aux dix premières valeurs de i , il faut et il suffit de fixer la borne supérieure sur m, n et p à +10. Le temps de calcul croît donc en $(i_{\max})^3$. Le Tableau 6.2 présente quelques résultats du calcul.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
λ_i	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$2\sqrt{2}$	3	$\sqrt{10}$...
n_i	12	6	24	12	24	8	48	6	36	24	...

TABLEAU 6.2 : Nombre n_i de sphères situées à une distance $d_i = \lambda_i D$ d'une autre sphère du réseau hexagonal

L'énergie par unité de surface associée à l'interaction de deux sphères dont les centres sont distants de D est [24] :

$$W = \frac{\mathcal{E}}{8\pi R^2} \quad (6.38a)$$

$$= -\frac{A}{24\pi} \left\{ \frac{1}{D^2 - 4R^2} + \frac{1}{D^2} + \frac{1}{2R^2} \ln \frac{D^2 - 4R^2}{D^2} \right\} \quad (6.38b)$$

$$W = -\gamma \left\{ \frac{1}{(xy+2x+1)^2 - 4x^2} + \frac{1}{(xy+2x+1)^2} + \frac{1}{2x^2} \ln \frac{(xy+2x+1)^2 - 4x^2}{(xy+2x+1)^2} \right\} \quad (6.38c)$$

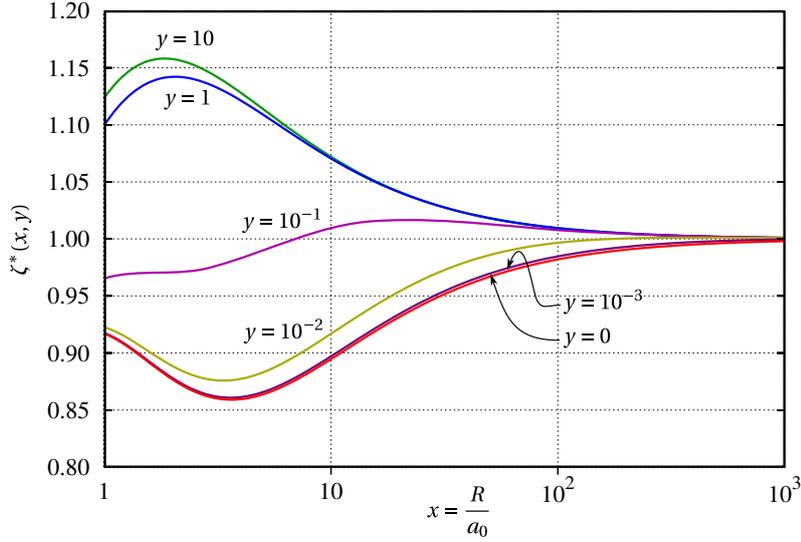


FIGURE 6.6 : Facteur correctif $\zeta^*(x, y)$ de l'énergie de surface γ_S^* d'une sphère, située dans un environnement périodique hexagonal, à l'énergie γ d'une surface plane de même nature. La fonction a été obtenue par un modèle rigoureux comptabilisant toutes les interactions sphère-sphère.

Ainsi, en comptabilisant toutes les distances possibles d_i et tous les acteurs pour une distance donnée, l'énergie de surface de la sphère dans son environnement hexagonal s'écrit

$$\gamma_S^*(x, y) = \gamma \zeta(x) - \gamma \sum_{i=1}^{\infty} n_i \left\{ \frac{1}{\lambda_i^2 (xy + 2x + 1)^2 - 4x^2} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{\lambda_i^2 (xy + 2x + 1)^2} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{2x^2} \ln \frac{\lambda_i^2 (xy + 2x + 1)^2 - 4x^2}{\lambda_i^2 (xy + 2x + 1)^2} \right\}, \quad (6.39)$$

$$\gamma_S^*(x, y) \equiv \gamma \times \zeta^*(x, y). \quad (6.40)$$

Le facteur de correction, qualifié de "rigoureux", $\zeta^*(x, y)$, est défini. Il remplace le facteur de correction approximatif $\zeta_a^*(x, y)$ du paragraphe précédent. Observons le tracé de cette nouvelle mouture plus réaliste (voir Figure 6.6) afin de le comparer avec le précédent (Figure 6.5).

L'observation du graphe de la Figure 6.6 nous fournit plusieurs preuves de la cohérence de ce nouveau modèle vis-à-vis du précédent. D'abord, il apparaît que les grandes valeurs de y font tendre $\zeta^*(x, y)$ vers $\zeta_a^*(x, y)$. Et d'une manière plus générale, nous pouvons voir que le modèle simple fournit de bonnes prédictions tant que y est supérieur à 0,5. En dessous de cette limite virtuelle, le modèle simple se détériore et n'est plus capable de bonnes prévisions. En effet, la région environnante de la sphère, plus proche qu'un demi-rayon de sphère, a bien trop d'impact au travers du potentiel de VAN DER WAALS pour être remplacée par un milieu homogène de densité amoindrie. Le modèle rigoureux doit être utilisé dans ce cas-là. Deuxièmement, un rapide coup d'œil au graphe indique clairement que nous avons réglé le problème du comportement rencontré pour y tendant vers 0. Cette fois, $\zeta^*(x, 0)$ ne tend plus vers 0,26 mais bel et bien vers 1 ce qui était l'un des critères de jugement du nouveau modèle. En d'autres termes, même

lorsque les sphères se rapprochent dangereusement, le modèle tient la route. Quand les sphères sont en contact direct ($\Delta = a_0$), une grande valeur de R rend les sites tétraédriques dominants, annulant alors tout effet de proximité.

D'une façon plus générale, et comme espéré, la nouvelle fonction $\zeta^*(x, y)$ révèle un effet bien moins marqué de la porosité sur l'énergie de surface. Même le cas le plus favorable en terme de perte d'énergie de surface ($x \sim 4$) montre une chute d'à peine 15%. Quoi qu'il en soit, cet effet n'est pas négligeable et devrait être pris en considération lorsque sont traitées des nanopoudres compactées dont les rayons typiques inférieurs à 30 ou 40 nm ($x \sim 10^2$ sur le graphe).

Ces résultats sont également en accord avec de nombreuses études sur le fait que l'énergie d'une surface monocristalline dépend fortement des indices de Miller. Il a été expérimentalement démontré que plus les indices de Miller sont grands, moins la surface est peuplée et donc plus grande est l'énergie de surface.

Jia *et al.* [103] mentionnent une différence de 10% entre les énergies de surface des plans [110] et [100] de nanoparticules de cuivre F (cubique faces centrées). Bien que ces types de plans cristallins ne soient pas l'objet direct de ce chapitre, notre modèle (Fig. 6.6) prévoit qualitativement des variations d'énergie avec le changement de voisinage d'une particule (valeur de y). Une particule unique isolée ($x = 1, y \gg 1$) a une énergie 20% plus grande que la même particule entourée de 12 voisins ($x = 1, y = 0$). Le facteur 2 entre les observations de Jia et nos prévisions peut être partiellement expliqué par le fait que Jia considère toujours une surface d'atome en contact avec un demi-espace d'atomes.

6.4 Retour sur le mouillage des surfaces nanoporeuses – Discussions

L'étude visant à déterminer l'impact que peut avoir la nanostructuration sur l'énergie de surface n'a pas été menée sans raison précise. Comme cela a été soulevé dans l'entête de ce chapitre, la mise en jeu de la tension de ligne à la rescousse de l'explication des angles de contact à l'équilibre de différents liquides sur les surfaces nanoporeuses n'est pas nécessairement la seule issue. Bien qu'ayant montré sa capacité à résoudre le problème posé, la tension de ligne peut être perçue comme une facette de l'ensemble des conséquences de l'échelle nanométrique de la structuration. Se peut-il qu'un affaiblissement de l'énergie de surface au sein des pores puisse également expliquer les résultats expérimentaux? Pour répondre à cette question, observons la Figure 6.7. Sur cette figure ont été repris les angles de contact mesurés pour l'eau et pour l'aniline sur les surfaces d'alumine (voir Chapitre 5). D'autre part, nous avons retracé, en pointillés, l'allure du modèle CLT mettant en jeu la capillarité et la tension de ligne ajustée à sa valeur optimale pour chaque liquide. Enfin, nous avons reconsidéré le modèle dit "de Laplace" mettant seulement en jeu la capillarité sans autre fioritures (le rendant, de ce fait, le modèle le plus naturel). Simplement, dans le cas présent, ce modèle a été appliqué en considérant que les énergies des interfaces relatives aux parois des pores (γ_{sl} et γ_{sg}), courbées et en regard les unes des autres, étaient réduites à une fraction de leurs valeurs classiques. La fraction a également été ajustée afin de coller au mieux aux points expérimentaux. Le résultat, tracé en traits pleins, montre qu'une valeur fractionnaire de 11% de l'énergie de surface fournit une modélisation assez convaincante, rivalisant avec le modèle CLT. La qualité du résultat est une chose; la nouvelle valeur fixée pour γ dans les pores, notée γ_{nano} , en est une autre. Nous constatons que nous sommes bien loin, avec les 89% de baisse, des prévisions que nous avons pu faire à

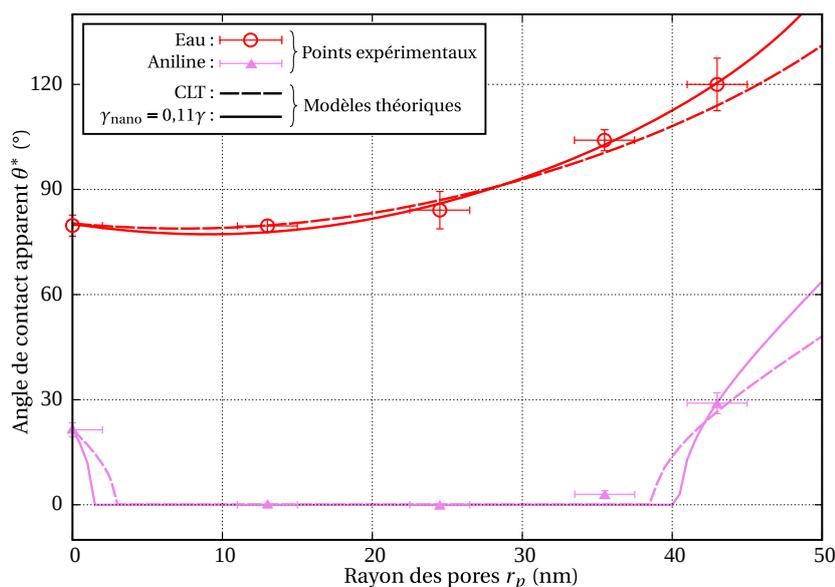


FIGURE 6.7 : Comparaison des rendus du modèle CLT (voir Fig. 5.8) en pointillés et d'un modèle selon lequel les énergies des interfaces solide-liquide et solide-gaz au sein des pores sont réduites par un effet conjugué de forte courbure et proximité spatiale des pores.

l'aide du modèle rigoureux développé dans ce chapitre. En établissant une équivalence entre l'assemblée de sphères du modèle et l'assemblée de pores de nos échantillons — ce qui constitue une erreur certaine — et en considérant $D = 105$ nm et r_p compris entre 12,5 et 40 nm, nous obtenons des couples $(x; y)$ extrêmes qui valent respectivement (40; 6) et (130; 0,6). Un rapide coup d'œil à la Figure 6.6 rend compte de l'effet négligeable attendu.

Afin de mieux déterminer l'énergie de surface dans les pores, et en tant que perspective à ce travail, l'application de la théorie de LIFSHITZ présentée en fin de Chapitre 3 est une idée prometteuse. Elle doit passer par une fine analyse du spectre d'absorption, $\varepsilon''(\omega)$, des membranes d'alumine nanoporeuse et de celui de l'eau. Malheureusement, cela ne peut pas suffire. Comme nous l'avons déjà mis en lumière, la théorie de LIFSHITZ ne supplante pas la formule donnée par HAMAKER mais permet "seulement" une meilleure estimation de la constante éponyme A . Il reste donc à déterminer la forme d'évolution de l'énergie de surface, avec leurs dimensions, de structures cylindriques de taille nanométrique qui miment bien davantage la morphologie des pores que ne le font les sphères. L'intérêt supplémentaire de la théorie de LIFSHITZ est d'approcher un milieu en tant que continuum. Aussi l'étape de généralisation à un environnement de pores répartis (à l'image de la répartition des sphères autour de la sphère d'intérêt dans cette étude) ne doit-elle plus être nécessaire car l'information est déjà censée être contenue dans le spectre d'absorption.

6.5 Conclusions

Le potentiel de VAN DER WAALS a été intégré sur une sphère à l'image de ce qui avait déjà été réalisé pour un plan. L'expression de l'énergie de surface de la sphère a été comparée à celle de la surface plane considérée comme référence. Par ce biais, il a été clairement montré que l'énergie de surface est dépendante de la courbure. L'effet prévu par ce modèle n'est réellement

notable que lorsque le rayon de la sphère approche la longueur de référence du problème, à savoir la distance inter-moléculaire a_0 . Nous retiendrons qu'en dessous de $100 a_0$, l'impact de la courbure n'est plus négligeable. Cette dépendance au rayon de courbure consiste en une énergie supérieure ce qui est en opposition avec les prévisions de TOLMAN mais s'accorde avec les expériences menées sur la sublimation de nanoparticules d'argent. La proximité d'autres entités nanométriques — que l'on parle de nanoparticules ou de nano-cavités dans un solide massif — a également été étudiée. Deux modèles ont été testés. Le premier, assez simple, basé sur la modélisation de l'environnement de la sphère au-delà de la distance séparant deux entités voisines par un milieu de densité moindre, a montré ses faiblesses lorsqu'il s'agissait de décrire une population trop condensée. En revanche, le second, plus abouti, rend compte de chaque interaction de type sphère-sphère. En cela, il a fourni des informations beaucoup plus crédibles. Il a notamment montré que les nano-cavités d'un solide ou un groupe compact de nanoparticules conduisaient dans les deux cas à une diminution substantielle de l'énergie de surface pour peu que les dimensions tombent en dessous de 30 à 40 nm. Une diminution de l'ordre de 15% est prévue pour des diamètres de 2 ou 3 nm. Malgré ces points positifs, le modèle n'a pas permis de retrouver les résultats expérimentaux d'angles de contact mesurés sur les surfaces nanoporeuses. L'application de la théorie de LIFSHITZ couplée à une mesure des spectres d'absorption de l'alumine nanoporeuse et des liquides pourraient permettre d'aller plus loin dans cette étude et en constitue donc une perspective intéressante.

★ ★ ★

Chapitre 7

Hystérésis de mouillage des surfaces nanoporeuses

« Pour le savant, croire la science achevée est toujours une illusion aussi complète que le serait pour l'historien de croire l'histoire terminée. »

Louis Victor de Broglie

Sommaire

7.1 Motivations	120
7.2 Protocole, mesures et résultats expérimentaux	121
7.2.1 Fabrication des échantillons d'alumine	121
7.2.2 Mesure des angles de contact	122
7.2.3 L'hystérésis de l'angle de contact	122
7.3 Traitements théoriques	124
7.3.1 Angles d'avancée	124
7.3.2 Angles de recul	127
7.3.3 Bilan sur l'hystérésis	128
7.4 Le fort pouvoir adhésif des surfaces nanoporeuses	129
7.5 Modèle tridimensionnel de la ligne de contact	131
7.5.1 Mise en équations du problème	131
7.5.2 Discrétisation du problème	132
7.5.3 Application du modèle et résultats	134
7.5.4 Perspectives et discussions de fond	138
7.6 Conclusions	139

LE PHÉNOMÈNE de mouillabilité des surfaces nanoporeuses a été abordé dans le Chapitre 5 sous son aspect statique. L'élément primordial qui est ressorti de cette première approche est la grande difficulté d'interprétation que présentent les résultats de mesure d'angle de contact à l'équilibre. La mise en jeu de la tension de ligne semble avoir permis d'élucider ce "puzzle". Si l'angle d'équilibre est un paramètre fondamental décrivant le mouillage d'une surface, il ne s'agit pour autant que d'un phénomène secondaire d'un point de vue chronologique. Avant d'éventuellement atteindre l'équilibre, un système passe par une phase dynamique, sorte de régime transitoire annonçant un régime permanent ultérieur. Cette étape consiste en une progression de la ligne de contact du liquide à la surface du solide. Cette progression peut être un simple étalement avec avancée de la ligne lors du dépôt d'une goutte de liquide, ou une succession plus complexe d'avancée puis de recul lorsque l'impact est plus violent. Bref, la dynamique à l'avancée et au recul du liquide est un facteur primordial dans la caractérisation d'une surface. Ce chapitre a pour objet l'étude de l'hystérésis de mouillage des surfaces nanoporeuses. Cette étude va se décomposer en une partie expérimentale via des mesures et une partie théorique dont l'objectif est l'explication à l'échelle nanométrique du mouvement de la ligne de contact à travers la multitude des orifices parsemant la surface. Une réflexion sera également menée sur l'épaisseur que l'on peut accorder à cette fameuse ligne de contact. La majeure partie de ce chapitre a fait l'objet d'un proceeding [110].

