

tension interfaciale

Physique thermique et statistique (PHY2215)

treizième cours

François Schiettekatte
Université de Montréal
Hiver 2009

1

Surfaces

- Modèle de Young
- Formation des gouttes
- Équation de Gibbs-Duhem
- Relation pression \leftrightarrow courbure
- Équation de Gibbs-Duhem
 - Influence de la courbure sur la pression de vapeur
- nanocalorimétrie
- nanobulles

2

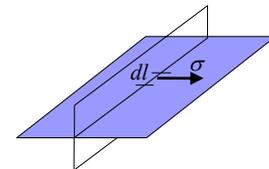
tension interfaciale

- tension interfaciale
 - force présente à l'interface entre deux phases
 - Causée par l'énergie nécessaire pour briser des liens ou former des liens avec une autre substance
 - dans les systèmes en séparation de phase
 - le système tente de minimiser cette énergie
 - interface avec phase "vapeur": tension de surface
- Modèle de Young
 - on considère l'interface comme une membrane élastique d'épaisseur infinitésimale entre les deux phases
 - valide pour les liquides, mais pas pour les solides

3

Modèle de Young

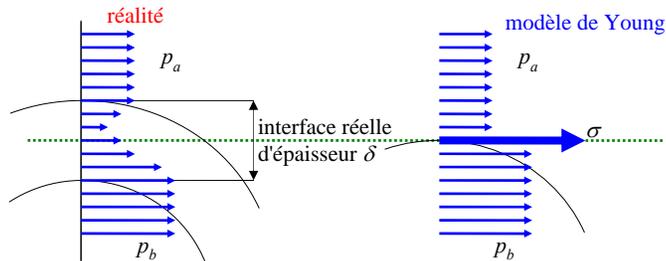
- on coupe une surface en deux (ex: bulle de savon)
- pour chaque élément dl de la coupure, il faudra exercer une force σ par unité de longueur pour maintenir l'équilibre



4

Modèle de Young

- la tension de surface représente la force nécessaire à équilibrer les pressions entre les deux phases



5

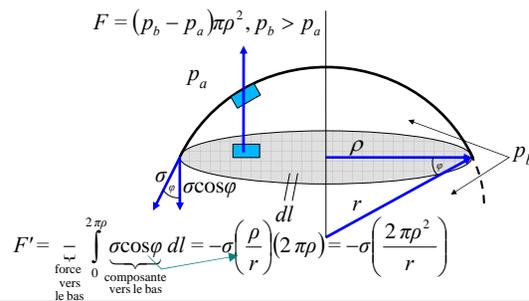
Modèle de Young

- critère d'équilibre
 - supposons qu'on sectionne par un plan arbitraire une interface entre phases *a* et *b*
 - l'interface possède une courbure quelconque
 - supposons la sphérique pour l'instant
 - Examinons le bilan des forces au niveau du plan de section (en gris sur le schéma de la page suivante)
 - les forces doivent s'équilibrer
 - la différence de pression projetée sur le plan équivaut à une force vers le haut
 - avant de sectionner le plan, le reste de l'interface maintenait l'interface en place grâce à une tension σ vers le bas

6

Modèle de Young

- critère d'équilibre
 - bilan des forces sur la section



7

Modèle de Young

- critère d'équilibre
 - $F + F' = 0 \Leftrightarrow F = -F' \Leftrightarrow (p_b - p_a) \pi \rho^2 = \sigma \left(\frac{2\pi\rho^2}{r}\right)$

$$\Rightarrow p_b - p_a = \frac{2\sigma}{r}$$
 - plus généralement, la surface peut être décrite par deux rayons de courbure et

$$p_b - p_a = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$
 - relation de Laplace
 - en quelque sorte, la "tension" dans la "membrane" que constitue la surface fait que la pression à l'intérieur est plus élevée

8

Modèle de Young

□ interface avec une phase solide

- le solide peut opposer une force
- si on considère un solide rigide l'équilibre des forces impose

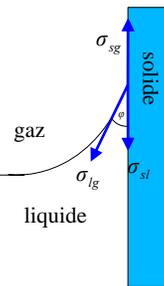
$$\sigma_{lg} \cos\varphi = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$$

■ équation de Young

- relation entre les différentes tensions

- on doit avoir $-\sigma_{lg} < \sigma_{sg} - \sigma_{sl} < \sigma_{lg}$ sans quoi le liquide:

