

L'ESSENTIEL

> Les premières observations fiables de nanobulles stables, formées sur une surface, datent de 2000.

> On s'attendrait à ce que des bulles de cette taille aient une pression interne très élevée, qui aurait dû les faire disparaître en quelques microsecondes.

> Leur stabilité s'explique par l'accrochage de leur contour sur la surface.

> Les nanogouttes de surface sont des systèmes analogues. Les nanobulles et nanogouttes de surface interviennent dans de nombreux processus, notamment en génie chimique.

L'AUTEUR



DETLEF LOHSE
professeur de physique
des fluides à l'université
de Twente, aux Pays-Bas,
lauréat du prix Balzan en 2018

Le paradoxe des nanobulles

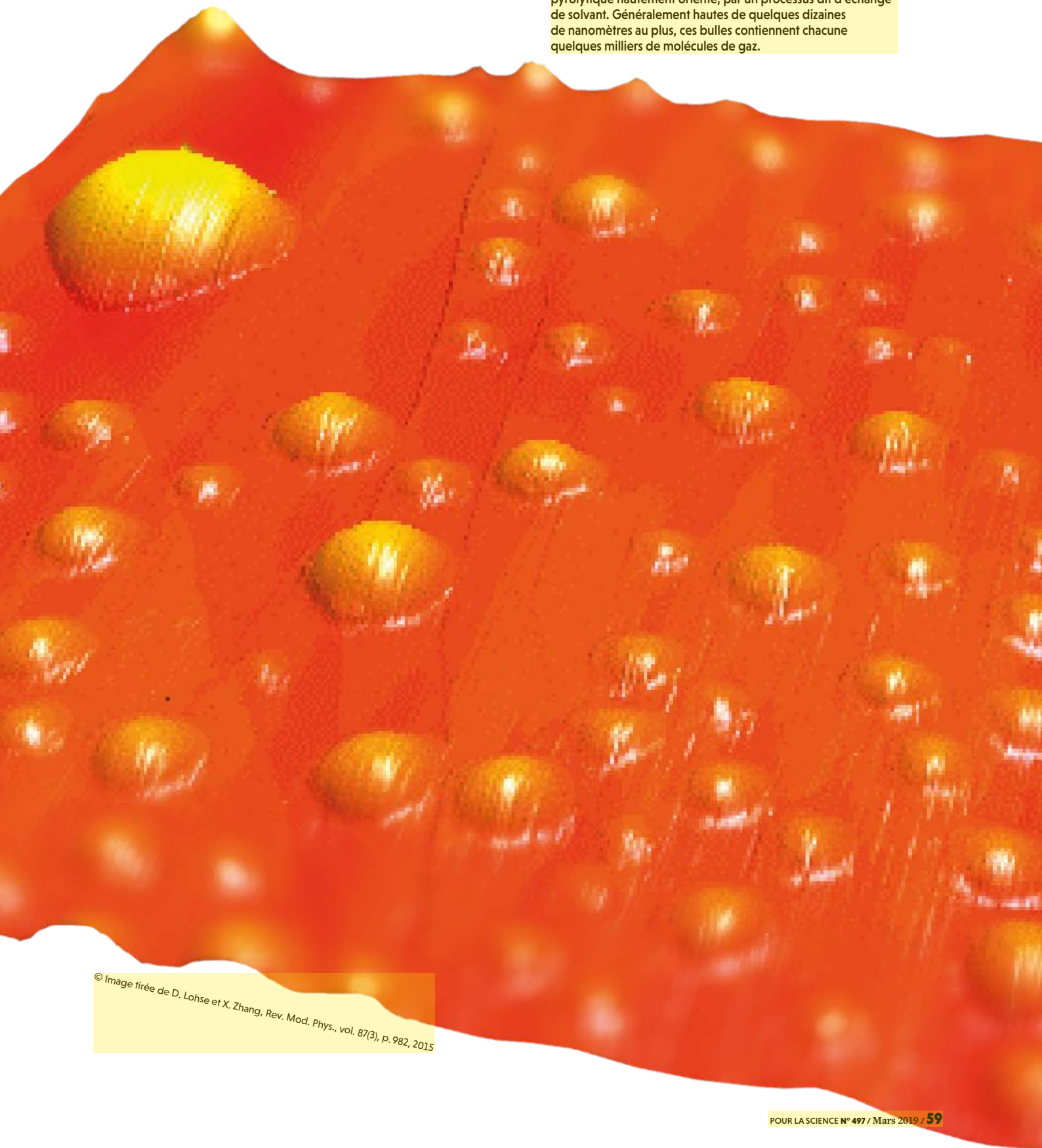
Depuis près de vingt ans, on sait que des bulles de taille nanométrique accrochées à une surface ont une durée de vie de plusieurs jours. Or les physiciens calculaient qu'elles devraient se dissoudre en quelques microsecondes... : une énigme qu'ils n'ont résolue que récemment.