7.1 Motivations

L'hystérésis de l'angle de contact est un phénomène apparaissant lors de la dynamique de trois phases en contact comme un solide un liquide et un gaz et dénotant d'une manière ou d'une autre l'irréversibilité du phénomène (dissipation d'énergie). C'est un phénomène qui peut jouer un rôle important dans des domaines aussi divers que la biologie, l'industrie, etc. L'hystérésis peut, par exemple, prévenir le glissement d'un liquide sur un support lorsque celui-ci est penché : le concept d'adhésion est sous-jacent [111]. Ce sont là les raisons pour lesquelles l'hystérésis a depuis longtemps été étudiée, que ce soit par la description théorique ou sous un aspect expérimental — à ce sujet, citons à nouveau le travail de Johnson and Dettre qui fait aujourd'hui encore référence dans le domaine [18]. Choi *et al.* se sont penchés sur l'hystérésis de mouillage de surfaces microstructurées de façon anisotrope [112]. Ils ont mis en avant le fait que les angles d'avancée et de recul sont régis par un "paramètre de structure différentiel" qui reflète la forte influence de la ligne de contact lors de l'évolution dynamique du mouillage. Cela, nous l'avons déjà clairement explicité dans la section 2.3 dédiée. Pourtant, toutes ces certitudes pourraient bien être balayées lorsque l'échelle de la structuration passe du préfixe *micro-* au préfixe *nano-*. L'hystérésis a déjà été abordée et mesurée à cette échelle dans de rares études [113, 114]. Cependant, à cause de la multitude des techniques employées pour structurer les surfaces (photolithographie, anodisation, etc.), les différentes morphologies accessibles (pilliers, pores, fils, dots) et les matériaux mis en jeu (métaux, oxydes, matières organiques),

les post-traitements chimiques et physiques, les comportements rapportés sont divers et variés [115–119]. La description théorique du phénomène, qui serait capable d’unifier les résultats expérimentaux reste, pour l’heure, un vaste champ inexploré. Les surfaces nanoporeuses que nous mettons à profit dans cet ouvrage constituent de bonnes candidates pour comprendre et, à terme, contrôler ce qui se passe au niveau de la triple interface à l’échelle du nanomètre. La physique de la ligne triple est certainement l’un des éléments clés pour une bonne compréhension du phénomène de mouillage des surfaces nanostructurées — et peut-être des surfaces en général.

7.2 Protocole, mesures et résultats expérimentaux

7.2.1 Fabrication des échantillons d’alumine

Pour mener à bien la partie expérimentale propre à ce chapitre, nous avons appliqué le protocole de nanostructuration à des feuilles d’aluminium de pureté 99,999%. Deux électrolytes ont été utilisés : une solution d’acide oxalique 0,3 M et une solution d’acide sulfurique 0,3 M. Les anodisations successives ont été menées à une température de 3°C. Le potentiel utilisé E_0 dépend de l’électrolyte. La durée de la première anodisation est supérieure à 17 heures. Après suppression de la couche d’alumine irrégulière dans un mélange d’acides chromique et orthophosphorique à 60°C pendant 3 heures, les échantillons ont subi une seconde anodisation (dont la durée fixe la profondeur H des pores). Une phase ultime d’ouverture des pores de durée variable a été appliquée afin d’obtenir des pores de diamètres différents.

Au final, 2 électrolytes ont été utilisés fournissant 2 distances interpores D distinctes, 3 durées de seconde anodisation ont été appliquées donnant 3 profondeurs H différentes et 4 diamètres de pores d_p ont finalement été choisis pour chaque série. Nous avons donc obtenu 24 échantillons nanoporeux, tous de morphologie unique. Le Tableau 7.1 résume ces dimensions. Les sigles OAAO et SAAO signifient respectivement “*Oxalic Anodic Aluminum Oxide*” et “*Sulfuric Anodic Aluminum Oxide*”.

Électrolyte	E_0 /V	D /nm	H /nm	d_p /nm				Séries
				25	50	70	80	
Acide oxalique	40	105	200	12 échantillons OAAO				O200
			400					O400
			800					O800
Acide sulfurique	25	65	200	12 échantillons SAAO				S200
			400					S400
			800					S800

TABLEAU 7.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors de la fabrication des échantillons d’alumine nanoporeuse et caractéristiques morphologiques de ces échantillons.

Ensuite, un 25^{ème} échantillon a été fabriqué. Le but était d’obtenir une surface plane et lisse (non poreuse) d’alumine, de structure identique à celle constituant les 24 autres échantillons.

Nous avons donc utilisé le principe de l'anodisation. Après son électropolissage, la plaque d'aluminium a subi une première anodisation dans l'acide oxalique durant 30 secondes. Ceci correspond au temps nécessaire à la croissance d'une couche fine homogène d'alumine mais suffisamment faible pour prévenir l'apparition des pores. L'épaisseur de la couche est d'environ 20 nm.

7.2.2 Mesure des angles de contact

Une fois les échantillons d'alumine fabriqués, ils ont été rigoureusement nettoyés. Le processus de nettoyage consiste à passer l'échantillon dans les bains suivants durant 5 minutes et sous ultra-sons :

1. trichloroéthylène,
2. acétone,
3. méthanol,
4. eau désionisée.

Cette étape de nettoyage est un élément clé de la mesure car elle permet d'obtenir des mesures répétables pour chaque échantillon, à la fois dans l'espace (divers points de la surface) et dans le temps (mesures successives¹).

Le système Easy Drop décrit dans le paragraphe 5.2.1 de la page 89 a été à nouveau utilisé. Pour mener à bien les mesures d'hystérésis, une goutte d'eau désionisée de volume 1 μL est déposée sur la surface. L'extrémité de la seringue est laissée au sein de la goutte. Puis, le volume de la goutte est accru à la vitesse de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. L'angle maximal atteint est alors retenu comme la valeur de l'angle d'avancée. Pour l'angle de recul, le liquide est pompé à la même vitesse et le plus faible angle atteint est retenu comme valeur de l'angle de recul. Cette vitesse de croissance/décroissance du volume a démontré être suffisamment faible pour ne pas apporter trop d'énergie à la goutte ce qui peut empêcher d'atteindre l'angle d'avancée par franchissement de faibles barrières énergétiques (cf. concept d'énergie vibrationnelle introduite par Johnson et Dettre, Fig. 2.15, p.42). D'autre part, elle permet une mesure assez rapide pour pouvoir négliger les effets de l'évaporation.

7.2.3 L'hystérésis de l'angle de contact

Les angles de contact ont été mesurés en suivant le protocole décrit dans la section 7.2.2. Les angles d'avancée des 25 échantillons sont affichés dans le Tableau 7.2. Indépendamment de la série étudiée (Sxxx ou Oxxx), l'angle d'avancée croît de façon monotone avec le diamètre des pores d_p . Le taux de croissance est cependant plus important dans le cas des échantillons SAAO. Il faut garder en mémoire que la principale caractéristique qui différencie les échantillons type OAAO du type SAAO est la distance interpore D . La deuxième observation, plus importante encore, est que la profondeur des pores ne semble pas jouer de rôle détectable dans la valeur de l'angle d'avancée : les valeurs d'une même colonne sont assez proches les unes des autres. Une certaine dispersion des valeurs apparaît bien, surtout dans le cas des échantillons OAAO, néanmoins l'ordre des points n'est pas respecté d'un diamètre de pore à l'autre. Ceci est le signe

1. Lorsque nous parlons de répétabilité dans le temps, il s'agit de mesures effectuées les unes à la suite des autres (donc sur quelques minutes ou dizaines de minutes). Au delà, un autre nettoyage est à nouveau de rigueur.

d'une dispersion aléatoire. Nous pouvons donc présumer que le phénomène d'hystérésis, au moins pour sa composante d'avancée, est un phénomène aux origines superficielles : la topographie de la surface extérieure conditionne seule l'angle d'avancée. L'intérieur des pores ne joue pas de rôle. Toutes ces considérations se trouvent justifiées graphiquement par la Figure 7.1 dans laquelle les points de chaque série ont été regroupés par un cadre pointillé (rectangulaire pour les séries Sxxx et ovale pour les séries Oxxx).

Échantillons SAAO					Échantillons OAAO				
d_p /nm →	20	25	30	40	d_p /nm →	25	50	70	80
θ_A (S200) →	96°	100°	106°	119°	θ_A (O200) →	102°	113°	125°	138°
θ_A (S400) →	95°	100°	106°	120°	θ_A (O400) →	106°	114°	133°	138°
θ_A (S800) →	96°	102°	105°	120°	θ_A (O800) →	100°	117°	130°	140°
$\langle \theta_A \rangle$ →	95,5°	101°	105,5°	119,5°	$\langle \theta_A \rangle$ →	103°	115°	129°	139°
$\pm \Delta \theta_A / 2$ →	$\pm 0,5^\circ$	$\pm 1^\circ$	$\pm 0,5^\circ$	$\pm 0,5^\circ$	$\pm \Delta \theta_A / 2$ →	$\pm 3^\circ$	$\pm 2^\circ$	$\pm 4^\circ$	$\pm 1^\circ$
					OAAO plat →	$\theta_A = 90^\circ$			

TABLEAU 7.2 : Angles d'avancée de l'eau sur les surfaces nanoporeuses d'alumine de types SAAO et OAAO pour différentes profondeurs et différents diamètres de pores. Les valeurs moyennes $\langle \theta_A \rangle$ des séries Sxxx et Oxxx pour chaque diamètre d_p sont affichées, de même que les demi-dispersions observées $\Delta \theta_A / 2$. L'angle d'avancée sur l'échantillon plat (sans pore) est également fourni.

Étant donné l'absence d'effet notable de la profondeur des pores, nous calculons la valeur moyenne des angles d'avancée, $\langle \theta_A \rangle$, sur les trois profondeurs — pour des D et d_p donnés — (cf. Tableau 7.2) et nous ne raisonnerons plus que sur cette valeur. Par mesure de clarté et de concision d'écriture, dans la suite de ce chapitre l'expression “*angle d'avancée*” remplacera “*valeur moyenne de l'angle de contact apparent d'avancée*”. De même le symbole “ θ_A ” sera utilisé en lieu et place de “ $\langle \theta_A \rangle$ ”.

Les résultats des mesures concernant les angles de recul ne sont pas affichés dans le Tableau 7.2 mais apparaissent seulement dans la Figure 7.1. En effet, les angles sont nuls quels que soient la profondeur des pores, leur distance et leur diamètre. Seul l'échantillon d'alumine non nanostructurée présente un angle de recul différent : $\theta_R = (32 \pm 3)^\circ$.

En fait, en dépit de tout le soin expérimental que nous avons pu apporter aux mesures, nous n'avons jamais été en mesure de constater le démouillage d'une surface nanoporeuse (recul de la ligne triple). Après que tout le liquide est retiré d'une goutte, nous pouvons voir la persistance d'un film liquide très fin à la surface. Ce film continue de mouiller la même zone que la goutte initiale. La ligne de contact semble “*épinglée*”² et tout recul lui est interdit ! Chaque échantillon peut cependant être facilement réutilisé après un séchage accéléré sous flux d'azote³. Si l'on veut être rigoureux, il ne faut pas dire que l'angle de recul est nul mais plutôt qu'il n'est pas défini puisque la ligne de contact ne recule jamais.

2. “*pinned*”, “*contact line pinning*” sont les termes anglo-saxons consacrés.

3. Le traitement à l'azote permet de gagner du temps (l'échantillon est sec en quelques secondes) mais n'est pas indispensable, un séchage naturel sous atmosphère ambiante conduisant tôt au tard au même résultat.

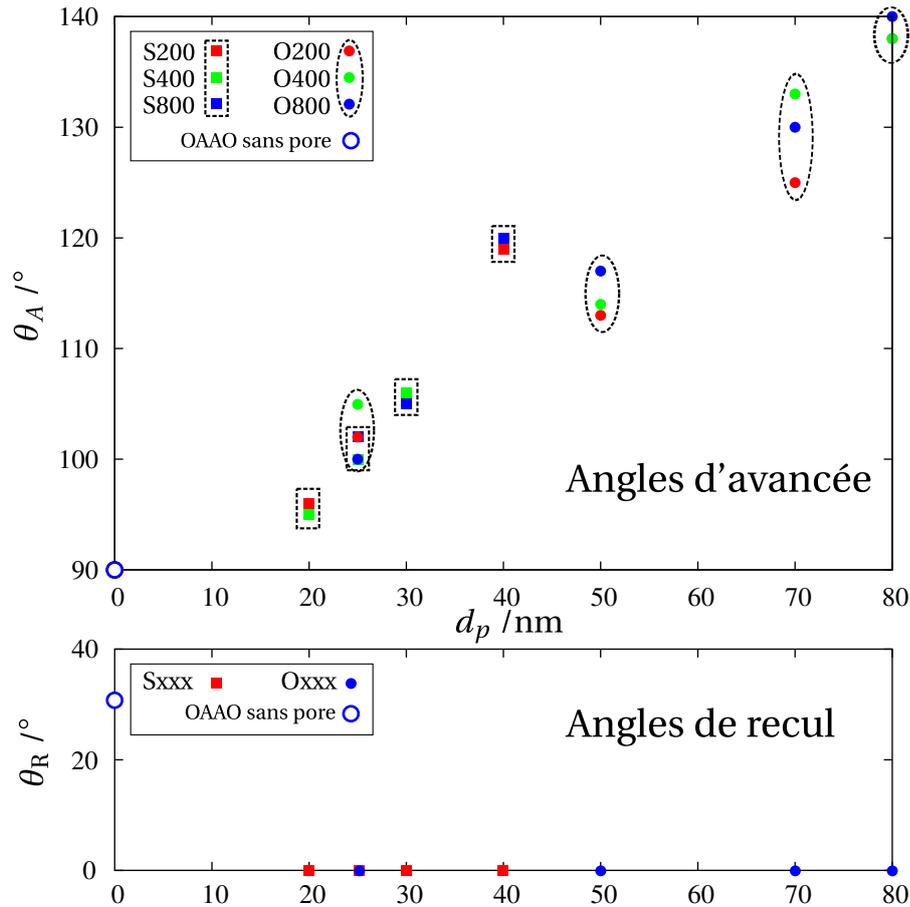


FIGURE 7.1 : Angles d'avancée (haut) et de recul (bas) en fonction du diamètre des pores pour différentes distances interpores (65 nm pour les séries Sxxx et 105 nm pour Oxxx) et différentes profondeurs (200, 400 et 600 nm).

7.3 Traitements théoriques

7.3.1 Angles d'avancée

Plutôt que de tracer directement l'angle d'avancée à l'image de la Figure 7.1, il semble plus logique de représenter cet angle via son cosinus car nous savons que des considérations mécaniques ou énergétiques mettent en avant ce terme (CASSIE, WENZEL, YOUNG). Comme cela a été longuement détaillé dans la section 2.3 (page 39), l'hystérésis de mouillage est un phénomène très dépendant de la structure sur laquelle s'étale la ligne de contact. Néanmoins, de même qu'une *surface* au sens mathématique n'a pas d'homologue strict en physique, une *ligne* dans le monde réel ne peut être qu'une version approchée de la définition rigoureuse que nous en connaissons. La ligne de contact doit donc avoir une certaine épaisseur. Tant que nous travaillons à une échelle bien supérieure à cette épaisseur, la définition mathématique tient ses promesses et le modèle de la ligne suffit. Mais qu'en est-il lorsque nous plongeons à l'échelle de la dizaine de nanomètres ? Pouvons-nous percevoir, par l'expérience, l'épaisseur de la ligne triple ? Les échantillons nanoporeux que nous utilisons ici sont les candidats idéaux pour répondre à cette question. Pour trancher sur l'épaisseur prêtée à la ligne de contact il faut traiter

les résultats bruts présentés plus haut par l'application de deux modèles idoines : le modèle de surface et le modèle linéaire. Les deux cas sont illustrés en Figure 7.2.

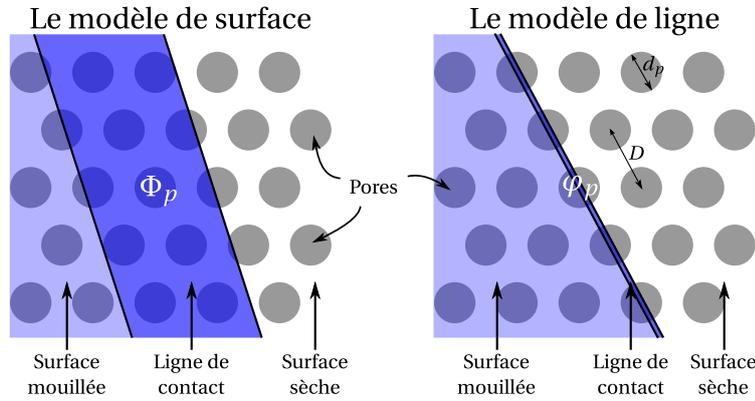


FIGURE 7.2 : Schématisation, en vue de dessus, de la surface nanoporeuse traversée par la ligne de contact (extrémité de la goutte). À gauche : cas d'une ligne d'épaisseur non-négligeable devant la distance interpore, couvrant ainsi plusieurs ouvertures de pores sur sa largeur. La fraction surfacique Φ_p est utilisée dans le *modèle de surface*. À droite : cas inverse d'une ligne traversant les ouvertures de pores. La fraction linéique φ_p est utilisée dans le *modèle de ligne*.

Le modèle de surface : épaisseur de ligne non-négligeable

Commençons par établir la fraction surfacique de contact liquide-pore :

$$\Phi_p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_p}{D} \right)^2. \quad (7.1)$$

Si le modèle de surface est justifié et que la ligne de contact a une épaisseur supérieure à la distance interpore, alors cela doit se traduire, entre autres, par le comportement linéaire de $\cos\theta_A$ en fonction de Φ_p . De plus la tendance linéaire doit épouser une tendance cohérente dans les grandes valeurs de Φ_p , à savoir que lorsque Φ_p vaut 1 (ce qui est une situation irréaliste mais une limite toutefois sensée) l'angle d'avancée doit valoir 180° soit un cosinus identique à -1 . Le comportement complet doit suivre une loi de CASSIE classique puisque le modèle appliqué à la ligne de contact est surfacique et que la surface est homogène (rien ne saurait donc différencier le calcul mené sur la surface d'assise de la goutte ou le long de son périmètre). Cela donne donc

$$\cos\theta_{A,\text{surface}} = (1 - \Phi_p) \cos\theta_{A,0} - \Phi_p, \quad (7.2)$$

où $\theta_{A,0}$ représente l'angle d'avancée sur une surface lisse de même nature.