- ne mouillera pas la surface
- mouillera complètement la surface



force capillaire

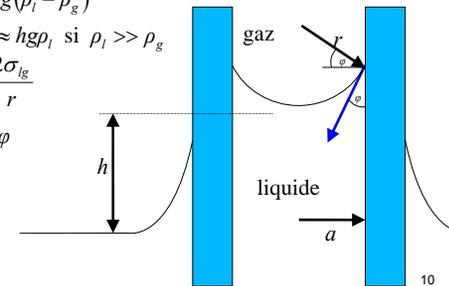
□ soit un tube de rayon a plongé dans un liquide

- si $a < r$, $r \cos\varphi = a$
 - r : rayon du ménisque
- gravité: $p_l = p_g + hg(\rho_l - \rho_g)$
 $\Rightarrow p_l - p_g \approx hg\rho_l$ si $\rho_l \gg \rho_g$

- Young: $p_l - p_g = \frac{2\sigma_{lg}}{r}$

- $\sigma_{lg} = \frac{1}{2} hg\rho_l a / \cos\varphi$
- mesure de σ_{lg}

- $h \approx \frac{2\sigma_{lg} \cos\varphi}{g\rho_l a} \sim \frac{1}{a}$



travail exercé par la tension de surface

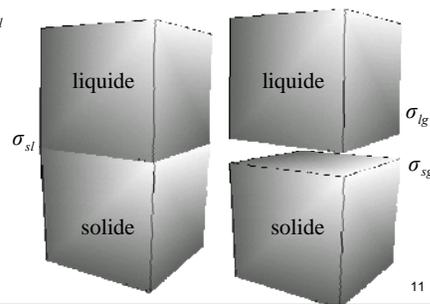
■ travail exercé par la tension de surface

□ on sépare un liquide d'un solide

- $W_s = \sigma_{lg} + \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$

■ par Young

- $W_s = \sigma_{lg}(1 + \cos\varphi)$



travail exercé par la tension de surface

□ on sépare ou "clive" un solide

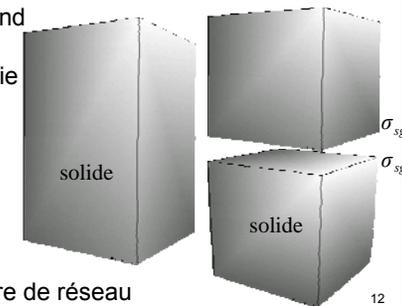
- $W_s = 2\sigma_{sg}$

- ce travail correspond à couper des liens atomiques d'énergie Φ en deux

- $\sigma_{sg} = \frac{\Phi}{2} \nu$

- pour un réseau cubique, $\nu = 1/b^2$

b étant le paramètre de réseau



travail exercé par la tension de surface

- Lorsqu'on exerce un tel travail, ce travail correspond à l'énergie fournie aux atomes, plus le travail exercé sur l'environnement, moins l'énergie associée à l'entropie gagnée dans le processus, i.e. l'énergie libre de Gibbs

$$G \equiv E - TS + pV$$

- autrement dit, la tension interfaciale est l'énergie libre de Gibbs par unité de surface $G = \sigma A$
- si aucun changement ne se produit au niveau de la surface, on pourrait recoller les surface, et regagner le travail
 - cette énergie est donc "libre"
 - c'est un travail réversible (comme pV)
 - en réalité, c'est un peu plus compliqué

13

travail exercé par la tension de surface

- petit ajout à la relation thermodynamique fondamentale

- au dernier cours, nous avons défini

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

- comme nous venons de le voir, la tension de surface ajoute l'énergie σ par unité de surface dA
- notre relation fondamentale deviendra donc

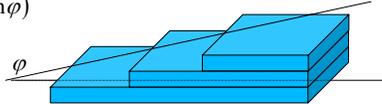
$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \sigma dA$$

14

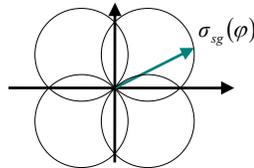
forme d'un petit cristal à l'équilibre

- Si nous avons affaire à un cristal et que la surface est vicinale, pour un réseau cubique

- $v = \frac{1}{b^2}(\cos\varphi + \sin\varphi)$



- $\sigma_{sg}(\varphi) = \frac{\Phi}{2b^2}(\cos\varphi + \sin\varphi)$



15

forme d'un petit cristal à l'équilibre

- forme d'un petit cristal à l'équilibre

- un petit cristal tentera de minimiser son énergie libre:

$$G_s = \int \sigma dA$$

- dans le cas d'un liquide, $G_s = \int \sigma dA = \sigma \int dA$ et on minimise la quantité de surface, ce qui donne?

