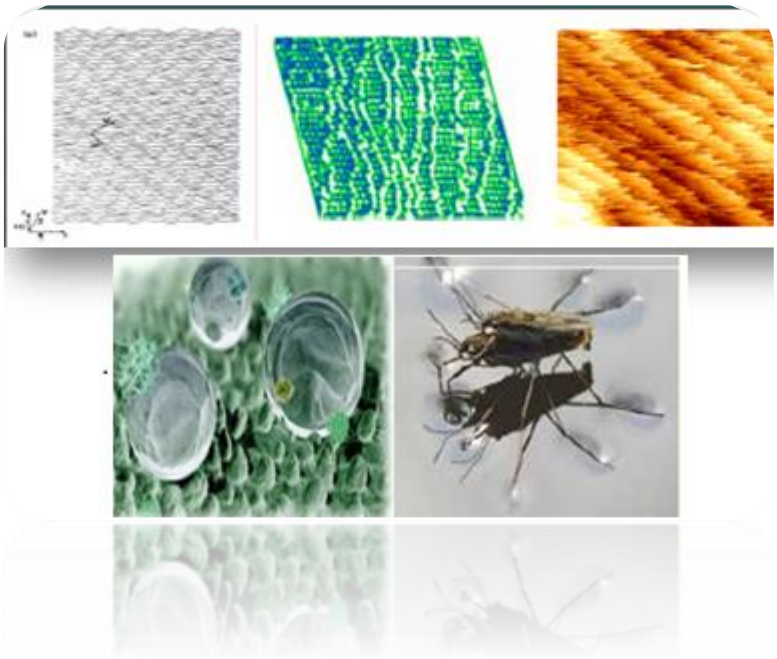
République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université de MOHAMMED KHEIDER BISKRA
Faculté des Sciences de la matière
Département de physique

Polycopié de Cours Surfaces et Interfaces

Cours destinés aux étudiants de

Master 2 Physique de la Matière Condensée

Présenté par : Dr ZERMANE SAMIRA



2025/ 2026

Préface

La science des surfaces et des interfaces explore les phénomènes qui se produisent à la transition entre deux phases. En raison de la rupture de liaisons chimiques à la frontière d'un matériau, les entités de surface déploient des propriétés électroniques et structurales uniques, sans équivalent au sein du volume. Cette réactivité propre joue un rôle moteur dans des applications clés telles que les nanotechnologies, l'élaboration de matériaux avancés, ou encore l'analyse des processus de mouillage, d'adhésion, de catalyse et de dégradation par corrosion

Ce module d'enseignement s'adresse aux étudiants inscrits en deuxième année de Master (Semestre 3), au sein de la spécialité Physique de la Matière Condensée. Rattachée à l'unité d'enseignement fondamentale (UEF), cette matière est dispensée sous forme de cours magistraux et de travaux dirigés, à raison d'un volume horaire hebdomadaire de 3 heures (1 h 30 de CM et 1 h 30 de TD). Elle est dotée d'un coefficient 2 et valide 4 crédits ECTS.

Le cours « Surfaces et Interfaces » a été élaboré conformément au programme officiel de formation établi par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Son objectif est de fournir aux étudiants les bases théoriques et expérimentales nécessaires à la compréhension des phénomènes de surface et des interactions interfaciaires, en mettant en évidence les liens entre la structure, les propriétés et le comportement des matériaux.

La structure de ce polycopié s'articule autour de cinq chapitres complémentaires. Ce premier chapitre expose les bases théoriques de la discipline en définissant les concepts fondamentaux et les paramètres physiques indispensables à l'étude des surfaces et des interfaces. Le deuxième chapitre explore le comportement des surfaces à l'échelle colloïdale et décrypte la nature des interactions particulaires, mettant en lumière les forces de Van der Waals, les contributions électrostatiques ainsi que les dynamiques d'attraction et de répulsion. Ensuite, le troisième chapitre se focalise sur les films liquides minces et les processus d'adhésion, des concepts cruciaux pour appréhender le mouillage, l'intégrité des couches fluides et la cohésion des matériaux. Enfin, le quatrième chapitre se consacre à l'étude des surfaces solides et détaille leurs techniques d'analyse majeures ; l'accent y est mis sur l'apport des méthodes de microscopie et de spectroscopie modernes pour sonder la morphologie, la structure électronique et la chimie de ces interfaces. Enfin, le cinquième chapitre est consacré aux structures cristallines et aux propriétés électroniques des matériaux, dont la compréhension est indispensable pour interpréter les phénomènes observés à la surface des solides et aux interfaces.

Nous espérons que ce polycopié constituera un support pédagogique utile pour l'acquisition des connaissances fondamentales en science des surfaces et des interfaces et contribuera à la formation des étudiants dans le domaine de la physique de la matière condensée.

.

Table des matières

Préface I

Table des matières II

Chapitre I: I.1 Introduction à la Science des Surfaces

I.1.1 introduction 1

I.1.2 Principaux secteurs d'application des phénomènes de surface 2
I.1.3 Tension superficielle 4

I.1.4 Démonstration de la formule de la tension superficielle 4

I.1.5 Loi de Laplace (1749 – 1827) (Surpression dans les gouttes) 6

I.1.6Tensions superficielles de quelques liquides 8

I.1.7Aspect thermodynamique des phénomènes de surface 9

I.2 Capillarité et mouillage 9

I.2.1 Aspects microscopiques et macroscopiques 9

I.2. 2 Approches méthodologiques pour mesurer la tension interfaciale 10
I.2. 2.1 Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires 10

I.2.2.2 Traction sur une lame immergée 12

I.2.2.3 Méthode de l'arrachement de l'anneau 12

I.2.2.4 Méthode des gouttes ou stalagmomètre 14

I.3 Quelques valeurs de l'angle de contact 14

Chapitre II : Surfaces à l'Echelle Colloïdale et Interactions entre Surfaces

II.1 Surfaces à l'échelle colloïdale 15

II.1.1Définition 15

II.1.2. Classification des systèmes colloïdaux 16

II.1.3 Propriétés physiques 16

II.1.4 Les systèmes dispersés 17

II.2. Interactions entre surfaces 17

II.2.1 Double couche électrique 18

II .2.1.1. Origine de la charge de surface 18

II.2.1.2. Structure de la double couche électrique 18

II.2.1.3 Longueur de Debye 19

II.2.1.4 Etude de la stabilité colloïdale 19

II.2.2 Interactions intermoléculaires à courte portée et à longue portée 19

II.2.2.1 Interactions répulsives 20
II.2.2.2 Interactions attractives de Van der Waals 20
II.2.2 .2.1 Interaction dipôle- dipôle (effet Keeson 1921) 20
II.2.2.2.2 Interaction dipolaires (effet Debye 1921) 21
II.2.2.2.3 Interaction de polarisation mutuelle (effet London 1937) 21
II.2.3 Expression générale des forces surfaciques 23
II.2.4 Origine de l'énergie de surface et de la tension superficielle 23

Chapitre III : Adhésion ; Formation Et Stabilité Des Films Liquides Minces

III .1 Adhésion 26

III.1.1 Travail d'adhésion - travail de cohésion 26
III. 1. 2 Interface Liquide – Liquide 26
III.1.2 .a Aspects thermodynamiques et définition 26
III.1.2 .b Énergétique du contact et Règle d'Antonov 27
III .1 .2.1 Energie d'adhésion de deux liquides 27
III .1.2.2 Etalement d'un liquide sur un autre liquide 28
III .1. 3 Interface solide – liquide 30
III .1. 3.1 Energie d'adhésion entre un solide et un liquide 31
III .1.3.2. Etalement d'un liquide sur un solide 32

III.2 Les films liquides minces 33

III.2.1 Pression de disjonction 33
III.2.2 Formation d'un film par condensation 34
III.2. 3 Force exercée par un film mince 36
III.2.4 Ascension d'un liquide le long d'une paroi 37
III.2. 5 Epaisseur minimal d'étalement 38
III.2.6 Raccordement d'un film àun ménisque 40

Chapitre IV: Surfaces Solides et Méthodes d'Analyse

IV. 1 Surfaces solides 43
IV.1.1 Anisotropie cristalline et travaille de déformation 43
IV.1.1.1 La création de surface 44
IV.1.1.2 La déformation de surface 44
IV.1.1.3 Le Tenseur de Déformation Élastique $d\mathcal{E}_{\alpha\beta}$ 44
IV.1.1.4 Le Travail de Déformation Anisotrope 45
IV.1.1.5 Mesure de γ Pour un Cristal 45
IV.1.1.6 Mesure de$\tilde{s}$ Pour une Surface Cristalline 46

VI.1.2 Eléments thermodynamique des surfaces cristallines 47
IV.1.3 Description macroscopique d'une surface cristalline 48
IV.1.3.1 Classification des surfaces 48
IV.1.3-2 Travail de Création d'une Face Vicinale 49
IV.1.3.3 Energie de surface d'une face K et notion de stabilité de surface 52
IV.2 Méthodes d'Analyse 53
IV.2.1 Analyse de la Structure Cristalline et de la Morphologie 53
A. La LEED (*Low-Energy Electron Diffraction* / Diffraction d'Électrons Lents) 53
B. Le STM (*Scanning Tunneling Microscopy* / Microscope à Effet Tunnel) 53
IV.2.2. Analyse de la Composition Chimique (Élémentaire) 54
A. L'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* / Spectroscopie de Photoélectrons X) 54
B. L'AES (*Auger Electron Spectroscopy* / Spectroscopie d'Électrons Auger) 54
IV.2.3 Analyse des Propriétés Électroniques 55
A. L'ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) 55
B. STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) 55
Chapitre V Structure Cristalline Propriétés Electroniques
V.1 Structure cristalline de surface 57
V.1 .1. Relaxation et reconstruction des surfaces 57
V.1 .1.a La relaxation de surface 57
V.1 .1.b La reconstruction de surface 58
V.1.1.b.1 Origine et spécificités des reconstructions de surface 58
V.1.1.b.2 Influence de la nature chimique du matériau 60
V.2. Propriétés Électroniques 61
V. 2.1 Excitations collectives : Les Plasmons de Surface 61
V.2.1.a Limite du continuum (Approche Macroscopique) 61
V.2.1.b. Relation de dispersion 62
V.2.2 États Électroniques de Surface 62
V.2.2 .1 États de Shockley vs États de Tamm 62
V.2.2.2 Différences selon la nature du matériau 62
V.2.2.3 Examiner les états de surface : Spectroscopie de Photoémission (ARPES) 63
V.2.3 Effets de Taille Quantique 63
V.2.4 Confinement par les défauts de surface 63
Quelques Exercices d'Application 64
Références 71

Chapitre1: I.1.Introduction à la Science des Surfaces

I.1.1-Introduction

La science des surfaces et des interfaces occupe une place essentielle en physique, en chimie et en science des matériaux. Les atomes ou molécules présents à la surface d'un matériau évoluent dans un environnement différent de celui du volume, ce qui leur confère des propriétés physicochimiques spécifiques. Ces particularités influencent de nombreux phénomènes, tels que l'adhésion, le mouillage, la corrosion, la catalyse, ainsi que les procédés d'élaboration des matériaux avancés et les applications en nanotechnologie.

Les développements de la physique de la matière condensée ont poussé les scientifiques à occulter le rôle des interfaces, en pensant que le nombre d'atomes en surface était très faible en comparant avec celui du volume. Cependant, les innovations technologiques en science dans ce domaine ont montré que cette hypothèse n'est plus valable pour quelques exemples:

1. La surface d'un matériau constitue l'interface directe avec son environnement (lieu d'échange).
2. La structure atomique et électronique à la surface diffère de celle du cœur du matériau, ce qui entraîne des propriétés de surface différentes de celles du volume.
3. Le développement des nanotechnologies et la fabrication de dispositifs de taille nanométrique rendent les effets de surface de plus en plus déterminants.

Ainsi, il existe des domaines de la physique dans lesquelles l'influence des surfaces ne peut être négligée, notamment :

*lorsque le volume étudié est très réduit ;

*lors de la croissance cristalline, qui se fait par dépôt et organisation des atomes à la surface.

Considérons deux phases homogènes **A** et **B** (c'est-à-dire des milieux dont les propriétés sont uniformes en tout point,) séparées par une zone d'épaisseur variable. Cette zone possède des propriétés différentes de celles des deux phases adjacentes. Elle est appelée surface ou interface (figure **I.1**). Ces deux notions peuvent être définies comme suit :

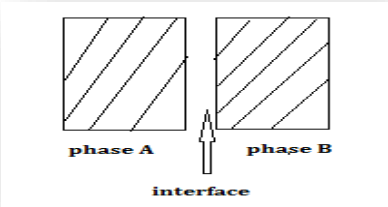


Figure .I.1.

Une surface : Une surface est la limite physique séparant une phase solide ou liquide d'une autre phase, telle qu'un gaz ou le vide. **(Figure .I.2).**

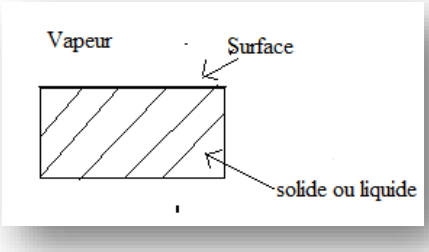


Figure .I.2.

A l'échelle macroscopique, correspond à la zone de transition entre deux milieux, où certaines propriétés physiques, comme la densité, évoluent progressivement d'une phase à l'autre.

A **l'échelle microscopique** une **surface** est constituée de quelques couches atomiques dont la structure et les propriétés diffèrent de celles du matériau massif, en raison d'un environnement atomique moins coordonné.

Une interface : désigne la limite de séparation entre deux phases condensées de nature différente, telles qu'un système **solide–solide**, **solide–liquide** ou **liquide–liquide**.

I.1.2. Principaux secteurs d'application des phénomènes de surface

L'ingénierie des surfaces et des interfaces est au cœur de nombreux systèmes complexes (colloïdes, émulsions, milieux poreux) et traverse des secteurs industriels majeurs :

- **Les formulations et matériaux du quotidien:** Les peintures, les encres, les produits cosmétiques, l'agroalimentaire, le béton…
- **L'électronique de pointe :** Notamment pour optimiser les performances et la stabilité au niveau des jonctions de semi-conducteurs.
- **La catalyse hétérogène:** Où le contrôle des surfaces permet d'orienter sélectivement les réactions chimiques pour favoriser l'obtention d'un produit spécifique.

- **En science des matériaux** la modification des surfaces est aujourd'hui privilégiée afin d'améliorer les propriétés des matériaux, malgré les défis liés à l'adhérence des revêtements et à la stabilité des couches minces.
- **Les systèmes moléculaires auto-organisés (biologie)** : l'étude des surfaces est essentielle à l'auto-organisation des biomolécules.

Quelques observations

- Pourquoi certains insectes arrivent-ils à patiner aisément sur l'eau plutôt que de sombrer lamentablement (Figure.I.3)?.



Figure.I.3

- Pourquoi l'eau prend une forme globulaire en déposant sur un morceau de verre forme parfois une belle goutte et d'autres fois une couche fine (Figure. I.4) ?



Figure. I.4

- Pourquoi l'eau monte-telle dans un tube mince (appelé capillaire) (Figure. I.5)?

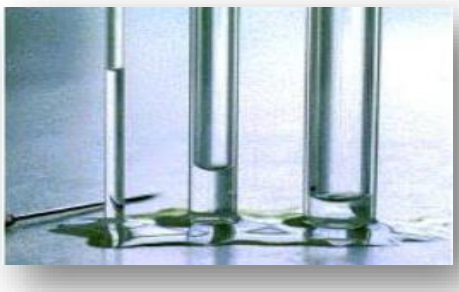


Figure. I.5

Ces phénomènes sont attribués aux propriétés particulières des surfaces.

I.1.3 Tension superficielle

La tension superficielle : nommée aussi tension de surface désigne la force mécanique qui se manifeste à la frontière séparant deux phases distinctes (généralement un liquide ou un solide face à un gaz). Lorsque cette frontière sépare deux milieux condensés de même nature, à savoir deux liquides non miscibles, deux solides ou un solide et un liquide, on emploie plus spécifiquement le terme de **tension interfaciale**.

Cette grandeur physique confère aux liquides la capacité de stabiliser leur surface libre. Son origine se comprend à l'échelle microscopique : **Au** cœur **du fluide (en volume) :** Chaque molécule est entourée de manière homogène par ses semblables. Les forces d'attraction et de cohésion s'exercent de façon isotrope dans toutes les directions de l'espace, ce qui donne une résultante des forces nulle. **À l'interface (en surface) :** La rupture de symétrie modifie cet équilibre. Une molécule située à la frontière avec le gaz ne possède plus de voisines fluides au-dessus d'elle. Les forces de cohésion ne se compensent plus, créant une force résultante non nulle, perpendiculaire à l'interface et orientée vers le cœur du liquide (Figure.I.6).

.

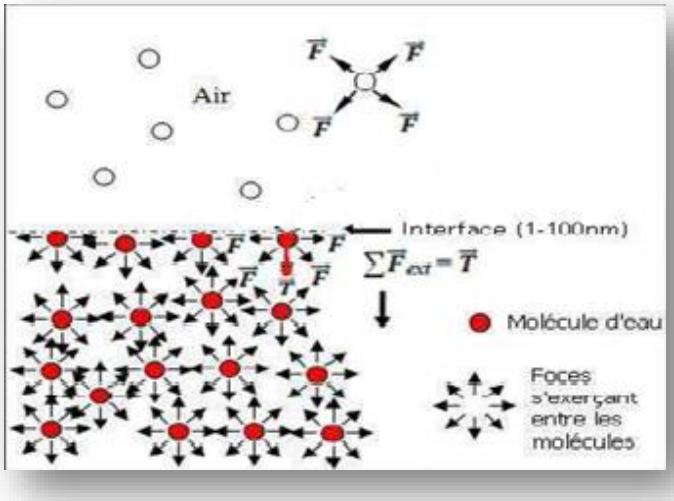


Figure.1.6 : Asymétrie des forces moléculaires à l'interface d'un fluide

La tension superficielle provient des forces de cohésion moléculaire et tend à réduire la surface libre du liquide, qui se comporte comme une membrane élastique.

I.1.4. Démonstration de la formule de la tension superficielle

La tension superficielle est assimilée au surplus d'énergie libre qui se manifeste à la frontière de séparation de deux phases.

Ainsi, l'extension d'un milieu ou le développement de nouvelles interfaces nécessite impérativement un apport énergétique. Dans les solides, cette énergie prend la forme d'un travail mécanique indispensable pour s'opposer aux forces de cohésion et briser la matière. Dans les liquides, qui s'organisent naturellement pour réduire leur aire géométrique au strict minimum (d'où la géométrie sphérique des gouttelettes), il faut également fournir de l'énergie pour vaincre les attractions moléculaires et réussir à scinder ou étirer le fluide.

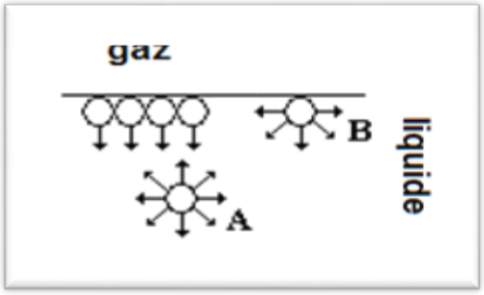


Figure. I.7

L'extraction d'une molécule (A) depuis le cœur du liquide pour l'amener à l'interface (B) **(**Figure.1.7). (ce qui génère une expansion de la surface) réclame l'apport d'un travail mécanique **ΔW.**

Par conséquent, tout accroissement de l'aire superficielle **ΔS** engendre une consommation d'énergie externe ΔE. Cette relation fondamentale se traduit mathématiquement par :

$$\mathbf{\Delta W} = \Delta E = \gamma \cdot \Delta S$$

Où γ c'est le coefficient de tension superficielle du liquide.

L'unité de ce coefficient: $\gamma = \mathbf{\Delta W}/\mathbf{\Delta S}$ $\quad [\gamma] = \left[\frac{J}{m^2}\right] = \left[\frac{N}{m}\right]$

L'apport énergétique requis pour étaler une interface peut être modélisé sous la forme d'une force mécanique**.** Pour le mettre en évidence, imaginons un film liquide rectangulaire (l'eau de savon) emprisonné dans un cadre métallique de longueur **(l)** et de largeur**(x)**, l'un des côté est mobile. En raison des propriétés capillaires, ce film tend naturellement à se rétracter. Afin de maintenir l'aire constante ou de l'agrandir, il est nécessaire d'exercer une force externe **F** le long de la barre mobile de longueur (**l**). Cette action mécanique s'oppose directement à la force de tension superficielle ($\boldsymbol{f} = \gamma l$) qui tend à contracter la surface du liquide. Pour vaincre cette résistance, la force appliquée **F** doit équilibrer la

force capillaire totale. Comme une lame liquide possède deux faces en contact avec l'air, la force totale est doublée **(Figure. I.8)**:

$$F=2f=2\gamma . l, (F= 2f)$$

Donc le travail nécessaire pour cette augmentation est: $\Delta W = F.\Delta X$, ce qui correspond à une énergie:

$$\Delta E = \gamma . \Delta S$$

$$\Delta W = F . \Delta x = \Delta E$$

$$\Delta W = \gamma . \Delta S$$

Avec $\Delta S = 2(l . \Delta x)$ donc

$$\Delta W = \gamma .2 . l . \Delta x \text{ alors } F=2\gamma . l$$

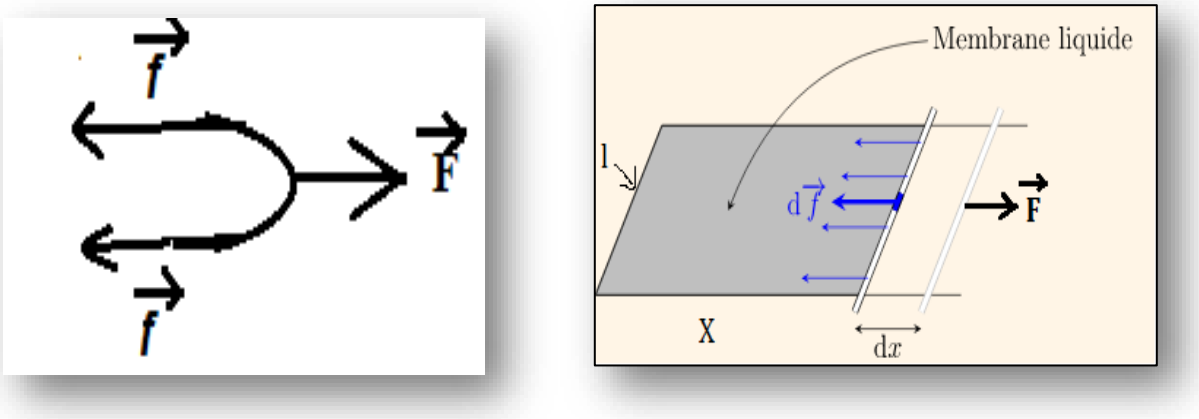


Figure. I.8

*****Le coefficient de proportionnalité (γ), est appelé ***tension superficielle***. Bien que les termes varient selon la nature des phases en présence, **tension de surface** pour l'interface solide-liquide, **tension interfaciale** entre deux liquides non miscibles, et **tension superficielle** entre un gaz et un liquide, ils désignent tous fondamentalement la même entité physique (une force s'exerçant par unité de longueur).