La partie gauche de la Figure 7.2 dépeint l'hypothèse du modèle de surface. Sur ce schéma, l'épaisseur de la ligne est supérieure au diamètre des pores d_p et à la distance entre deux pores D . Le tracé caractéristique est donné en Figure 7.3. La tendance linéaire est bien observée (traits pleins). Pourtant d'autres problèmes existent. Premièrement, les deux séries (Sxxx et Oxxx) ne présentent pas la même ordonnée à l'origine (pas de pores). Ce n'est pas forcément un problème en soi car cela va seulement dans le sens d'une différence chimique de surface entre l'alumine obtenue par anodisation dans l'acide oxalique et dans l'acide sulfurique — ce qui

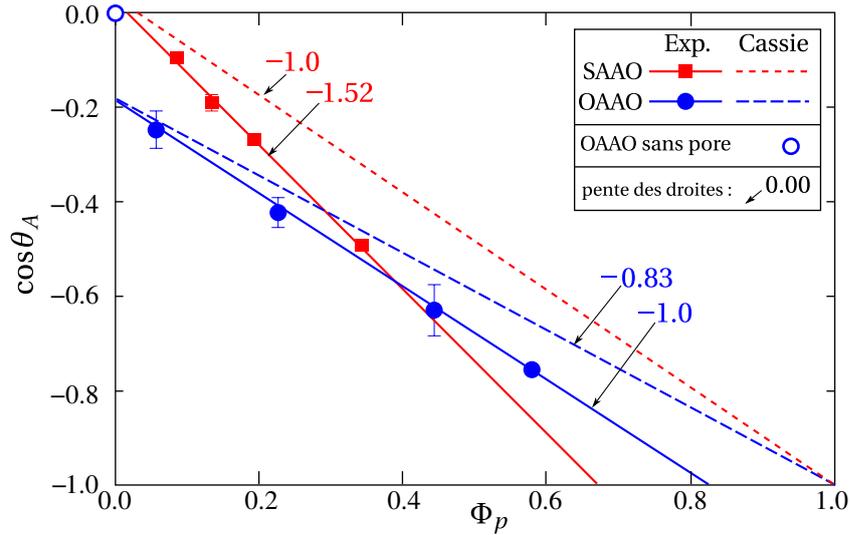


FIGURE 7.3 : Tracé des angles d'avancée sur les échantillons SAAO et OAAO en fonction de la fraction surfacique de pores Φ_p . L'axe vertical de gauche correspond à une surface lisse, sans pores. Les traits pleins représentent les droites de tendances pour les deux séries de points expérimentaux. Les traits pointillés dépeignent la prévision du modèle de CASSIE. La pente de chaque droite est indiquée à la base des flèches.

est envisageable et doit être sérieusement envisagé. Non ! le vrai problème est que le point obtenu par l'échantillon lisse (sans pores) n'appartient pas à la bonne droite. Il a été fabriqué, rappelons-le par une très courte anodisation (environ trente secondes) dans l'acide oxalique. Il devrait donc s'inscrire dans la tendance de la série Oxxx. Ce n'est pas la cas. L'autre ombre au tableau est la mauvaise tendance (fût-elle linéaire). Le point ($\Phi_p = 1, \cos \theta_A = -1$) est largement laissé de côté.

À titre de comparaison, le modèle de CASSIE est tracé (traits pointillés) en conservant les ordonnées à l'origine expérimentales. Les pentes des quatre portions de droites sont affichées sur la Figure 7.3. Les pentes diffèrent trop pour être raisonnablement expliquées par des incertitudes de mesure. Dans le cas des échantillons SAAO, les pentes diffèrent d'environ 50% (de $-1,0$ à $-1,52$). Pour les échantillons OAAO, la différence est sensiblement plus faible mais toujours non-négligeable : environ 20% (de $-0,83$ à $-1,0$).

Le modèle de ligne : épaisseur de ligne négligeable

Les conclusions précédentes ont mis en évidence l'inefficacité du modèle de surface à décrire l'angle d'avancée avec le diamètre des pores. Cela laisse supposer que la ligne de contact a une épaisseur qui n'est pas grande devant D . Pour autant, nous ne pouvons pas en déduire directement que cette épaisseur est très petite devant D . Un cas intermédiaire est envisageable, même s'il n'est pas du tout souhaité car inconfortable à traiter. La nouvelle équation d'évolution,

$$\cos \theta_{A,\text{ligne}} = (1 - \varphi_p) \cos \theta_{A,0} - \varphi_p, \quad (7.3)$$

ne diffère de la précédente que par la substitution de Φ_p par la nouvelle mouture, φ_p , fraction linéique de contact de la ligne avec les pores. Différentes directions possibles s'offrent à la ligne

pour enjamber les ouvertures des pores. L'angle d'avancée étant le plus grand possible ($\cos\theta_A$ minimisé), la situation la plus bénéfique est une traversée des pores selon leur diamètre. Sous cette condition, φ_p adopte sa valeur maximale :

$$\varphi_p = \frac{d_p}{D}. \quad (7.4)$$

La partie droite de la Figure 7.2 représente ce cas de traversée diamétrale. Le tracé de $\cos\theta_A$ en fonction de d_p/D sera seul juge de la validité du modèle de ligne. C'est chose faite en Figure 7.4. Les résultats sont encourageants. La tendance linéaire est vérifiée pour les échantillons OAAO et

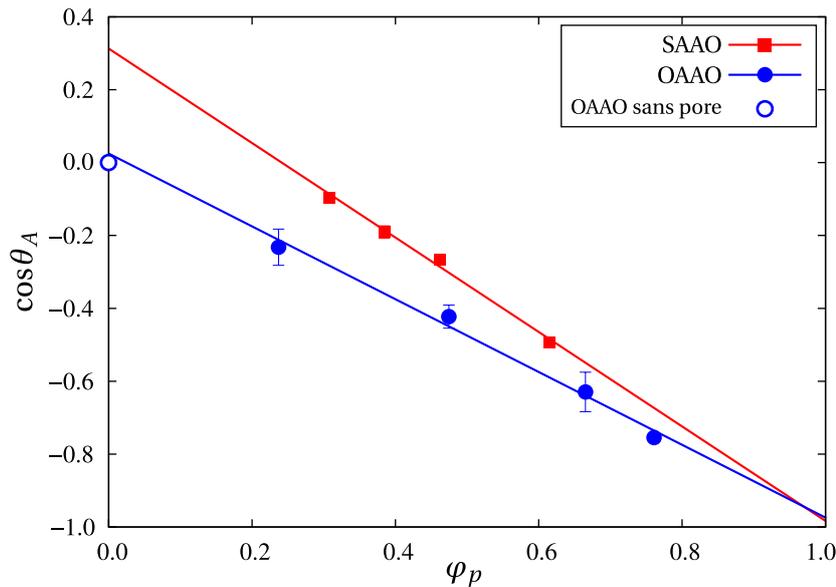


FIGURE 7.4 : Tracé des angles d'avancée sur les échantillons SAAO et OAAO en fonction de la fraction linéique maximale de pores $\varphi_p = d_p/D$. L'axe vertical de gauche correspond à une surface lisse, sans pores. Les traits pleins représentent les droites de tendances pour les deux séries de points expérimentaux.

SAAO. De plus, les travers du modèle de surface ont disparu. La chimie de surface joue toujours un rôle important; en témoignent les ordonnées à l'origine des deux droites. Pourtant cette fois, les résultats sont cohérents avec l'échantillon lisse qui montre son appartenance logique à la famille OAAO. De même, le point de convergence théorique ($\cos\theta_A = -1; \varphi_p = 1$) est atteint sans ambiguïté.

Ces remarques signent la réussite du modèle de ligne et affirment que ce modèle classiquement admis jusqu'aux échelles micrométriques reste valide lorsque la surface est structurée à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

7.3.2 Angles de recul

Même à la lumière du traitement précédent, les angles de recul, invariablement nuls sur surfaces nanoporeuses, ne sont pas si triviaux. Si nous considérons que le phénomène de mouillage est réversible (c'est-à-dire que la surface est laissée après recul identique à son état avant avancée), alors nous supposons que les pores sont vidés lors de la rétractation de la goutte. Au vu

des résultats du Chapitre 5, cela semble plus qu'improbable car il existe un fort effet de capillarité. Qu'importe ! ce n'est qu'un point de départ pour notre réflexion. Dans ces conditions, la position de la ligne de contact qui assure un angle de recul moindre est située, en contact avec le solide, entre deux rangées de pores. Alors $\varphi_p = 0$ et θ_R vaut $\theta_{R,0}$, angle de recul mesuré sur surface d'alumine lisse, soit environ 32° . Cette situation a une vertu : elle conduit à un angle de recul indépendant du diamètre des pores. Mais la valeur nulle, elle, n'est pas prévue.

Une autre hypothèse, plus logique, est que la ligne de contact laisse derrière elle des pores remplis — ce qui est en adéquation avec le film liquide rémanent, perçu après pompage du liquide. La surface d'assise de la goutte peut être vue comme un solide où les ouvertures de pore sont autant de disques de liquide laissés libres après un hypothétique retrait de la goutte. La fraction de contact de la ligne avec le solide ($1 - \varphi_p$) correspond à $\theta_{R,0}$, tandis que la part de contact avec les pores (φ_p), donc avec le liquide, amène un angle nul. L'équation caractéristique de cet état est

$$\cos\theta_{R,\text{ligne}} = (1 - \varphi_p) \cos\theta_{R,0} + \varphi_p. \quad (7.5)$$

Le positionnement de la ligne triple assurant, lors du recul, un angle minimal est une nouvelle fois une direction coupant diamétralement une rangée de pores. Nous retrouvons à nouveau $\varphi_p = d_p/D$. Malheureusement, le lecteur l'aura noté, il faut $\varphi_p = 1$ pour annuler l'angle de recul. Ce n'est évidemment le cas d'aucun échantillon utilisé dans cette étude. Le problème semble insoluble s'il est basé sur la description actuelle. Il faut aller plus loin dans le degré de précision de la topographie de surface !

Jusqu'alors, nous avons considéré une surface plane parsemée d'orifices circulaires de pores. En jetant un coup d'œil plus poussé à la Figure 4.12-B (p. 79), nous apercevons que le pourtour de chaque ouverture de pore n'est pas une surface plane mais peut être modélisé de manière plus précise par une sorte de cuvette conique peu profonde⁴. Étant donné le recouvrement plus ou moins poussé d'une cuvette avec ses voisines, la hauteur de la barrière varie le long du périmètre. Il existe donc une alternance entre des barrières basses (sortes de cols), dans les directions reliant deux pores entre eux, et des barrières plus hautes (voir Fig. 7.5). À partir de ce constat, nous pouvons raisonnablement imaginer que ces dépressions favorisent, par capillarité, la rétention du liquide. Ainsi, à considérer que la goutte puisse se rétracter, elle laisserait derrière elle ces cuvettes remplies. Puisque les barrières sont plus basses entre deux pores, les cols peuvent demeurer immergés (reliant les pores les uns aux autres) ; seules les barrières hautes sont asséchées. Il peut donc aisément exister une continuité de liquide le long des rangées de pores. Ces lignes constituées exclusivement de liquide — immobile puisque retenu capillairement — deviennent autant de points d'ancrage idéaux pour la ligne triple. Cette dernière n'étant plus en contact qu'avec un support liquide, l'angle de recul vaut zéro, indépendamment du diamètre des pores situés en dessous !

7.3.3 Bilan sur l'hystérésis

Reprenons les éléments de réflexion du paragraphe 2.3.3 (page 43) et appliquons-les au cas de nos surfaces nanoporeuses. Étant donné qu'aucun angle de recul au sens strict du terme n'est défini pour ces surfaces, le cas n°3 des règles énoncées dans le paragraphe 2.3.3 n'a plus d'exis-

4. Peu profonde comparativement à la profondeur des pores. Une vingtaine de nanomètres en est une bonne estimation.

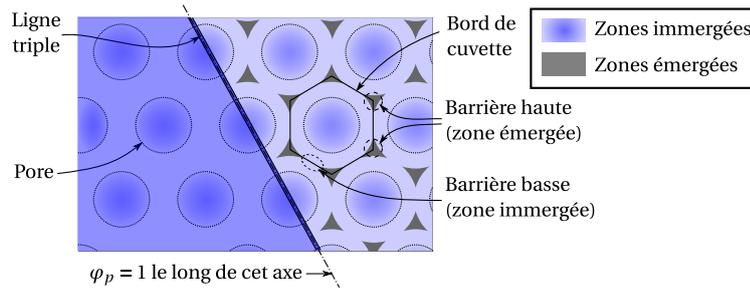


FIGURE 7.5 : Vue de dessus d’une surface nanoporeuse. Les cuvettes entourant chaque pore retiennent le liquide et permettent un ancrage très robuste de la ligne triple aboutissant à un angle limite de recul $\theta_R = 0$.

tence. Or c’est le seul cas qui permet une diminution du rayon de mouillage de la goutte. Ainsi, sur les surfaces nanoporeuses, la Figure 7.6 montre bien qu’aucun cycle ne peut apparaître. La goutte peut voyager sur le segment [CD] au gré des variations de volume, ou bien atteindre un rayon plus grand. Elle ne pourra cependant jamais repasser par les points A et B.

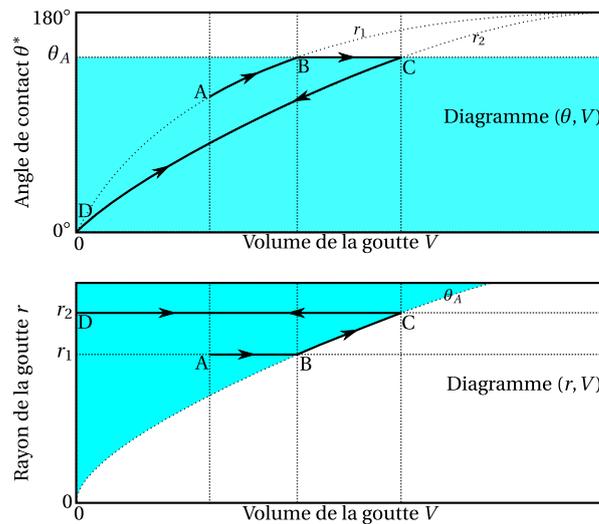


FIGURE 7.6 : Allure de l’évolution d’une goutte de volume variable sur les échantillons nanoporeux représentée dans les diagrammes (θ, V) et (r, V) . L’absence d’un angle provoquant le recul de la ligne triple interdit l’existence d’un cycle. Situation à comparer avec la situation classique de la Figure 2.16 (p.43).

7.4 Le fort pouvoir adhésif des surfaces nanoporeuses

Le fait que la ligne de contact ne puisse jamais reculer lorsque les pores ont été submergés et remplis rend les surfaces nanoporeuses très adhésives. Cet aspect est clairement visible lors de la manipulation des échantillons sur lesquels une goutte d’eau a été déposée : celle-ci est immobilisée. Elle a beaucoup de mal à glisser si le support est incliné (même à 90°) car, premièrement, la progression du front est rendue difficile par un angle d’avancée assez élevé et, deuxièmement, le retrait de l’arrière est impossible à cause d’un épingleage de la ligne triple. L’aspect

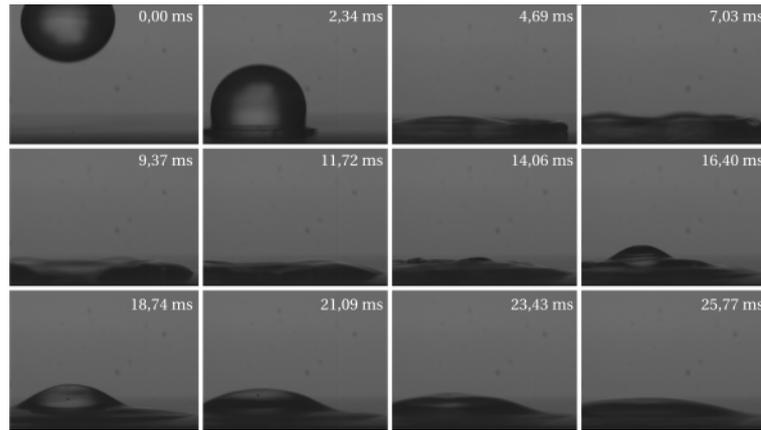


FIGURE 7.7 : Impact d'une goutte d'eau sur un échantillon type OAAO, $H = 400$ nm et $d_p = 50$ nm, dont la surface a été préservée. La hauteur de chute est de 8,7 cm.

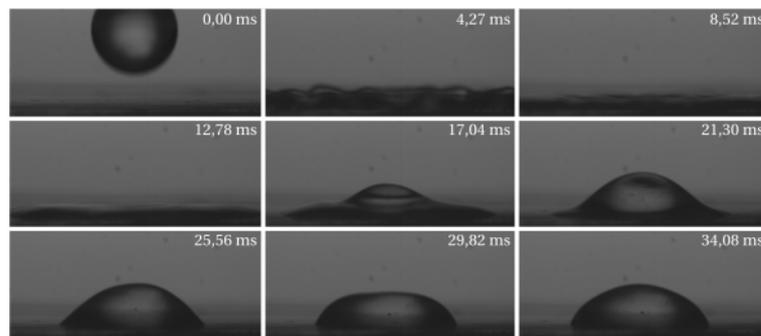


FIGURE 7.8 : Impact d'une goutte d'eau sur un échantillon type OAAO, $H = 400$ nm et $d_p = 50$ nm, dont la surface a été huilée. La hauteur de chute est de 35 cm.

adhésif joue également un rôle important dans l'étalement des gouttes après impact sur une surface. Les Figures 7.7 et 7.8 sont des clichés obtenus par caméra rapide (marque Phantom) de l'impact de gouttes d'eau sur des surfaces nanoporeuses. La surface est de la famille OAAO, avec des pores de 50 nm de diamètre et d'une profondeur de 400 nm. La Figure 7.7 dépeint le cas de cette surface brute, tandis que la Figure 7.8 traite de la même surface huilée. Il s'agit d'une huile silicone mouillant parfaitement l'échantillon qui a été étalée par un flux d'azote. Dans le cas de l'alumine non traitée, nous voyons la goutte s'étaler sur les clichés de la première ligne. Nous percevons également l'angle de contact dynamique d'avancée (*a priori* plus grand que l'angle d'avancée mesuré en statique) sur l'image numéro 3. Par la suite, le système oscille et dissipe l'énergie mécanique excédentaire via les forces visqueuses. Néanmoins, en dépit de la violence de ces oscillations, la zone mouillée ne se rétracte pas. La ligne triple reste bel et bien piégée. Dans le cas de l'alumine huilée, la goutte s'étale mais finit par se rétracter. Hormis le fait que la surface est plus hydrophobe, nous constatons un comportement bien différent du précédent. L'eau, ne pouvant pénétrer dans les pores, n'est pas retenue par la capillarité. Alors que pour la surface huilée la hauteur de chute n'influence que très modestement le diamètre de mouillage de la goutte dans son état final, il devient un paramètre prépondérant pour la surface nanoporeuse brute, toute rétractation étant interdite.