- pour un cristal, σ n'est pas isotrope
- considérons un prisme rectangulaire de dimension x, y, z , on voudra minimiser

$$G_s = \sum \sigma A = \sigma_x(2yz) + \sigma_y(2xz) + \sigma_z(2xy)$$

- au minimum $dG_s = d[2\sigma_x yz + 2\sigma_y xz + 2\sigma_z xy] = 0$

$$\Rightarrow 2\sigma_x(y dz + z dy) + 2\sigma_y(x dz + z dx) + 2\sigma_z(x dy + y dx) = 0$$

16

forme d'un petit cristal à l'équilibre

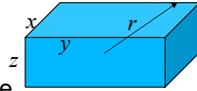
- par ailleurs, $V = xyz$ est constant, donc $dV = xydz + zydx + xzdy = 0$
- on introduit le multiplicateur de Lagrange λ

$$\lambda xydz + \lambda zydx + \lambda xzdy = 0$$
- on additionne avec l'expression pour dG

$$(2\sigma_x y + 2\sigma_y x + \lambda xy)dz + (2\sigma_x z + 2\sigma_z x + \lambda xz)dy + (2\sigma_z y + 2\sigma_y z + \lambda yz)dx = 0$$
- comme dx , dy et dz sont indépendants, chaque terme = 0

$$(2\sigma_x y + 2\sigma_y x + \lambda xy) = 0 \Rightarrow -\frac{\lambda}{2} = \frac{\sigma_x}{x} + \frac{\sigma_y}{y}$$
- mais λ est le même

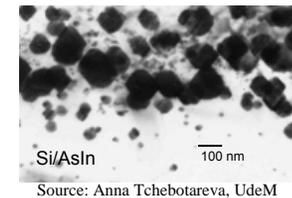
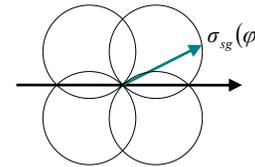
$$\Rightarrow \frac{\sigma_x}{(x/2)} = \frac{\sigma_y}{(y/2)} = \frac{\sigma_z}{(z/2)} = \frac{\sigma(\vec{r})}{r} = cte$$



17

forme d'un petit cristal à l'équilibre

- cette équation est connue comme la relation de Wulff
- elle implique de la dimension d'un petit cristal à partir du centre sera inversement proportionnelle à la tension de surface dans cette direction (pas uniquement dans les directions x , y , z)



18

formation des gouttes dans les nuages

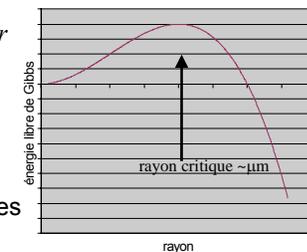
- un exemple: soit un nuage saturé de vapeur d'eau
 - on cherche comment la variation d'énergie de Gibbs associée à la condensation est influencée en par la taille des gouttes d'eau qui se forment
 - en termes de taille, $N = \rho_l \frac{4\pi}{3} r^3 \Rightarrow \Delta G = \Delta\mu \rho_l \frac{4\pi}{3} r^3$
 - ρ_l la concentration de molécules dans la phase liquide
 - si on ajoute le terme de tension interfaciale

$$\int dA \propto r^2 \Rightarrow \Delta G = \Delta\mu \rho_l \frac{4\pi}{3} r^3 + \sigma 4\pi r^2$$
 - dans une situation où l'énergie de Gibbs est favorable pour la formation d'une phase liquide (condensation), $\Delta\mu < 0$

19

formation des gouttes dans les nuages

- traçons l'énergie de Gibbs vs r
 - rayon critique
 - les gouttelettes plus petites s'évaporeront
 - les gouttelettes plus grosse croîtront
- mais alors, comment les gouttes arrivent-elle à se former?



20

formation des gouttes dans les nuages

- mais alors, comment les gouttes arrivent-elle à se former?