*****La tension superficielle diminue lorsque la température augmente : cela s'explique par le fait que les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique.

I.1.5. Loi de Laplace (1749 – 1827) (Surpression dans les gouttes) :

Quand l'interface qui sépare une phase liquide d'une phase gazeuse présente une courbure, il apparaît une discontinuité de pression entre les deux milieux. La loi de Laplace permet précisément de lier cet écart de pression à la tension superficielle du liquide.

Prenons une gouttelette sphérique de rayon R. Les forces de tension superficielle agissent vers le centre de la sphère, ce qui produit une force de compression interne. Il en résulte que la pression interne P_i est plus élevée que la pression extérieure P_0. Comme on peut s'y attendre, Cette compression interne devient d'autant plus marquée que la tension superficielle est forte (Figure I.9).

La loi de Laplace permet de calculer la différence $\mathbf{P_i - P_0 = \Delta P}$ en fonction de R et de γ.

Si le rayon R de la goutte augmente de dR, son volume augmente de $\mathbf{S.dr = 4\pi R^2 dR}$ ou S est la surface de la goutte

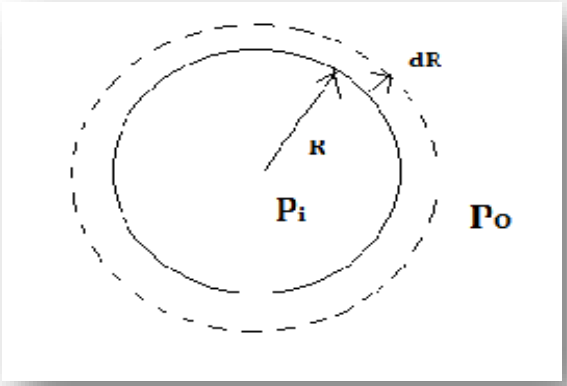


Figure .I.9

L'application du théorème de l'énergie cinétique au système constitué par l'interface donne**:**

$$dE_c = 0 = dW_{ext} + dW_{int}$$

Les forces extérieures sont les forces de pression p_{int} et p_{ext} de sorte que **(au niveau de l'interface)**

$$dW_{ext} = -P_{ext}dv + P_{int}dv = \Delta P 4\pi R^2 dR$$

Au niveau de l'interface Les forces internes sont les forces de tension superficielles qui dérivent d'une énergie potentielle :

$$dW_{int} = -\gamma dS = -8\pi\gamma R dR$$

$$\Delta P 4\pi R^2 dR = 8\pi\gamma R dR$$

Donc $\Delta P = P_i - P_0 = \frac{2\gamma}{R}$

Cette formule est un cas particulier d'une formule plus générale. Si la surface est quelconque non plane, surpression est : $\Delta P = \frac{dF}{dS} = \gamma\left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_0}\right)$ Formule de Laplace

r_i et r_0 sont des rayons de courbures principaux.

Dans le cas ou $\mathbf{r_i = r_0 = r}$, la surface est sphérique $(\frac{dF}{dS} = \frac{2\gamma}{r})$

Si : $\mathbf{r_i = r}$ **et** $\mathbf{r_0} \to \infty$ la surface est cylindrique $(\frac{dF}{dS} = \frac{\gamma}{r})$

Si : $\mathbf{r_i = r_0} \to \infty$ la surface est plane $(\frac{dF}{dS} = 0)$

La bulle de savon : Une bulle de savon est constituée d'une fine membrane sphérique possédant **deux interfaces** (une surface interne et une surface externe) de même rayon R. Les forces de pression qui tendent à dilater la bulle sont compensées par les tensions superficielles exercées sur ces deux interfaces.**(Figure. I.10)**

$p_i - p_s = \frac{2\gamma}{R}$ .....(1)

$p_s - p_0 = \frac{2\gamma}{R}$ .....(2) $p_i - p_0 = 2\frac{2\gamma}{R} = \frac{4\gamma}{R}$ (**car 2 interfaces** à **traverser**)

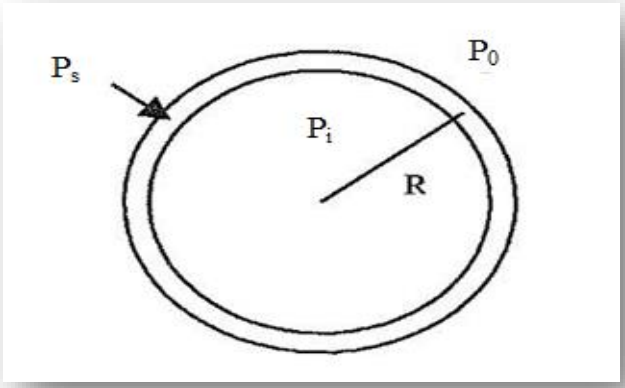


Figure .I.10

D'après la loi de Laplace: la pression de l'air inversement proportionnelle à la taille de la bulle, l'air est donc plus comprimé dans une petite bulle que dans une grande .En conséquence, si deux bulles de tailles différentes sont reliées, l'air se déplace naturellement de la haute pression vers la basse pression.

I.1.6.Tensions superficielles de quelques liquides

Tableau.1.1 Quelques exemples de la tension superficielle

Liquide	γ [N.m^{-1}].10^{-3}
Eau(à 20°C)	73
Eau (à 0°C)	75.6
Huile végétale	32
Ethanol	22
Ethel	17
Mercure	480

Remarques importants:

- La tension superficielle est une propriété propre à chaque liquide. Sa valeur n'est pas fixe : elle varie et est définie par les conditions de son environnement, principalement la température et la pression
- Sur le plan thermodynamique, l'énergie de surface d'un système est un constituant de son énergie libre, donc elle a tendance spontanée à prendre la valeur la plus petite possible, en rendant minimale la surface et donnant à (γ) la valeur la plus faible valeur possible par des configurations moléculaires possible.

I.1.7. Aspect thermodynamique des phénomènes de surface

L'étude thermodynamique d'un système exige d'intégrer le travail des forces de tension superficielle dès lors que l'on prend en compte les phénomènes d'interface. En réalité, ces forces de surface sont toujours présentes, car chaque système est formé de phases séparées par des zones de contact. Cependant, l'impact de ces tensions sur les propriétés thermodynamiques globales reste habituellement négligeable face à l'action des forces de pression. Cet impact devient toutefois majeur dès lors que la surface d'une phase grandit considérablement au détriment de son volume. C'est le cas typique des milieux hautement dispersés (tels que les brouillards, les mousses ou les émulsions) ou des films ultra-fins. Dans ces configurations, l'analyse se concentre sur le comportement de la matière située à la périphérie immédiate de la zone de contact. Les systèmes correspondant à de tels cas sont appelés systèmes capillaires.

I.2. Capillarité et mouillage

I.2.1 aspects microscopiques et macroscopiques.

La capillarité désigne les interactions physiques qui se produisent à la frontière entre plusieurs phases : qu'il s'agisse du contact entre un fluide et un gaz, de deux phases liquides qui ne se mélangent pas, ou encore d'un liquide contre une paroi rigide (Figure II.11). Ce phénomène émerge de la confrontation entre deux types de forces opposées, lesquelles sont directement liées à la tension superficielle :

*Les forces de cohésion, qui lient les molécules du fluide entre elles.

*Les forces d'adhésion, qui attirent le fluide vers la surface solide ou l'autre fluide.

La capillarité intervient dans de nombreux domaines scientifiques et industriels: physique des surfaces, physique des sols, les matériaux poreux, ainsi que dans diverses applications industrielles, notamment dans l'industrie du verre, les procédés de revêtement…,

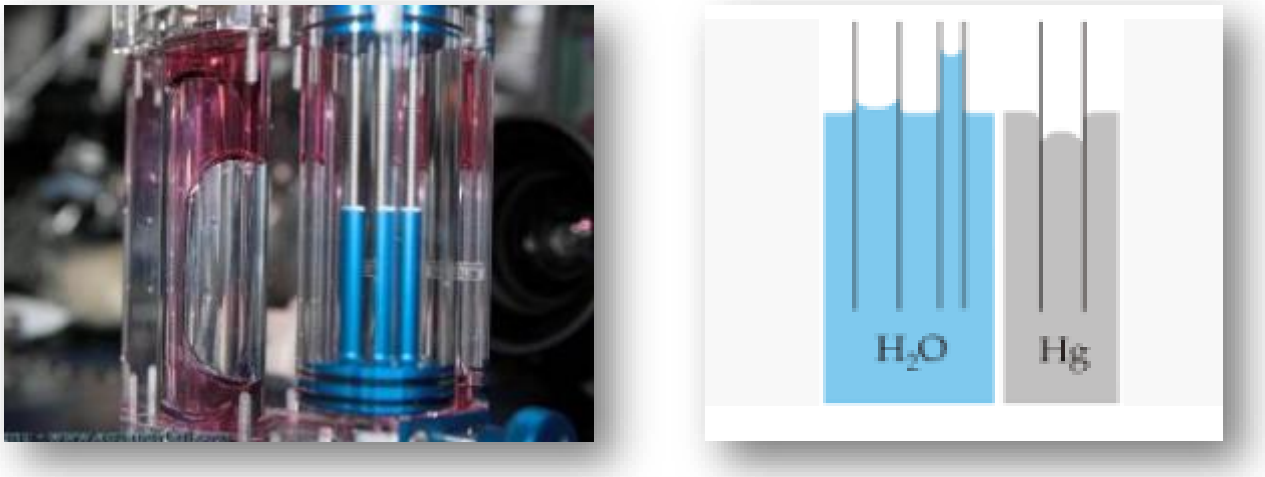


Figure .I.11

Le mouillage c'est le comportement d'un liquide en contact avec une surface solide. Ou bien la forme que prend le liquide à la surface du solide (**mouillage statique**) (figure. I.12) et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler (**mouillage dynamique**)

À l'échelle microscopique, il est sélectionné par l'équilibre des forces intermoléculaires entre chaque molécule du liquide et entre les molécules du liquide et les molécules du solide.

Un liquide peut s'étaler de manières différentes à la surface d'un solide. L'étalement du liquide peut être classé en deux catégories : soit le liquide **mouille parfaitement** la surface (figure .I.13.a), soit il ne la mouille que partiellement.

Soit $\theta < 90°$ le liquide **mouille imparfaitement** le solide (figure. I.13.b)

Soit $\theta > 90°$ le liquide ne **mouille pas** le solide (figure .I.13.c)

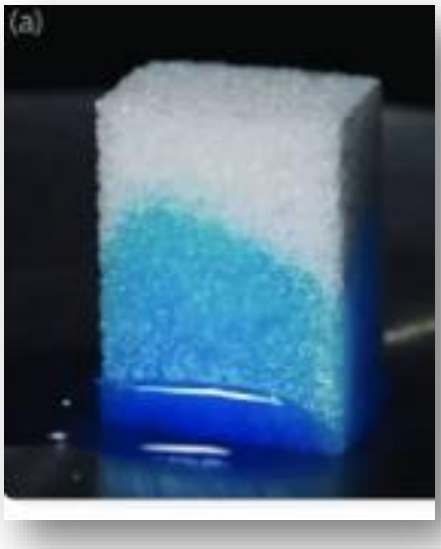


Figure .I.12

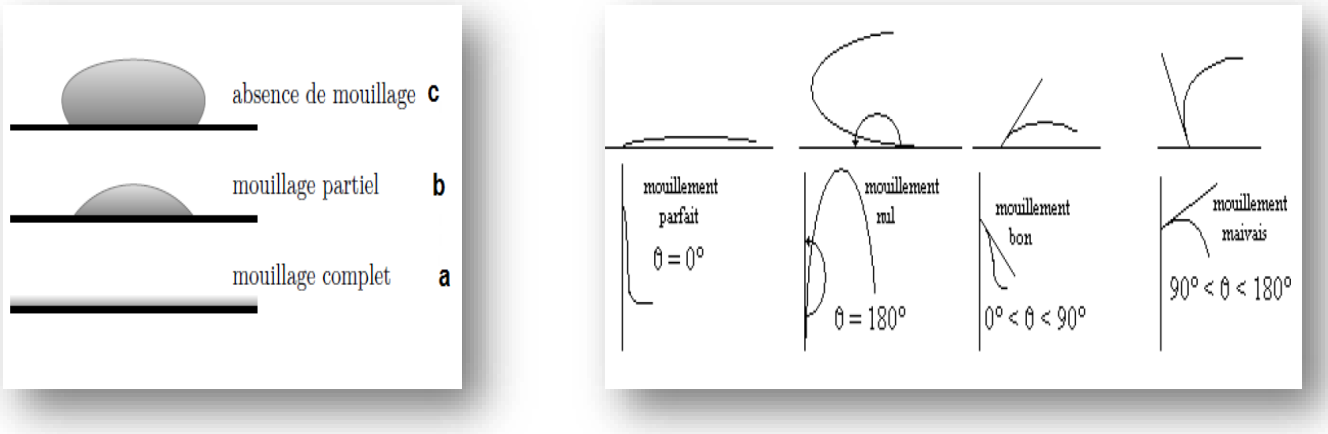


Figure. I.12.

I.2.2 Approches méthodologiques pour mesurer la tension interfaciale

I.2.2.1 Loi de Jurin : ascension et dépression capillaires

La loi de Jurin explique la variation du niveau d'un liquide dans un tube capillaire en fonction des interactions entre le liquide et la paroi. Lorsque les forces d'adhésion entre le liquide et le verre sont supérieures aux forces de cohésion entre les molécules du liquide, celui-ci mouille la paroi, forme un ménisque concave et s'élève dans le tube, comme c'est le cas de l'eau. À l'inverse, lorsque les forces de cohésion dominent, le liquide ne mouille pas la paroi, le ménisque devient convexe et le niveau du liquide s'abaisse, comme pour le mercure (Figure II.13).

La hauteur d'ascension ou de dépression capillaire dépend principalement de la tension superficielle, de l'angle de contact, du rayon du tube, de la masse volumique du liquide et de l'accélération de la pesanteur À l'équilibre, la composante verticale de la force due à la tension superficielle $F=2\pi r\gamma\cos\theta$ compense le poids de la colonne de liquide $P=\pi r^2 h\rho g$. En égalant ces deux forces, on obtient l'expression de la loi de Jurin : $\boldsymbol{h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho r g}}$ $R = \frac{r}{\cos\theta}$ R rayon de la calotte sphérique

Où h est la hauteur capillaire, la tension superficielle, θ l'angle de contact, ρ la masse volumique du liquide, r le rayon du capillaire et g l'accélération de la pesanteur.

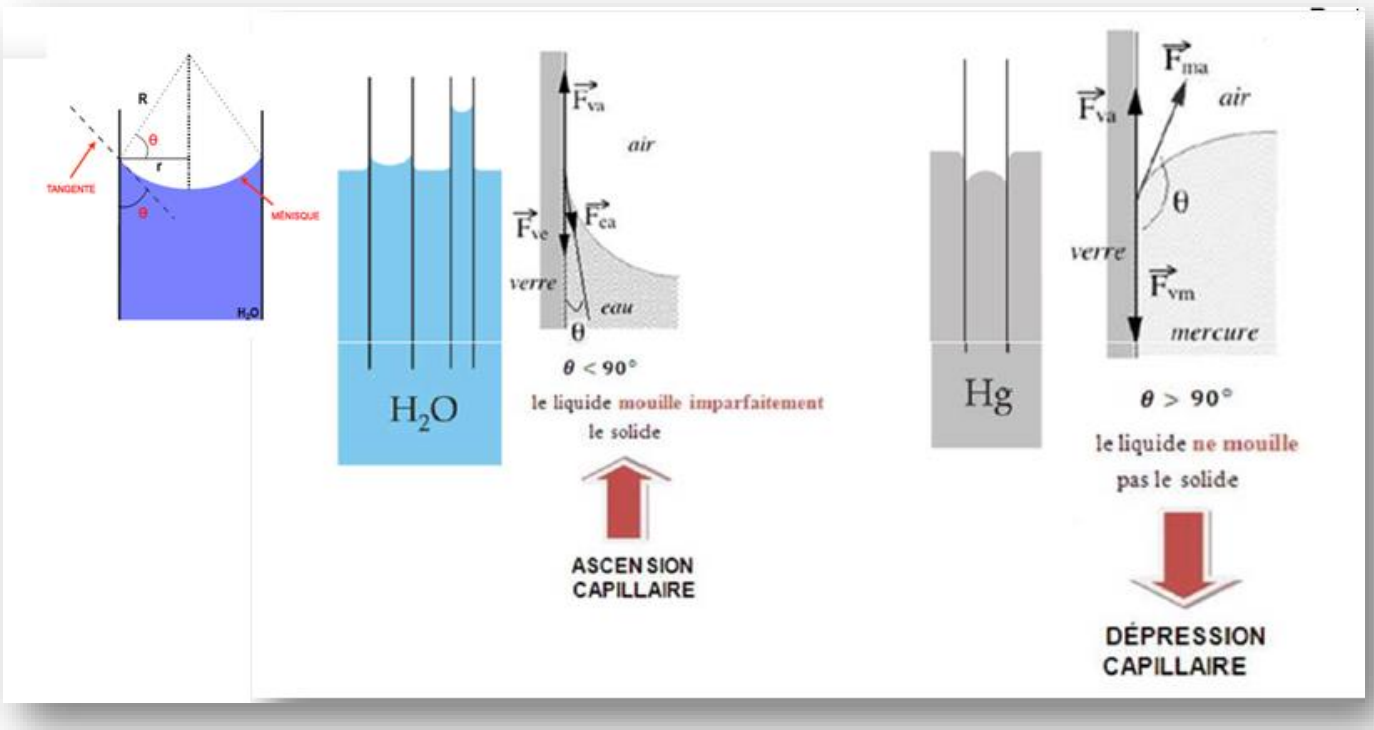


Figure .I.13 . Ascension et dépression capillaire

Remarque :

*Si l'angle θ dépasse 90°**,** la loi de Jurin donne h négatif (***dépression capillaire)***.

Le cas de tous les liquides non mouillants. Les forces de tension superficielle tirent le liquide vers le bas.

*.Les propriétés de mouillage d'une surface dépendent à la fois du liquide et de la nature du solide. En général, les matériaux à forte énergie de surface, comme les métaux, les céramiques, les oxydes ou le verre, sont bien mouillés par les liquides lorsqu'ils sont propres, car les interactions entre le liquide et la surface y sont favorisées.

I.2.2.2 *Traction sur une lame immergée*

Une lame métallique de masse connue est fixée à l'extrémité d'un fléau de balance et le système est t d'abord mis en équilibre. E n déplace ensuite le récipient renfermant le liquide verticalement à l'aide d'une vis micrométrique jusqu'à ce que la surface du liquide touche la lame. Au moment du contact, les forces de tension superficielle s'exercent sur la lame et provoquent une force dirigée vers le liquide, ce qui perturbe l'équilibre de la balance. Afin de retrouver cet équilibre, une masse supplémentaire est placée sur le plateau opposé. La variation de masse observée entre l'état initial et l'état après le contact est utilisée pour déterminer la tension superficielle du liquide. **(**Figure .I.14).

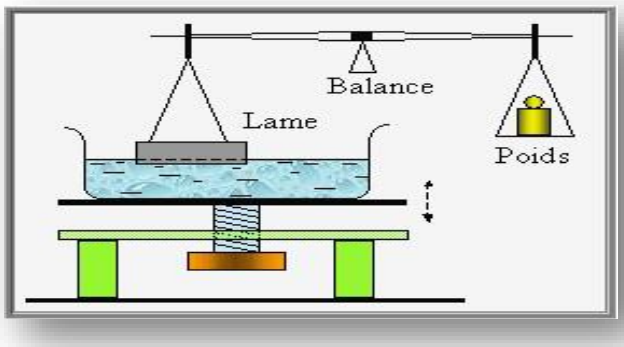


Figure .I.14

I.2.2.3 Méthode de l'arrachement de tension superficielle l'anneau

Cette méthode consiste à mesurer la force **F** nécessaire pour détacher un anneau en platine de la surface d'un liquide. Après avoir immergé l'anneau dans le liquide, le fléau de la balance est équilibré. On abaisse ensuite lentement le réservoir de liquide. Lorsque l'anneau tend à sortir, la tension de surface s'oppose au détachement. L'anneau est tiré vers le bas, formant un ménisque. Pour maintenir l'équilibre, des poids doivent être ajoutés dans le plateau opposé afin que le mouvement de l'anneau soit précis.
(Figure I.5). Du côté du liquide, l'anneau est soumis à une force dirigée vers le bas. Comme le liquide s'accroche aux deux parois de l'anneau (le contour intérieur et le contour extérieur), la longueur de la ligne de contact est doublée. Le périmètre d'une seule paroi vaut $l=\pi d=2\pi r$. En tenant compte des deux parois et d'un mouillage parfait ($\theta=0°$ soit $\cos\theta=1$), la force d'arrachement maximale s'écrit :

$$m\,g = \gamma\, 2\, l = 2\pi d\,\gamma \quad / \; d_{int} + d_{est} = d \qquad \gamma = mg/2\pi d = mg/4\pi r$$

m c'est la masse de l'eau soulevée après l'arrachement de l'anneau.