7.5 Modèle tridimensionnel de la ligne de contact

Nous avons conclu de l'analyse des angles d'avancée sur les surfaces nanoporeuses que la ligne de contact se comportait bien à la façon d'une ligne fine par rapport aux dimensions caractéristiques des pores. En effet, un modèle "de ligne" supposant une traversée diamétrale des pores s'accorde bien avec les résultats expérimentaux d'angles d'avancée. Il est toutefois difficile d'imaginer cette ligne en sustentation au-dessus des ouvertures circulaires. Il semble plus probable et plus sage de considérer chaque pore comme un obstacle à franchir pour la ligne. Ainsi, la ligne doit-elle effectuer des circonvolutions autour de chaque pore, présentant un avancement plus marqué entre les pores et restant en retrait au niveau de ces derniers (voir Figure 7.9). Si la forme de la ligne est modélisée par une succession de demi-cercles, alors la fraction linéique de contact avec les pores, φ_p , reste inchangée et les conclusions demeurent valables, mais reposent sur une situation davantage en accord avec le bon sens.

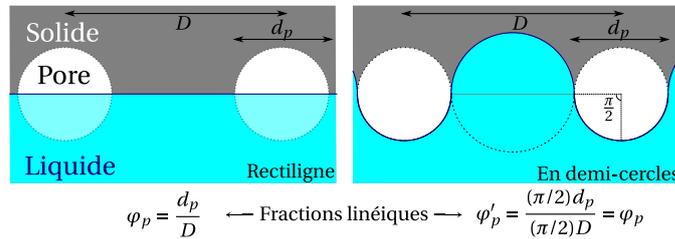


FIGURE 7.9 : Équivalence des modèles rectiligne et en demi-cercles de la ligne de contact vis-à-vis de la fraction linéique de contact avec les pores φ_p .

7.5.1 Mise en équations du problème

Nous allons considérer que la surface nanoporeuse occupe le plan (Oxy) et que la ligne de contact contourne une rangée de pores alignés selon l'axe (Ox) . La surface liquide est notée $y(x, z)$, z représentant donc l'altitude. Le but de l'opération est de reconstruire l'allure de la surface liquide en nous basant sur les conditions à l'origine que sont la forme de la ligne triple et l'angle de contact le long de cette ligne. La loi de LAPLACE va dicter cette allure. Étant donné la forte courbure de la ligne de contact — nous travaillons à l'échelle de la dizaine ou centaine de nanomètres —, nous pourrions considérer que le saut de pression de part et d'autre de l'interface doit être nul et qu'il en est donc de même de la somme des deux courbures principales :

$$\kappa_1 + \kappa_2 = 0. \quad (7.6)$$

Ces deux courbures κ_1 et κ_2 sont dans deux plans perpendiculaires contenant le vecteur normal \hat{n} à la surface. Comme nous le verrons plus tard sur la Figure 7.12, l'un des deux plans principaux est incliné par rapport au plan $x = C^{\text{te}}$ d'un angle ψ . L'autre est incliné par rapport au plan $z = C^{\text{te}}$ d'un angle ϕ . On peut montrer que les courbures principales κ_1 et κ_2 sont reliées aux courbures dans les plans $z = C^{\text{te}}$ et $x = C^{\text{te}}$, respectivement κ_x et κ_z , par le cosinus de l'angle d'inclinaison (voir Annexe A). Ainsi l'équation précédente devient

$$\kappa_x \cos \phi + \kappa_z \cos \psi = 0, \quad (7.7)$$

avec

$$\kappa_x = \partial_x^2 y \left[1 + (\partial_x y)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad \kappa_z = \partial_z^2 y \left[1 + (\partial_z y)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (7.8)$$

et

$$\cos \phi = \left[1 + (\partial_z y)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \cos \psi = \left[1 + (\partial_x y)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (7.9)$$

ce qui donne au final

$$\frac{\partial_x^2 y}{1 + (\partial_z y)^2} + \frac{\partial_z^2 y}{1 + (\partial_x y)^2} = 0. \quad (7.10)$$

Nous avons adopté la notation condensée : $\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}$ et $\partial_x^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Lorsque l'amplitude des vagues selon y est suffisamment faible, les dérivées premières peuvent être négligées devant 1. La solution s'écrit alors [120]

$$y(x, z) = y(x, 0) e^{-2\pi z / \lambda_l}, \quad (7.11)$$

où λ_l est la longueur d'une ondulation de la fonction $y(x, 0)$, supposée sinusoïdale. Cette approximation de faible amplitude n'est malheureusement pas valable dans notre cas. Au contraire, la résolution de l'équation (7.10) est très ardue.

D'un point de vue tout à fait qualitatif, nos attentes sont les suivantes : sachant que la ligne triple ondule autour des pores et que l'angle de contact varie tout au long de cette ligne en fonction du contact local, nous souhaitons que l'interface liquide-gaz devienne plane au dessus d'une certaine hauteur. Nous pouvons déjà essayer d'estimer l'allure du profil en coupe de la surface liquide-gaz aux points respectivement le plus en retrait (point A, entre deux pores, Coupe 1 de la Figure 7.10) et le plus avancé (point B, au niveau d'un pore, Coupe 2 de la Figure 7.10). Il faut considérer les deux éléments de réflexion suivants : au point A, l'angle de contact est plutôt élevé et la courbure de la ligne triple est négative (ligne concave). Au point B, l'angle de contact est plus faible et la courbure de la ligne est positive (ligne convexe). Le fort angle de contact en A va permettre une avancée rapide du profil avec l'altitude tandis que cette avancée sera plus faible en B (voire consistera d'abord en un recul si l'angle est inférieur à 90° , comme c'est le cas sur la Figure 7.10). Ces avancées (ou reculs) doivent être ensuite modulés par une courbure du profil dans le plan vertical. La loi de LAPLACE doit s'appliquer et donc un changement de signe doit s'opérer entre courbure de la ligne (plan horizontal) et courbure du profil (plan vertical)⁵. Une courbure verticale négative en A va tendre à diminuer l'angle de contact élevé tandis qu'en B l'effet inverse sera noté aboutissant à une amplification de l'angle. Nous nous attendons au concours de deux événements : les deux angles doivent tendre vers l'angle d'avancée apparent (mesuré, macroscopique) alors que les deux profils se trouvent dans un même plan (avancée identique).

7.5.2 Discrétisation du problème

Puisqu'il apparaît compliqué d'obtenir une solution analytique à l'équation (7.10), il faut nous rabattre sur une méthode détournée. L'une des possibilités qui s'offrent à nous est le cal-

5. Bien entendu, la courbure de la ligne triple mesurée dans un plan horizontal n'est pas directement la courbure principale de la surface mais nous savons que la seconde est liée à la première par un simple cosinus qui ne peut en affecter que l'amplitude et non le signe. Notre analyse qualitative ne s'en ressent pas.

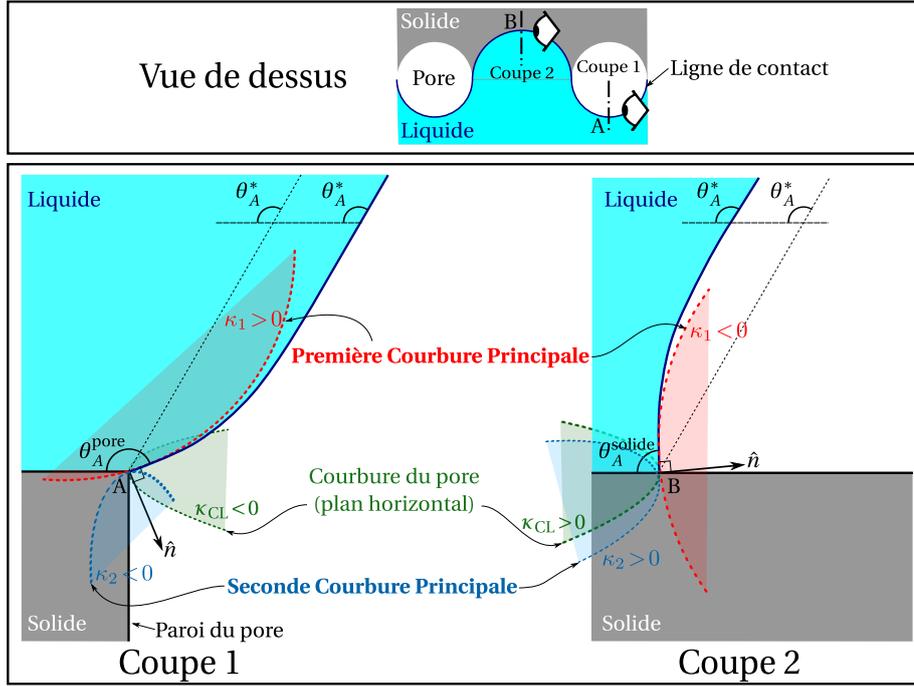


FIGURE 7.10 : Profils verticaux du bord d'une goutte de liquide contournant les ouvertures de pores. La coupe 1 représente le point le plus en retrait, l'avancement étant bloqué par un pore. La coupe 2 représente le point le plus avancé, entre deux pores. Les courbures horizontales de la ligne de contact influencent les courbures verticales via la relation de LAPLACE.

cul numérique par discrétisation de la surface (selon x et z). L'idée est de construire la surface couche par couche, en incrémentant z d'un pas élémentaire.

Le passage du continu au discret se résume aux changements suivants :

$$y(x, z) \longrightarrow y_{n,m}, \quad (7.12a)$$

$$x \longrightarrow n \Delta x, \quad (7.12b)$$

$$z \longrightarrow m \Delta z, \quad (7.12c)$$

où n et m sont des entiers qui numérotent les échantillons. Ainsi,

$$\partial_x y \longrightarrow \frac{y_{n+1,m} - y_{n-1,m}}{2\Delta x}, \quad (7.13a)$$

$$\partial_x^2 y \longrightarrow \frac{y_{n+1,m} - 2y_{n,m} + y_{n-1,m}}{(\Delta x)^2} \quad (7.13b)$$

et, pour pouvoir achever le calcul, le terme $y_{n+1,m}$, qui est l'inconnue du problème, ne peut apparaître qu'une seule fois. Ceci se fait au détriment de la dérivée première par rapport à z pour laquelle nous devons abandonner l'idée d'une expression symétrique :

$$\partial_z y \longrightarrow \frac{y_{n,m} - y_{n,m-1}}{\Delta z}, \quad (7.14a)$$

$$\partial_z^2 y \longrightarrow \frac{y_{n,m+1} - 2y_{n,m} + y_{n,m-1}}{(\Delta z)^2}. \quad (7.14b)$$

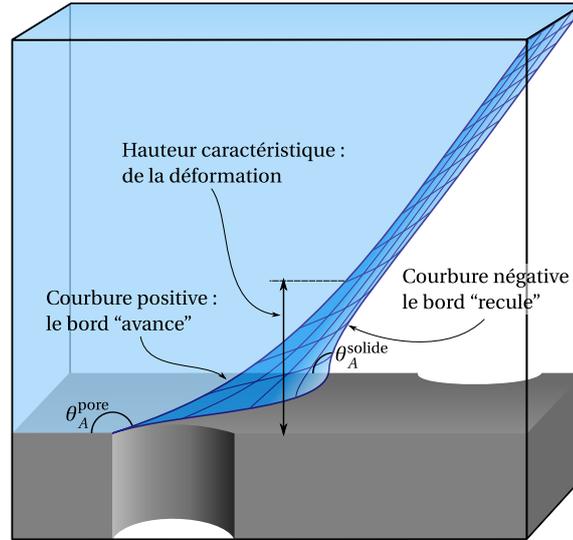


FIGURE 7.11 : Allure tridimensionnelle du bord de la goutte dont la ligne triple contourne les pores. Les déformations de la surface doivent s'estomper au-delà d'une certaine hauteur caractéristique pour laisser la place à une surface plane (à l'échelle du nanomètre).

Finalement, nous parvenons à l'équation permettant de déterminer l'amplitude $y_{n,m+1}$ d'un point d'une nouvelle couche connaissant quatre points parmi les deux couches inférieures (cf. Fig. 7.12) :

$$y_{n+1,m} = 2y_{n,m} - y_{n-1,m} - \frac{(\Delta z)^2 + (y_{n,m} - y_{n-1,m})^2}{(\Delta x)^2 + \left(\frac{y_{n,m+1} - y_{n,m-1}}{2}\right)^2} (y_{n,m+1} + y_{n,m-1} - 2y_{n,m}). \quad (7.15)$$

7.5.3 Application du modèle et résultats

Mise en place pratique

Afin de mettre à profit le modèle de résolution numérique, nous devons fixer des conditions initiales. Avant cela, nous devons noter qu'aucune grandeur physique autre que des distances n'apparaît dans l'équation (7.15). Aussi le problème est-il ici indépendant de l'échelle. Nous parlerons donc en *unités* de longueur, restant ainsi délibérément vagues.

Le modèle des demi-cercles (supplantant celui d'une ligne triple droite) n'est pas exempt de défauts. Il en possède deux principaux. Il fait naître deux types de discontinuités : la première dans la courbure de la ligne triple qui doit changer brusquement de signe au point de jonction pore–solide, la seconde dans l'angle de contact qui a lieu au même point. Même si cela nous éloigne quelque peu de la réalité supposée, nous allons modéliser la ligne par une courbe sinusoïdale d'amplitude notée y_0 , et un angle de contact local variant également de façon sinusoïdale entre deux valeurs extrêmes θ_{\min} (assimilable au θ_A^{solide} de la Figure 7.11) et θ_{\max} (assimilable à θ_A^{pore} de la même figure), respectivement réservées aux points le plus avancé ($y = y_0$) et le plus en retrait ($y = -y_0$). Pour des raisons de simplicité de programmation, la longueur d'onde λ_l vaut 360 unités et fixe par là même l'échelle du problème. Les pas de calcul, Δx et Δz , valent tous deux 1 unité.

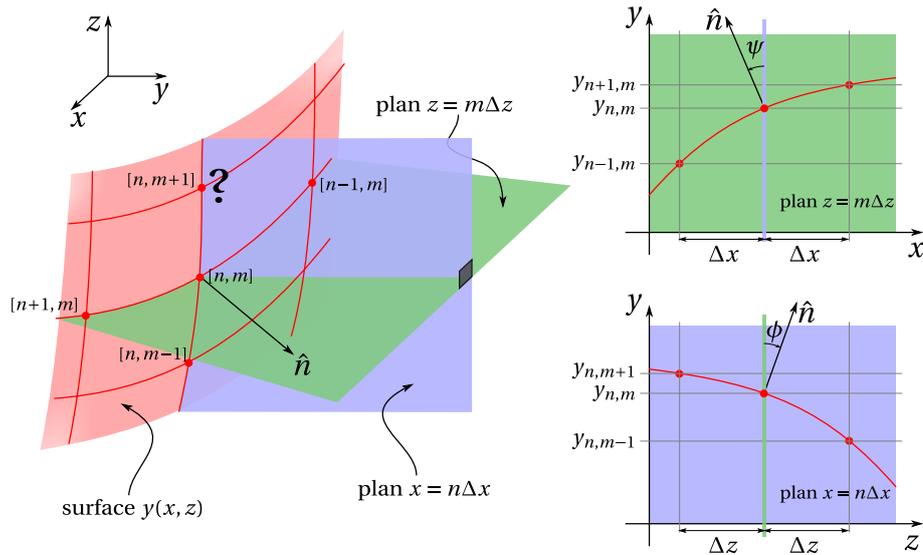


FIGURE 7.12 : Représentation du passage d’une description continue de la surface au modèle discret numérique. Les différents schémas mettent notamment en avant l’inclinaison du vecteur normal par rapport aux plans x ou z constant, impliquant une correction des courbures estimées dans ces plans vis-à-vis des courbures principales.

Premières observations et élaboration d’une stratégie d’étude

Comme toute méthode partiellement aboutie, la programmation numérique apporte son lot de désagréments, plus ou moins importants. Le but n’est pas ici d’en faire la liste exhaustive ; il est cependant un écueil qui vient sérieusement gripper les rouages de notre boîte à calculs et qui doit donc être mentionné. Le calcul étant numérique, il produit fatalement des erreurs d’arrondi au cours des étapes, et ce quelle que soit la précision de calcul choisie. Une erreur d’amplitude fait aussitôt apparaître une courbure “parasite” en un point de la ligne. Le souci est que l’équation (7.15) est instable par nature. La courbure horizontale est directement source d’une courbure verticale et ce qui n’était au départ qu’un petit écart se traduit très rapidement en une catastrophe et de violentes divergences. Augmenter la précision de calcul⁶ n’est d’aucun secours, pas plus d’ailleurs que l’application d’une moyenne glissante : elles ne font que retarder l’apparition des premiers symptômes et l’issue fatale perdue ! La solution trouvée est un compromis entre une volonté de peu perturber le système (rester le plus proche de la réalité supposée) d’une part et de régler durablement le problème d’autre part. Cette modification consiste à lisser la ligne à chaque étage m par une fonction sinusoïdale. Il s’agit certainement de l’aspect le plus contestable de ce modèle mais il est et demeure incontournable à l’instant où ces lignes sont écrites.