Réponse:

- Éventuellement, $\Delta\mu$ devient énorme loin de l'équilibre et la moindre perturbation induira une *transition de phase homogène*

21

équation de Gibbs-Duhem

■ Équation de Gibbs-Duhem

- au dernier cours, nous avons vu que $dE = TdS - pdV + \mu dN$
- considérons que $E = E(S, V, N)$
- comme E, S, V et N sont toutes des variables extensives, si S, V et N augmentent par un facteur α , E doit également augmenter par un facteur α
 $E(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha E(S, V, N)$
- en particulier, choisissons $\alpha = 1 + \gamma, |\gamma| \ll 1$

22

équation de Gibbs-Duhem

- on peut donc faire une expansion en série de E autour de $\gamma = 0$:

$$(1+\gamma)E(S, V, N) = E(\cancel{S}, \cancel{V}, \cancel{N}) + \gamma E(S, V, N) = E((1+\gamma)S, (1+\gamma)V, (1+\gamma)N)$$

$$\approx E(\cancel{S}, \cancel{V}, \cancel{N}) + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} \gamma S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} \gamma V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V} \gamma N$$

- les γ s'annulent, et

$$E(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V} N$$

$$E = TS - pV + \mu N$$

- et ainsi

... sous une forme non différentielle

23

équation de Gibbs-Duhem

- il s'en suit deux choses:

- l'énergie de Gibbs $G \equiv E - TS + pV = \mu N \Rightarrow \mu = G/N$
i.e. le potentiel chimique représente l'énergie libre par particule pour une substance homogène
- la différentielle totale de l'énergie $E = TS - pV + \mu N$ est

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

- or $dE = TdS - pdV + \mu dN$
- donc, la somme des autres termes doit être égal à 0

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

- c'est l'équation de Gibbs-Duhem

24

pression de vapeur à l'équilibre

pression de vapeur à l'équilibre

- soit une goutte liquide en équilibre à T constant dans un environnement saturé de sa phase vapeur, pour chaque phase:

- puisque $dT=0$; $-v_v dp_v + d\mu_v = 0$, $-v_l dp_l + d\mu_l = 0$

$$\mu_v = \mu_l \Rightarrow d\mu_v = d\mu_l$$

- donc $v_v dp_v = v_l dp_l \Rightarrow dp_l = \frac{v_v}{v_l} dp_v$

- v est le volume molaire

- de l'équation de Laplace

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = dp_l - dp_v = \frac{v_v}{v_l} dp_v - dp_v = \left(\frac{v_v - v_l}{v_l}\right) dp_v$$

25

pression de vapeur à l'équilibre

- or, $v_l \ll v_v$; de plus, si on considère la vapeur comme un gaz parfait, $v_v = kT/p_v$, donc

$$d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \frac{kT}{v_l} \frac{dp_v}{p_v}$$

- on intègre l'équation d'un rayon infini à r et de p_0 à p_v , où p_0 est la pression de vapeur pour une surface plane

$$\int_{\infty}^r d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = \int_{p_0}^{p_v} \frac{kT}{v_l} \frac{dp_v}{p_v} \Rightarrow \frac{kT}{v_l} \ln\left(\frac{p_v}{p_0}\right) = \frac{2\sigma}{r} \Rightarrow \ln\left(\frac{p_v}{p_0}\right) = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_l}{kT}$$

26

pression de vapeur à l'équilibre

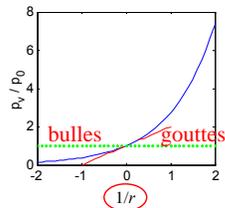
- Donc $p_v = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma}{r} \frac{v_l}{kT}\right)$

- Pression de vapeur énorme pour r petit

- les petites gouttes s'évaporent très vite

- À l'inverse, les bulles tendent à se remplir d'autant plus qu'elles sont petites