La mesure de la masse m de la colonne d'eau soulevée juste avant l'arrachement de l'anneau permet de calculer directement la valeur de la tension superficielle **γ**

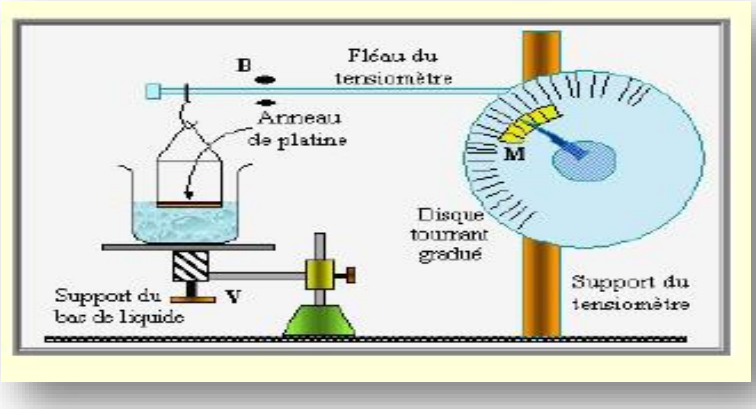


Figure I.15. Méthode d'arrachement

I.2.2.4 Méthode des gouttes ou stalagmomètre

L'appareil de mesure utilisé est un **stalagmomètre**, constitué d'un tube capillaire en verre placé verticalement. Il comprend un réservoir et une extrémité fine et plane permettant l'écoulement du liquide sous forme de gouttes. Une goutte se détache lorsque son poids P devient supérieur à la force de tension superficielle F_{TS} qui la maintient à l'extrémité du capillaire. Cette force agit tout autour du périmètre de l'orifice de sortie (Figure I.6).

Soit un liquide de masse volumique ρ_1 s'écoule à travers un stalagmomètre. Au moment du détachement de la goutte, son poids est compensé par force de la tension superficielle du liquide $\mathbf{mg = 2r\pi\gamma_1}$

Où m est la masse d'une goutte, g l'accélération de la pesanteur, r le rayon intérieur du capillaire et γ_1 la tension superficielle du liquide

Pour un volume V_1 d'une solution, nous avons $\mathbf{M = \rho_1 x V_1 = N_1 \ x \ m}$ et $\mathbf{V1 = N_1\ 2r\pi\gamma_1\ r/g\ \rho_1}$

Pour un même tube capillaire, un même volume du liquide $\mathbf{V_2 = V_1}$; $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}\frac{N_2}{N_1}$ la tension superficielle inconnue γ_2 donc $\gamma_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2}\frac{N_2}{N_1}\gamma_1$

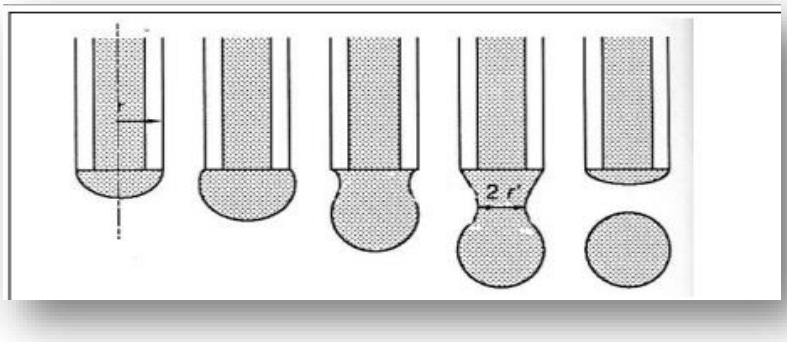


Figure .I.16. La méthode de stalagmomètre

I.3 Quelques valeurs de l'angle de contact :

Tableau 1.2. Quelques exemples de l'angle de contact

Interface dans l'air	Angle de contact θ	Ascension ou depression
Eau-verre	0	↑
Liquide organique-verre	0	↑
Alcool-verre	0	↑
Mercure-verre	140	↓
Kerosene-verre	26	↑
Eau-paraffine	107	↓
Eau-acier	90	Nulle

Chapitre II : Surfaces à l'Echelle Colloïdale et Interactions entre Surfaces

II.1. Surfaces à l'échelle colloïdale.

II.1.1Définition

Un système colloïdal désigne un état intermédiaire de la matière. Il s'agit d'un mélange (généralement liquide ou sous forme de gel) dans lequel des structures dites « supramoléculaires » sont réparties de façon homogène. Ces entités, formées par l'association de plusieurs molécules, à une échelle supramoléculaire: elles dépassent la taille des molécules individuelles qui les forment, mais restent assez microscopiques pour garantir la stabilité et l'homogénéité visuelle du mélange.

La classification d'un mélange est dictée par la dimension des composants qui le structurent. Lorsque ces derniers mesurent moins de 0,002 µm, ils forment une solution vraie, dès que le diamètre des particules franchit le seuil de 0,2 µm, on fait face à une suspension (ou mélange grossier) instable. Le système colloïdal s'établit précisément dans une zone située entre 0,002 et 0,2 µm; il se distingue par une double nature, affichant une parfaite régularité à l'échelle macroscopique malgré une réelle hétérogénéité microscopique.

Les systèmes colloïdaux doit impérativement associer deux composants :

- **La phase dispersée :** Les micro-objets ou particules isolées qui naviguent dans le système.
- **Le milieu dispersant :** La phase continue (le solvant ou la matrice) dans laquelle baignent ces particules.

Tous les états colloïdes sont caractérisés par le fait que les phases dispersantes et la phase dispersée entrent en contact par une énorme surface.
Les systèmes colloïdaux se distinguent par deux caractéristiques majeures :
Surface multi-contact: En raison du fractionnement extrême de la phase dispersée.
Une nature conductrice ou polarisée: Les particules au sein des solutions colloïdales portent des charges électriques superficielles.
La création d'un système colloïdal stable dépend d'un équilibre agréable entre les caractéristiques intrinsèques des particules et leur environnement. D'une part, la morphologie des composants joue un rôle clé, à travers leur taille microscopique, leur géométrie et leur degré de flexibilité. D'autre part, la pérennité du mélange repose sur les phénomènes d'interface, notamment les forces électriques de surface. Ce sont ces propriétés physico-chimiques qui régissent l'intensité des forces attractives ou répulsives, qu'il s'agisse des liaisons directes entre les particules elles-mêmes ou de leur affinité avec le solvant qui les entoure.

II.1.2. Classification des systèmes colloïdaux

Les systèmes colloïdaux peuvent être répartis en trois grandes catégories selon leur nature et leur stabilité thermodynamique :

Les dispersions colloïdales : elles sont constituées de particules dispersées dans un milieu continu, leur énergie libre de surface élevée, ces systèmes sont thermodynamiquement instables et irréversible exemple : le lait, peinture; les brouillards et les fumées.

Les solutions de macromolécules : elles sont formés de macromolécules d'origine naturelle ou synthétique dissoutes dans un solvant, ces systèmes sont thermodynamiquement stables et présentent un comportement réversible exemple: gélatine; protéines (albumine).

Les associations colloïdales (appelées quelquefois électrolytes colloïdaux): elles résultent de l'auto-assemblage de molécules, Ces systèmes sont également thermodynamiquement stables et leur formation est réversible exemple: les solutions de détergents ; savon dans l'eau.

Selon leur stabilité et leurs interactions avec le milieu dispersant, les colloïdes peuvent également être classés en colloïdes lyophiliques (stables) et lyophobiques (métastables).

Les dispersions de colloïdes lyophiliques : ces dispersions sont formées par dissolution des macromolécules dans des solvants convenables ou quand de petites molécules dissoutes s'associent spontanément pour former des micelles. L'énergie libre décroît au cours de la dissolution et le système formé est thermodynamiquement stable.

Les colloïdes lyophobiques: Chaque particule est constituée par beaucoup de molécules ou groupes d'atomes et existe comme une phase discrète. L'énergie libre du système dépendra de la surface spécifique de la substance constituant la particule. Les colloïdes lyophobes sont caractérisés comme ayant un excès d'énergie libre. Le rapport de la surface totale à la masse diminue spontanément avec la diminution de l'énergie libre, à moins qu'une barrière énergétique ne se crée entre les particules,
de manière à éviter leur approche. De cette sorte les solutions lyophobes sont métastables.

Lorsque le milieu dispersant est l'eau, les colloïdes sont qualifiés d'**hydrophiles** ou d'**hydrophobes.** Les surfaces hydrophobes sont les surfaces qui ne sont pas mouillées par l'eau. Celles mouillées, sont appelées hydrophiles.

II.1.3 Propriétés physiques

Les colloïdes possèdent un ensemble de propriétés physiques et physicochimiques qui les distinguent des autres types de dispersions. Parmi les principales caractéristiques, on peut citer :

Une diffusion lente: en raison de leur taille relativement importante par rapport aux molécules, les particules colloïdales diffusent plus lentement, notamment en milieu aqueux.

Des propriétés optiques spécifiques: les particules colloïdales diffusent la lumière, ce qui peut rendre le faisceau lumineux visible lors de sa traversée du milieu (effet Tyndall).

Une solubilité variable: la stabilité et la dispersion des colloïdes dépendent de plusieurs paramètres, tels que la nature des particules, le pH, la température, la force ionique et le type de solvant.

Une surface spécifique très élevée: grâce à leur faible taille, les particules colloïdales présentent une très grande surface de contact avec le milieu dispersant, ce qui favorise les phénomènes d'adsorption et augmente leur réactivité.

Une séparation possible des phases: sous l'action de l'ultracentrifugation ou la dialyse, un système colloïdal peut être séparé en une phase riche en solvant et une phase concentrée en particules colloïdales.

II.1.4 Les systèmes dispersés

Une dispersion est un mélange hétérogène mais intime de deux ou plusieurs phases non miscible, qu'elles soient liquide solides ou gazeux. Les particules dans la dispersion colloïdale sont suffisamment grandes pour qu'il existe une surface de séparation nette entre les particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées. On distingue plusieurs types de dispersion, constituent de deux ou trois phases.

1-**Dispersion solide-liquide ou suspension** : on peut rencontrer des dispersions de grosses particules ou des fines particules des matières solides en milieu liquide (le sang, la peinture…)

2- **Dispersion liquide-liquide ou émulsion:** c'est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. On distingue :

- Emulsion huileuse où la phase dispersée est l'eau.(Eau dans Huile)exemple:. le beurre, les pommades
- Emulsion aqueuse où la phase dispersée est l'huile (Huile dans Eau) exemple le lait, les crèmes hydratantes).

3 - **Dispersion gaz-liquide ou mousse :** C'est un système hétérogène constitué d'une phase gazeuse (les bulles) dispersée au sein d'une phase liquide (ou solide). Ces systèmes sont généralement stabilisés par des agents tensioactifs qui empêchent la coalescence des bulles.

II.2. Interactions entre surfaces

Les interactions entre surfaces correspondent à l'ensemble des forces qui s'exercent lorsque deux particules colloïdales ou deux interfaces s'approchent l'une de l'autre au sein d'un milieu liquide. Le comportement macroscopique, la stabilité thermodynamique et l'évolution des systèmes dispersés (colloïdes, suspensions ou émulsions) dépendent directement de la nature et de l'intensité de ces interactions physico-chimiques à l'échelle microscopique.

Lorsque deux surfaces se rapprochent, leur comportement résulte d'une compétition entre :

- **La répulsion électrostatique :** liée au recouvrement des doubles couches électriques entourant les particules, qui tend à maintenir la dispersion.
- **Les forces attractives de Van der Waals** : de nature universelle, qui favorisent le rapprochement et l'agrégation.

II.2.1 Double couche électrique

La double couche électrique est une structure interfaciale qui apparaît lorsqu'une surface chargée est en contact avec une solution électrolytique. Elle est due à la redistribution des ions de la solution sous l'action du champ électrique créé par les charges de la surface, ce qui assure un équilibre électrostatique au voisinage de l'interface

II .2.1.1. Origine de la charge de surface

Cette charge de surface peut être générée par plusieurs mécanismes physico-chimiques, notamment

- l'ionisation des groupements fonctionnels présents à la surface des particules ;
- l'adsorption d'ions provenant du milieu dispersant ;
- la dissolution ou la désorption sélective de certains ions de surface ;
- l'adsorption et l'orientation de molécules polaires ou de dipôles à l'interface solide–liquide.

II.2.1.2. Structure de la double couche électrique

Lorsqu'une surface chargée est mise en contact avec une solution électrolytique, les ions de signe opposé, appelés contre-ions, sont attirés vers la surface afin de compenser sa charge et de maintenir l'électroneutralité du système. Cette distribution des charges conduit à la formation d'une double couche électrique constituée de deux régions principales :

- **La couche de Stern (ou couche compacte)** : elle est formée de contre-ions fortement adsorbés à la surface et relativement immobiles.
- **La couche diffuse de Gouy-Chapman** : elle contient des ions plus mobiles dont la distribution résulte de l'équilibre entre les forces électrostatiques d'attraction exercées par la surface chargée et l'agitation thermique. La concentration ionique décroît progressivement lorsque la distance à la surface augmente (5figure II.1).

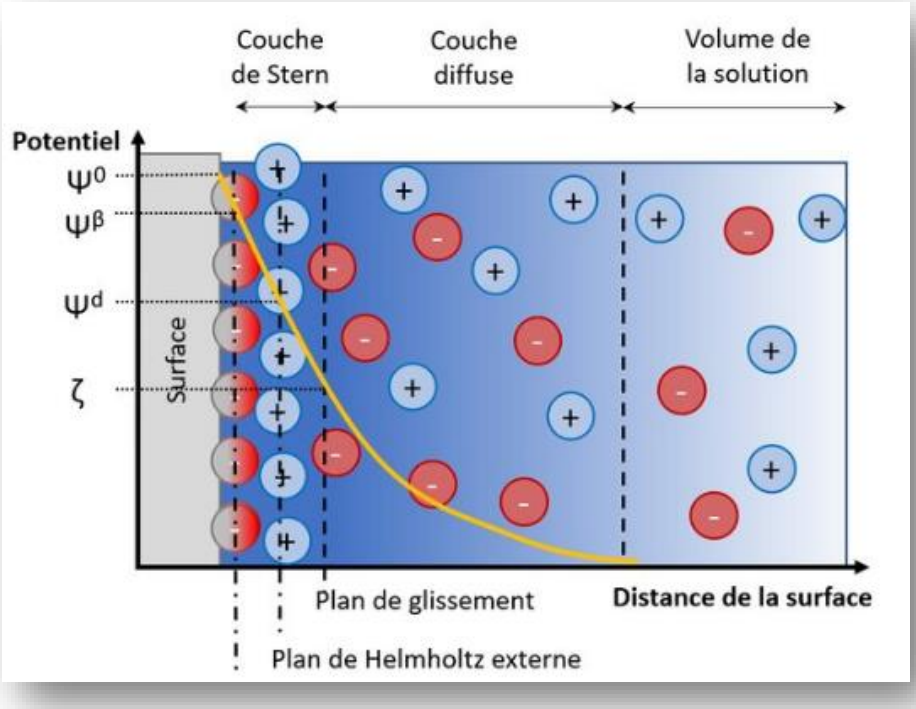


Figure II.1

II.2.1.3 Longueur de Debye

La couche diffuse est caractérisée par une distance appelée longueur de Debye, qui décrit l'étendue de l'influence des interactions électrostatiques entre la surface chargée et les ions présents dans la solution.

II.2.1.4 Etude de la stabilité colloïdale

La propriété physique la plus importante de la dispersion colloïdale est la tendance des particules à s'agréger. Les chocs entre les particules dans le milieu liquide interviennent fréquemment, et la stabilité de la dispersion est déterminée par l'interaction entre les particules pendant ces chocs.

Dans une dispersion aqueuse, la stabilité est régie par un équilibre délicat entre deux forces opposées :

- les attractions de Van der Waals. La cause principale de l'agrégation est la force attractive de Van der Waals entre les particules,

-Les interactions répulsives entre les doubles couches électriques : induites par la charge de la surface.

La stabilité du système est régie par la balance énergétique entre ces forces, Si la barrière répulsive de la double couche électrique est supérieure aux forces attractives de Van der Waals, les particules se repoussent après un choc et la dispersion reste stable. Dans le cas contraire, le système évolue spontanément vers l'agrégation (figure II.2).

II.2.2 Interactions intermoléculaires à courte portée et à longue portée

À l'échelle moléculaire, le comportement des phases condensées et des interfaces résulte d'une combinaison de forces attractives et répulsives. On distingue principalement deux grandes catégories d'interactions.

II.2.2.1 Interactions répulsives

Lorsque deux molécules s'approchent à très faible distance, des forces répulsives apparaissent en raison du recouvrement de leurs nuages électroniques. Cette répulsion résulte principalement du principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à deux électrons de même état quantique d'occuper simultanément la même région de l'espace.

Contrairement aux interactions de Van der Waals, ces forces répulsives décroissent très rapidement avec la distance et sont qualifiées d'interactions à courte portée. Elles sont souvent représentées de manière empirique par un terme proportionnel à : $\mathbf{C/r^{12}}$

Où **C** est une constante caractéristique du système considéré, **r** la distance intermoléculaire.

Cette expression ne constitue qu'une aproximation mathématique. La forme exacte du potentiel répulsif n'est pas connue de manière universelle, et plusieurs modèles ont été proposés pour décrire cette interaction.

II.2.2.2 Interactions attractives de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals constituent des forces attractives universelles présentes entre toutes les molécules et particules matérielles. Elles résultent des interactions entre dipôles (permanents, dipôles induits ou dipôles instantanés). À l'échelle de deux molécules isolées, leur énergie potentielle décroît avec la distance selon une loi en r^{-6} en. En raison de leur portée relativement importante par rapport aux forces de répulsion de Pauli, elles sont généralement considérées comme des interactions à longue portée à l'échelle microscopique. Elles sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides et solides) et initient le rapprochement des particules colloïdales.

Suivant la nature des moments dipolaires concernés, on distingue généralement trois contributions :

Les interactions de Van der Waals trouvent leur origine dans les interactions attractives entre moments dipolaires, qu'ils soient permanents, induits ou instantanés. Selon la nature des dipôles impliqués, on distingue

- les interactions d'orientation (dipôle permanent–dipôle permanent) ou forces de Keesom ;
- les interactions d'induction (dipôle permanent–dipôle induit) ou forces de Debye ;
- les interactions de dispersion (dipôle instantané–dipôle induit) ou forces de London.

II.2.2.2 .1 Interaction dipôle- dipôle (effet Keeson 1921)

Cette interaction résulte de l'attraction électrostatique entre des molécules possédant des dipôles permanents. Les moments dipolaires de ces molécules s'orientent spontanément de manière à minimiser

l'énergie du système, ce qui favorise leur interaction. L'énergie potentielle moyenne d'attraction est donnée par l'expression :

$$U_K(r) = -\frac{1}{3K_\beta T} \times \frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Keeson}}{r^6}$$

K_β : constante de Boltzmann ($1.38.10^{-23}$ J/K)

T : Température absolue (en Kelvin)

μ_1 ;μ_2 Moments dipolaires des deux molécules/particules (en Debye ou en C.m).

ε_0 : Permittivité du vide (ε_0=8.85×10^{-12}F.m−1)

r : La distance de séparation entre les centres des deux dipôles (m)

Remarque : Une molécule est dite à caractère dipolaire lorsque le barycentre de ses "charges" positives ne coïncide pas avec celui de ses "charges" négatives. Si le barycentre des charges positives et celui des charges négatives coïncident, la répartition des charges est symétrique dans la molécule, donc et celle-ci à caractère apolaire.

II.2.2.2.2 Interaction dipolaires (effet Debye 1921) est une attraction entre dipôle permanent et dipôle induit (c'est une attraction entre une molécule polaire et une molécule apolaire). Toute particule est polarisable, plongée dans un champ électrique, crée par une autre particule du milieu, elle acquiert un moment dipolaire induit. C'est-à-dire que le dipôle électrique permanent d'une particule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre particule polaire ou apolaire voisine. L'énergie potentielle d'interaction entre la molécule polaire de moment μ et une molécule voisine de polarisabilité α est donnée par :

$$U_D(r) = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Debye}}{r^6}$$

La polarisabilité (α) : est la capacité d'un atome ou d'une molécule apolaire à voir son nuage électronique se déformer sous l'effet d'un champ électrique externe. Elle augmente avec la taille de l'atome : les petits atomes, dont les électrons sont fortement attirés par le noyau, sont peu polarisables, tandis que les gros atomes présentent une polarisabilité plus élevée en raison de leurs électrons externes moins fortement liés au noyau.

II.2.2.2.3 Interaction de polarisation mutuelle (effet London 1937):

Cette interaction se produit entre des molécules apolaires. Bien qu'elles ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, le mouvement continu de leurs électrons crée des dipôles instantanés. Ces

dipôles temporaires induisent à leur tour des dipôles dans les molécules voisines, ce qui engendre une faible force d'attraction, appelée interaction de dispersion (forces de London).

.Son énergie potentielle d'interaction vaut

$$U_L(r) = -\frac{3E_i\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{London}}{r^6}$$

$\mathbf{E_i}$: l'énergie de première ionisation (ou potentiel d'ionisation) de la molécule (en J).

$\boldsymbol{\alpha}$: La polarisabilité de la molécule (en $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$ ou $F \cdot m^2$)

Les trois types d'interactions intermoléculaires de van der Waals ont la même décroissance en $1/r^6$ avec la distance r intermoléculaire.