Cette précision concernant les arcanes du système étant faite, nous pouvons nous risquer à un essai. Pour en discuter, penchons-nous sur la Figure 7.13-A. Cette partie de la figure est composée de deux graphes. Le plus petit est un graphe (x, y) , c’est à dire une vue du dessus de la ligne triple. le profil est tracé pour différentes valeurs de z . la flèche incurvée, indiquée $z+$, indique le sens de croissance de z . Ce graphe a été tracé avec les données suivantes : $\theta_{\max} = 109,7^\circ$, $\theta_{\min} = 70,3^\circ$ et $y_0 = 20$. Ce graphe met en avant l’instabilité inhérente au modèle, déjà

6. En passant par exemple du type `float` au type `long` puis au `long double` du langage C++.

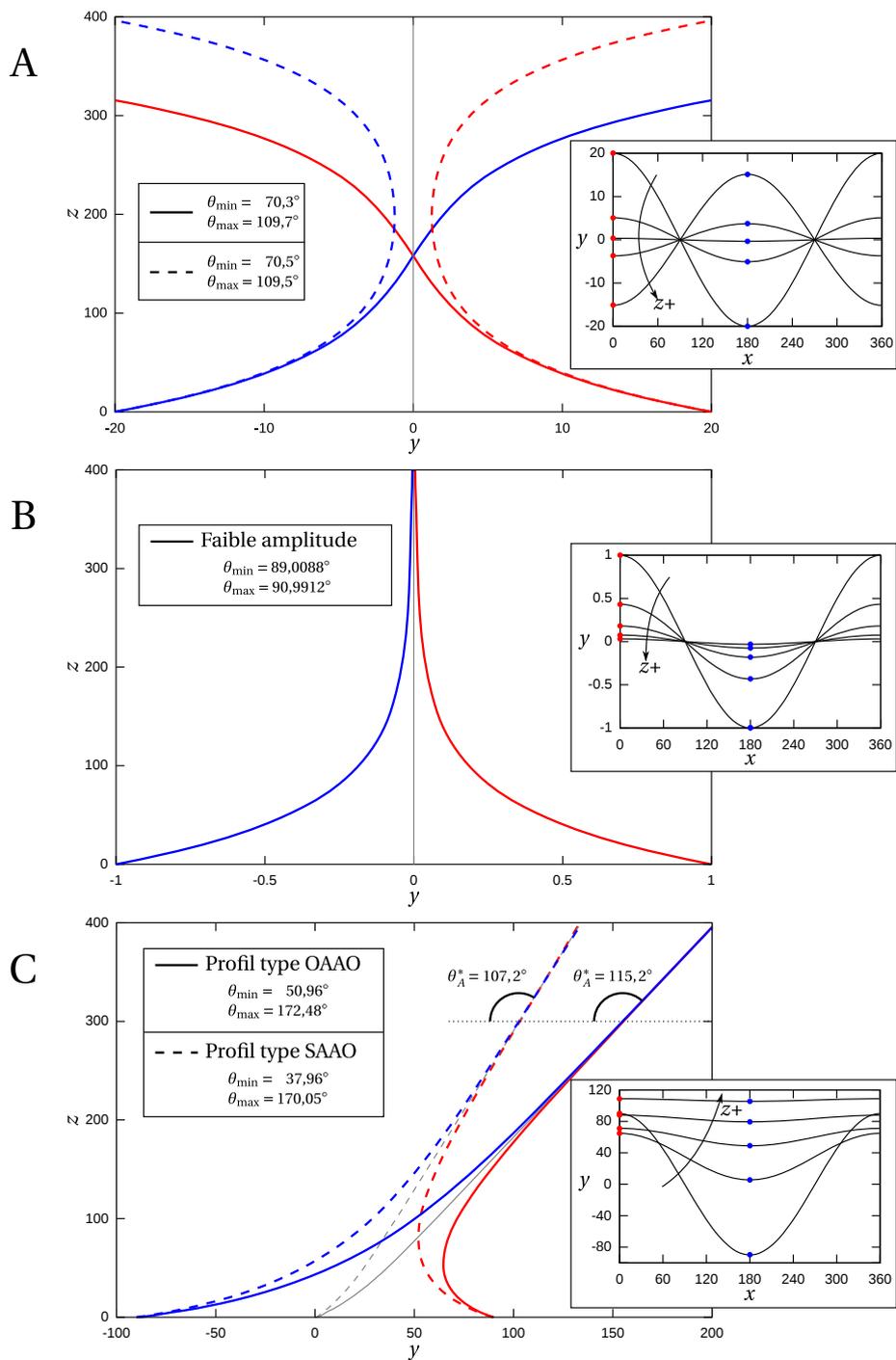


FIGURE 7.13 : Profils horizontaux (x, y) , et verticaux (y, z) du bord d'une goutte de liquide, la forme de la ligne triple (sinusoïdale) et la distribution de l'angle de contact le long de cette ligne étant fixées. Les profils sont calculés à l'aide du modèle numérique résumé par l'équation (7.15). A : exemple démontrant l'aspect instable du modèle et les divergences possibles des profils dans le cas de paramètres quelconques. B : Traitement du cas particulier de la déformation de faible amplitude. Le profil théorique décrit par une exponentielle décroissante est retrouvé par le modèle. C : tentative de modélisation du cas réel de mouillage des surfaces nanoporeuses de types OAAO et SAAO. Les angles apparents d'avancée étant fixés, les angles locaux sont déduits pour obtenir la convergence du modèle.

citée plus haut. Nous voyons que, dans un premier temps, les courbures tendent à diminuer et la ligne à devenir droite. Toutefois, dans le cas précis de ce graphe, le profil passe par cet état rectiligne alors que des angles différents sont définis tout au long de celui-ci. Ainsi, cet état n'est pas stable et les courbures s'inversent en tous points. Le système diverge alors sans que rien ne puisse l'arrêter. Nous y reviendrons. Pour l'heure, détaillons le second graphe de la Figure 7.13-A. Il s'agit cette fois d'un graphe (y, z) . Deux profils verticaux y sont représentés : l'un, en rouge, pris à l'abscisse $x = 0$, représente le point le plus avancé ; l'autre, en bleu, pris à l'abscisse $x = 180$, représente le point le plus en retrait⁷. ce graphe est une représentation plus claire (et suffisante) de la situation. Nous y retrouvons graphiquement le fait que les deux profils traversent la ligne médiane avec un angle, provoquant la divergence du profil. Ce même graphe montre également des profils tracés en pointillés. Ils correspondent à un second exemple. Les angles de départ sont différents : $\theta_{\min} = 70,5^\circ$ et $\theta_{\max} = 109,5^\circ$. L'amplitude y_0 est inchangée. Cette fois, les profils ne parviennent pas à atteindre la ligne médiane et rebroussement chemin. Le système diverge à nouveau mais dans un sens différent. Pourtant, les conditions à l'origine n'ont été que peu modifiées : $0,2^\circ$! Le but, pour la suite, sera donc de trouver la combinaison de conditions conduisant à une convergence des profils.

Confrontation du modèle à des résultats connus

Commençons par traiter le cas, décrit dans [120] par P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, déjà énoncé plus haut concernant les faibles amplitudes et un angle apparent de 90° . La solution est donnée par l'équation (7.11) et consiste en une amplitude des profils verticaux modulée par une fonction exponentielle décroissante. Les deux graphes caractéristiques apparaissent en Figure 7.13-B. Ils suivent le même schéma que les graphes de la partie A. L'amplitude a été fixée à 1 unité (ce qui est bien faible devant la longueur d'onde de 360). Le modèle a été appliqué et les angles de contact locaux modifiés jusqu'à obtention de convergence des profils vers la ligne médiane verticale. Bien entendu, les écarts de θ_{\max} et de θ_{\min} à 90° sont identiques. Cet écart, $\delta\theta$, vaut, d'après [120],

$$\delta\theta = \arctan\left(2\pi \frac{y_0}{\lambda_l}\right). \quad (7.16)$$

D'autre part, le profil a été lissé par une fonction exponentielle de telle manière à extraire une valeur "expérimentale" de λ_l . Les résultats sont résumés dans le Tableau 7.3. Ceux-ci sont plutôt satisfaisants. La qualité était prévisible et attendue pour cet essai car le défaut majeur du modèle — les lissages successifs par une fonction sinusoïdale — ne s'oppose pas à la théorie.

	Valeur théorique	Valeur du modèle	Écart relatif
$\delta\theta$	0,9999	0,9912	0,87%
λ_l	360,00	359,55	0,13%

TABLEAU 7.3 : Comparaison de valeurs caractéristiques du modèle avec les théoriques dans le cadre des faibles courbures. L'amplitude d'oscillation de l'angle de contact autour de la valeur centrale de 90° , $\delta\theta$, ainsi que la longueur d'onde de la ligne triple, λ_l , sont retrouvées avec un écart relatif inférieur à 1%.

7. Ces couleurs sont rappelées sur le graphe (x, y) par des disques aux points concernés du profil.

Attaquons-nous à présent à un cas plus concret. Prenons appui sur les résultats expérimentaux d'angles d'avancée obtenus au Chapitre 7 pour les échantillons de types OAAO et SAAO, cités dans le Tableau 7.2 de la page 123. La forme supposée en demi-cercles de la ligne triple est symétrique dans le cas où $d_p = D/2$; c'est la cas qui se rapproche donc le plus de notre approximation sinusoïdale. Dans ces conditions, il faut fixer $y_0 = \lambda/4 = 90$ unités. Encore une fois, les angles θ_{\min} et θ_{\max} sont déterminés afin d'obtenir la convergence pour un angle apparent proche de la valeur expérimentale. Nous voyons cette fois sur les graphes de la Figure 7.13-C que la ligne de contact fuit vers l'avant au fur et à mesure que les profils convergent l'un vers l'autre. Nous constatons également que le bord de la goutte de liquide n'est déformé que sur une hauteur environnant la longueur d'onde λ_l , comme dans le cas de la déformation de faible amplitude. Cette amplitude ne semble donc pas affecter cette hauteur caractéristique. Pour ce qui est des résultats quantitatifs, qui sont résumés dans le Tableau 7.4, il est difficile de les critiquer objectivement car ils ne sont justement pas accessibles expérimentalement de manière macroscopique. Il faut toutefois noter que θ_{\max} est assez proche des 180° dans les deux cas, montrant la capacité de la géométrie des pores à stopper l'avancée de la ligne et à autoriser des angles locaux très élevés. Pour ce qui est de θ_{\min} , nous sommes loin des valeurs estimées des angles d'avancée sur l'oxyde plan ($\sim 90^\circ$ pour OAAO et $\sim 70^\circ$ pour SAAO). la relation d'ordre est tout de même préservée.

	D	θ_{\min}	θ_{\max}	θ_A^*
OAAO	105 nm	51,0°	172,5°	115,2°
SAAO	65 nm	38,0°	170,1°	107,2°

TABLEAU 7.4 : Résultats du modèle numérique mimant les angles de contact apparent mesurés sur des surfaces nanoporeuses type OAAO et SAAO. θ_{\min} et θ_{\max} sont les angles de contact locaux estimés respectivement au point le plus avancé et le plus en retrait.

7.5.4 Perspectives et discussions de fond

Le modèle numérique est capable de quelques prédictions simples mais n'est pas forcément opérationnel pour des cas plus complexes, proches de la réalité. Du moins, il est difficile de confirmer ou d'infirmer les résultats qu'il prodigue. En perspective à ce travail, le modèle pourrait être affiné afin de prendre en compte des formes semi-circulaires de la ligne de contact, moyennant quelques ajustements aux jonctions afin de se prémunir contre les diverses discontinuités sus-citées. Le soucis principal ne réside pas dans la programmation d'un tel comportement mais plutôt dans la nécessité de réadaptation de l'étape de lissage de courbe qui aurait alors toujours lieu d'exister.

Il faut également discuter du problème récurrent d'instabilité de l'équation centrale du modèle, qui est un problème profond, davantage physique que mathématique. En effet, les surfaces, bien que violemment divergentes sont peu ou prou (à la précision des calculs près) de réelles solutions de l'équation (7.10). Si, cependant, ces surfaces choquent le bon sens, c'est qu'elles violent ostensiblement le principe de minimisation de l'énergie de surface. Pourtant, l'équation de LAPLACE n'est pas intrinsèquement différente, dans ses conséquences, au principe de minimisation de l'énergie de surface sous contraintes. Elle permet par exemple de retrouver le profil d'une goutte (sphérique ou non, selon que la pression hydrostatique est ou

n'est pas négligeable). Aussi pouvons-nous être amenés à douter objectivement du bien-fondé de l'hypothèse d'homogénéité de la pression du liquide aux alentours de la ligne triple, hypothèse qui nous a conduit à fixer à une valeur nulle le membre de droite de l'équation (7.10). Nous pourrions ainsi imaginer réécrire cette équation sous une forme plus générale telle que

$$\gamma (\kappa_x \cos \phi + \kappa_z \cos \psi) = \Pi(x, z). \quad (7.17)$$

Le symbole utilisé à droite n'a pas été choisi de manière innocente. Il correspond à la *pression de disjonction*, notion déjà introduite dans la section 3.3. En effet, ce terme est connu pour avoir un rayon d'action d'environ $0,1 \mu\text{m}$ autour des interfaces. Cette distance correspond exactement à l'ordre de grandeur du problème traité. De plus, au niveau de la ligne triple, deux types d'interfaces se recouvrent : l'une solide-liquide et l'autre liquide-gaz. Il paraît difficile de calculer cette pression de disjonction au niveau de la ligne de contact mais elle pourrait devenir le facteur d'un modèle phénoménologique permettant des variations moins brutales des courbures de la surface.

Pour conclure, nous pouvons citer une autre issue qui est la mise à profit du logiciel *Surface Evolver* [121]. Le *Surface Evolver* est défini par son concepteur, Kenneth Brakke, comme un programme interactif conçu pour l'étude de surfaces modelées par la tension de surface et d'autres énergies. Comme spécifié dans le manuel d'utilisation mis à disposition par son auteur [122], c'est un programme disponible gratuitement et utilisé par de nombreux chercheurs et dans des domaines très vastes (voir l'introduction du manuel pour les exemples et les références associées). En ce qui concerne la dynamique de la ligne triple et l'hystérésis de mouillage, le *Surface Evolver* a déjà été utilisé [123–125] et constitue très certainement une voie intéressante pour l'approfondissement de notre étude.

7.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis à profit l'étude expérimentale de l'hystérésis de mouillage de 24 surfaces nanoporeuses d'alumine, toutes de morphologies différentes, afin de bâtir un modèle théorique de dynamique de la ligne de contact sur de telles surfaces. Les paramètres variables étaient la distance séparant les pores — fixée par l'électrolyte utilisé (acides oxalique et sulfurique) —, la profondeur des pores — fixée par la durée de la seconde anodisation — et le diamètre des pores — ajusté lors d'une étape de dissolution de durée variable. Un 25^{ème} échantillon d'alumine lisse (non poreuse) a également été utilisé comme référence. Pour chacun d'entre eux, les angles de contact apparents d'avancée et de recul ont été mesurés. Indépendamment de la morphologie, chaque échantillon nanoporeux a révélé par ces tests une forte tendance adhésive couplée à une hydrophobie assez marquée. Ce constat trouve son explication dans les grandes valeurs de l'hystérésis relevées, concours d'un angle d'avancée toujours supérieur à 90° (plafonnant à 140°) et d'un angle de recul invariablement nul (ou du moins, non défini). L'angle d'avancée n'est pas influencé par la profondeur des pores. La comparaison de ces angles au modèle de surface appliqué à la ligne de contact nous a appris que l'épaisseur de cette ligne n'est pas supérieure à la distance interpore, c'est-à-dire 65 nm pour la valeur la plus faible. D'autre part, l'utilisation d'un modèle de ligne a parfaitement retranscrit les résultats expérimentaux laissant entendre que l'épaisseur de la ligne est négligeable devant le plus petit

des diamètres de pores : une vingtaine de nanomètres. L'autre résultat important de ce chapitre est que l'électrolyte utilisé influence grandement les propriétés intrinsèques de l'oxyde formé. Ainsi, les tendances obtenues avec l'acide oxalique et avec l'acide sulfurique ne sont pas superposables. Enfin, un examen poussé de la surface montre la présence de cuvettes autour de chaque orifice de pore. Ces dernières jouent un rôle très important : en retenant le liquide par capillarité, elles favorisent un ancrage très robuste de la ligne de contact empêchant tout recul de cette dernière. Les surfaces nanoporeuses en deviennent extrêmement adhésives comme l'a démontré l'étude d'impacts de gouttes. Enfin, dans une ultime partie, nous avons posé les bases d'une étude de la forme tridimensionnelle de l'interface liquide-gaz aux alentours de la ligne de contact. Plus particulièrement, nous avons cherché à concilier courbure de ligne triple et équation de LAPLACE afin de déterminer bâtir les profils horizontaux et verticaux du bord d'une goutte d'eau. La mise en place d'un modèle discret a permis de résoudre le problème dans quelques cas simples. Ce modèle souffre néanmoins d'un défaut pouvant mettre à mal les prévisions qu'il produit : il est très instable. Nous avons proposé, en fin de chapitre et en guise de perspective à ce travail, d'intégrer la pression de disjonction comme élément stabilisateur. La tâche, bien qu'ardue, constitue une piste intéressante pour l'avenir.

★ ★ ★

Conclusion

Si le mouillage des surfaces structurées à l'échelle du micromètre est assez bien connu à l'heure actuelle et répond à des lois et règles établies, il n'en est pas de même lorsque l'on commence à descendre en dessous de quelques centaines de nanomètres. La jeunesse des procédés permettant d'accéder à de telles échelles de rugosité fait que nous souffrons toujours d'un manque de recul sur ces situations. Dans le cadre de cet aspect de recherche fondamentale, ainsi que pour les nombreuses applications pratiques qu'elles promettent dans le domaine médical par exemple, les surfaces nanostructurées ont constitué l'objet central de cette étude. Les surfaces nanostructurées sont donc à la fois un *moyen* permettant d'étudier les phénomènes à l'échelle du nanomètre et une *fin* qu'il convient de connaître et de maîtriser pour ce qu'elles sont et leurs applications.