- difficulté de former une bulle spontanément
- besoin d'un site de germination



27

nanocalorimétrie

François Schiettekatte

UIUC: Mike Efremov, Ming Zhang,
Eric Olson, Alex Kwan, Les Allen

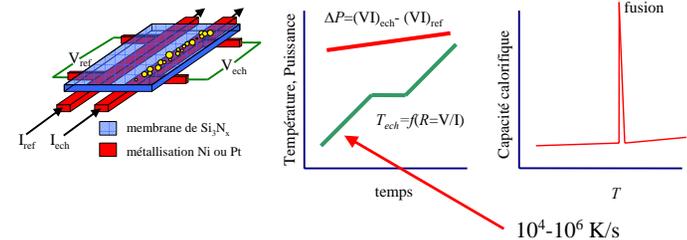
28

Calorimétrie

- Mesure de la chaleur générée ou absorbé par une réaction ou un changement d'état
- Calorimétrie différentielle à balayage: DSC
 - On chauffe à vitesse égale (dT/dt) deux cellules (échantillon et référence)
 - On mesure la différence de puissance (ΔP) nécessaire à faire chauffer la cellule contenant l'échantillon p/r à la référence
 - capacité calorifique
 - chaleur latente
 - il s'agit d'une mesure de volume

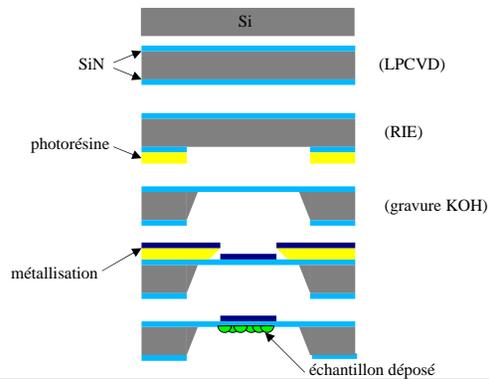
29

nanocalorimétrie: principe de base



30

fabrication



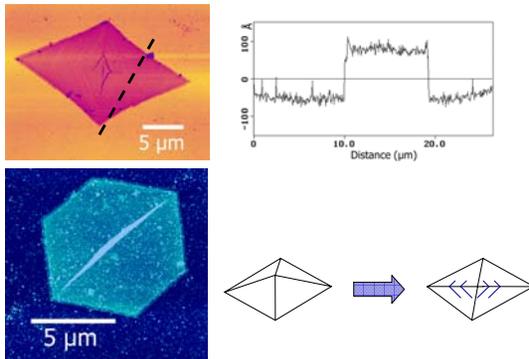
31

Survol: du plus gros au plus petit

- cristaux de polymères
- décroissance du point de fusion
- nombres magiques?

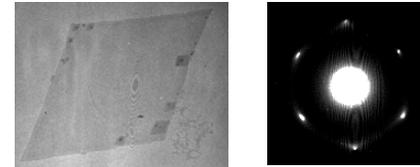
32

cristaux de polymères: AFM



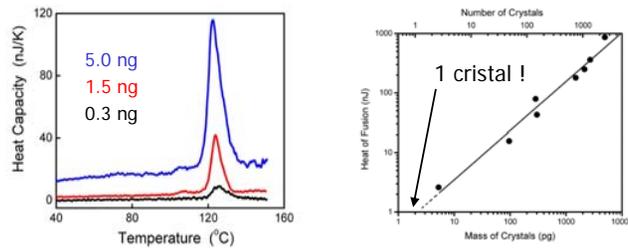
33

cristaux de polymères: TEM



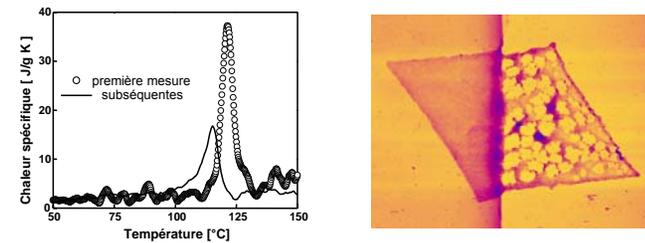
34

cristaux de polymères: calorimétrie



35

cristaux de polymères: calorimétrie



36

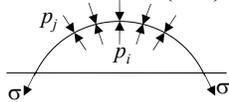
décroissance du point de fusion



équation de Laplace:

$$p_i - p_j = \sigma_{ij} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\Rightarrow dp_i - dp_j = d \left(\frac{2\sigma_{ij}}{r} \right), \quad r = r_1 = r_2$$