Les forces de van der Waals interviennent dans de nombreux phénomènes physiques, notamment la capillarité. Elles jouent également un rôle important dans l'adhésion, l'adsorption, la stabilité des systèmes colloïdaux ainsi que dans les interactions entre surfaces solides.
L'énergie d'interaction de van der Waals, rapportée à l'unité de surface, entre deux surfaces planes et parallèles représente l'intensité de cette interaction au niveau interfacial.

$$W(D)_{12} = \frac{-A}{12\pi D^2}$$

A: la constante de Hamaker.

Les valeurs typiques de la constante de Hamaker sont :

- pour des surfaces de basse énergie (solides organiques), A ~ 10^{-21} J, soit de l'ordre de l'énergie thermique k_BT
- pour des surfaces de haute énergie (métaux, céramiques), A ne dépasse pas 10^{-18} J ;
- dans les phases vapeurs, A est totalement négligeable.

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

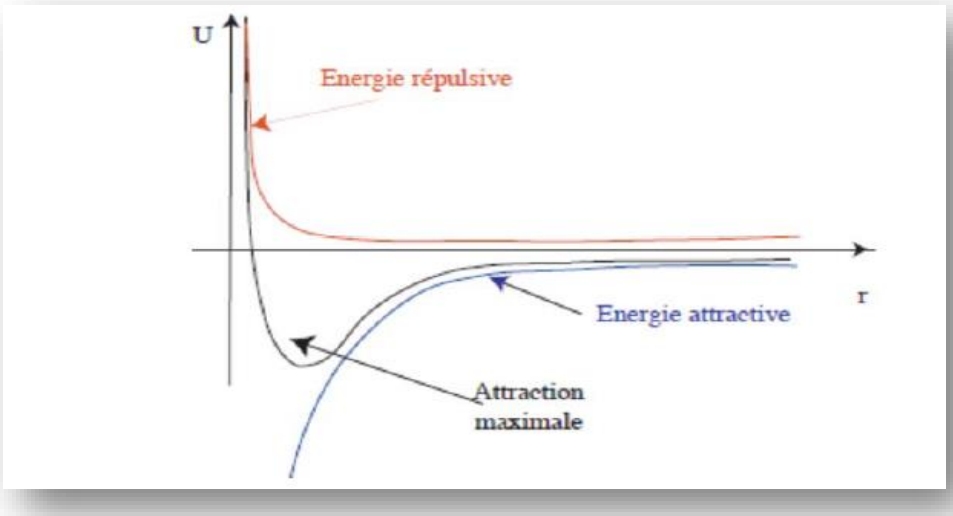


Figure II.2

II.2.3 Expression générale des forces surfaciques

Pour calculer l'interaction entre deux objets réels macroscopiques (comme deux surfaces planes ou deux particules colloïdales), il est impossible de se limiter à l'interaction entre deux molécules isolées. Il est nécessaire de sommer (intégrer) les contributions de toutes les molécules constituant les deux corps.

- **Entre deux molécules :** L'énergie d'interaction (van der Waals) est très faible et décroît très vite avec la distance r : $w(r) = \frac{-C}{r^6}$
- **Entre deux surfaces planes :** En additionnant (en intégrant) l'effet de toutes les molécules des deux plaques séparées d'une distance D, l'interaction devient beaucoup plus forte et porte plus loin

$$w_D = \frac{-A}{12\pi D^2}$$

A (la constante d'Hamaker) rassemble toutes les propriétés chimiques et la densité du matériau.
L'énergie globale dépend désormais de **1/D²** (et non plus de $1/r^6$). Les forces de surface ont donc une portée beaucoup plus grande à notre échelle que les forces entre molécules isolées.

II.2.4 Origine de l'énergie de surface et de la tension superficielle

Considérons un matériau constitué des molécules qui interagissent entre elle selon un potentiel $\boldsymbol{U(\vec{r})}$, ou $\vec{\boldsymbol{r}}$ est la position relative de deux molécules. Au voisinage de la surface, à une distance r de l'interface, les molécules ne sont plus entourées de manière symétrique, le nombre de leurs voisines diminuer d'environ la moitié (le vide ou l'air remplace le matériau protecteur), ce qui crée un potentiel d'interaction u(r) à la surface, ce qui génère une force résultante non nulle dirigée vers l'intérieur du matériau, l'énergie potentielle d'interaction de surface ($E_p^{surface}$) devient prépondérante et non

négligeable devant l'énergie cinétique d'agitation thermique (E_c) et l'énergie de cohésion classique du volume (E_p^{volume}).

Ce potentiel induit un excès d'énergie à l'intersurface ce qui entraîne deux conséquences :

- Les molécules de surface sont instables (dans un état d'énergie plus élevé).
- Le matériau développe une tension superficielle pour minimiser cette zone d'instabilité.

Pour calculer le travail nécessaire pour rapprocher ou séparer deux surfaces, on doit intégrer ce potentiel u(r) de la distance D à l'infini ($\int_D^\infty U(r)dr$) pour calculer le travail nécessaire pour rapprocher ou séparer deux surfaces.

Considérons un volume $d\tau$ d'un matériau (1) à distance **(r)** d'une surface d'un matériau (2), l'énergie de cet élément de volume dans le champ d'interaction crée par (2) **(**Figure II.2)

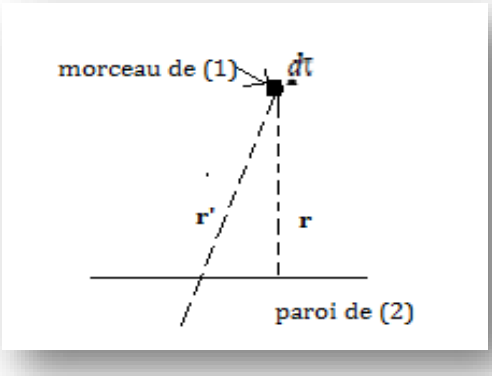


Figure II.2

$$W_{plan_{1/2}}\,d\tau = \iiint_{r'>r} \rho_1\,\rho_2 U\left(\overrightarrow{r'}\right) d^3\overrightarrow{r'}\,d\tau$$

$$W_{plan_{1/2}}(r) = \iiint_{r'>r} \rho_1\,\rho_2 U\left(\overrightarrow{r'}\right) d^3\overrightarrow{r'}$$

$\rho_1\rho_2$ distribution de charge, $W_{plan_{1/2}}(r)$ l'énergie par unité de volume du matériau (1) placé à la distance r d'une surface de (2).

On peut exprimer l'énergie d'une surface de matériau (1) placée à une distance D d'une surface de matériau (2) : $W_{1/2}(D) = \int_D^\infty w_{plan_{1/2}}(r)dr$

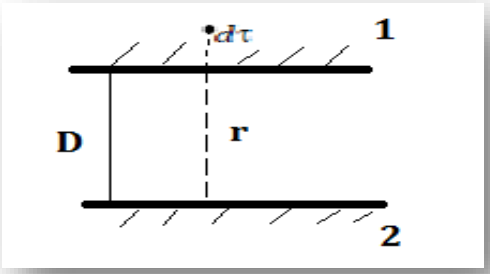


Figure II.3

En intégrant cette énergie volumique pour l'ensemble des éléments constituant le demi-espace du matériau (1) situé à une distance macroscopique D du matériau (2) **(**Figure II.3), on peut exprimer l'énergie totale par unité de surface $W_{1/2}(D)$

$$W_{1/2}(D) = \int_D^{\infty} U(r)dr = \frac{A_{12}}{12\pi D^2}$$

Cette énergie potentielle par unité de surface W(D) est directement liée à la **force surfacique $F_{surf}(D)$** (ou pression de disjonction) qui s'exerce perpendiculairement sur les parois des matériaux. Elle s'obtient par dérivation de l'énergie par rapport à la distance de séparation D :

$$F_{surf}(D) = -\frac{\partial W_{1/2}(D)}{\partial D}$$

En introduisant l'expression de $W_{1/2}(D)$ obtenue précédemment, la force surfacique d'interaction vaut :

$$F_{surf}(D) = -\frac{A_{12}}{6\pi D^3}$$

- Une force F < 0 indique une **attraction** entre les deux plaques (les forces de van der Waals tendent à rapprocher les surfaces).
- La force varie en $1/D^3$, confirmant qu'à l'échelle macroscopique, l'effet des forces de surface
- s'estompe beaucoup moins vite qu'à l'échelle atomique.

Chapitre III : Adhésion ; Formation Et Stabilité Des Films Liquides Minces

III .1. Adhésion

L'adhésion est un phénomène physico-chimique qui correspond à l'ensemble des interactions responsables de la mise en contact intime de deux phases différentes. L'étude de ces interactions à l'échelle moléculaire est essentielle pour comprendre la stabilité des films liquides, la stabilité des émulsions, l'efficacité des revêtements protecteurs (notamment les films inhibiteurs de corrosion), ainsi que le comportement des interfaces composites.

III .1. 1 Travail d'adhésion - travail de cohésion

D'un point de vue thermodynamique, la cohésion et l'adhésion se définissent par l'énergie minimale requise pour rompre les liaisons intermoléculaires au sein d'un système.

- **Le Travail de Cohésion (Wc) :** Il représente l'énergie nécessaire pour séparer en deux parties un bloc homogène d'une seule et même substance (phase A), créant ainsi deux nouvelles surfaces unitaires en contact avec le vide ou l'air. Il est directement lié à la tension superficielle (γ_A) de la phase par la relation :

$$Wc = 2\,\gamma_A$$

- **Le Travail d'Adhésion (W_{ad}) :** À l'inverse, il définit l'énergie réversible qu'il faut fournir pour séparer deux phases hétérogènes (A et B) initialement en contact, afin de restaurer les surfaces libres de chaque phase.

III.1.2 Interface Liquide – Liquide

III.1.2 .a Aspects Thermodynamiques et Définition

Lorsque deux phases liquides non miscibles ou partiellement miscibles (notées A et B) sont mises en contact, il se produit une zone de transition c'est l'interface **liquide-liquide**.

La création ou l'extension de cette interface d'une aire **ΔS** nécessite un apport d'énergie sous forme de travail réversible. Cette énergie libre interfaciale **Δ G** est proportionnelle à la variation de l'aire de contact

$$\Delta G = \gamma_{AB}\Delta S$$

Si les forces de cohésion intermoléculaires **A-A** et B-B sont nettement supérieures aux forces d'adhésion **A-B**, les deux liquides sont **fortement immiscibles** et γ_{AB} sera élevée.

À l'inverse, une valeur de $\gamma_{AB} \rightarrow 0$ correspond à une **miscibilité parfaite** (disparition de l'interface).

III.1.2 .b Énergétique du contact et Règle d'Antonov

Lorsque deux liquides purs sont mis en contact, l'énergie interfaciale résultante est toujours inférieure à la tension superficielle du liquide pur le plus énergétique. Pour estimer cette tension interfaciale à partir des tensions superficielles des composants purs saturés, on utilise des approches empiriques ou thermodynamiques.

La Règle d'Antonov (1907)

Pour deux liquides coexistants à l'équilibre et mutuellement saturés, Antonov a proposé une relation simple. Elle stipule que la tension interfaciale γ AB est égale à la différence absolue des tensions superficielles de chaque liquide saturé par l'autre (notées γ A(B) et γ B(A)) :

$$\gamma_{AB} = |\gamma_A - \gamma_B| \qquad \textbf{relation de Antonov}$$

Condition de validité : Cette règle s'applique de manière satisfaisante aux systèmes hautement polaires (comme les couples eau/alcools) où les forces d'interaction à l'interface sont principalement régies par des forces de dispersion ou des liaisons hydrogène spécifiques. Elle montre ses limites pour les systèmes purement apolaires.

III .1 .2.1 Energie d'adhésion de deux liquides

Soit deux liquides A et B mis en contact on appelle énergie d'adhésion $\mathbf{W_{ad}}$, est définie comme le travail nécessaire pour séparer une unité d'aire de l'interface entre ces deux liquides. Lors de cette séparation, l'interface liquide–liquide d'aire unité disparaît et deux nouvelles surfaces libres d'aire unité sont créées : une surface du liquide A et une surface du liquide B.

La création de ces deux surfaces libres nécessite un travail égal à :

$\gamma_A + \gamma_B$.

où γ_A et γ_B représentent respectivement les tensions superficielles des liquides A et B.

Par ailleurs, la disparition de l'interface A–B entraîne une variation d'énergie associée à la tension interfaciale γ_{AB}.

Selon le théorème de Dupré, le travail d'adhésion entre les deux liquides est donné par :

$$w_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Cette relation montre que le travail nécessaire pour séparer deux phases liquides est égal à la somme de leurs tensions superficielles diminuée de leur tension interfaciale.

Plus la valeur de W_{ad} est élevée, plus les interactions moléculaires entre les deux liquides sont fortes et plus leur adhésion mutuelle est importante. À l'inverse, une faible valeur de W_{ad} traduit une faible affinité entre les deux phases.

w_{ad} est le travail d'adhésion (J· m $^{-2}$ ou mN· m $^{-1}$).

γ_A et γ_B sont les tensions superficielles respectives des liquides purs.

γ_{AB} est la tension interfaciale spécifique à l'équilibre entre A et B.

On remarque que le travail de cohésion d'un liquide A pur, n'est autre chose que le travail d'adhésion du liquide lui même.

$$W_{ad} = \gamma_A + \gamma_A - \gamma_{AB} \qquad W_{ad} = W_{CAA} = 2\gamma_A$$

III .1.2.2 Etalement d'un liquide sur un autre liquide

Considérons une goutte de liquide A déposée à la surface d'un liquide B non miscible avec A. Selon la nature des interactions intermoléculaires entre les deux liquides, la goutte peut soit conserver une forme lenticulaire à l'équilibre, soit s'étaler spontanément pour former un film mince à la surface du liquide B. Dans ce dernier cas, on dit que le liquide A **mouille** le liquide B.

Pour établir la condition d'équilibre mécanique du système, les tensions superficielles et interfaciales sont assimilées à des forces tangentielles agissant le long des interfaces et appliquées au niveau de la ligne de contact entre les trois phases.

À l'équilibre, la résultante vectorielle de ces forces est nulle. Cette condition est représentée géométriquement par le **triangle de Neumann**, dont les côtés sont proportionnels aux tensions de surface et d'interface.

La condition d'équilibre s'exprime à partie du triangle de Neumann par la relation :

$$\frac{\gamma_A}{\sin\theta_B} = \frac{\gamma_B}{\sin\theta_A} = \frac{\gamma_{AB}}{\sin(2\pi - \theta_A - \theta_B)}$$

où :

- γ_A est la tension superficielle du liquide A ;
- γ_B est la tension superficielle du liquide B ;
- γ_{AB} est la tension interfaciale entre les liquides A et B ;
- θ_A et θ_B sont les angles formés par les interfaces au niveau de la ligne triple.

Comme sin (2π-x)=−sin(x), on écrit souvent cette relation sous une forme équivalente en utilisant directement l'angle interne du triangle de Neumann :

$$\frac{\gamma_A}{\sin\theta_B} = \frac{\gamma_B}{\sin\theta_A} = \frac{\gamma_{AB}}{\sin(\theta_A + \theta_B)}$$

Pour que le liquide A conserve une forme de goutte à la surface du liquide B, les tensions superficielles et interfaciales doivent satisfaire la condition d'équilibre mécanique représentée par le triangle de Neumann (Figure III.1). À la ligne triple, les vecteurs associés aux tensions γ_A, γ_B et γ_{AB} se compensent exactement, de sorte que :

$$\vec{\gamma}_A + \vec{\gamma}_B + \vec{\gamma}_{AB} = 0$$

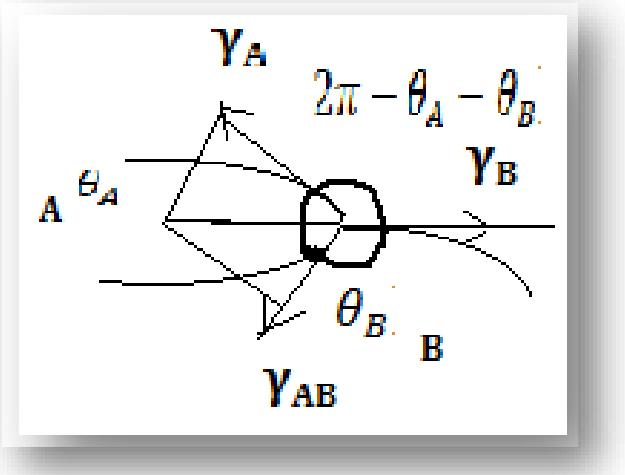


Figure.III.1. Etalement d'une goutte sur un liquide équilibre de la ligne triple

Cette condition d'équilibre ne peut être satisfaite que si la plus grande des trois tensions de surface ou d'interface est inférieure à la somme des deux autres. Cette exigence découle directement de la construction du triangle de Neumann.

Pour des valeurs fixées de γ_A et γ_{AB}, l'angle θ_A diminue lorsque γ_B augmente. Lorsque γ_B atteint la valeur limite :

$$\gamma_B = \gamma_A + \gamma_{AB}$$

L'angle θ_A devient nul. La goutte ne peut alors plus conserver une forme lenticulaire et le liquide A s'étale spontanément à la surface du liquide B pour former un film continu.

La condition d'étalement du liquide A sur le liquide B est que l'énergie d'adhésion du liquide A au liquide B soit au moins égale à l'énergie de cohésion du liquide A.

$$W_{AB} \geq 2\gamma_A$$

ou encore : $\gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \geq 0$

En définissant le coefficient d'étalement S par :

$$S = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB})$$

on obtient : $S \leq 0$

Lorsque $S>0$, le liquide A s'étale spontanément sur le liquide B ; lorsque $S<0$, le liquide A demeure sous forme de goutte à l'équilibre.

Afin de quantifier l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur un autre, **Harkins** a introduit le **coefficient d'étalement** du liquide **A** sur le liquide **B**, défini comme la différence entre le travail d'adhésion du liquide **A** sur le liquide **B** et le travail de cohésion du liquide **A** :

$$S_{A/B} = W_{AB} - 2\gamma_A$$

En utilisant la relation de Dupré : $W_{AB} = \gamma_B + \gamma_A - \gamma_{AB}$

On obtient $S_{A/B} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$

il ya un étalement d'un liquide sur un autre si ce coefficient est positif ou nul.

Si un liquide peut s'étaler sur un autre, A sur B la relation suivante doit être satisfaite

$$\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}$$

Le coefficient d'étalement constitue un critère thermodynamique permettant de prévoir le comportement du liquide A à la surface du liquide B :

- si $S_{A/B}>0$, l'étalement est spontané ;
- si $S_{A/B}=0$, le système est à la limite de l'étalement complet ;
- si $S_{A/B}<0$, le liquide A ne s'étale pas et demeure sous forme de goutte à l'équilibre.

III .1. 3 .Interface solide – liquide

L'existence d'une interface entre un solide pur et un liquide pur est un phénomène lié aux propriétés de mouillage et d'adhésion du liquide au solide et à des nombreuses applications comme la détergence.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface plane, elle prend une forme déterminée par un équilibre entre deux effets opposés : d'une part, la gravité qui tend à abaisser le centre de masse de

la goutte, et d'autre part, les forces capillaires qui cherchent à réduire l'aire de l'interface liquide–gaz figure III.2.a. À l'équilibre, la somme des tensions interfaciales au niveau de la ligne de contact est nulle, ce qui peut s'écrire : $\overrightarrow{\gamma_{SV}} + \overrightarrow{\gamma_{LV}} + \overrightarrow{\gamma_{SL}} = \vec{0}$

En projetant cette relation sur le plan de la surface solide, on obtient : $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV}$

Cette relation trouvée par **Young** en 1805 définit l'angle de contact Θ**:**

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

On distingue trois cas (figure.III.2b**)**.

- si $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) < \gamma_{LV} \rightarrow \Theta < 90°$ correspond à un mouillage partiel de la surface solide par le liquide.

- si $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) > \gamma_{LV} \rightarrow \Theta > 90°$ le liquide ne mouille pas la surface du solide.

- si $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \rightarrow \Theta = 0$ un mouillage complet de la surface solide par le liquide.

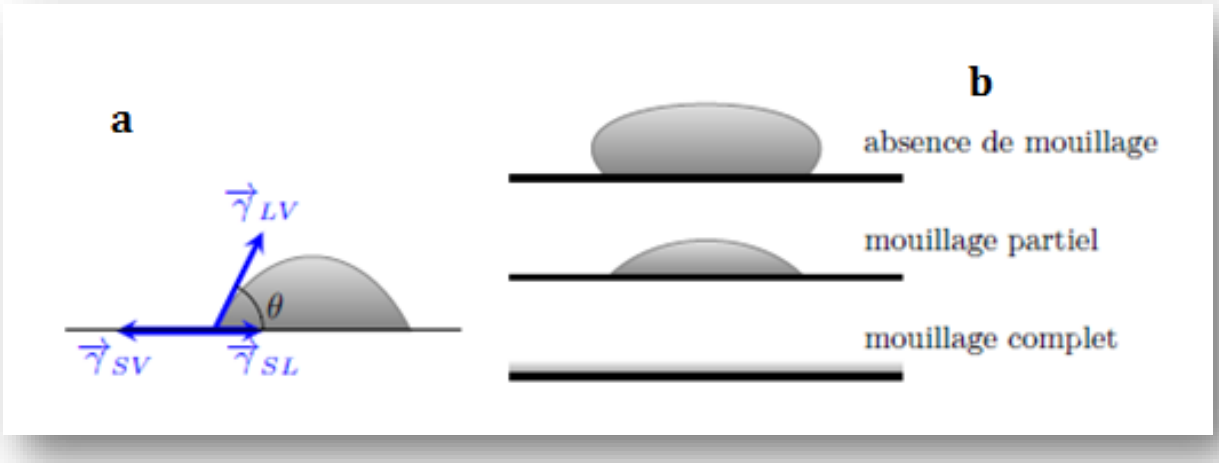


Figure.III.2. Différentes formes de mouillage

III .1. 3.1 Energie d'adhésion entre un solide et un liquide

Supposons deux phases (solide et liquide), donc il existe une interface solide-liquide et nécessairement ces deux phases sont en interaction, pour pouvoir les séparer il faudra fournir un travail, qui donne naissance à deux autres interfaces γ_{LV} et γ_{SV} . Ce travail par **unité de surface** créée, pour vaincre ces forces d'adhésion Ce travail est donné par la relation de Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

À partir de cette relation, on voit bien que plus le travail d'adhésion est important plus la phase liquide développe une forte affinité pour la phase solide. Plus la tension superficielle γ_{SL} est grande plus le travail

d'adhésion est faible. Au sein d'une même phase le travail de cohésion est définit comme étant l'énergie qu'il faut dépenser pour séparer en deux un liquide de 1 cm^2 de section. Il est donné par la relation :

$$W_{coh} = W_{LL} = 2\,\gamma_{LV}$$

Dans le cas de l'immersion d'un solide dans un liquide pur, on introduit également la notion de travail d'immersion. Celui-ci est défini par la relation suivante : $W_{imm} = \gamma_{SL} - \gamma_S$.