La fabrication des surfaces d'alumine nanoporeuse a constitué la base expérimentale de cette étude. Nous avons mis en évidence qu'une grande régularité morphologique peut être atteinte par le respect de paramètres de procédé. Ainsi, le diamètre des pores, leur profondeur ainsi que la distance qui les sépare sont des caractéristiques directement liées à des conditions opératoires identifiées telles que le choix de l'électrolyte, la durée d'anodisation et la durée de dissolution. La régularité et la modularité obtenues forment le binôme idéal qui a orienté le choix vers ce type de surfaces. Il a été également montré au cours des études expérimentales mettant à profit des échantillons fabriqués à partir d'acides oxalique et sulfurique que la nature de l'électrolyte influence aussi les propriétés de mouillage intrinsèques de l'oxyde formé.

La mouillabilité de ces surfaces a été étudiée sous ses deux visages : l'aspect statique d'équilibre reflétant ce qui se passe au niveau de toute l'interface solide-liquide et l'aspect dynamique avec la considération de l'hystérésis de mouillage qui informe sur les phénomènes qui ont lieu à la périphérie de la zone de mouillage, appelée ligne triple ou ligne de contact.

Nous avons premièrement étudié expérimentalement l'angle de contact à l'équilibre de divers liquides afin de comprendre la nature des phénomènes ayant lieu au niveau des nanopores. La difficulté d'interprétation théorique des résultats est rapidement ressortie de cette étude. Le passage de l'échelle macro à l'échelle nano, évoquée dans l'introduction de ce manuscrit, s'avère ainsi compliqué. Différents modèles de mouillage tels que celui de CASSIE, de WENZEL ou répondant aux lois de la capillarité (modèle de LAPLACE) ont été testés, sans succès. Trois interprétations ont été proposées et évaluées en détail. Elles ont montré des capacités équivalentes dans la modélisation des résultats expérimentaux mais ne jouissent pas nécessairement du même appui physique.

La première alternative suppose que les pores ne se remplissent pas autant que le laisse supposer la loi de la capillarité (via la loi de LAPLACE). La profondeur effective de pénétration

est alors propre à chaque liquide et ne dépend pas du diamètre des pores. Ce cas a été écarté rapidement car il ne semble pas étayé par quelque raison physique que ce soit.

La seconde alternative stipule un remplissage des pores à une profondeur prévue par la capillarité mais que la longueur cumulée de cette ligne, présente au fond de chaque pore, est telle que sa tension τ joue un rôle important dans le bilan énergétique du mouillage. Le modèle CLT (pour Capillarité et Tension de Ligne) présente l'avantage, s'il est avéré, de fournir une méthode de mesure de la tension de ligne. Grâce aux matériaux nanoporeux, l'effet de la tension de ligne est fortement amplifié (rappelons le facteur 10 000) et celle-ci peut être estimée tout en conservant des systèmes aux échelles aisément manipulables (typiquement le millimètre contre le micromètre habituellement). Les valeurs obtenues pour la tension de ligne varient entre 3,8 nN pour l'eau et 13 nN pour l'aniline.

Selon la dernière alternative, les pores se remplissent conformément aux lois de la capillarité mais les énergies des interfaces solide-liquide et solide-gaz, fortement courbées dans les pores, sont inférieures aux énergies des mêmes interfaces planes. Dans le but d'étudier l'effet de la courbure, le potentiel de VAN DER WAALS a été intégré sur un plan puis sur une sphère. Le rayon de la sphère a été fictivement diminué, la longueur de référence étant la distance interatomique. Le principe de superposition utilisé par DE BOER et HAMAKER a été utilisé au cours de cette étude comme base de réflexion. Lorsque la sphère est isolée et que son rayon passe sous la barre des 30 ou 40 nm, les effets de la courbure se manifestent comme un excès d'énergie de surface. Afin de comprendre l'effet d'une forte densité de pores, nous avons étudié une population de sphères. Deux modèles ont été appliqués. Le plus abouti, prenant en compte chacune des interactions sphère-sphère, a montré que la densité d'entité tendait à affaiblir l'énergie de surface. Une diminution nette de l'ordre de 15% est la baisse maximum prévue par le modèle dans le cas de sphères de 2 ou 3 nm de diamètre, collées les unes aux autres. La viabilité de cette alternative requiert une baisse de près de 90% de l'énergie de surface. Le calcul se doit d'être affiné par l'application de la théorie de LIFSHITZ couplée à une mesure des spectres d'absorption de l'alumine nanoporeuse. Mais une baisse prévue à 90% reste très peu probable. La vérité réside peut-être dans un mélange des cas étudiés. Ce qui semble plus sûr en revanche, c'est l'aspect irréversible du mouillage des surfaces nanoporeuses. En effet, les angles de recul sont nuls, ou, plus précisément, non définis indépendamment de la morphologie des pores. Cet aspect du mouillage va dans le sens d'un rôle fort de la capillarité s'opposant farouchement au vidage des pores.

Le deuxième pan de ce travail était l'étude de la ligne de contact via des mesures de l'hystérésis de mouillage. Les résultats bruts expérimentaux principaux qui ressortent de cette étude sont que les angles d'avancée ne sont pas sensibles à la profondeur des pores et qu'ils croissent cependant avec le diamètre. Des valeurs s'élevant jusqu'à 140° ont pu être mises en évidence. Dans le même temps, nous l'avons dit, la ligne de contact est proprement épinglée lors des tentatives de retrait et les angles de recul supportent des valeurs nulles. Les surfaces étudiées présentent à la fois des propriétés hydrophobes à l'avancée car les angles sont toujours supérieurs à 90°, et une forte adhésivité en prévenant toute récession de la zone mouillée grâce à un ancrage robuste de la ligne triple le long des rangées de pores. Ceci constitue un des comportements étonnants qui avait été pris comme exemple en introduction et qui est vérifié ici.

D'après les modèles théoriques appliqués aux angles d'avancée, la ligne de contact a une épaisseur négligeable devant la taille des pores utilisés (retenons une limite basse de 20 nm)

et elle est capable de circonvolutions autour des embouchures de ces derniers. Dans un même temps, les fortes courbures, dont la ligne triple est obligée de s'accommoder, ont de très fortes implications au niveau de l'interface liquide-gaz du bord de la goutte dans les premières centaines de nanomètres d'altitude. D'après la loi de LAPLACE, la courbure globale de l'interface doit être nulle. Nous avons vu que cela pose quelques problèmes théoriques de reconstruction de la forme de l'interface. Parce qu'elle est connue pour jouer un rôle important à des distances inférieures à 100 nm, la notion de pression de disjonction a été pressentie comme un possible acteur supplémentaire influençant la courbure l'interface.

Pour conclure, les surfaces nanoporeuses ont une certaine capacité à redistribuer les cartes de la théorie du mouillage. Beaucoup d'effets qui sont négligeables, voire inexistant, dans le cas de surfaces classiques sont alors mis au premier plan comme la tension de ligne ou la variation de l'énergie de surface avec la courbure. En cela les surfaces nanoporeuses constituent un laboratoire très prometteur pour la physique du nanomètre sur les plans théorique et expérimental.

Perspectives

Le travail présenté tout au long de ce manuscrit ne constitue qu'une première approche d'une problématique plus vaste. Les surfaces nanostructurées peuvent être mises à profit dans bien des domaines et, en cela, les perspectives sont nombreuses. Nous pouvons néanmoins détailler deux d'entre elles qui peuvent être explorées à court terme dans le prolongement de cette thèse.

La première des perspectives est une ouverture vers les surfaces nanostructurées de titane. Nous l'avons évoqué en introduction, le titane est un matériau très utilisé pour les dispositifs médicaux implantables (DMI) tels que les prothèses ou les pacemakers et la nanostructuration peut être un atout pour l'intégration tissulaire, la lutte anti-bactérienne, etc. La partie gauche de la Figure P.1 donne un aperçu de la surface de dioxyde de titane (TiO_2) obtenue par anodisation. Cette image met en évidence deux différences fondamentales avec les pores d'alumine : la régularité est beaucoup moins marquée et un espace libre existe entre les pores.

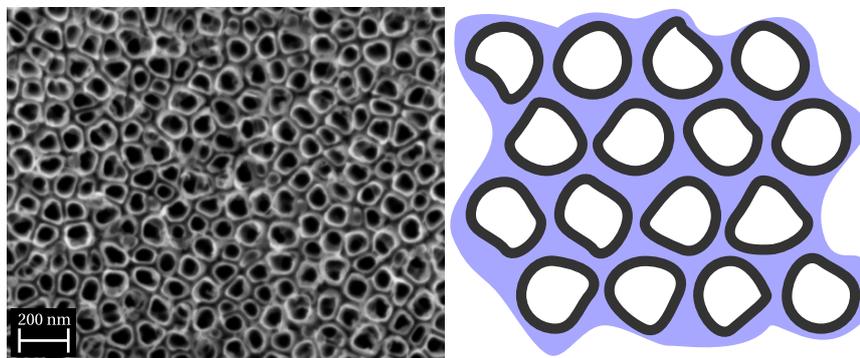


FIGURE P.1 : À gauche : cliché MEB d'une surface de dioxyde de titane (TiO_2) nanostructurée par oxydation anodique. À droite : schématisation de la même surface dont les domaines inter-pores sont envahis par un liquide. C'est une semi-imprégnation.

Il existe des méthodes de fabrication plus fines qui permettent d'améliorer la régularité des pores et de diminuer les interstices les séparant. Toutefois, le recours à de telles techniques augmente la difficulté de production pour des intérêts pratiques qui restent à démontrer. Il semble donc intéressant de s'attacher à modéliser la mouillabilité des surfaces de TiO_2 irrégulières. De telles nanostructures introduisent un niveau de difficulté supplémentaire par rapport à l'alumine. Nous avons déjà réalisé quelques essais préliminaires et il semble que l'aspect adhésif constaté dans le cas des échantillons d'alumine est à nouveau observé pour ce type d'échantillons. Les angles d'avancée, eux, semblent plus faibles. Il apparaît intéressant de reprendre en considération le modèle de l'imprégnation de surface que nous avons laissé de côté pour l'alumine du fait de la séparation des pores. Selon un critère basé sur la rugosité et la fraction

de solide émergente, le liquide peut s'insinuer entre les pores, conduisant à une surface ternaire : solide, liquide et gaz (comme le montre la partie droite de la Figure P.1). La maîtrise de la hauteur de pores pourrait permettre une transition d'un état CASSIE classique à l'état de semi-imprégnation.

La seconde perspective concerne un domaine différent et traite des écoulements gazeux. En mécanique des fluides, il existe pléthore de nombres sans dimension permettant de comparer deux grandeurs de même unité (énergies, pressions, longueurs) devenant très pertinents dans les problèmes d'échelle. Le nombre de KNUDSEN, Kn , en fait partie. Il compare le libre parcours moyen λ_m d'une particule du fluide à une dimension caractéristique L , tel le diamètre d'une tuyère : $Kn = \lambda/L$. La valeur du nombre de KNUDSEN caractérise un écoulement en terme de continuité. Ainsi, en dessous de 0,01, l'écoulement est dit continu (domaine classique). Entre 0,01 et 0,1, l'écoulement est caractérisé par un glissement sur les parois (*slip flow*). Entre 0,1 et 10 se trouve un domaine de transition. Au delà de 10, l'écoulement est dit moléculaire libre car la grande majorité des chocs ressentis se font sur les parois et non entre deux particules. Les écoulements moléculaires libres sont très étudiés par la simulation de dynamique moléculaire. Cependant, très peu d'expériences ont pu être menées dans ce domaine d'écoulement avec des pressions proches de l'atmosphère [126]. En effet, avec des systèmes de dimensions classiques, il faut travailler à des pressions extrêmement faibles. Pour donner un ordre de grandeur, le libre parcours moyen de l'air dans les conditions normales de pression et de température est de 61 nm. Nous voyons-là qu'avec les diamètres de nos nanopores, nous nous trouvons sans effort aux alentours de $Kn = 1$. Nos membranes d'alumine doivent donc permettre d'explorer le domaine des écoulements moléculaires à des pressions facilement accessibles. La Figure P.2, inspirée de [127], montre un exemple d'appareillage permettant d'étudier ce type d'écoulement. Une membrane d'alumine est enserrée entre deux réservoirs dont les pressions sont contrôlées (P_{in} amont et P_{out} en aval). La pression moyenne de travail de même que l'écart de pression $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ sont ainsi contrôlés. La possibilité de produire des pores de diamètre, longueur et densité connus est un atout de taille. Leur aspect parfaitement rectiligne fait encore une fois, de ces échantillons, des modèles de choix pour le travail de modélisation.

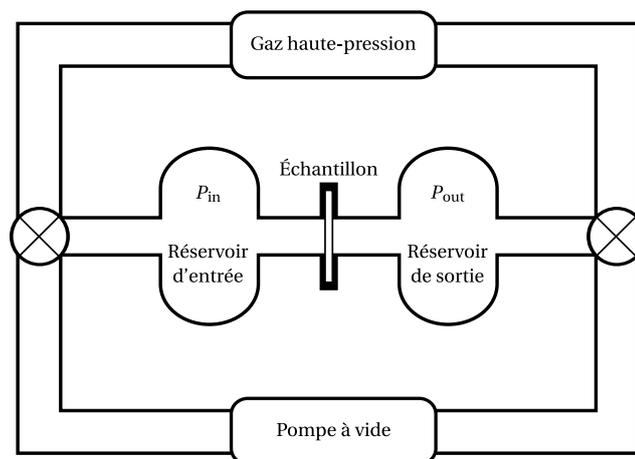


FIGURE P.2 : Exemple d'appareillage permettant d'étudier les écoulements gazeux à fort nombre de KNUDSEN pour des pressions et températures voisines des conditions ambiantes. Le schéma est inspiré de [127].

Annexes

Annexe A

Éléments de réflexion sur les courbures de surfaces

Soit une surface \mathcal{A} de \mathbb{R}^3 . En un point M de cette surface est défini le vecteur normal unitaire \hat{n} . Une infinité de plans contenant \hat{n} coupe \mathcal{A} . L'intersection de chacun de ces plans avec \mathcal{A} définit une courbe \mathcal{C} passant par M . La courbure de \mathcal{C} , mesurée au point M , est notée $\kappa_{\mathcal{C}}$. Deux plans particuliers, P_1 et P_2 , perpendiculaires, définissent les valeurs minimale et maximale de $\kappa_{\mathcal{C}}$. Ces valeurs extrémales, notées κ_1 et κ_2 , sont appelées *courbures principales* de la \mathcal{A} au point M .

Pour un plan intermédiaire au deux plans principaux, contenant \hat{n} et faisant un angle β avec P_1 , la courbure est connue et vaut :

$$\kappa(\beta) = \kappa_1 \cos^2 \beta + \kappa_2 \sin^2 \beta. \quad (\text{A.1})$$

La question à laquelle nous souhaitons répondre est : quelle est la courbure définie dans un plan P'_1 , toujours perpendiculaire à P_2 , mais incliné d'un angle α par rapport à \hat{n} ?

A.1 Approche particulière

A.1.1 Surface de base

Considérons un ellipsoïde ou un hyperboloïde d'axe (Oy) (signe \pm) d'équation

$$\frac{x^2}{a^2} \pm \frac{y^2}{b^2} + \frac{(z-c)^2}{c^2} = 1. \quad (\text{A.2})$$

Choisissons le plan d'étude caractérisé par $y = 0$, ce qui donne une ellipse d'équation

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{(z-c)^2}{c^2} = 1 \quad (\text{A.3})$$

dont la courbure au point d'origine (qui est une des deux courbures principales) est donnée par

$$\kappa_1 = \frac{c}{a^2}. \quad (\text{A.4})$$

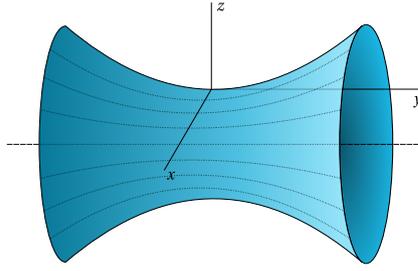


FIGURE A.1 : Hyperboloïde tangent au plan (Oxy)

A.1.2 Surface inclinée

Considérons la même surface ayant subi une rotation d'angle α autour de l'axe (Ox) . Son équation est :

$$\frac{x^2}{a^2} \pm \frac{\overbrace{(y \cos \alpha + z \sin \alpha)}^{y'}}{b^2} + \frac{\overbrace{(-y \sin \alpha + z \cos \alpha - c)}^{z'}}{c^2} = 1. \quad (\text{A.5})$$

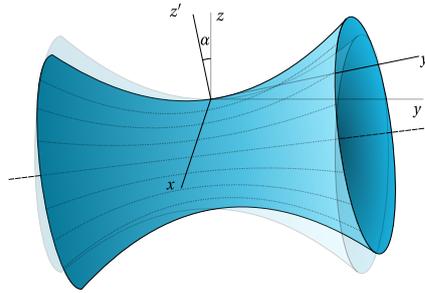


FIGURE A.2 : Hyperboloïde de la Figure A.1 après une rotation d'axe (Ox) et d'angle α .

Conservons le plan d'étude $y = 0$. Nous obtenons une nouvelle courbe d'équation

$$\frac{x^2}{a^2} \pm \frac{(z \sin \alpha)^2}{b^2} + \frac{(z \cos \alpha - c)^2}{c^2} = 1, \quad (\text{A.6a})$$

$$\frac{x^2}{a^2} + z^2 (\pm B^2 + C^2) - 2zC = 0, \quad (\text{A.6b})$$

où $B = \frac{\sin \alpha}{b}$ et $C = \frac{\cos \alpha}{c}$.