équation de Gibbs-Duhem (phase i):



$$s_i dT - dp_i / \rho_i + d\mu_i = 0$$

$$d\mu_i = d\mu$$

37

décroissance du point de fusion

Hypothèse: coquille liquide (LSM)

$$s_l dT - dp_l / \rho_l + d\mu_l = 0$$

$$-(s_s dT - dp_s / \rho_s + d\mu_s = 0)$$

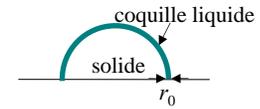
$$(s_l - s_s) dT - dp_l / \rho_l + dp_s / \rho_s = 0$$

Chaleur latente:

$$\therefore l = T_f (s_l - s_s) \Rightarrow \frac{l}{T_f} dT = \frac{dp_l}{\rho_l} - \frac{dp_s}{\rho_s} = \frac{dp_l}{\rho_l} - \frac{dp_s}{\rho_s} + \frac{dp_l - dp_s}{\rho_s}$$

$$= -dp_l \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l} \right) - \frac{1}{\rho_s} (dp_s - dp_l) = -\frac{1}{\rho_s} \left[\frac{dp_l}{\rho_s} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) - (dp_s - dp_l) \right]$$

$$= -\frac{1}{\rho_s} \left[d \left(\frac{2\sigma_{lv}}{r} \right) \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) + d \left(\frac{2\sigma_{sl}}{r - r_0} \right) \right]$$



on ajoute et on soustrait

38

décroissance du point de fusion

$$\int_{T_f}^{T'} dT = -\frac{T_f}{l} \int_{r=r_0}^{r=r'} \frac{1}{\rho_s} \left[d \left(\frac{2\sigma_{lv}}{r} \right) \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) + d \left(\frac{2\sigma_{sl}}{r - r_0} \right) \right]$$

$$T' - T_f = -\frac{T_f}{l\rho_s} \left[\frac{2\sigma_{lv}}{r'} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) + \frac{2\sigma_{sl}}{r' - r_0} \right] = -\frac{T_f}{l\rho_s r'} \left[2\sigma_{lv} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) + \frac{2\sigma_{sl}}{1 - r_0/r'} \right]$$

Décroissance du point de fusion:

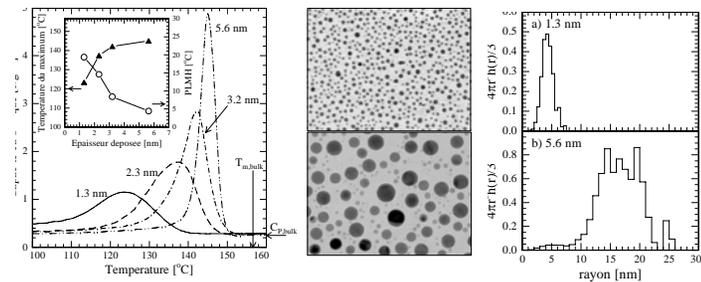
$$\Delta T = T_f - T(r) = \frac{T_f 2\sigma'}{l\rho_s r}$$

$$\sigma'_{LSM} = \left(\frac{\sigma_{sl}}{1 - \frac{r_0}{r}} + \sigma_{lv} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right)$$

$$\sigma'_{HGM} = \sigma_{sv} - \sigma_{lv} (\rho_s / \rho_l)^{2/3}$$

39

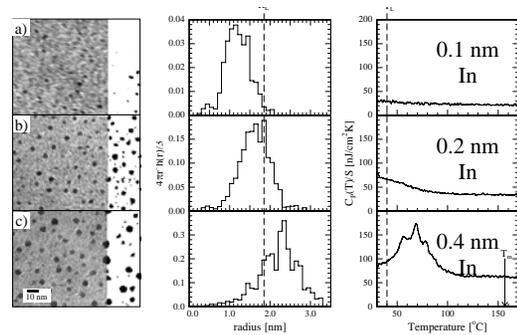
décroissance du point de fusion



M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene, and L. H. Allen *Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements* Phys. Rev. B **62**, 10548 (2000)