III .1.3.2. Etalement d'un liquide sur un solide

Pour certains types de couples des liquides et des solides, la goutte ne peut pas trouver l'équilibre en des temps courts et ne s'étale pas complètement sur le solide, les tensions superficielles sont alors telle que :

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$$

On dit que le liquide mouille parfaitement le solide.

De manière général on trouve cette différence c'est le coefficient d'étalement du liquide sur le solide

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv})$$

L'équilibre de la goutte et du solide n'est donc pas possible que si ce coefficient d'étalement S est négatif (c-à- d que on peut définir un angle de contact que si le coefficient d'étalement est négatif S), donc

$$-2\gamma_L \leq S \leq 0$$

En combinant cette équation avec celle de Young, on obtient la dépendance du coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact.

$$S = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1)$$

Les forces intermoléculaires telle que les forces de Van der Waals (London : dipôles induits / attraction), les liaisons hydrogène (ex : eau), les liaisons métalliques (ex : mercure) sont responsables des tensions superficielles et interfaciales . Il ya des modèles théoriques qui ont décomposés la tension superficielle en deux composantes distinctes. L'une est polaire, notée γ^p, elle doit son existence à la présence des interactions dipolaires (formules de Van der Waals). L'autre composante est dite dispersive et est notée γ^d. Cette composante inclut toutes les autres forces non dipolaires. En effet, pour une phase condensée γ_j non métallique, on écrit :

$$\gamma_j = \gamma_j^p + \gamma_j^d$$

Supposant qu'à l'interface solide-liquide les seuls forces qui existent son de dispersion et dipolaire. La tension dans le liquide sera égale à l'énergie de surface du liquide, diminuée d'une certaine valeur due à l'interaction entre les molécules du liquide et celles du solide. Ce même raisonnement est appliqué pour le solide, il vient :

- Tension subit par le liquide et par le solide, à l'interface, en interaction avec le solide

$\gamma_L - \left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P}\right)$ le deuxième terme correspond effet du solide sur le liquide

$\gamma_S - \left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P}\right)$ le deuxième terme correspond effet du solide sur le liquide

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P}\right)$$

III.2 Les films liquides minces

La phase constitue un film mince dont l'épaisseur de quelques nanomètres, est de nature différente de la phase qui le supporte et constitue. Les films minces possèdent des propriétés particulières par le fait de leur faible épaisseur qui laisse s'exercer une certaine interaction entre les deux phases de volume qui les contournent.

III.2.1 Pression de disjonction

Considérons un film liquide L d'épaisseur e, en contact avec l'air A, situé entre deux milieux notés phase I et phase II, dont au moins l'un est une phase condensée (voir figure III.3). On suppose ici que la phase I correspond à la vapeur et la phase II au liquide.

On considère un volume V de matière réparti de part et d'autre du film. On impose alors une variation infinitésimale de l'épaisseur **e→e+de**, en supposant que les volumes des phases I et II restent constants, ces dernières étant suffisamment grandes pour que cette transformation élémentaire n'affecte pas leur volume global.

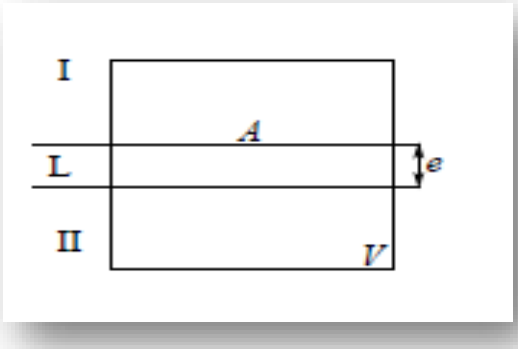


Figure III.3

L'énergie libre totale du système :

$$F = U - TS + A\left(\gamma_{L/I} + \gamma_{L/II} + W_{I/II}(e)\right)$$

$W_{I/II}(e)$ L'énergie d'interaction entre les surfaces I et II à travers le liquide.

Dans la transformation élémentaire qui fait augmenter l'épaisseur de (**e** à **e+de**), la variation de l'énergie libre à température **T , V_I , V_{II}** constants sera la relation suivante, V est le volume du film :

$$dF = P^{(ext)}dV - P^{(L)}dV + A\frac{dW_{I/II}}{de}de$$

Et tenant compte que le volume du film et l'air A est maintenue constant **V=Ae**

$$dF = AP^{(ext)}de - AP^{(L)}de + A\frac{dW_{I/II}}{de}de$$

et on définit la pression de disjonction

$$\Pi_d(e) = P^{(ext)} - P^{(L)}$$

La condition d'équilibre du film mince correspond à **dF=0** donc on doit avoir

$$\Pi_d(e) = -\frac{dW_{I/II}}{de}$$

Il existe deux cas peut se présenter :

- $\Pi_d(e) > 0$ les deux surfaces ont tendance à se repousser, le film tend à s'épaissir c'est le cas où le liquide mouille parfaitement les deux phases.
- $\Pi_d(e) < 0$ les deux surfaces ont tendance à se rapprocher mouillage imparfait (Θ entre 0° et 90°).

Dans le cas des interactions de Van der Waals

$$\Pi_e(e) = -\frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{6\pi e^3}$$

La pression de disjonction est une force qui tend à faire écarter les deux interfaces d'un film mince avec les phases qui l'entour.

Si $\mathbf{A_H} > 0$, alors **Π(e)>0** : les forces de Van der Waals sont répulsives au sein du film, stabilisant ce dernier.

Si $\mathbf{A_H} < 0$, alors **Π(e)<0** : les forces sont attractives, provoquant le démouillage (le film s'amincit jusqu'à rupture).

III.2.2 Formation d'un film par condensation

Considérons une surface solide recouverte d'un film liquide mince, lui-même en équilibre avec sa phase vapeur à une pression P_V inférieure à la pression de saturation P_{sat} (T) ($P_V < P_{sat}(T)$).

On note que : la pression de vapeur saturante correspond à la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide, à une température donnée et dans un système fermé.

Elle traduit la tendance des molécules à quitter la phase condensée (liquide ou solide) pour passer à l'état gazeux.

La pression dans le film liquide **est** $\boldsymbol{P^{(L)} = P^{(V)} - \Pi_d(e)}$, le potentiel chimique dans les deux phases L et V c'est le même (dans le cas où se forme le liquide). $\boldsymbol{\mu^L = \mu^V}$

Remarque

Pour la phase vapeur (considérée comme un gaz parfait) :

Le potentiel chimique de la vapeur à la pression P^V par rapport à sa pression de vapeur saturante P^{sat} (qui correspond à l'équilibre avec un liquide macroscopique "infini", où la surface est plane et sans effet de film mince) s'écrit :

$$\mu_V(P^V) = \mu^{sat}(P^{sat}) + RTln\frac{P^v}{P^{sat}}$$

$R=N_A \cdot k_\beta$

R : La constante des gazs parfait

N_A : Nombre d'Avogadro

K_β : Constante de Boltzmann

$\mu = N_A \mu_{mol}$

Pour la phase liquide condensée : Si l'on prend comme état de référence le liquide macroscopique pur sous sa pression de vapeur saturante P^{sat}, le potentiel chimique du liquide soumis à la pression interne

P^L s'écrit : $\mu^L(P^L) = \mu^L(P^{sat}) + \int_{P^{sat}}^{P^L} V_m \, dP$

$\rho = \frac{1}{v_0}$ **densité moléculaire volumique du liquide**.

$v_0 = \frac{V_m}{N_A}$ (V_m volume molaire ; v_0 volume moléculaire (volume occupé par une seule molécule de liquide)

$\boldsymbol{\mu^L = \mu^V}$ donc:

$$\boldsymbol{\mu^{sat} + \frac{1}{\rho}(P^L - P^{sat}) = \mu^{sat} + K_\beta T ln\left(\frac{P^V}{P^{sat}}\right)}$$

$$P^L - P^{sat} = \rho k_\beta T ln \frac{P^V}{P^{sat}}$$

On peut écrire aussi

$$P^{(V)} - P^{sat} - \Pi_d(e) = \rho k_\beta T ln \frac{P^V}{P^{sat}}$$

$\rho k_\beta T$ est de l'ordre 10^8 donc on peut considérer

$\left|P^{(V)} - P^{sat}\right| \ll \left|\rho k_\beta T ln \frac{P^V}{P^{sat}}\right|$ la dernière relation se simplifie en :

$$\boldsymbol{-\Pi_d(e) = \rho k_\beta T ln \frac{P^V}{P^{sat}}}$$

- il ya possibilité de formation un film liquide à $P_V < P_{sat}(T)$ à condition que :

$\Pi_d(e) > 0$, c'est-à-dire Si la phase liquide mouille la surface, il est possible de condenser du liquide à une pression inférieur à la pression de vapeur saturante si la pression de disjonction est positive.

(Le film liquide mince n'a pas besoin d'une atmosphère saturée à 100% pour exister, car les forces attractives du solide (exprimées par Π(e)) compensent le déficit d'humidité de l'air).

Dans le cas des interactions de Vander Waals, la pression de disjonction est donnée par :

$$\boldsymbol{\frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{6\pi e^3} = \rho k_\beta T ln \frac{P^V}{P^{sat}}}$$

Ce qui signifie que le film se forme lorsque $\boldsymbol{A_H^{(I\,L\,II)} < 0}$.

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

III.2. 3 Force exercée par un film mince

On considère un film liquide situé entre deux phases notées I et II. Lorsque ce film est suffisamment épais, la force tangentielle qu'il exerce peut être assimilée à la somme des tensions interfaciales des deux interfaces, soit $. (\gamma_{I/L} + \gamma_{II/L})$.

En revanche, lorsque l'épaisseur du film devient très faible (de l'ordre nanométrique), les deux interfaces commencent à interagir à travers la couche liquide, pouvant engendrer des forces d'attraction ou de répulsion entre les phases I et II. Cette interaction modifie l'énergie libre du système et, par conséquent,

la force tangentielle exercée par le film, ce qui nécessite de prendre en compte les interactions directes entre les deux interfaces.

Considérons alors un volume V de matière comprenant une surface A, exerçant sur le film une force linéique f. On suppose que les volumes des phases I et II restent constants, ainsi que le nombre de molécules présentes dans le liquide au cours de la transformation.

Pour un système isotherme (à température constante) et réversible, le travail élémentaire fourni par l'extérieur (δw_{ext}) est entièrement stocké sous forme d'**énergie libre** (dF) dans le film. $\delta w_{ext} = dF$

$$-P^{ext}dV + fdA = -P^{L}dV + dA\left(\gamma_{I/_L} + \gamma_{II/_L} + W(e)\right) + A\frac{dW}{de}de$$

$$= \left(\frac{dW}{de} - P^{L}\right)dV + \left(\gamma_{I/_L} + \gamma_{II/_L} + W(e)\right) - e\frac{dW}{de})$$

$$P^{L} = P^{ext} + \frac{dW}{de}$$

$$f = \gamma_{I/_L} + \gamma_{II/_L} + W(e)) - e\frac{dW}{de}$$

$$\boldsymbol{f = \gamma_{I/_L} + \gamma_{II/_L} + W(e)) + e\Pi_d(e)}$$

III.2.4 Ascension d'un liquide le long d'une paroi

Lorsqu'un liquide est placé dans un récipient, il peut se former au contact des parois un film liquide dont la hauteur **h** et l'épaisseur **e** varie en fonction de **h**. Ce film peut être thermodynamiquement stable le long des surfaces du récipient **(**Figure III.4).

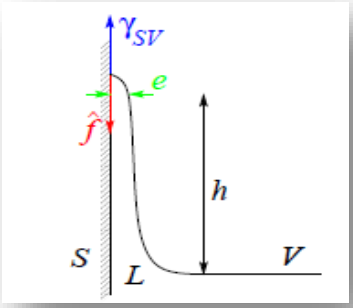


Figure III.4

Pour qu'un film de liquide reste stable sur la paroi à la hauteur h et ne se vide pas vers le bas, il faut qu'une force s'oppose à cette aspiration hydrostatique. C'est ici qu'intervient la pression de disjonction.

$\boldsymbol{P^{L}(h) = P^{atm} - \Pi_d(e(h))}$**.....1**

L'équilibre mécanique conduit que à une surface plane, la pression d'un liquide est égale à la pression atmosphérique extérieure **: $P^L(h=0) = P^{atm}$**.

D'après les lois de l'hydrostatique, lorsque l'on monte le long de la paroi à une hauteur h, la pression à l'intérieur du liquide diminue à cause de la gravité. La pression du liquide à la hauteur h est donc:

$$\boldsymbol{P^L(h) = P^{atm} - \rho g h} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \boldsymbol{2}$$

De (1) et (2) $\Pi_d(e(h)) = \rho g h = -\frac{dW}{de}$

Cette équation donne l'épaisseur du film à la hauteur h. ce film est stable n'existe que si la pression de disjonction est positive (c-à-d que le liquide mouille parfaitement le solide formant le récipient).

Evaluons maintenant la hauteur et l'épaisseur de ce film à l'équilibre thermodynamique.

L'énergie du liquide par unité de longueur le long de la paroi est donnée par les contributions énergétiques qui entrent en jeu lorsqu'un film de liquide grimpe le long d'une paroi verticale : la contribution gravitationnelle (Énergie potentielle), la contribution interfaciale classique (Tensions de surface), La contribution microscopique (Énergie d'interaction W(e)).

$$\boldsymbol{F = \int_0^h [\rho g e z + \delta_{SL} + \delta_{LV} + W(e) - \gamma_{SV}]\, dz}$$

Et avec $\boldsymbol{S = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1)}$

La condition d'équilibre $\frac{dF}{dh} = 0$

$$\rho g h_{max} e_c - S + W(e_c) = 0$$

A la hauteur maximale h_{max} le liquide atteint une épaisseur minimale e_c

Et comme

$$\Pi_d e_c - S + W(e_c) = 0$$

Cette relation donne l'épaisseur en équilibre à la hauteur maximale du film.

(Cette équation montre que tout en haut du film (h_{max}), il existe un équilibre parfait entre trois forces microscopiques agissant par unité de surface :

1. $\Pi_d e_c$: Le travail mécanique stocké par la pression de disjonction sur l'épaisseur du film.
2. -S : La tension de ligne/surface globale qui pousse le liquide à s'étaler sur le solide.
3. $W(e_c)$: L'énergie potentielle d'interaction à courte portée entre les deux interfaces.

Dans le cas des forces de Van der Waals

$$S - \frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{2\pi e_c^2} + e_c \frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{6\pi e_c^3} = 0$$

III.2. 5 Epaisseur minimal d'étalement

Considérons une fine couche de liquide s'étalant sur une surface solide parfaitement mouillée. On suppose que cette couche présente une épaisseur uniforme e. Le volume du liquide est alors donné par la relation V=Ae, où A représente la surface couverte (Figure III.5).

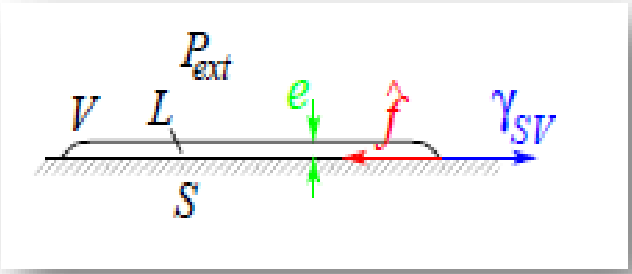


Figure III.5

L'énergie libre par rapport du milieu ambiant

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

F_L : c'est l'énergie libre interne du volume de liquide pris dans sa masse, indépendamment de la présence des parois ou des interfaces. Elle est directement proportionnelle au volume V de liquide présent dans la flaque.

$dF = -P^L dV + A\frac{dW}{de} de + (W(e)\text{-S})dA$

* **P^LdV:** C'est le travail lié au changement de volume de la phase liquide sous la pression interne P^L.

* $\boldsymbol{A\frac{dw}{de}de}$ **:** C'est la variation d'énergie d'interaction moléculaire lorsque l'épaisseur du film varie d'une quantité de sur toute l'aire A.

* **(W(e) - S) dA :** C'est l'énergie nécessaire pour étaler le film et augmenter l'aire mouillée d'une quantité dA.

$$dF = \left(-P^L + \frac{dW}{de}\right)dV + \left(W(e) - S - \frac{dW}{de}e\right)dA$$

Pendant l'étalement le volume reste constant **V=Ae** donc **Ade=-edA**.

la condition d'´equilibre dF =0 impose

$$dF = \left(-\frac{dW}{de}e + W - S\right)dA = 0$$

$$-\frac{dW}{de^*}e + W - S = 0$$

Pour résoudre cette équation et extraire la valeur de e*, il faut connaître la loi microscopique qui régit les interactions dans ce film.

Dans le cas standard des **forces de dispersion de Van der Waals** non retardées, on utilise les expressions théoriques suivantes :

- L'énergie d'interaction : **W(e)** = $-\frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{12\pi 2e^2}$

- La pression de disjonction : $\boldsymbol{\Pi_d(e) = \frac{A_H^{(I\,L\,II)}}{6\pi e^3}}$

Injectons ces deux lois de puissance dans votre équation d'équilibre au point e* :

$$\frac{\boldsymbol{A_H^{(I\,L\,II)}}}{\boldsymbol{6\pi e^{*3}}}\boldsymbol{e^*} - \frac{\boldsymbol{A_H^{(I\,L\,II)}}}{\boldsymbol{12\pi e^{*2}}} = \boldsymbol{S}$$

l'épaisseur minimale d'équilibre e $*$

$$e^{*3} = \frac{A_H}{12\pi S}$$

Cette formule finale montre que l'épaisseur limite de la flaque résulte d'un compromis direct entre deux paramètres :

- **La constante d'Hamaker (A_H) :** Représente l'intensité des forces de Van der Waals à l'échelle moléculaire.
- **Le paramètre d'étalement (S) :** Représente la force motrice macroscopique qui pousse le liquide à s'étaler.

III.2.6 Raccordement d'un film à un ménisque

L'écartement **d** entre deux surfaces est petit (de l'ordre de la centaine de microns), la transition entre la partie courbée macroscopique du liquide (le ménisque) et le film ultra-mince adsorbé sur la paroi crée une zone de raccordement.

Pour faire le bilan des forces par unité de longueur, on isole la zone de transition (la zone intermédiaire) comprise entre deux frontières (lignes pointillées) :

1. **En haut :** Une frontière située dans le film mince stable (épaisseur e).
2. **En bas :** Une frontière située dans la calotte cylindrique macroscopique (rayon de courbure r).

À l'équilibre mécanique, la somme des forces horizontales (ou des tensions de film) s'annulant entre ces deux frontières.

Considérons l'ascension capillaire d'un liquide entre deux parois solides parallèles et distantes de **d**. L'interface est alors constituée (figure III.6):

- d'une calotte hémicylindrique : $P^{ext} - P^L = \frac{\gamma_L}{r}$ (pression de la place)
- d'un film mince, sur lequel on peut écrire :
  $P^{ext} - P^L = \Pi_d(e)$(Pression de disjonction)
- et d'une zone intermédiaire, dont nous ne chercheronspas la forme exacte. On considère que les variations de PL sont suffisamment lentes pour que l'on puisse considérer que $\Pi_d(e) = \frac{\gamma_L}{r}$

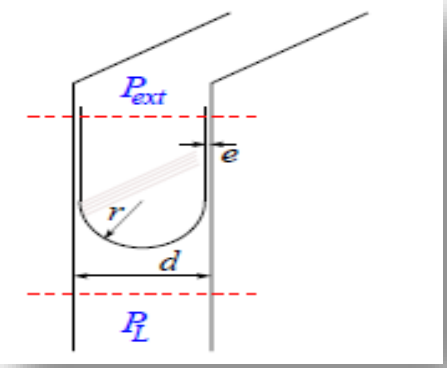


Figure III.6

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

$$d = 2r + x = 2\frac{\gamma_L}{\pi_d(e)} + \text{x}$$

Le bilan des forces s'exerçant par unité de longueur sur le système compris entre les deux lignes pointillées a l'équilibre mécanique:

$$P^L d - 2\gamma_{SL} - P^{ext} d + 2(\gamma_{SL} + \gamma_L + W(e) + e\pi_d(e)) = 0$$

*$P^L d$: la force de poussée exercée par la **pression interne du liquide** (P^L) vers l'extérieur. Cette pression s'applique sur toute la largeur d qui sépare les deux parois solides.

*$-2\gamma_{SL}$: la force de tension mécanique exercée par les deux interfaces **Solide-Liquide** (une sur les deux cotés, d'où le facteur 2). Le signe moins indique que cette tension agit comme une force de rappel s'opposant à l'écartement des plaques.

*$-P^{ext} d$: la force de compression exercée par la **pression atmosphérique extérieure** (P^{ext}) qui pousse sur les parois pour essayer de les rapprocher. Elle s'exerce également sur la même largeur macroscopique d.