Ceci conduit à l'écriture suivante :

$$\frac{x^2}{a^2} + (\pm B^2 + C^2) \left(z - \frac{C}{\pm B^2 + C^2} \right)^2 = \frac{C^2}{\pm B^2 + C^2}, \quad (\text{A.6c})$$

$$\frac{x^2}{\frac{a^2}{1 \pm (B/C)^2}} + \frac{\left(z - \frac{C}{\pm B^2 + C^2} \right)^2}{\frac{1}{C^2 (1 \pm (B/C)^2)^2}} = 1. \quad (\text{A.6d})$$

Par analogie avec le cas précédent, le rayon de courbure au point d'origine vaut :

$$\begin{aligned}\kappa'_1 &= \frac{1 \pm (B/C)^2}{a^2} \frac{1}{C(1 \pm (B/C)^2)}, \\ \kappa'_1 &= \frac{1}{a^2 C}, \\ \kappa'_1 &= \frac{\kappa_1}{\cos \alpha}.\end{aligned}\tag{A.7}$$

A.2 Approche générale

A.2.1 Surface de base

Soit la surface \mathcal{A} d'équation cartésienne

$$z = f(x, y).\tag{A.8}$$

La fonction $f(x, y)$ a pour développement limité en $(0, 0)$

$$f(x, y) = f(0, 0) + x \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_{(0,0)} + y \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_{(0,0)} + \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} (H_f)_{(0,0)} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + o(x^2 + y^2),\tag{A.9}$$

où (H_f) est la hessienne de f , définie par

$$(H_f) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2} \end{pmatrix}.\tag{A.10}$$

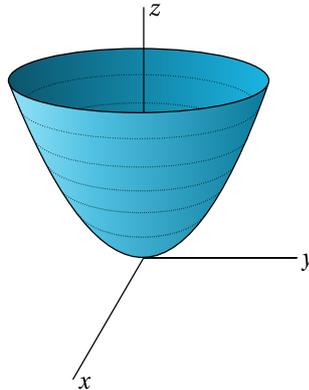


FIGURE A.3 : Surface quelconque tangente à l'origine du repère

Si le repère $Oxyz$ est choisi tel que \mathcal{A} est tangente au plan (Oxy) au point O , alors

$$f(0, 0) = 0,\tag{A.11a}$$

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_{(0,0)} = 0,\tag{A.11b}$$

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_{(0,0)} = 0\tag{A.11c}$$

et donc, le développement limité débute par les termes d'ordre 2 :

$$f(x, y) = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} (H_f)_{(0,0)} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + o(x^2 + y^2). \quad (\text{A.12})$$

En vertu du théorème de SCHWARZ, la matrice (H_f) est symétrique et donc diagonalisable (vecteurs et valeurs propres définis). Il est donc possible de trouver une base orthonormée dans laquelle

$$(H_f)_{(0,0)} = \begin{pmatrix} \kappa_1 & 0 \\ 0 & \kappa_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.13})$$

où κ_1 et κ_2 sont assimilables aux courbures principales (car les dérivées premières de f sont nulles), et les axes (Ox) et (Oy) de la nouvelle base sont les directions principales de la surface. Le développement limité exprimé dans cette base se réduit à

$$f(x, y) = x^2 \kappa_1 + y^2 \kappa_2 + o(x^2 + y^2). \quad (\text{A.14})$$

A.2.2 Surface inclinée

Imaginons à présent que la surface précédente a pivoté d'un angle α autour de l'axe (Ox) : transformation de matrice \mathcal{R} . Que deviennent les courbures de la surface au point d'origine selon les plans (xOz) et (yOz) ? Considérons le repère $Oxy'z'$, image de $Oxyz$ par \mathcal{R} . Alors la surface est décrite de manière égale par les deux équations suivantes :

$$z' = f(x, y'), \quad (\text{A.15a})$$

$$z = f'(x, y), \quad (\text{A.15b})$$

où f' est une nouvelle fonction (*a priori* différente de f) et

$$\begin{pmatrix} y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathcal{R} \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

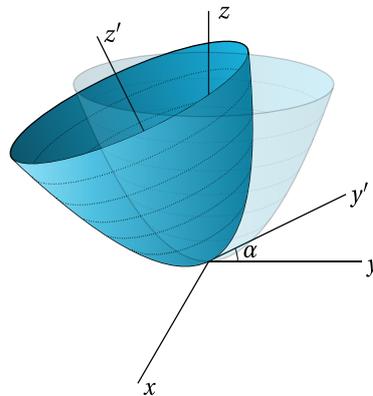


FIGURE A.4 : Surface de la Figure A.3 après une rotation d'axe (Ox) et d'angle α

En combinant les trois équations précédentes, nous obtenons une expression de la nouvelle fonction $f'(x, y)$:

$$f'(x, y) = \frac{1}{\cos \alpha} f(x, y') + y \tan \alpha, \quad (\text{A.17})$$

$$f'(x, y) = \frac{1}{\cos \alpha} f(x, y \cos \alpha + f'(x, y) \sin \alpha) + y \tan \alpha \quad (\text{A.18})$$

Le développement limité de $f'(x, y)$ au deuxième ordre s'écrit :

$$f'(x, y) = f'(0, 0) + x \left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial x} \right)_{(0,0)} + y \left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \right)_{(0,0)} + \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} (H_{f'})_{(0,0)} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + o(x^2 + y^2). \quad (\text{A.19})$$

Après simplification des termes nuls, il vient

$$f'(x, y) = y \left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \right)_{(0,0)} + \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} (H_{f'})_{(0,0)} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + o(x^2 + y^2). \quad (\text{A.20})$$

Il faut à présent exprimer les différentes dérivées et estimer leurs valeurs respectives au point d'origine. C'est un travail un peu rébarbatif et il faut manier avec grand soin le nom de variables mais l'ensemble, bien que délicat, demeure, somme toute, assez basique. Lançons-nous :

.....

$$\frac{\partial f'(x, y)}{\partial x} = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{\partial f(x, y')}{\partial x} \quad (\text{A.21a})$$

$$\left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial x} \right)_{(0,0)} = 0 \quad (\text{A.21b})$$

.....

$$\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial x^2} = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{\partial^2 f(x, y')}{\partial x^2} \quad (\text{A.22a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial x^2} \right)_{(0,0)} = \frac{\kappa_1}{\cos \alpha} \quad (\text{A.22b})$$

.....

$$\frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{\partial f(x, y')}{\partial y} + \tan \alpha \quad (\text{A.23a})$$

$$= \frac{1}{\cos \alpha} \frac{\partial y'}{\partial y} \frac{\partial f(x, y')}{\partial y'} + \tan \alpha \quad (\text{A.23b})$$

$$= \left(1 + \frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \tan \alpha \right) \frac{\partial f(x, y')}{\partial y'} + \tan \alpha \quad (\text{A.23c})$$

$$\left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \right)_{(0,0)} = \tan \alpha \quad (\text{A.23d})$$

.....

$$\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{\partial y'}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y'} \frac{\partial f(x, y')}{\partial x} \quad (\text{A.24a})$$

$$= \left(1 + \frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \tan \alpha \right) \frac{\partial^2 f(x, y')}{\partial x \partial y'} \quad (\text{A.24b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial x \partial y} \right)_{(0,0)} = 0 \quad (\text{A.24c})$$

.....

$$\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial y^2} = \tan \alpha \frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial y^2} \frac{\partial f(x, y')}{\partial y'} + \left(1 + \frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \tan \alpha \right) \frac{\partial y'}{\partial y} \frac{\partial^2 f(x, y')}{\partial y'^2} \quad (\text{A.25a})$$

$$= \tan \alpha \frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial y^2} \frac{\partial f(x, y')}{\partial y'} + \cos \alpha \left(1 + \frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \tan \alpha \right)^2 \frac{\partial^2 f(x, y')}{\partial y'^2} \quad (\text{A.25b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial y^2} \right)_{(0,0)} = \cos \alpha (1 + \tan^2 \alpha)^2 \kappa_2 = \frac{\kappa_2}{\cos^3 \alpha} \quad (\text{A.25c})$$

.....

La hessienne de f' au point O est toujours diagonale et vaut donc

$$\begin{pmatrix} \frac{\kappa_1}{\cos \alpha} & 0 \\ 0 & \frac{\kappa_2}{\cos^3 \alpha} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.26})$$

Les nouvelles courbures dans les plan (xOz) et (yOz) valent :

$$\kappa'_1 = \frac{\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial x^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial x} \right)^2 \right)^{3/2}} = \frac{\kappa_1}{\cos \alpha}, \quad (\text{A.27a})$$

$$\kappa'_2 = \frac{\frac{\partial^2 f'(x, y)}{\partial y^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial f'(x, y)}{\partial y} \right)^2 \right)^{3/2}} = \frac{\kappa_2}{\cos^3 \alpha (1 + \tan^2 \alpha)^{3/2}} = \kappa_2. \quad (\text{A.27b})$$

Il est rassurant de constater que $\kappa'_2 = \kappa_2$! La courbure dans le plan (Oxz) est, quant à elle, bien accrue après l'inclinaison d'un facteur égal à celui trouvé dans le cas particulier de l'ellipsoïde ou de l'hyperboloïde.

Bibliographie

- [1] A.S. Skapski : The temperature coefficient of the surface tension of liquid metals. *The Journal of Chemical Physics*, 16:386, 1948.
- [2] I. Langmuir : Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films. *The Journal of Chemical Physics*, 1:756, 1933.
- [3] N.A. Miller : Investigation of the tension mechanisms responsible for lens formation and a new method for measuring the angles of liquid lenses. *The Journal of Physical Chemistry*, 45(6):1025–1045, 1941.
- [4] D.J. Donahue et F.E. Bartell : The boundary tension at water-organic liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(4):480–484, 1952.
- [5] T. Young : An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, pages 65–87, 1805.
- [6] A.W. Adamson, A.P. Gast et Inc NetLibrary : *Physical chemistry of surfaces*. Wiley New York, 1997.
- [7] R. Shuttleworth : The surface tension of solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63:444, 1950.
- [8] A.B.D. Cassie : Contact angles. *Discuss. Faraday Soc.*, 3:11–16, 1948.
- [9] R.N. Wenzel : Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [10] L.C. Gao et T.J. McCarthy : How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 23(7):3762–3765, 2007.
- [11] M.V. Panchagnula et S. Vedantam : Comment on How Wenzel and Cassie were wrong by Gao and McCarthy. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(26):13242–discussion, 2007.
- [12] G. McHale : Cassie and Wenzel : were they really so wrong? *Langmuir*, 23(15):8200–8205, 2007.
- [13] M. Nosonovsky : On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations. *Langmuir*, 23(19):9919–9920, 2007.
- [14] A. Marmur et E. Bittoun : When Wenzel and Cassie are right : reconciling local and global considerations. *Langmuir*, 25(3):1277–1281, 2009.

- [15] LC Gao et TJ McCarthy : Reply to " comment on how wenzel and cassie were wrong by gao and mccarthy". *Langmuir*, 23(26):13243–13243, 2007.
- [16] A. Marmur : Solid-surface characterization by wetting. *Annual Review of Materials Research*, 39:473–489, 2009.
- [17] A. Marmur : Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces : theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects*, 136(1-2):209–215, 1998.
- [18] R.E. Johnson Jr et R.H. Dettre : Contact angle hysteresis. III. study of an idealized heterogeneous surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(7):1744–1750, 1964.
- [19] J. D. Andrade : *Surface and interfacial aspects of biomedical polymers*, volume 2. Plenum Press New York, 1985.
- [20] P. Langevin : Sur la théorie du magnétisme. *J. Phys. Theor. Appl.*, 4(1):678–693, 1905.
- [21] D. Maugis : *Contact, adhesion, and rupture of elastic solids*. Springer, 2000. ISBN 3540661131.
- [22] J. Briant : *Phénomènes d'interface, agents de surface : Principes et modes d'action*. Editions Technip, 1989. ISBN 2710805782.
- [23] J.H. De Boer : The influence of van der Waals' forces and primary bonds on binding energy, strength and orientation, with special reference to some artificial resins. *Transactions of the Faraday Society*, 32:10–37, 1936.
- [24] H. Hamaker : The London–van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4:1058–1072, octobre 1937.
- [25] E.M. Lifshitz : The theory of molecular attractive forces between solids. *Sov. Phys. JETP*, 2(1):73–83, 1956.
- [26] S. Rytov : The theory of electrical fluctuations and thermal radiation, ussr, 1953.
- [27] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz et L.P. Pitaevskii : The general theory of van der Waals forces. *Advances in Physics*, 10(38):165–209, 1961.
- [28] V. A. Parsegian : Long-range physical forces in the biological milieu. *Annual review of biophysics and bioengineering*, 2(1):221–255, 1973.
- [29] V.A. Parsegian : van der Waals interactions. *Physical Chemistry, Theorex, La Jolla, Calif*, 1975.
- [30] B. Bhushan : *Encyclopedia of nanotechnology*. Springer, 2012.
- [31] F. Brown et W.D. Mackintosh : The use of Rutherford backscattering to study the behavior of ion-implanted atoms during anodic oxidation of aluminum : Ar, Kr, Xe, K, Rb, Cs, Cl, Br, and I. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(8):1096–1102, 1973.

-
- [32] K.R. Hebert, T. Gessmann, K.G. Lynn et P. Asoka-Kumar : Positron annihilation spectroscopy study of interfacial defects formed by anodic oxidation of aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(1):B22–B26, 2004.
- [33] R. Huang, K.R. Hebert, T. Gessmann et K.G. Lynn : Effect of impurities on interfacial void formation in aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(4):B227–B232, 2004.
- [34] M.S. Hunter et P. Fowle : Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 101(9):481–485, 1954.
- [35] W. Zhou et Z. Su : Porous anodic metal oxides. 2008.
- [36] J.P.O. Sullivan et G.C. Wood : The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. *In Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, volume 317, pages 511–543, 1970.
- [37] O. Jessensky, F. Muller et U. Gosele : Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10):1173–1175, 1998.
- [38] H. Masuda et M. Satoh : Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 1B):L126–L129, 1996. URL <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/35/L126/>.
- [39] Z. Su et W. Zhou : Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. *Advanced Materials*, 20(19):3663–3667, 2008.
- [40] G.K. Singh, A.A. Golovin et I.S. Aranson : Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide. *Physical Review B*, 73(20):205422, 2006.
- [41] S.J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C.E. Blanco-Pinzon, P. Skeldon, G.E. Thompson et P. Campestrini : Mechanical instability and pore generation in anodic alumina. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science*, 462(2072):2345–2358, 2006.
- [42] G.D. Sulka : Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. *Nanostructured materials in electrochemistry*, pages 1–116, 2008.
- [43] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta et A. Yasumori : Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9):B384–B391, 2006.
- [44] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai et A. Yasumori : Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization. *Advanced Materials*, 17(17):2115–2119, 2005.
- [45] AP Li, F. Müller et U. Gösele : Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(3):131–134, 2000.
-

- [46] G.D. Sulka, S. Stroobants, V.V. Moshchalkov, G. Borghs et J.P. Celis : Effect of tensile stress on growth of self-organized nanostructures on anodized aluminum. *Journal of the electrochemical society*, 151(5):B260–B264, 2004.
- [47] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch et U. Gosele : Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4):1428–1431, 1999.
- [48] J. Yan, G.V.R. Rao, M. Barela, D.A. Brevnov, Y. Jiang, H. Xu, G.P. López et P.B. Atanassov : Growth of patterned nanopore arrays of anodic aluminum oxide. *Advanced Materials*, 15(23):2015–2018, 2003.
- [49] K. Nielsch, E.J. Castano, C.A. Ross et R. Krishnan : Magnetic properties of template-synthesized cobalt/polymer composite nanotubes. *Journal of applied physics*, 98(3):034318–034318, 2005.
- [50] M.A. Kashi et A. Ramazani : The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(14):2396, 2005.
- [51] J.J. Schneider, J. Engstler, K.P. Budna, C. Teichert et S. Franzka : Freestanding, highly flexible, large area, nanoporous alumina membranes with complete through-hole pore morphology. *European journal of inorganic chemistry*, 2005(12):2352–2359, 2005.
- [52] H. Masuda, K. Kanezawa et K. Nishio : Fabrication of ideally ordered nanohole arrays in anodic porous alumina based on nanoindentation using scanning probe microscope. *Chemistry Letters*, 31(12):1218–1219, 2002.
- [53] T. Iwasaki et T. Den : Method of producing structure having narrow pores by anodizing. octobre 15 2002. US Patent 6,464,853.
- [54] Z. Sun et H.K. Kim : Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films. *Applied Physics Letters*, 81(18):3458–3460, 2002.
- [55] NW Liu, A. Datta, CY Liu et YL Wang : High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays. *Applied physics letters*, 82(8):1281–1283, 2003.
- [56] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao et T. Tamamura : Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19):2770–2772, 1997.
- [57] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn et U. Gosele : Fabrication of mono-domain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(2):763–766, 2003.
- [58] Y. Matsui, K. Nishio et H. Masuda : Highly ordered anodic porous alumina by imprinting using ni molds prepared from ordered array of polystyrene particles. *Japanese journal of applied physics*, 44:7726, 2005.