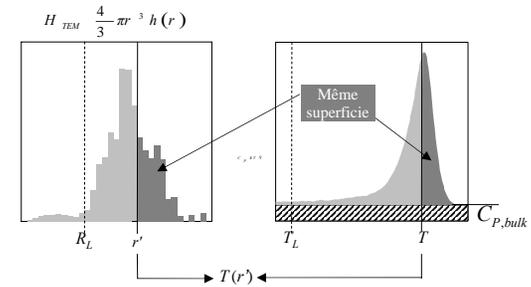
40

décroissance du point de fusion



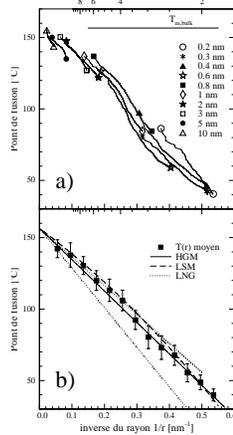
41

décroissance du point de fusion



42

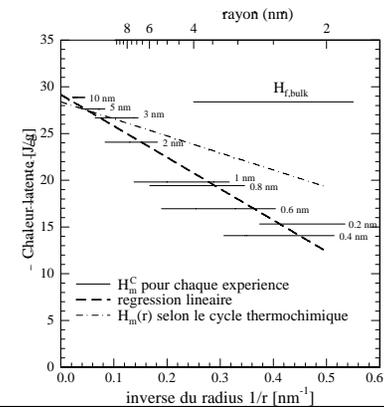
décroissance du point de fusion



- bon regroupement
- moyenne linéaire $\Delta T = \frac{T_m}{H_f} \frac{2\sigma'}{\rho_s r}$
- expérimental $\sigma' = (53 \pm 3) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$
- littérature
 - HGM $\sigma' = \sigma_{sv} - \sigma_{lv} (\rho_s / \rho_l)^{2/3}$
 $\sigma' = (43 \pm 10) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$
 - LSM: $\sigma' = \left(\frac{\sigma_{sl}}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_l}} + \sigma_{lv} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right)$
 - limite sur r_0
 - $r_0 < 0.5 \text{ nm}$

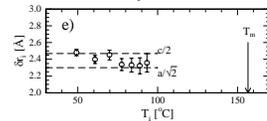
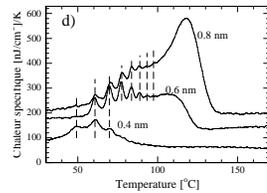
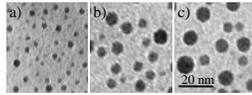
43

décroissance de la chaleur latente



44

nombre magiques



- séparation en rayon:

$$T_m - T_i = \frac{T_m \cdot 2\sigma'}{H_f \rho_s r_i}$$

$$\delta r_i = \frac{2\sigma' T_m}{H_f \rho_s} \frac{T_{i+1} - T_i}{(T_m - T_i)(T_m - T_{i+1})}$$

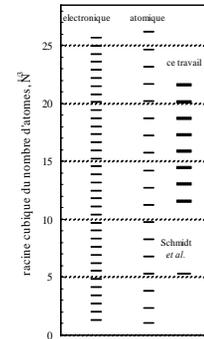
- équivaut à 1 monocouche d'Indium

- effet de couches atomiques
- $T(r) \propto 1/r$

M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E. A. Olson, A. T. Kwan, R. S. Berry, and L. H. Allen
Discrete Periodic Melting Point Observations for Nanostructure Ensembles Phys. Rev. Lett. **85**, 3560 (2000)

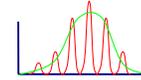
45

nombre magiques



Pourquoi de tels maxima? Deux avenues:

- distribution non-uniforme de la taille des particules



- l'énergie des particules oscille entre r and $r+\delta r$

- nombre magiques:

- atomiques: $N_a = (10i^3 - 15i^2 + 11i - 3)/3$

- électroniques: $N_e \approx i(i+1)(i+2)/3$

- ~ 50 eV/particule pour des amas de 1500 atomes

- observés sur une surface
- jusqu'à 10000 atomes
- énergie mesurée

46

conclusions (nanocalorimétrie)

- La physique du XIXe siècle peut expliquer des expériences du XXIe siècle
- effets discrets dus aux couches atomiques
- mesure sur des monocristaux de polymères
- sensibilité < monocouche @ 30 meV/at (i.e. fusion)
- la nanocalorimétrie est aux surfaces ce que la DSC est au volumes

47

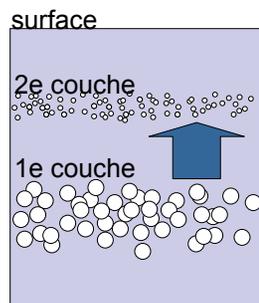
Nanobulles

■ Motivation

- Impuretés métalliques
 - néfastes pour les dispositifs semi-conducteurs
- Nanobulles:
 - excellent pour le piégeage interne de telles impuretés
 - plus efficaces que la simple surface du silicium
- Les effets de capillarité pourraient-ils en être responsables