*$2(\gamma_{SL} + \gamma_L + W(e) + e\pi_d(e))$: Ce terme représente la force totale exercée par les **deux films de liquide adsorbés** sur les parois (le facteur 2 correspondant aux deux parois).

$(P^L - P^{ext})d + 2(\gamma_L + W(e) + e\pi_d(e)) = 0$

$(P^{ext} - P^L)d = \pi_d d = (2\frac{\gamma_L}{\pi_d(e)} + \text{x})\,\pi_d$

$2(\gamma_L + W(e) + e\pi_d(e)) = (2\frac{\gamma_L}{\pi_d(e)} + x)\pi_d(e)$

d'où $\boldsymbol{x = 2\frac{W(e)}{\pi_d(e)} + 2e}$

Dans le cas des forces de Van der Waals

$$\frac{W(e)}{\pi_d(e)} = \frac{e}{2}$$

Et on trouve :

$$d = 2r + 3e\ .$$

Chapitre IV: Surfaces Solides et Méthodes d'Analyse

IV. 1 Surfaces solides

L'étude des surfaces solides occupe une place essentielle dans la science des matériaux, notamment dans trois situations physiques où les propriétés de surface deviennent prépondérantes. La première concerne les matériaux de taille nanométrique. Lorsque les dimensions d'une particule diminuent fortement, le nombre d'atomes situés à la surface devient comparable à celui des atomes du volume exemple une petite particule constituée de 10^3 atomes, le rapport nombre d'atomes de volume/nombre d'atomes de surface devient alors de 0,6 (en considérant la particule comme cubique), ce qui confère aux phénomènes de surface une influence déterminante sur les propriétés globales du matériau.

La deuxième situation correspond aux phénomènes qui se déroulent directement à la surface du solide. C'est le cas, par exemple, de la croissance cristalline, qui résulte de l'adsorption et de l'incorporation d'atomes ou de molécules sur la surface du matériau.

Enfin, la troisième situation concerne les phénomènes de transfert à travers les interfaces. Dans ce cas, des particules ou des charges provenant de l'intérieur d'un matériau doivent franchir sa surface pour passer dans un autre milieu. Des exemples typiques sont l'émission d'électrons par une surface ou le transport de charges électriques entre deux matériaux en contact.

IV.1.1 Anisotropie cristalline et travaille de déformation

Tension superficielle et énergie superficielle des solides

Un cristal parfait (c'est-à-dire sans défaut) est une phase solide ordonnée construite à partir d'une maille élémentaire reproduite de façon identique à elle-même dans les trois directions de l'espace. Les atomes constituant un cristal sont parfaitement localisés sur des sites cristallographiques. Le matériau est donc caractérisé par un ordre à grande distance et par une anisotropie de ses propriétés.

Dans un liquide, les atomes sont mobiles et libres de modifier leur position. De ce fait, bien que subsiste un ordre à courte distance, à plus grande distance les atomes sont distribués de façon aléatoire.

En physique des solides, il est fondamental de distinguer deux mécanismes lorsqu'on modifie une surface d'indices (hkl) d'un cristal :

1. **L'allongement élastique :** Si on étire un cristal, sa surface augmente *sans pour autant augmenter le nombre d'atomes de surface*. On fait simplement varier les longueurs des liaisons inter-atomiques.
2. **Le clivage :** Si on coupe (clive) un cristal en deux parties, on crée deux nouvelles surfaces *sans déformer le réseau cristallin*.

Il nous faut donc faire une distinction stricte entre :

- Le travail de **création** d'une surface à déformation constante.
- Le travail de **déformation** de surface à nombre d'atomes de surface constant.

IV.1.1.1 La création de surface :

C'est le travail nécessaire pour couper un cristal parfait en deux selon un plan cristallographique donné, défini par ses indices de Miller (hkl).

$$dW_{(hkl)}^{crea} = \gamma_{(hkl)}\ dA_{(hkl)}^{Crea}$$

$\gamma_{(hkl)}$: (tension de surface du solide) c'est donc le travail de création par unité de surface créée. Elle dépend fortement de l'orientation du plan (hkl) choisi car certains plans cristallins ont plus de liaisons brisées (liaisons pendantes) que d'autres.

Le mécanisme physique : En coupant le cristal, on casse des liaisons chimiques (covalentes, métalliques ou ioniques). On expose de nouveaux atomes à l'extérieur. La densité atomique en surface reste constante, mais l'aire totale augmente car on intègre de nouveaux atomes sur l'interface.

IV.1.1.2 La déformation de surface :

La déformation de surface correspond à la variation du travail de déformation à nombre d'atomes de surface constant. Ici, **aucun nouvel atome n'est ajouté**. On prend la surface existante et on l'étire élastiquement (par traction mécanique).

$$dW_{(hkl)}^{Def} = \check{s}_{(hkl)} dA_{(hkl)}^{Def}$$

$\check{s}_{(hkl)}$: (surface stress/ contrainte superficielle) le travail de déformation par unité de surface déformée. C'est une grandeur tensorielle qui mesure la force par unité de longueur nécessaire pour étirer élastiquement la couche atomique superficielle.

Le mécanisme physique : Les atomes de surface s'écartent les uns des autres (le réseau cristallin est mis sous contrainte). L'aire de la surface augmente ($dA^{Def} > 0$), non pas parce qu'on a créé de la matière, mais parce que la distance interatomique a augmenté.

Du fait de l'anisotropie cristalline, la déformation de surface dépend de la direction cristallographique dans laquelle la contrainte est appliquée. On introduit alors le tenseur de déformation élastique.

IV.1.1.3 Le Tenseur de Déformation Élastique $d\mathcal{E}_{\alpha\beta}$

Pour décrire proprement une déformation bidimensionnelle sur une surface plane, on utilise un tenseur à deux indices (α et β), où les indices représentent les directions de l'espace sur le plan de la surface (par exemple, les axes x et y). L'équation donne la composante du tenseur de déformation infinitésimale :

$$d\mathcal{E}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial du_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial du_\beta}{\partial x_\alpha}\right)$$

où u_i sont les coordonnées du vecteur déplacement et du_i leurs variations.

- Si α=β (ex: $d\varepsilon_{xx}$) cela mesure l'**allongement pur** ou la dilatation dans la direction x.
- Si α≠β (ex: $d\varepsilon_{xy}$), cela mesure le **cisaillement**, c'est-à-dire la modification des angles droits du réseau atomique de surface.

IV.1.1.4 Le Travail de Déformation Anisotrope

La variation de travail de déformation de la surface d'indice (hkl) s'écrira alors :

$$dW^{def}_{(hkl)} = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\tilde{s}_{\alpha\beta}Ad\varepsilon_{\alpha\beta} = \tilde{s}_{\alpha\beta}Ad\varepsilon_{\alpha\beta}$$

où α et β définissent les deux directions principales dans le plan de la surface. $\check{s}_{\alpha\beta}$ est appelé tenseur de contraintes de la surface (*hkl*) $A = A_{(hkl)}$ l'aire non déformée.

IV.1.1.5 Mesure de γ Pour un Cristal

Le travail de création de surface à nombre d'atomes constant d'une face d'indices (*hkl*) peut être déterminé par :

une expérience de clivage : Le travail de création de surface à nombre d'atomes constant d'une face d'indices (hkl) peut être déterminé par une expérience de clivage. Le travail isotherme (réversible) ainsi mesuré est égal à : $W^{créa} = 2\gamma^{(hkl)}A^{(hkl)}$

Le principe repose sur la mesure de la force nécessaire à la propagation réversible d'une fracture (ou fissure) ; cependant, cette méthode présente des limites majeures car tous les plans cristallins ne sont pas nécessairement des plans de clivage, et sa mise en œuvre exige la connaissance exacte des constantes élastiques du cristal afin d'isoler rigoureusement la valeur de γ.

Lorsque le clivage du cristal est impossible, on utilise la haute température pour déterminer **γ** à travers deux méthodes simples :

la méthode du lissage thermique (*Thermal Grooving*). En chauffant le matériau, les atomes se déplacent par diffusion et réorganisent la surface (notamment aux joints de grains) pour réduire son énergie. On mesure ensuite l'angle de cette déformation au microscope à force atomique (AFM) pour en déduire γ.

la méthode de la forme d'équilibre (Construction de Wulff). On laisse une petite particule cristalline prendre spontanément sa forme géométrique idéale à haute température pour minimiser son énergie de

surface. En mesurant la distance h_{hkl} entre le centre du cristal et chacune de ses facettes (hkl), on applique la relation de Wulff pour calculer l'énergie de surface :

$$\frac{\gamma^{hkl}}{h_{hkl}} = \text{constante}$$

Tableau IV.1 Exemples de valeurs d'énergie de surface en mJ/m2 obtenues par la méthode de clivage

K	KCl	NaCl	Pb	Zn	Ge	MgO	Si	Al	Al	Ag	Ag	Au	W
(110)	(100)	(100)	(111)	(0001)	(111)	(100)	(111)	(111)	(100)	(111)	(100)	(111)	(111)
150	150	170	780	910	1100	1200	1240	1700	1940	1700	1950	2220	5650

IV.1.1.6 Mesure de $\tilde{s}$ Pour une Surface Cristalline

Trois méthodes de détermination expérimentale du tenseur de contraintes de surface (« surface stress ») se sont succédé. Ces trois méthodes concernent des surfaces possédant un axe de symétrie strictement supérieur à 2, pour lesquelles le tenseur des contraintes de surface est un scalaire.

La méthode principale était basée sur le modèle de la goutte liquide. En effet, la surpression régnant dans une goutte liquide de rayon R est donnée par la relation de Laplace $\Delta P = 2\gamma/R$ où γ est l'énergie de surface de la goutte. Par analogie, on écrit pour une sphère cristalline $\Delta P = 2\,\tilde{s}/R$ où $\tilde{s}$ est le tenseur de contraintes de surface du cristal supposé élastiquement isotrope.

Ces méthodes s'appliquent lorsque la surface est hautement symétrique, ce qui transforme le tenseur $\tilde{s}$ en un simple **scalaire**.

- **1. Méthode de la surpression (Analogie de Laplace) :** Basé sur le modèle de la goutte liquide ($\Delta P = 2\gamma/R$). Pour une micro-sphère cristalline, on utilise :

  $\Delta P = 2\tilde{s}/R$

  On mesure la compression du réseau atomique par **Diffraction des Rayons X (DRX)** pour en déduire $\tilde{s}$.
- **2. Méthode de déflexion (Relation de Stoney) :** On utilise un substrat cristallin très mince. Si les contraintes de surface changent (ex: adsorption), le substrat se courbe comme un bilame. On mesure cette courbure par **déflexion laser** pour calculer $\tilde{s}$.
- **3. Méthode spectroscopique (Vibrations) :** Les contraintes modifient la distance entre les atomes de surface, ce qui change leur fréquence de vibration. On mesure ce décalage par **Spectroscopie Raman** ou **HREELS** pour obtenir $\tilde{s}$ à l'échelle atomique.

Tableau IV.2 Quelques valeurs de $\tilde{s}$ (en mN/m) obtenues par le modèle de la goutte liquide par Wasserman et Vermaak et par Solliard et Flueli.

Valeurs de $\tilde{s}$ (mN/m) par le modèle de la goutte liquide	Wasserman et varmaak	Solliard et flueli
Pt	2574±400	2800±700
Cu	0±400	
Au	1175±200	3100±100

VI.1.2 Eléments thermodynamique des surfaces cristallines

Considérons une transformation réversible au cours de laquelle on effectue une variation de chaleur, de déformation et de nombre de particules. On peut alors écrire d'après les premiers principes, la variation d'énergie interne sous la forme: $dU^{Syst} = TdS^{Syst} + dW^{Elast} + \mu^i dN^i$

TdS^{Surf} **:** l'apport thermique

$\mu^i dN^i$: La variation de l'énergie chimique liée au changement du nombre de particules N^i d'un constituant i (potentiel chimique μ^i).

dW^{Elast} **:** Le travail mécanique. Contrairement aux liquides où le travail se résume souvent à -P dV, dans un solide cristallin, le travail est de nature **élastique** et lié aux déformations internes.

$dW^{Elast} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} V$ est la variation d'énergie élastique dans le solide

Où σ_{ij} est le tenseur des contraintes, $d\varepsilon_{ij}$ est le tenseur des déformations, et V est le volume.

Donc dW^{Elast} : C'est l'énergie stockée par le solide lorsqu'on l'étire ou le comprime.

On peut alors définir à partir de dU^{Syst} l'excès d'énergie interne à la surface

$dU^{Surf} = TdS^{Surf} + dW^{Elast,Surf} + \mu^i dN^{Surf}$

Chaque terme (U^{Surf}, S^{Surf}, N^{Sur}) représente la quantité d'excès localisée à l'interface plane.

La décomposition du travail de surface : Création et déformation

$dU^{Surf} = TdS^{Surf} + (\sigma_{ij} d\tilde{e}_{i3} + \tilde{s}_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta}) A + \mu^i dN^i$

avec $i, j = 1, 2, 3$ et $\alpha, \beta = 1, 2$

$\tilde{s}_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta}$ **:** La déformation dans le plan de la surface. C'est le travail des contraintes superficielles représente l'énergie nécessaire pour étirer ou cisailler la surface existante

$\sigma_{ij}d\tilde{e}_{i3}$ Ce terme traduit les forces de cisaillement et de traction/compression exercées entre la couche d'atomes de surface et les couches d'atomes juste en dessous (le volume). Lors d'une déformation, la surface ne bouge pas de manière totalement indépendante ; elle est "ancrée" au reste du cristal, souvent l'axe **z** représente la direction perpendiculaire qui s'enfonce vers l'intérieur du cristal.

Cette expression n'est pas la plus générale puisqu'il est possible d'imaginer un processus au cours duquel il y a à la fois création de surface à déformation constante (par clivage) et déformation de surface à nombre d'atomes constant (par déformation élastique). L'expression la plus générale de l'excès d'énergie interne à la surface devient donc :

$$dU^{Surf} = TdS^{Surf} + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{ij}d\tilde{e}_{i3})A + \gamma dA^{Cré} + \mu_i dN_i$$

avec $i, j = 1, 2, 3$ et $\alpha, \beta = 1, 2$. Soulignons que U^{Surf} reste une fonction de S^{Surf} A et N^{Surf} même si la variation d'aire peut résulter de deux processus et donc s'écrire $dA = dA^{cré} + dA^{déf}$ où $dA^{cré}$ correspond à la variation d'aire due à la création de surface et dA^{def} la variation d'aire due à la déformation de la surface.

pour une surface d'un solide :

$$dU^{surf} = TdS^{surf} + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$$

$$dF^{surf} = (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$$

$$dH^{surf} = TdS^{surf} + \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$$

$$dG^{surf} = \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$$

$$d\Omega^{surf} = (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A + \gamma dA$$

IV.1.3 Description Macroscopique d'une Surface Cristalline

IV.1.3.1 Classification structurale des surfaces (Modèle de Kossel)

Selon leurs propriétés morphologiques et leur aptitude à l'incorporation d'atomes (ou de motifs) lors de la croissance cristalline, on distingue **trois types de surfaces**, comme l'illustre la **figure IV.1** :

- **1. Les faces F (*Flat*) :** À l'échelle atomique, ces surfaces sont parfaitement planes et ne possèdent aucun site d'incorporation facile pour les motifs (petits cubes). Structuralement, les faces F se caractérisent par la présence d'**au moins deux rangées denses** de motifs dans leur plan.

- **2. Les faces S (*Stepped*) :** Ces surfaces présentent une morphologie en escalier, formée par une alternance de terrasses planes et de marches dont la hauteur correspond à un motif atomique. Les marches constituent des sites privilégiés qui facilitent l'incorporation des atomes lors de la croissance. Elles ne contiennent qu'**une seule rangée dense** de motifs.
- **3. Les faces K (*Kinked*) :** Ce sont des faces intrinsèquement rugueuses qui comportent un grand nombre de crans (*kinks*). Ces crans permettent une incorporation immédiate et facile des motifs en n'importe quel point de la surface. Ces faces ne contiennent **aucune rangée dense** de motifs.

Exemple d'application (Structure NaCl) : Dans un cristal de chlorure de sodium, les faces d'orientations {100}, {110} et {111} correspondent respectivement à des faces de type **F**, **S** et **K**.

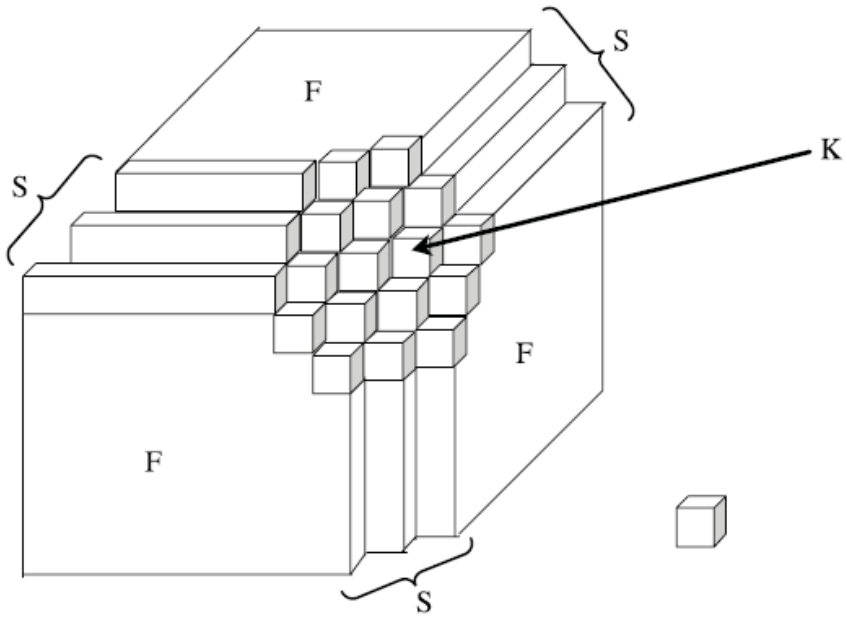


Figure.IV.1: Cristal de Kossel (construit à partir de cubes élémentaires) définissant trois types de faces cristallines F, S ou K.

Remarque: Il convient de noter qu'une face cristalline n'est pas toujours stable sous sa forme nominale. Pour minimiser son énergie libre de surface, une face (notamment de type S ou K) est susceptible de se décomposer spontanément en une alternance de deux autres faces d'orientations différentes et plus stables c'est la **transition de facettage**.

IV.1.3.2 Travail de Création d'une Face Vicinale

Considérons une surface désorientée d'un faible angle **θ** par rapport à une face plane dense (face F), comme l'illustre la **figure IV.2**. Une telle surface est appelée **face vicinale**: c'est une face de type **S** formée d'une succession de terrasses planes séparées par des marches atomiques.

Dans le cas général, l'orientation de cette face dépend de deux angles (**θ et ϕ**). Pour simplifier l'étude, nous nous limiterons ici au cas où **ϕ=0** (on parle de faces vicinales cylindriques).

Expression de l'énergie de surface projetée

L'énergie de surface d'une telle face cylindrique. Celle-ci peut être écrite sous la forme

$\iint \boldsymbol{\gamma(\theta)dA}$ où $\boldsymbol{dA = \frac{dxdy}{cos\theta}}$ (représente l'élément de surface désorienté. On peut écrire l'énergie de surface

$$\iint \boldsymbol{\gamma(\theta)dA} = \iint \boldsymbol{\beta(\theta)dxdy}$$

Où β (θ) est une énergie de surface dite projetée par rapport à l'aire de la terrasse de référence (A_0)
l'énergie de surface réelle γ (θ)

$$\beta(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{cos\theta}$$

Si l'on introduit la pente de la surface p = tanθ, l'énergie libre par unité d'aire projetée s'écrit sous la forme d'un développement (connu sous le nom de modèle de Gruber-Mullins) :

$$\boldsymbol{\beta(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{\cos(\theta)} = \gamma(\theta)\sqrt{1 + p^2}}$$

Cette expression constitue la base du développement de l'énergie libre dans le modèle de Gruber–Mullins, utilisé pour décrire les surfaces vicinales formées d'une succession de terrasses et de marches atomiques. Pour de faibles pentes (p≪1), on peut ensuite développer β en série afin de faire apparaître les contributions énergétiques associées aux marches et à leurs interactions :

$$\beta(p) = \gamma_0 + \beta_1|p| + \eta|p|^3$$

$\boldsymbol{\gamma_0}$**:** L'énergie de surface de la face plane idéale (la terrasse de type F). C'est l'énergie de départ sans aucune marche.

$\boldsymbol{\beta_1|p|}$**:** La contribution linéaire des marches $\boldsymbol{\beta_1|p| = \frac{\beta_{marche}}{a}|p|}$ $\boldsymbol{\beta_{marche}}$ est l'énergie libre par unité de longueur pour créer une marche isolée, et **a** est la hauteur de cette marche. Ce terme montre que l'énergie augmente proportionnellement au nombre de marches créées par la pente |p|.

$\boldsymbol{\eta|p|^3}$: Le terme d'interaction. Lorsque la pente p augmente, les marches se rapprochent et commencent à interagir (interactions élastiques ou entropiques). Le coefficient η traduit cette force de répulsion entre les marches proches.

Dans le cas non cylindrique (c'est-à-dire bidimensionnel, où la surface est désorientée selon deux angles (Θ et ϕ), l'expression précédente devient :

$$\boldsymbol{\beta(p) = \gamma_0 + \frac{\beta_x}{a}|p_x| + \frac{\beta_y}{a}|p_y| + \frac{1}{2}\eta_{ij}|p_i||p_j|^2}$$

avec p = (p_x, p_y) où P_x=tanΘ cosϕ et p_y= tanΘ sinϕ

β_x et β_y : représentent les énergies de création des marches selon les deux directions principales du plan de la surface.

η_{ij} : est le tenseur d'interaction entre les marches.