-
- [59] K. Nishio, T. Fukushima et H. Masuda : Control of pitting sites on Al for electrolytic capacitors using patterned masking film. *Electrochemical and solid-state letters*, 9(9):B39–B41, 2006.
- [60] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao et T. Tamamura : Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina. *Advanced Materials*, 13(3):189–192, 2001.
- [61] E. Lichtenberger-Bajza, A. Donony et P. Csokfáah : Untersuchung der struktur und anderer eigenschaften von durch anodische oxydation auf aluminium erzeugten hartoxydschichten. *Materials and Corrosion*, 11(11):701–707, 1960.
- [62] S. John, V. Balasubramanian et B.A. Shenoi : Hard anodizing aluminium and its alloys – AC in sulphuric acid-sodium sulphate bath. *Met. Finish*, 82:33–39, 1984.
- [63] B. Olbertz : Hartanodisieren eröffnet aluminium vielfältige technische anwendungsmöglichkeiten. *Aluminium*, 3:268–270, 1988.
- [64] A. Rajendra, B. Parmar, A.K. Sharma, H. Bhojraj, M.M. Nayak et K. Rajanna : Hard anodisation of aluminium and its application to sensorics. *Surface engineering*, 21(3):193–197, 2005.
- [65] W. Lee, R. Ji, U. Gösele et K. Nielsch : Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature materials*, 5(9):741–747, 2006.
- [66] V. Raspal, K. O. Awitor, C. Massard, E. Feschet-Chassot, R. S. P. Bokalawela et M. B. Johnson : Nanoporous surface wetting behavior : The line tension influence. *Langmuir*, 28(30):11064–11071, 2012. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la301201k>.
- [67] A. Amirfazli et A.W. Neumann : Status of the three-phase line tension : a review. *Advances in colloid and interface science*, 110(3):121–141, 2004.
- [68] S. Lahooti, H.K. Yueh et A.W. Neumann : An image analysis strategy to study cell adhesion. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 3(6):333–342, 1995.
- [69] R.C.W. Berkeley, J.M. Lynch, J. Melling, P.R. Rutter, B. Vincent *et al.* : Microbial adhesion to surfaces. *Microbial adhesion to surfaces.*, 1980.
- [70] RCW Berkeley, JM Lynch, J Melling, PR Rutter, B Vincent *et al.* : *Microbial adhesion to surfaces*. Ellis Horwood Ltd., 1980.
- [71] B.V. Toshev, D. Platikanov et A. Scheludko : Line tension in three-phase equilibrium systems. *Langmuir*, 4(3):489–499, 1988.
- [72] E.C. Goodrich : *The Modern theory of capillarity : to the centennial of Gibbs' theory of capillarity*. Akademie-Verlag, 1981.
- [73] D. Platikanov, M. Nedyalkov et A. Scheludko : Line tension of Newton black films. I. determination by the critical bubble method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(2):612–619, 1980.
-

- [74] D. Platikanov, M. Nedyalkov, A. Scheludko et B.V. Toshev : On the curvature dependence of the film tension of newton black films. *Journal of colloid and interface science*, 121 (1):100–106, 1988.
- [75] S. Torza et S.G. Mason : Effects of the line tension on 3-phase liquid interactions. *Colloid & Polymer Science*, 246(1):593–599, 1971.
- [76] C. Ran, G. Ding, W. Liu, Y. Deng et W. Hou : Wetting on nanoporous alumina surface : transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure. *Langmuir*, 24(18):9952–9955, 2008.
- [77] W. Lee, B.G. Park, D.H. Kim, D.J. Ahn, Y. Park, S.H. Lee et K.B. Lee : Nanostructure-dependent water-droplet adhesiveness change in superhydrophobic anodic aluminum oxide surfaces : From highly adhesive to self-cleanable. *Langmuir*, 26(3):1412–1415, 2009.
- [78] J.N. Mateo, S.S. Kulkarni, L. Das, S. Bandyopadhyay, G.C. Tepper, K.J. Wynne et S. Bandyopadhyay : Wetting behavior of polymer coated nanoporous anodic alumina films : transition from super-hydrophilicity to super-hydrophobicity. *Nanotechnology*, 22:035703, 2011.
- [79] Z. Li, J. Wang, Y. Zhang, J. Wang, L. Jiang et Y. Song : Closed-air induced composite wetting on hydrophilic ordered nanoporous anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 97 (23):233107, 2010.
- [80] R.J. Good et M.N. Koo : The effect of drop size on contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(2):283–292, 1979.
- [81] J. Gaydos et A.W. Neumann : The dependence of contact angles on drop size and line tension. *Journal of colloid and interface science*, 120(1):76–86, 1987.
- [82] J. Drelich, J.D. Miller et J. Hupka : The effect of drop size on contact angle over a wide range of drop volumes. *Journal of colloid and interface science*, 155(2):379–385, 1993.
- [83] J. Drelich et J.D. Miller : The effect of solid surface heterogeneity and roughness on the contact angle/drop (bubble) size relationship. *Journal of colloid and interface science*, 164 (1):252–259, 1994.
- [84] A. Amirfazli, D.Y. Kwok, J. Gaydos et A.W. Neumann : Line tension measurements through drop size dependence of contact angle. *Journal of colloid and interface science*, 205(1):1–11, 1998.
- [85] P. Chen, S.S. Susnar, A. Amirfazli, C. Mak et A.W. Neumann : Line tension measurements : an application of the quadrilateral relation to a liquid lens system. *Langmuir*, 13 (11):3035–3042, 1997.
- [86] A. Amirfazli, S. Hänig, A. Müller et A.W. Neumann : Measurements of line tension for solid-liquid-vapor systems using drop size dependence of contact angles and its correlation with solid-liquid interfacial tension. *Langmuir*, 16(4):2024–2031, 2000.

-
- [87] Z. Zorin, D. Platikanov et T. Kolarov : The transition region between aqueous wetting films on quartz and the adjacent meniscus. *Colloids and surfaces*, 22(2):133–145, 1987.
- [88] H. Vinke, G. Bierman, P.J. Hamersma et J.M.H. Fortuin : Adhesion of small catalyst particles to gas bubbles : determination of small effective solid–liquid–gas contact angles. *Chemical engineering science*, 46(10):2497–2506, 1991.
- [89] R. Aveyard et J.H. Clint : New method for the measurement of line tensions at the solid/liquid/air three-phase contact line. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91(1):175–176, 1995.
- [90] R. Vera-Graziano, S. Muhl et F. Rivera-Torres : The effect of illumination on contact angles of pure water on crystalline silicon. *Journal of colloid and interface science*, 170(2):591–597, 1995.
- [91] V. Raspal et K.O. Awitor : Theoretical approach of nanostructuring effects on surface energies. *International Journal of Solids and Structures*, 49(5):846–852, 2012.
- [92] RS Bradley : LXXIX. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 13(86):853–862, 1932.
- [93] R.C. Tolman : Consideration of the Gibbs theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 16:758, 1948.
- [94] T. L. Hill : Concerning the dependence of the surface energy and surface tension of spherical drops and bubbles on radius. *Journal of the American Chemical Society*, 72(9):3923–3927, 1950. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01165a025>.
- [95] M.P.A. Fisher et M. Wortis : Curvature corrections to the surface tension of fluid drops : Landau theory and a scaling hypothesis. *Physical Review B*, 29(11):6252, 1984.
- [96] Y.A. Lei, T. Bykov, S. Yoo et X.C. Zeng : The Tolman length : Is it positive or negative? *Journal of the American Chemical Society*, 127(44):15346–15347, 2005. ISSN 0002-7863.
- [97] K. Nishioka, H. Tomino, I. Kusaka et T. Takai : Curvature dependence of the interfacial tension in binary nucleation. *Phys. Rev. A*, 39(2):772–782, Jan 1989.
- [98] K.K. Nanda : Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 87:021909, 2005.
- [99] A.H. Falls, L.E. Scriven et H.T. Davis : Structure and stress in spherical microstructures. *The Journal of Chemical Physics*, 75:3986, 1981.
- [100] R. Guermeur, F. Biquard et C. Jacolin : Density profiles and surface tension of spherical interfaces. Numerical results for nitrogen drops and bubbles. *The Journal of chemical physics*, 82:2040, 1985.
- [101] V.G. Baidakov et G.S. Boltachev : Curvature dependence of the surface tension of liquid and vapor nuclei. *Physical Review E*, 59(1):469, 1999.
-

- [102] K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan et S. Stappert : Higher surface energy of free nanoparticles. *Physical review letters*, 91(10):106102, 2003. ISSN 1079-7114.
- [103] M. Jia, Y. Lai, Z. Tian et Y. Liu : Calculation of the surface free energy of FCC copper nanoparticles. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17:015006, 2009.
- [104] A.E. Van Giessen, E.M. Blokhuis et D.J. Bukman : Mean field curvature corrections to the surface tension. *The Journal of chemical physics*, 108:1148, 1998.
- [105] M.P. Moody et P. Attard : Curvature dependent surface tension from a simulation of a cavity in a Lennard-Jones liquid close to coexistence. *The Journal of Chemical Physics*, 115:8967, 2001.
- [106] W. K. Kegel : On the variation of the interfacial tension with cluster size in connection to homogeneous nucleation from the vapor phase. *The Journal of chemical physics*, 102:1094, 1995.
- [107] M. Shimada, T. Seto et K. Okuyama : Thermophoretic and evaporational losses of ultra-fine particles in heated flow. *AIChE journal*, 39(11):1859–1869, 1993.
- [108] R.C Tolman : The effect of droplet size on surface tension. *The journal of chemical physics*, 17:333, 1949.
- [109] E.M. Blokhuis et D. Bedeaux : Pressure tensor of a spherical interface. *The Journal of chemical physics*, 97:3576, 1992.
- [110] V. Raspal, K. O. Awitor, C. Massard et R. S. P. Bokalawela : Study of hydrophobic adhesive nanostructured surfaces. *Proceedings of the 3rd European Conference on Microfluidics, Heidelberg*, December 2012.
- [111] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto et T. Watanabe : Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16(13):5754–5760, 2000.
- [112] W. Choi, A. Tuteja, J.M. Mabry, R.E. Cohen, G.H. McKinley *et al.* : A modified cassie-baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 339(1):208–216, 2009.
- [113] S.M.M. Ramos, E. Charlaix et A. Benyagoub : Contact angle hysteresis on nanostructured surfaces. *Surface science*, 540(2):355–362, 2003.
- [114] S.M.M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub et M. Toulemonde : Wetting on nanorough surfaces. *Physical Review E*, 67(3):031604, 2003.
- [115] H.E. Jeong, M.K. Kwak, C.I. Park et K.Y. Suh : Wettability of nanoengineered dual-roughness surfaces fabricated by uv-assisted capillary force lithography. *Journal of colloid and interface science*, 339(1):202–207, 2009.

- [116] K. Kurihara, Y. Suzuki, K. Suto, N. Shiba, T. Nakano et J. Tominaga : Wettability control using large-area nanostructured film. *Microelectronic Engineering*, 87(5-8):1424–1427, 2010.
- [117] J.G. Fan, X.J. Tang et Y.P. Zhao : Water contact angles of vertically aligned si nanorod arrays. *Nanotechnology*, 15:501, 2004.
- [118] E. Balaur, J.M. Macak, H. Tsuchiya et P. Schmuki : Wetting behaviour of layers of TiO₂ nanotubes with different diameters. *Journal of Materials Chemistry*, 15(42):4488–4491, 2005.
- [119] R. Redon, A. Vázquez-Olmos, M.E. Mata-Zamora, A. Ordóñez-Medrano, F. Rivera-Torres et JM Saniger : Contact angle studies on anodic porous alumina. *Journal of colloid and interface science*, 287(2):664–670, 2005.
- [120] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré : *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin Paris, 2002.
- [121] K.A. Brakke : The surface evolver. *Experimental mathematics*, 1(2):141–165, 1992.
- [122] K.A. Brakke : Surface evolver manual. *Mathematics Department, Susquehanna University, Selinsgrove, PA*, 17870(2.24), 1994.
- [123] C. Dorrer et J. Rühle : Contact line shape on ultrahydrophobic post surfaces. *Langmuir*, 23(6):3179–3183, 2007.
- [124] N. Anantharaju, M.V. Panchagnula, S. Vedantam, S. Neti et S. Tatic-Lucic : Effect of three-phase contact line topology on dynamic contact angles on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 23(23):11673–11676, 2007.
- [125] S. Brandon, A. Wachs et A. Marmur : Simulated contact angle hysteresis of a three-dimensional drop on a chemically heterogeneous surface : a numerical example. *Journal of colloid and interface science*, 191(1):110–116, 1997.
- [126] S. Roy, R. Raju, H. F. Chuang, B. A. Cruden et M. Meyyappan : Modeling gas flow through microchannels and nanopores. *Journal of applied physics*, 93(8):4870–4879, 2003.
- [127] T. Ewart, P. Perrier, I. A. Graur et J. G. Méolans : Mass flow rate measurements in a micro-channel, from hydrodynamic to near free molecular regimes. *Journal of Fluid Mechanics*, 584:337–356, 2007.

Index

A

Alumine

nanoporeuse

Auto-organisation, 70

Formation, 66–69, 121–122

Morphologie, 64–65, 77

Organisation assistée, 70–73

non-poreuse, 67

Angle

de contact

apparent, 34

d'avancée, 40, 41, 123–127

de recul, 40, 42

le plus stable (ACPS), 36

local, 34

Méthode de mesure, 89, 91, 122

de raccordement, 17

Anodisation, 65–73, 77

C

Constante de HAMAKER, 53, 55

Courbures principales, 131, 149–154

D

Dipôle électrique, 46–49

E

Électropolissage, 76

Énergie

de GIBBS, *voir* Enthalpie libre

de surface, 13–15, 24, 34, 53

d'une sphère, 107, 110–116

interne, 10

libre, 11

vibrationnelle, 42

Enthalpie, 11

Enthalpie libre, 11, 104

Équation

de CASSIE–BAXTER, 31

de KELVIN, 108

de KRAMERS–KRÖNIG, 55

de LAPLACE, 131, 139

de LIFSHITZ, 54

de WENZEL, 32

de YOUNG et DUPRÉ, 21, 26, 60

F

Film précurseur, 56–60

Flaque, 23–24

H

Hard Anodization, 78–83

Hystérésis, 39–44, 120, 122, 128

cinétique, 44

Cycle, 43

Méthode de mesure, 40

thermodynamique, 44

I

Impact de goutte, 129–130

Interactions

de DEBYE, 11, 49

de KEESOM, 11, 49

de LONDON, 11, 50

de répulsion, 12

de VAN DER WAALS, 12, 46–50, 52, 105

L

Ligne de contact, *voir* Ligne triple

Ligne triple, 34, 36, 40, 88, 124–128

Modèle tridimensionnel, 131–139

Longueur

capillaire, 17, 87

caractéristique de tension de ligne, 87, 93–94

de TOLMAN, 105, 109

M

Méthode

- de la double anodisation, 71–73
- de la pré-incrustation de motif, 73, 80

Mild Anodization, *voir* Anodisation

Modèle

- CLT, 98–100
- de CASSIE–BAXTER, 29, 34, 35, 95
- de HAMAKER, 51–54
- de LAPLACE, 96
- de LAPLACE modifié, 96–98
- de LIFSHITZ, 54–56
- de WENZEL, 31, 34, 38, 95

Mouillage

- partiel, 23, 59
- pseudo-partiel, 60
- total, 22, 59

Multiplicateur de LAGRANGE, 20

N

Nombre de BOND, 17

O

Oxydation anodique, *voir* Anodisation

P

Paramètre d'étalement, 22–23

Potentiel

- chimique, 57
- de LENNARD–JONES, 12

Pression

- de disjonction, 54, 57, 58, 139
- de LAPLACE, 22

R

Rugosité, 32

S

Spectre d'absorption, 56

T

Tension

- d'un film, 56
- de ligne, 86–89
 - Méthodes de mesure, 87
- de surface, 24, 34

Résumé

Au cours de ce travail, nous avons décrit et mis en œuvre la fabrication de surfaces nanostructurées d'alumine par anodisation de feuilles d'aluminium de très grande pureté. Les paramètres morphologiques caractérisant la membrane d'oxyde que sont le diamètre des pores, leur profondeur et leur espacement, sont finement contrôlés par les paramètres expérimentaux. Ces surfaces nanotexturées ont permis l'étude approfondie de l'interaction solide-liquide au sein des pores et de la physique de la ligne de contact devant composer avec les nano-aspérités de surface. Ces deux éléments ont pu être appréhendés par des mesures d'angles de contact à l'équilibre et d'hystérésis de mouillage. La modélisation des résultats a montré l'inadéquation des modèles classiques de CASSIE, WENZEL ou de capillarité à cette situation. L'adjonction du terme controversé de tension de ligne permet de bonnes prévisions. Nous montrons que cette interprétation n'est pas unique ; une diminution de l'énergie de surface due à la forte courbure des pores conduit à des résultats identiques. Une investigation théorique a été menée par l'intégration des forces de VAN DER WAALS. La baisse de l'énergie de surface est prévue mais dans des proportions insuffisantes. Le modèle peut être amélioré. Les mesures d'hystérésis ont dévoilé le pouvoir adhésif des surfaces nanoporeuses. À cause des forces de capillarité dans les pores, la ligne de contact ne peut jamais reculer. Les angles d'avancée ont montré que la ligne de contact a une épaisseur négligeable devant la dizaine de nanomètre. Elle peut en outre parfaitement contourner les pores, imprimant de fortes courbures à l'interface liquide-gaz à la base de la goutte. Sa forme tridimensionnelle a été abordée au travers d'un modèle numérique restant à perfectionner.

Mots clés : Surfaces d'alumine nanoporeuse, Mouillabilité, Énergie de surface, Tension de ligne, Hystérésis, Courbure de surface, Modélisation.

Abstract

In this work, we have described and carried out the fabrication of nanostructured alumina surfaces by anodizing highly pure aluminum foils. The pore diameter, depth and spacing are finely controlled through experimental parameters. These nanotextured surfaces allowed a thorough study of the solid-liquid interactions within the pores and of the contact-line constrained by the surface nano-asperities. Equilibrium contact-angle and wetting hysteresis measurements were helpful to apprehend them. Modeling the results has revealed the inability of classical CASSIE, WENZEL and capillarity models to properly match the situation. Adding the controversial line-tension term solves the problem and provides good predictions. Anyway, this interpretation is not unique. A lower surface energy within the pores due to their strong curvature yields the same modeling quality. This case has been theoretically investigated through the integration of VAN DER WAALS' forces. A surface-energy decrease has been calculated but it is not as strong as required. The model still can be improved. Hysteresis measurements have highlighted the nanoporous surfaces are strongly adhesive. Because of the pore size, the capillarity is very marked and keeps the contact line from receding. The advancing contact angles have shown that the contact-line thickness is negligible with respect of ten nanometres. In addition, it can circumvent the pore openings which involves strong liquid-gas interface curvatures at the drop base. The three-dimensional liquid-gas interface shape has been studied with a numerical model that still has to be enhanced.

Keywords : Nanoporous alumina surfaces, Wettability, Surface energy, Line tension, Hysteresis, Surface curvature, Modeling.