48

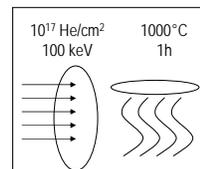
Procédure expérimentale



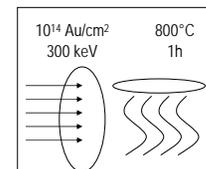
49

Procédure expérimentale

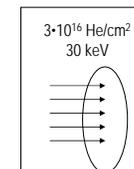
Création de la 1e couche de nanobulles (33 nm)



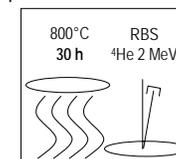
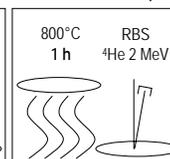
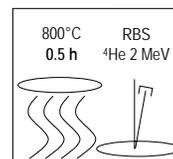
Contamination



He pour la 2e couche

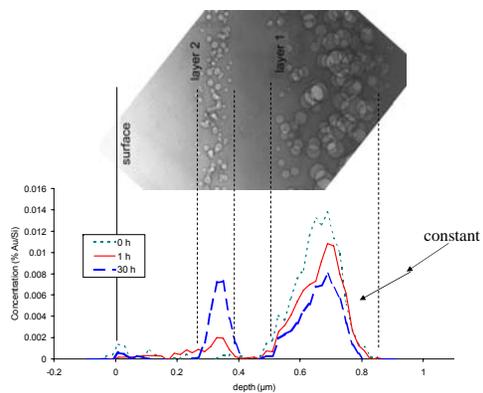


Création de la deuxième couche (10 nm) et mesure du transport de Au



50

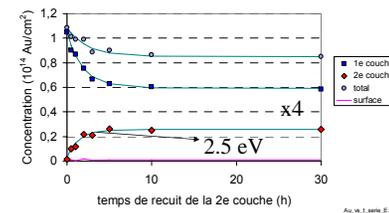
Résultats



51

Évolution de la concentration dans les différentes couches

- Les petites nanobulles (12 nm) sont 4x plus efficaces que les grandes (34 nm)
- La quantité de Au perdu correspond à sa solubilité dans le Si

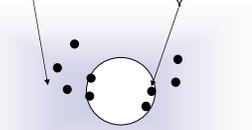


52

Thermodynamique

■ Potentiel chimique

- équilibre des bulles avec l'environnement:

$$\mu_0 + kT \ln [j] = kT \ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] - \beta, \quad \beta = \frac{2\sigma}{r} v$$


$$\ln \left(\frac{p_v}{p_0} \right) = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_l}{kT}$$

Le signe "-" vient de la courbure négative

53

Thermodynamique

■ Potentiel chimique:

- calculé $\beta = \phi \frac{f}{2\sqrt{3}} \frac{a}{R}$, $\beta_2 - \beta_1 = 43 \pm 16$ meV
- mesuré $\beta_2 - \beta_1 = kT \ln \left[\frac{\theta_2}{\theta_1} \right] = kT \ln \left[\frac{(1-\alpha) k_1 A_1}{\alpha k_2 A_2} \right] = 130$ meV
- reconstruction de surface? ($k_1/k_2 \sim 50\%$)
- Efficacité des petites nanobulles due à la fois à leur courbure plus prononcée et à des effets de reconstruction

54

À retenir (mais pas pour l'examen!)

- pour les petites particules, les effets de surface deviennent importants (et même dominants)

■ Équation de Young

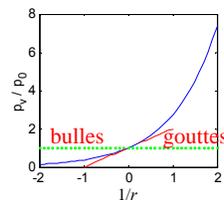
- capillarité, forme des cristaux, germination

■ pression/concentration

$$\ln \left(\frac{p_v}{p_0} \right) = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_l}{kT}$$

■ point de fusion

$$\Delta T = \frac{T_m}{H_f} \frac{2\sigma'}{\rho_s r}$$



55

Semaine prochaine

■ Intra mardi 12h30-14h20

- **Vous avez droit à une feuille 8.5"x11" recto-verso**

■ Pas de cours jeudi

■ Je serai absent à partir de samedi

- Écrivez-moi
- Allez voir Matthieu

56