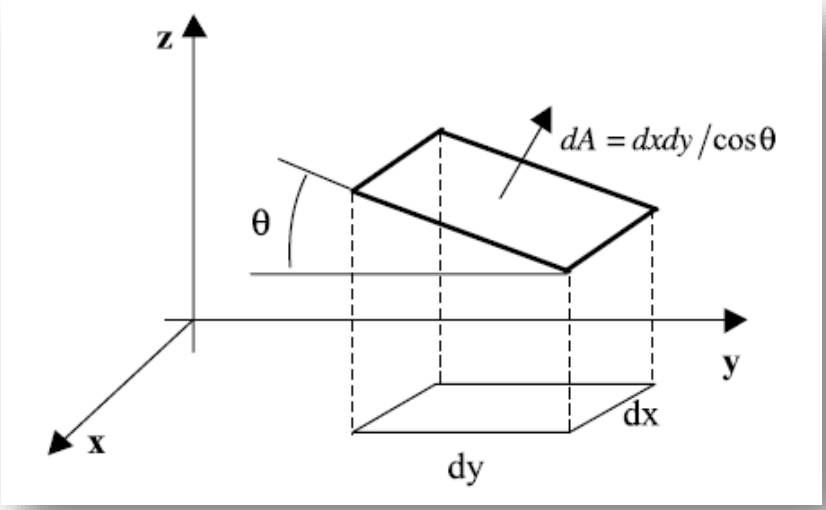


Figure. IV.2

Une surface vicinale apparaît comme une succession de terrasses de longueur **l**, séparées par des marches dont la hauteur est le paramètre de maille **a**.

La surface forme un angle **$\Theta \approx l/n$** avec le plan d'indice de Miller bas (qui est (001) sur le réseau cubique du dessin **figure.IV.3**). La tension superficielle de cette surface est (Θ). L'énergie par unité de surface d'une terrasse) est donc : **$E(\Theta) = \gamma(\Theta)/\cos\Theta$**

(dans le plan $\Theta = 0$) **E(0)= γ(0)**

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

$$\mathbf{E}((\theta) = \gamma(0) + \beta\frac{1}{l} = \gamma(0) + \beta\frac{|\theta|}{a}$$

$$E(\theta)\cos\Theta \sim E(\theta) \sim \gamma(\theta)$$

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + \beta\frac{|\theta|}{a}$$

En tout état de cause, l'énergie de surface d'une face vicinale « standard » c'est-à-dire d'un cristal non contraint et ne comportant que des terrasses équivalentes séparées par des gradins distants de la distance *d* formant un train de gradins de densité ***p* = 1/*d*** s'écrit donc :

$\beta(\theta) = \gamma 0 + \beta 1\,|p| + \beta 3\,|p|3$

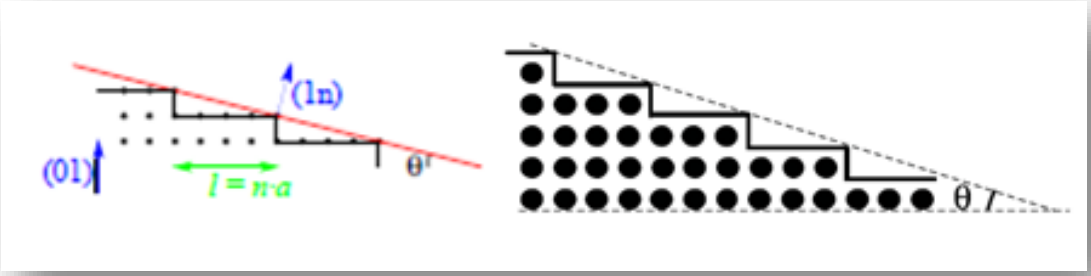


Figure. IV.3

IV.1.2.3 Energie de surface d'une face K et notion de stabilité de surface

Pour une face K, il n'est plus possible de définir des terrasses et des marches. Dans ce cas, l'énergie de surface peut être simplement décrite par un développement limité en p ***:***

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 + P\left(\frac{\vartheta\gamma}{\vartheta P}\right) + P^2\frac{(\vartheta^2\gamma)}{\vartheta P^2} + P^3\frac{(\vartheta^3\gamma)}{\vartheta P^3} + \cdots\ldots\ldots$$

IV.2 Méthodes d'analyse

L'étude des surfaces solides constitue un domaine fondamental de la physique et de la science des matériaux. Contrairement au volume d'un matériau, la surface ne représente qu'une très faible fraction des atomes, mais elle contrôle de nombreuses propriétés physiques et chimiques telles que l'adsorption, la catalyse, la corrosion, la croissance des couches minces et les propriétés électroniques. Les techniques classiques de caractérisation, comme la diffraction des rayons X conventionnelle, sondent principalement le volume du matériau et sont donc peu adaptées à l'étude des surfaces.

Pour analyser spécifiquement les premières couches atomiques, des méthodes dites **sensibles à la surface** ont été développées. Elles utilisent des sondes telles que les électrons, les ions ou les photons, dont la profondeur de pénétration ou d'échappement est limitée à quelques couches atomiques (en général entre 0,5 et 5 nm). Afin d'éviter toute contamination par les molécules présentes dans l'air, ces analyses sont généralement réalisées sous **ultra-vide (UHV)**, avec des pressions inférieures à (10^{-9}) mbar.

Les principales techniques d'analyse des surfaces peuvent être regroupées en trois catégories :
** l'analyse de la structure cristalline et de la morphologie,
**l'analyse de la composition chimique et l'étude des propriétés électroniques.

IV.2.1 Analyse de la Structure Cristalline et de la Morphologie

Ces techniques permettent de "voir" l'arrangement des atomes et la topographie de la surface.

A. La LEED (*Low-Energy Electron Diffraction* / Diffraction d'Électrons Lents)

La technique LEED repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons de faible énergie (20 à 200 eV) avec la surface d'un cristal. À ces énergies, le libre parcours moyen des électrons est inférieur à 1 nm, ce qui rend la méthode extrêmement sensible aux premières couches atomiques.
Lorsque les électrons incidents rencontrent le réseau périodique bidimensionnel de la surface, ils sont diffractés selon les lois de la diffraction. Les électrons diffractés produisent alors une figure de taches sur un écran phosphorescent, une image directe du **réseau réciproque** de la surface.
(LEED) est une technique majeure pour **la détermination de la structure cristalline de surface**, **l'étude des reconstructions** ainsi que **l'analyse de l'ordre et des défauts structuraux**. Elle présente l'avantage d'offrir une **très grande sensibilité à la surface** et de fournir une **information directe sur la périodicité atomique**. Toutefois, sa mise en œuvre reste limitée par la nécessité de travailler sur des **surfaces cristallines parfaitement propres** (sous ultra-vide) et par une **interprétation parfois complexe des figures de diffraction** (liée à la diffraction multiple).

B. Le STM (*Scanning Tunneling Microscopy* / Microscope à Effet Tunnel)

Le microscope à effet tunnel, inventé en 1981 par **Gerd Binnig** et **Heinrich Rohrer**, permet d'observer directement les surfaces à l'échelle atomique.

Le principe repose sur l'effet tunnel quantique. Une pointe métallique extrêmement fine est placée à quelques angströms d'une surface conductrice. Lorsqu'une tension est appliquée entre la pointe et la surface, un courant tunnel apparaît. Ce courant dépend de manière exponentielle de la distance pointe-surface.

En balayant la surface tout en maintenant le courant constant, il est possible de reconstruire une image topographique de la surface avec une résolution atomique.

Le microscope à effet tunnel (STM) permet l'**observation directe des atomes**, l'**étude des défauts structuraux (marches, terrasses)** ainsi que la **manipulation d'atomes individuels**. Cette technique se distingue par une **résolution atomique exceptionnelle** et la possibilité de suivre en temps réel les phénomènes de surface. Ses principales limites résident toutefois dans sa **sensibilité extrême aux vibrations mécaniques** et dans le fait qu'elle est strictement **réservée aux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs**.

IV.2.2. Analyse de la Composition Chimique (Élémentaire)

Ces techniques permettent de savoir *quels* atomes sont présents sur la surface (détection des impuretés ou des molécules adsorbées).

A.L'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* / Spectroscopie de Photoélectrons X)

L'XPS est basée sur l'effet photoélectrique. La surface est irradiée par des rayons X qui éjectent des électrons des couches internes des atomes.

Bien que les rayons X pénètrent profondément dans le matériau, seuls les photoélectrons provenant des premières couches atomiques (moins de 5 nm de profondeur) peuvent s'échapper sans perte significative d'énergie. L'analyse de leur énergie cinétique permet de déterminer leur énergie de liaison.

Chaque élément chimique possède des énergies de liaison caractéristiques, ce qui permet son identification.

Cette technique d'**analyse quantitative est très** puissante dédiée à l'**identification des éléments chimiques**, à la **détermination de leurs états d'oxydation** et à l'**analyse des couches minces ou des contaminations**. Elle permet par exemple de distinguer le silicium métallique (Si) du dioxyde de silicium (SiO_2) grâce au décalage de leurs énergies de liaison, offrant ainsi une **information chimique très détaillée**. Néanmoins, ses performances sont restreintes par une **résolution spatiale limitée** et l'obligation stricte d'opérer sous un environnement d'**ultra-vide (UHV)**.

B. L'AES (*Auger Electron Spectroscopy* / Spectroscopie d'Électrons Auger)

La spectroscopie Auger repose sur l'ionisation d'un atome par un faisceau d'électrons incidents. L'éjection d'un électron de couche interne crée une lacune électronique. Lorsqu'un électron d'une couche

supérieure vient combler cette lacune, l'énergie libérée peut être transférée à un troisième électron appelé **électron Auger**, qui est alors éjecté de l'atome.

L'énergie de cet électron Auger est caractéristique de l'élément considéré.

La spectroscopie des électrons Auger (AES) est une technique de choix pour l'**analyse élémentaire de surface**, la **cartographie chimique locale** et le **contrôle des contaminations**. Elle se distingue par une **excellente résolution spatiale** et une **très forte sensibilité aux éléments légers** comme le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N). Toutefois, l'AES présente des limites : sa **quantification est plus délicate que celle de l'XPS** et elle reste particulièrement **sensible aux dommages induits par le faisceau électronique** incident sur l'échantillon.

IV.2.3 Analyse des Propriétés Électroniques

Ces techniques cartographient l'énergie et le mouvement des électrons à la surface.

A.L'ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)

L'ARPES est une extension avancée de la spectroscopie de photoémission. En plus de mesurer l'énergie des photoélectrons émis, elle détermine également leur angle d'émission.

Cette information permet de calculer la quantité de mouvement des électrons et de reconstruire directement la structure de bandes électroniques du matériau.

L'ARPES est aujourd'hui l'une des techniques les plus puissantes pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux.

La spectroscopie ARPES est la technique de référence pour la **mesure directe de la structure électronique (bandes d'énergie)**, l'**étude des états de surface**, ainsi que la **caractérisation des isolants topologiques et des supraconducteurs**. Bien qu'elle offre une **très grande précision énergétique**, sa mise en œuvre est lourde : elle exige une **préparation rigoureuse des surfaces** sous ultra-vide et nécessite souvent l'accès à une **source de rayonnement synchrotron** pour obtenir des flux de photons accordables et intenses.

B.STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*)

La spectroscopie à effet tunnel (STS) est une extension du microscope STM. Contrairement au mode imagerie du STM, la pointe reste fixe au-dessus d'un point précis de la surface tandis que la tension appliquée est progressivement modifiée.

La mesure de la dérivée du courant tunnel par rapport à la tension fournit directement la **densité locale d'états électroniques (LDOS)** en fonction de l'énergie.

Cette technique permet ainsi déestimer localement les propriétés électroniques avec une résolution atomique.

La spectroscopie à effet tunnel (STS) est idéale pour la **mesure des bandes interdites (gap électronique)**, l'**étude des états électroniques locaux** ainsi que l'**analyse des défauts et des nanostructures**. Elle offre l'avantage unique d'allier une **résolution spatiale atomique** à un **accès direct à la densité locale d'états (LDOS)**. En contrepartie, ses principales limites résident dans l'obligation d'utiliser des **surfaces conductrices** (ou semi-conductrices) et dans un **temps d'acquisition relativement long** pour cartographier précisément les propriétés électroniques.

Chapitre V Structure cristalline Propriétés électroniques.

V.1 Structure cristalline de surface

V.1 .1. Relaxation et reconstruction des surfaces

Lorsqu'un cristal est coupé afin de créer d'autre surface, l'arrangement atomique au voisinage de cette nouvelle surface est perturbé. En effet, les atomes situés à la surface perdent une partie de leurs voisins, ce qui crée une rupture de la symétrie et une modification des forces interatomiques qui existaient dans le volume du matériau. Par conséquent, les atomes de surface se retrouvent dans un environnement asymétrique et instable.

Pour minimiser l'énergie libre du système, ces atomes réorganisent spontanément leur position. Cette transition énergétique se manifeste sous deux formes :

V.1 .1.a La relaxation de surface :

La relaxation est généralement limitée aux premières couches atomiques, les atomes de la couche superficielle se déplacent perpendiculairement au plan de la surface (généralement vers l'intérieur, réduisant la distance interréticulaire avec la seconde couche), sans pour autant modifier la symétrie de la maille élémentaire parallèle à la surface, ce qui correspond à une **contraction de surface.**

L'Origine physique de la relaxation c'est la diminution du nombre de coordinence des atomes de surface, certaines liaisons sont rompues, les forces interatomiques ne sont plus équilibrées, et les atomes se déplacent vers une position d'énergie plus faible afin de minimiser l'énergie superficielle**.**

La relaxation de surface influence directement sur l'énergie superficielle; l'adsorption des atomes et molécules; les propriétés catalytiques; les propriétés électroniques de surface; et la croissance des couches minces et des nanostructures. Elle constitue ainsi l'un des phénomènes fondamentaux de la physique des surfaces et représente souvent la première étape avant l'apparition d'une reconstruction plus complexe de la surface.

Parmi les Caractéristiques de la relaxation de surface on note : Conservation de la symétrie de la surface, absence de changement de périodicité latérale, déplacements atomiques généralement faibles (quelques pourcents des distances interatomiques), effet localisé aux premières couches atomiques.

Exemple

Pour la surface (100) de nombreux métaux cubiques, la distance entre les deux premières couches atomiques peut diminuer de quelques pourcents par rapport à la distance interplanaire du cristal massif. Cette contraction traduit l'ajustement des positions atomiques afin de compenser les liaisons manquantes à la surface.

V.1 .1.b La reconstruction de surface :

La reconstruction correspond à une réorganisation importante des atomes de surface conduisant à la formation d'une nouvelle structure bidimensionnelle différente de celle du cristal massif.

Les atomes de surface subissent des déplacements plus importants, à la fois verticaux et horizontaux. Ce réarrangement modifie localement la symétrie bidimensionnelle de la maille, créant une nouvelle périodicité superficielle différente de celle du réseau massif .Cette réorganisation a pour objectif de réduire l'énergie superficielle en diminuant le nombre de liaisons pendantes (*dangling bonds*) présentes à la surface.

La reconstruction de surface influence fortement sur les propriétés électroniques de surface; l'adsorption des atomes et molécules; la croissance épitaxiale des couches minces; l'activité catalytique; et les propriétés des dispositifs semi-conducteurs.

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

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

$$\|\overrightarrow{a_r}\| = N\|\vec{a}\|$$

$$\|\overrightarrow{b_r}\| = N\|\vec{b}\|$$

$$(\overrightarrow{a_r}, \overrightarrow{b_r})=\varphi$$

et la reconstruction est alors notée : $El(hkl)N \times M - \varphi$

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

N et **M** indiquent le rapport entre les dimensions de la maille reconstruite et celles de la maille initiale.

φ: représente un **angle de rotation** entre la maille reconstruite et la maille initiale de la surface. Il caractérise l'orientation du réseau reconstruit par rapport au réseau cristallin de départ. Lorsque $\varphi=0°$, la maille reconstruite conserve la même orientation que la maille initiale ; lorsque $\varphi\neq0°$, elle est tournée d'un angle φ.

Exemple

La reconstruction célèbre du silicium : $Si(111)\sqrt{3}\sqrt{3}R30^0$ indique que la maille reconstruite est agrandie d'un facteur $\sqrt{3}$ et tournée de 30^0 par rapport à la surface initial

En revanche, pour : Si(111) 7×7 ou Au(110) 2×1

on sous-entend généralement que :φ=0° c'est-à-dire qu'il n'y a pas de rotation de la maille reconstruite.

Remarque

La surface (110) de l'or se réorganise de manière à ce que les atomes forment des rangées. La nouvelle périodicité est deux fois plus grande dans une direction cristallographique, ce qui donne la reconstruction : Au(110) 2×1

$$\|\overrightarrow{a_r}\| = 2\|\vec{a}\|$$
$$\|\overrightarrow{b_r}\| = 1\|\vec{b}\|$$

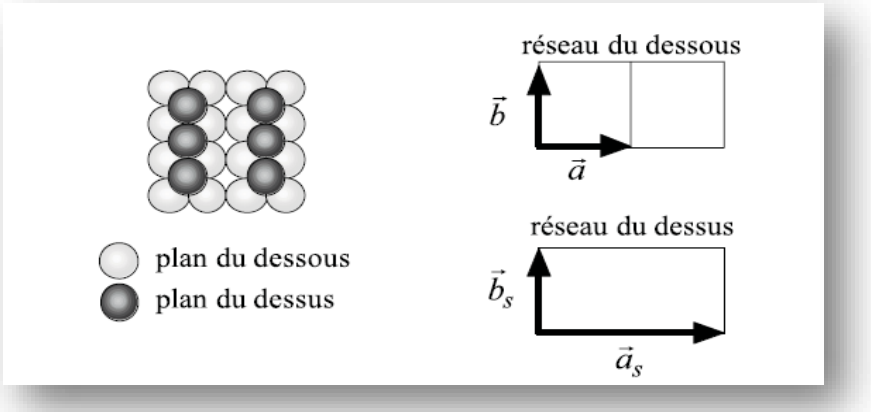


Figure V.1 Reconstruction de surface 2 × 1 d'un réseau carré

Si (111) 7 × 7 caractérise la surface (111) du silicium, ces reconstructions montrent que la périodicité de la surface devient 7 fois plus grande dans certaines directions cristallographiques.

V.1.1.B.1 Origine et spécificités des reconstructions de surface

L'arrangement atomique de surface diffère du volume (bulk) pour minimiser l'énergie libre. La nature des liaisons chimiques du matériau détermine directement le mode et l'intensité de cette reconstruction.

Le cas des semi-conducteurs covalents (Ex: Silicium) Dans la structure diamant du Silicium, chaque atome possède une coordinence de 4 (liaisons covalentes localisées). La création d'une surface par clivage brise ces liaisons, générant des liaisons pendantes et instables :

Coupure (111) : engendre 1 ou 3 liaisons pendantes selon le plan de coupe.

Coupure (100) : engendre systématiquement 2 liaisons pendantes.

Conséquence : Pour lever cette instabilité énergétique, les atomes de surface se déplacent et s'assemblent c'est la reconstruction.

V.1.1.B.2 Influence de la nature chimique du matériau

La propension d'une surface à se reconstruire dépend de la délocalisation de son cortège électronique :

*Semi-conducteurs (liaisons covalentes) : Reconstructions très fréquentes et profondes car les liaisons sont directionnelles et locales.

*Métaux de transition (liaisons métalliques) : Reconstructions plus rares grâce à la délocalisation des électrons de la bande de conduction, qui s'adaptent plus facilement à la perte de symétrie.

* Le cas complexe des Oxydes et Cristaux Ioniques Pour les oxydes, la stabilité dépend de la charge des plans atomiques et de l'apparition d'un champ électrique macroscopique. On distingue trois types de surfaces:

Selon l'orientation de la surface, le plan de surface peut être globalement neutre (il comporte autant de charges des deux signes) ou au contraire porter une charge électrique. Dans ce cas, deux situations peuvent être rencontrées selon que la surface possède ou ne possède pas un moment dipolaire (figureV.1).

* Dans le cas des surfaces de type I chaque plan parallèle à la surface est globalement neutre.

* Dans le cas des surfaces de type II les plans sont chargés mais la séquence des plans est telle que le moment dipolaire total du motif est nul.

* Les surfaces de type III correspondent à des empilements de plans chargés dont le motif porte un moment dipolaire non nul. Ces dernières surfaces sont dites polaires.

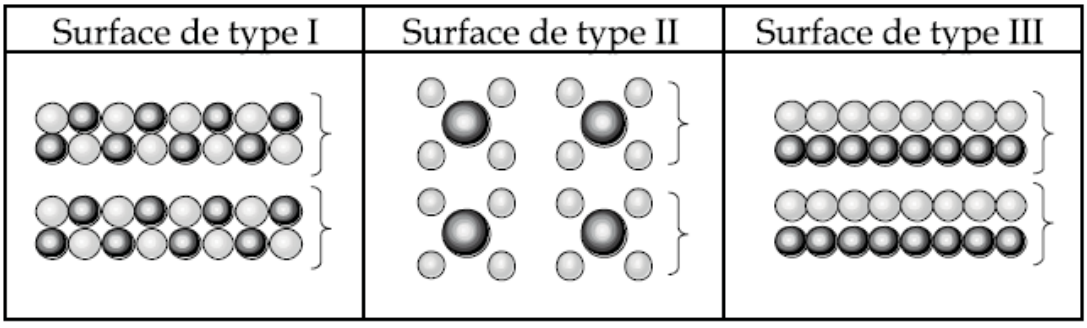


Figure V.2 Différents types d'arrangement des ions en surface d'un cristal ionique.

Remarque

Il faut noter que sur la non-équivalence des plans : lorsque le motif de volume contient deux plans différents, le clivage peut générer deux surfaces de compositions distinctes.

Exemples : La surface (111) de GaAs (terminaison soit Ga, soit As) ou la surface (001) de $SrTiO_3$ (terminaison soit SrO, soit TiO_2).

V.2. Propriétés Électroniques

La rupture de la symétrie de translation tridimensionnelle à la surface d'un cristal modifie profondément le potentiel périodique vu par les électrons. Cette perturbation donne naissance à des phénomènes électroniques purement bidimensionnels (2D).

V. 2.1 Excitations collectives : Les Plasmons de Surface

Un plasmon de surface est une oscillation collective de la densité de charge électronique confinée à l'interface entre un conducteur et un diélectrique.

V.2.1.a Limite du continuum (Approche Macroscopique)

En résolvant les équations de Maxwell aux limites avec les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs E et normales de D, on cherche une onde évanescente (une onde évanescente est une onde dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance) se propageant le long de l'interface (z=0).

La condition d'existence d'un plasmon de surface à l'interface métal/vide impose :

$$\epsilon_m(\omega) + \varepsilon_v = 0$$

$\epsilon_m(\omega)$: La fonction diélectrique du métal C'est la permittivité diélectrique relative du métal, qui dépend de la fréquence/pulsation (ω) de l'onde qui le traverse. Elle décrit la capacité des charges du métal (les électrons) à se déplacer et à se polariser en réponse à un champ électrique externe. C'est elle qui détermine si la lumière est réfléchie, absorbée ou transmise par le métal.

En utilisant le modèle **de Drude** pour la fonction diélectrique du métal sans amortissement,

$$\boldsymbol{\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$$

sachant que $\varepsilon_v = 1$, on obtient la fréquence du plasmon de surface (ω_s) $\boldsymbol{\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}}$

où ω_p est la fréquence plasmon du volume $\boldsymbol{\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0\ m^*}}}$;

- e : la charge élémentaire de l'électron.
- n: la densité d'électrons de conduction),
- ε_0 : la permittivité du vide.

- m* : la masse effective de l'électron dans le cristal

La contribution du vide: Le chiffre 1 représente la constante diélectrique du vide (ou bruit de fond des électrons du cœur qui ne participent pas à la conduction). En l'absence d'électrons libres (= 0), la fonction diélectrique serait égale à 1, ce qui correspond au vide.

V.2.1.b. Relation de dispersion

La relation de dispersion liant le vecteur d'onde parallèle **K‖** à là la pulsation **ω** est donnée par :

$$\mathbf{k\|} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega)+\varepsilon_d}}$$

À grand $k\|$, la courbe asymptote vers ω_s. Comme la courbe de dispersion des plasmons de surface est toujours située à droite de la ligne de lumière **(ω = c k), un photon incident dans le vide ne peut pas coupler directement son énergie avec un plasmon de surface** par simple conservation de l'impulsion. Il est nécessaire d'utiliser des dispositifs de couplage (prisme en configuration de **Kretschmann**, ou réseaux de diffraction).

V.2.2 États Électroniques de Surface

Dans un cristal semi-infini, l'équation de Schrödinger admet de nouvelles solutions dont la fonction d'onde est **localisée à la surface** (décroissance exponentielle vers le vide d'un côté, et vers le volume de l'autre).

V.2.2 .1 États de Shockley vs États de Tamm

On distingue historiquement deux origines physiques :

- **États de Shockley :** Apparaissent dans le modèle des électrons presque libres. Ils sont dus uniquement à la troncature du potentiel périodique. Les fonctions d'onde se situent dans les bandes interdites du volume.
- **États de Tamm :** Dérivés de la méthode des liaisons fortes. Ils résultent de la modification du potentiel atomique local de la première couche (changement des intégrales de Coulomb et de transfert pour les atomes de surface).

V.2.2.2 Différences selon la nature du matériau

- **Semi-conducteurs :** La rupture des liaisons covalentes crée des **liaisons pendantes**. Ces états localisés se positionnent souvent au milieu du *gap* d'énergie. Le transfert de charge vers ces états induit une courbure des bandes de volume et un blocage du niveau de Fermi.
- **Métaux :** Sur les métaux nobles (surfaces (111) de Cu, Ag, Au), les états de surface forment un **gaz d'électrons bidimensionnel (2D)** presque libres, caractérisé par une dispersion parabolique :

$$E(k\|) = E_0 + \frac{\hbar^2 k\|^2}{2m^*}$$

où m∗ est la masse effective de l'électron de surface.

V.2.2.3 Examiner les états de surface : Spectroscopie de Photoémission (ARPES)

La technique de choix pour cartographier la structure de bandes de surface est la **Spectroscopie de Photoémission Résolue en Angle (ARPES)**.

En mesurant l'énergie cinétique E_c et l'angle d'émission des photoélectrons éjectés par un faisceau de photons UV, on reconstruit la relation de dispersion expérimentale grâce à la conservation du vecteur d'onde parallèle : $$k\| = \sqrt{\frac{2m_e E_c}{\hbar^2}}\, sin\theta$$

V.2.3 Effets de Taille Quantique

Lorsque l'épaisseur d d'un film mince devient de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie des électrons (λ_F ~quelques A˚), le confinement des états électroniques de surface induit des modifications radicales des propriétés du matériau.

A. Émergence des états de puits quantique : Le film mince se comporte comme un puits de potentiel unidimensionnel selon l'axe perpendiculaire à la surface (z). La quantification de l'impulsion **($k_z = n\pi/d$)** fractionne la structure de bandes 3D continue du volume (*bulk*) en une série de **sous-bandes bidimensionnelles (2D)**. Ces états confinés redéfinissent entièrement la structure électronique de la surface.

B. Propriétés oscillatoires induites par la surface

Lorsque l'épaisseur du film augmente monocouche par monocouche, ces niveaux d'énergie discrets (2D) se déplacent et traversent successivement le niveau de Fermi (E_F).

Ce mécanisme induit des **oscillations périodiques** des propriétés macroscopiques du film en fonction de son épaisseur :

- **L'énergie libre totale :** Détermine les "épaisseurs magiques" de stabilité lors de la croissance cristalline.
- **La température critique supraconductrice (T_c)**.
- **La réactivité chimique** de la surface et la **magnétorésistance**.

V.2.4 Confinement par les défauts de surface

À l'échelle locale, des défauts topographiques comme les marches atomiques ou les adatomes agissent comme des barrières de potentiel pour le gaz d'électrons 2D de surface. Les ondes électroniques se réfléchissent sur ces barrières, créant des ondes stationnaires de densité de charge locale. Ces interférences quantiques sont directement observables dans l'espace réel par Microscopie à Effet Tunnel (STM).

Quelques Exercices d'Application

Exercice1

Considérons un cadre filaire ABCD dont le segment AB, de longueur L, peut coulisser le long des côtés DA et CB. Après immersion dans une solution d'eau savonneuse, le cadre se retrouve recouvert d'un film liquide mince. Le fil mobile est maintenu en équilibre grâce à l'application d'une force $\vec{F}$ (figure.1).

- donner la valeur de $\vec{F}$ exercer pour pouvoir déplacer le bord libre (L=5 cm ;$\gamma = 25.10^{-3}$N/m).
- Comparer au poids d'une masse m. qu'elle est la masse qu'on doit l'appliquer pour avoir la même force.
- Qu'aurait-on obtenu avec l'eau?(à la même température).
- La force dépend-t'elle de l'état d'étirement de la surface ?
- Quelle énergie faut-il fournir pour déplacer le bord libre du cadre métallique de Δx (Δx=0.5cm).

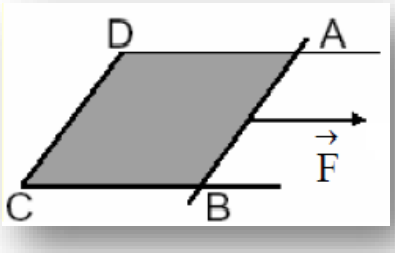


Figure.1

Solution

1- Quand on déplace AB on fournie un travail :$W=F_{TS}\Delta x$, ce qui crée une surface $2\Delta S$ (l'eau de savon)

Qui produit une énergie de surface $\Delta E=\gamma 2\Delta S$

$\Delta E= W \rightarrow \gamma 2\Delta S = F_{TS}\Delta x$ ($\Delta S= \Delta x .l$) donc : $F_{TS}=2\gamma l$

A.p $F_{TS}=250.10^{-5}$ N

2- la masse qu'on doit appliquer pour la même force

F=mg m=F/g m=250.10^{-6}kg =250µkg

3-Avec de l'eau F= γl F=365.10^{-5}N

La force dépend de l et γ

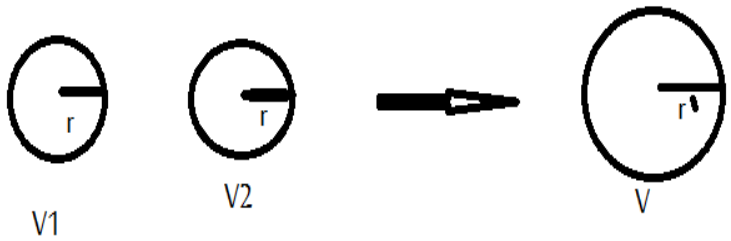
1- $W_{TS(eau)}$= $F_{TS}\Delta$ x=365.10^{-5}.0.5.10^{-2}=182.5.10^{-7}J

$W_{TS(savon)}$= $F_{TS}\Delta$ x=250.10^{-5}.0.5.10^{-2}=125.10^{-7}J

Exercice 2

Lorsque deux gouttes d'eau sphériques de rayon **r** se fusionnent pour former une seule goutte de rayon **r'**. Le volume total avant et après cette transformation est conservé .Montrer que ce phénomène physique s'accompagne d'un gain d'énergie.

Solution



$V_1+V_2=V$

$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$ + $V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi r'^3$

On aura $r'^3 = r2^{1/3}$

Calculons l'énergie : $W=\gamma S_1+\gamma S_2=\gamma 4\pi r^2+ \gamma 4\pi r^2= \gamma 8\pi r^2$

W'= $\gamma S'= \gamma 4\pi r'^2$

$\frac{W'}{W} = \frac{r'^2}{2r} = 2^{-1/3}$ $\frac{W'}{W} = 0.629$ *Donc il ya un gain d'énergie*

Exercice 3

On immerge, dans un liquide, un tube capillaire, ouvert aux deux extrémités, afin de calculer la valeur de la tension superficielle, en exploitant la loi de Jurin

1- Démontrez la loi de Jurin sur l'ascension capillaire. Expliquer l'origine de cette ascension du liquide dans le tube capillaire.

2- On plonge côte à côte deux tubes capillaires en verre T1 t T2 de diamètres intérieurs d1= 0,2 mm et d2= 0,4 mm dans de l'huile d'olive. La différence de hauteur mesurée à la loupe, est de 40mm. La mouillabilité étant considérée comme parfaite. Calculer la tension superficielle de l'huile d'olive.

3- Quelle sera la hauteur atteinte dans l'un de ces tubes s'il est plongé dans du mercure propre non mouillant l'angle de contacte 140°.

On donne : ρ_{huile} = 800 Kg/m^3 γ_{Hg} = 420 mJ/m^2 ρ_{Hg} = 13600 Kg/m^3.

Solution

1-La loi de Jurin $h = \frac{2\gamma}{\rho g r} cos\ \theta$

2- $h_1 = \frac{2\gamma_h}{\rho_h g \frac{d_1}{2}} cos\ \theta \quad h_2 = \frac{2\gamma_h}{\rho_h g \frac{d_2}{2}} cos\ \theta \quad donc\ h_1 - h_2 = \frac{2\gamma_h}{\rho_h g} (\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2})$

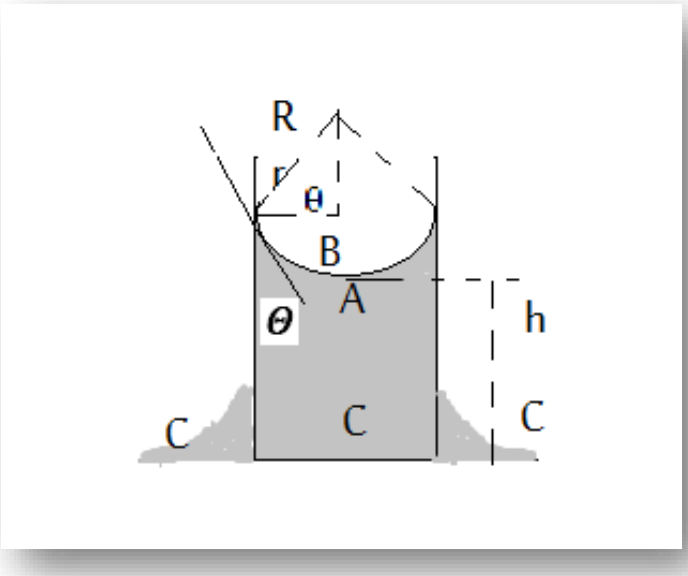
$\gamma = \frac{\Delta h \rho_h g}{2(r_2 - r_1)} r_1 r_2$=*32.10^{-3}N/m*

3-Dans le cas du mercure

$h_{Hg} = \frac{2\gamma_{Hg}}{\rho_{Hg} g r} cos\ \theta \quad h_1 =$

Exercice 4

Dans le but de déterminer le coefficient de tension superficielle γ de l'éthanol. On utilise un tube capillaire de longueur 10,0cm et de rayon intérieur r = 0,10 mm, que l'on plonge dans ce liquide. Après un certain moment l'éthanol monte par capillarite dans le tube d'une hauteur h, en formant une surface libre qui correspond a une calotte sphérique de rayon R ; cette surface libre du liquide forme une l'angle de raccordement θ avec le verre (voir figure ci-dessous) :



1. donner une explication de ce phénomène.

2. Exprimer la différence de pression existant entre les points C et A, situe a l'interface air-éthanol, a l'intérieur de ce dernier.

3. On sait que la différence de pression existant entre le point B situe a l'interface air-éthanol du cote de l'air et le point A s'écrit : $\Delta p = 2\gamma / R$

Montrer que la hauteur h dont s'élève le liquide dans le capillaire s'écrit : $h = (2\gamma \cos\theta) / r\rho g$

ou ρ représente la masse volumique de l'éthanol

4. si on considère que l'éthanol mouille parfaitement le verre (Θ est nul) et qu'il monte de 6,2cm dans le tube capillaire. Calculer la valeur de la tension superficielle γ. Préciser son unité.

Données : masse volumique de l'éthanol : $\rho = 785\ kg.m^{-3}$ $g = 9,8\ m/s^2$

Exercice5

Un tube capillaire de diamètre intérieur (d) immergé verticalement dans un liquide de tension superficielle (γ) et de masse volumique (ρ). On désigne par (h) la hauteur d'ascension capillaire du liquide dans ce tube. Montrer que la hauteur de l'ascension h s'écrit : **$h = f(\gamma; \Theta ; r; \rho_L; g)$.**

Supposant que la mouillabilité est parfaite (angle de raccordement est nulle), Lorsqu'on utilise l'eau, on trouve que **h1 = 92.3 mm** et dans le cas du benzène, cette hauteur **h2 = 42.4 mm**.

- Déduire la relation qui nous permet de calculer la tension superficielle du benzène en fonction de des masses volumiques de ces deux liquides et de la tension superficielle de l'eau.
- Sachant que la masse volumique de l'eau **$\rho e = 10^3\ kg/m^3$** et celle du benzène **$\rho_b = 884\ kg/m^3$** et la tension superficielle de l'eau **$\gamma_e = 73x10^{-3} N/m$**, calculer la valeur de la tension de surface du benzène

Exercice6

Déterminer le cas de mouillement et de non mouillement de:

1) Une goutte de paraffine sur une surface d'eau propre.

2) Une goutte d'acide oléique sur une surface similaire.

$\gamma_E = 72\ mJ.m^{-2}$; $\gamma_{E/P} = 55 mJ.m^{-2}$; $\gamma_{E/Ol} = 15\ mJ.m^{-2}$; $\gamma_P = 25\ mJ.m^{-2}$; $\gamma_O = 28\ mJ.m^{-2}$

Solution

1- une goutte de paraffine sur une surface d'eau propre

$W_{E.P}^{ad} = \gamma_E + \gamma_p - \gamma_{E-P} = 42\ mJ/m^2$

$W_p^{coh} = 2\gamma_p = 50\ mJ / m^2$ $W_p^{coh} < W_{E.P}^{ad}$ la goutte ne mouille pas la surface d'eau

2- Une goutte d'acide oléique sur une surface similaire

$$W_{E.ol}^{ad} = \gamma_E + \gamma_{ol} - \gamma_{E-ol} = 85 \frac{mJ}{m^2}$$

$W_{ol-ol}^{coh} = 2\gamma_{ol} = 56\ mJ\ /\ m^2$

$W_{E.ol}^{ad} > W_{ol-ol}^{coh}$ la goutte d'acide oléique mouille la surface d'eau.

Exercice7

1-Les valeurs des travaux de cohésion et d'adhésion des systémes Alcane-eau (1) et Alcool-eau (2) sont mesurées : Wc^{Alcane} = 43.5 mJ/m^2, Wc^{Alcool} = 54.9 mJ/m^2, Wc^{Eau} = 144.93 mJ/m^2,

$W_{ad}^{systeme\ 1}$ = 43.5 mJ/m^2 et $W_{ad}^{systeme\ 2}$ = 91.93 mJ/m^2.

- Calculer les tensions interfaciales $\gamma_{eau/alcane}$ et $\gamma_{eau/alcool}$

2- L'angle de contact de l'eau sur une paraffine vaut 106°à la température 20°C,

- Calculer le travail d'adhésion du système eau/paraffine.

3-Calculer le coefficient d'´etalement correspondant

Solution

1- $W_{ad}^1 = \gamma_E + \gamma_{alc} - \gamma_{E-alca}$ $\gamma_{E-alc} = -W_{ad}^1 + \frac{1}{2}(W_{alca}^c + W_E^c)$

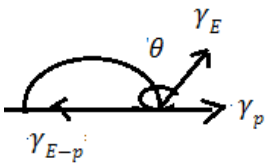
$$\gamma_{E-alc} = 50.715 \frac{mJ}{m^2}$$

$W_{ad}^2 = \gamma_E + \gamma_{alcool} - \gamma_{E-alcool}$

$\gamma_{E-alcool} = \frac{1}{2}(W_{alcool}^c + W_E^c) - W_{ad}^2$ $\gamma_{E-alcool} = 7.985 \frac{mJ}{m^2}$

2- $W_{ad} = \gamma_E + \gamma_p - \gamma_{E-p} = \gamma_E + (\gamma_E COS\theta + -\gamma_{E-P}) - \gamma_{E-p}$

$$W_{ad} = \gamma_E(1 + cos\theta) = 52.87.10^{-3} \frac{mJ}{m^2}$$



$$S = W_{ad} - W_c = \gamma_E(1 + cos\theta) - 2\gamma_E$$

Exercice 8

Sachant que les valeurs des tensions superficielles et interfaciales modérées à 20 °C sont les suivantes : 72,8 mJ/m² pour l'eau, 21,8 mJ/m² pour le n-octane et 50,8 mJ/m² pour l'interface eau–n-octane. En utilisant ces données, calculer les paramètres suivants :

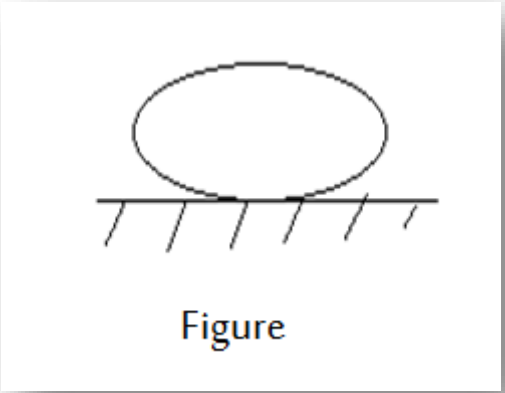
a) le travail de cohésion de n-octane et de l'eau

b) le travail de l'adhésion entre l'octane et l'eau

c) le coefficient initial d'étalement (S) du n-octane sur l'eau, conclusion

1- On considère une surface goutte d'eau déposée sur une surface hydrophobe considérée comme plane (voir figure ci-dessous).

- indiquez l'angle de contact θ et les tensions superficielles qui existent?
- Donnez l'équation d'équilibre de la goutte?



Figure

2. donnez le coefficient d'étalement S d'une goutte sur un substrat?

3. Quel est le signe de S dans la situation ci-dessus ?

4. À quelle situation correspondrait une valeur de S supérieure à 0 ?

5- Donner la valeur de l'angle de contact formé par une goutte d'eau et une goutte de lait lorsqu'elles sont placées sur un substrat en téflon, en utilisant les valeurs de tensions superficielles données ci-dessous.

$\gamma_{eau/air} = 0{,}072\ J.m^{-2}$ $\gamma_{lait/air} = 0{,}043\ J.m^{-2}$

$\gamma_{liq/téflon} = 0{,}050\ J.m^{-2}$ $\gamma_{téflon/air} = 0{,}019\ J.m^{-2}$

Références

1. Mouette, J., & Charlaix, E. (2002). Physique des Surfaces et des Interfaces. *from the course by CHARLAIX E.,(Available at: http://malsain. org/∼joss/surfaces/, accessed 25.1. 12).*

2. Andrieu, S., & Muller, P. (2005). Les surfaces solides: concepts et méthodes (pp. 109-130). Cairn. info.

3 . Ibach, H. (2006). Physics of surfaces and interfaces. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

4. KENOUCHE, S. (2016). Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène. Notes de cours, Université de Biskra, Année universitaire, 2017.

5. Hamieh, T. *Cours de Physico-Chimie des Colloïdes* [Notes de cours / Polycopié]. École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Université de Haute-Alsace. (2000).

6. Rio, E., & Poulard, C. (s.d.). Adhésion [Polycopié de cours - 5e année]. Département Matériaux, Polytech Paris-Sud

7. Ibach, H., & Lüth, H. (2013). Solid-state physics: an introduction to principles of materials science. Springer Science & Business Media.

8. Thermodynamique des surfaces et interfaces des systems capillaries volume 7; Michel Soustelle ; ISTE Edition Ltd (2016).