On peut observer quotidiennement la danse hypnotique de bulles d'air dans de l'eau ou un autre liquide. Mais ces objets familiers sont souvent éphémères : après s'être formées, les bulles remontent rapidement à la surface du liquide, où elles éclatent. Certaines d'entre elles, cependant, restent accrochées à une surface et s'y maintiennent longtemps, ce qui est plus intrigant.

Voici une façon simple d'en produire. Remplissez un verre avec de l'eau froide du robinet et laissez-le reposer dans une pièce chaude : de petites bulles d'air se forment sur les parois internes du verre (*voir la figure page 60*). Pourquoi ces bulles naissent-elles ? L'eau du robinet est généralement saturée d'air, et les gaz se dissolvent beaucoup mieux dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Or dans le verre, l'eau froide du robinet se réchauffe peu à peu pour atteindre la température ambiante. Par conséquent, la solubilité du gaz diminue et l'eau devient sursaturée en air : des bulles d'air apparaissent alors sur les parois du verre. Selon la taille du récipient, ces bulles d'air ont une durée de vie qui peut atteindre plusieurs jours.

>

Cette image obtenue par microscopie à force atomique montre des nanobulles qui se sont formées sur une surface de graphite pyrolytique hautement orienté, par un processus dit d'échange de solvant. Généralement hautes de quelques dizaines de nanomètres au plus, ces bulles contiennent chacune quelques milliers de molécules de gaz.



© Image tirée de D. Lohse et X. Zhang, Rev. Mod. Phys., vol. 87(3), p. 982, 2015

Les bulles qui apparaissent sur la paroi du verre sont plutôt petites, mais on peut se demander quelle est leur taille minimale. Est-il possible de créer ainsi des bulles nanométriques, c'est-à-dire dont le diamètre est de quelques milliardièmes de mètre? Les physiciens ont longtemps pensé que non.

Pourquoi? La raison est assez simple: selon une loi physique bien connue, plus les bulles sont petites, plus leur pression interne est élevée par rapport à la pression externe. Plus précisément, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, que l'on nomme pression de Laplace, est égale à $2\sigma/R$, où σ désigne la tension superficielle du liquide et R est le rayon de la bulle (voir l'encadré page ci-contre). Il s'ensuit que pour une toute petite bulle, sa pression interne est si élevée qu'une partie du gaz qui la remplit diffuse dans le liquide environnant et s'y dissout. De ce fait, la bulle rétrécit, ce qui fait encore augmenter la pression interne, et ainsi de suite: la bulle devient de plus en plus petite et finit par disparaître.



© D. Lohse

Dans un verre où l'on verse de l'eau froide du robinet et qu'on a laissé reposer dans un endroit où la température est plus douce, des bulles d'air se forment sur les parois. Le phénomène est dû au fait que la solubilité de l'air dans l'eau diminue quand la température augmente: des bulles naissent quand l'eau devient sursaturée en air.

UNE STABILITÉ INATTENDUE

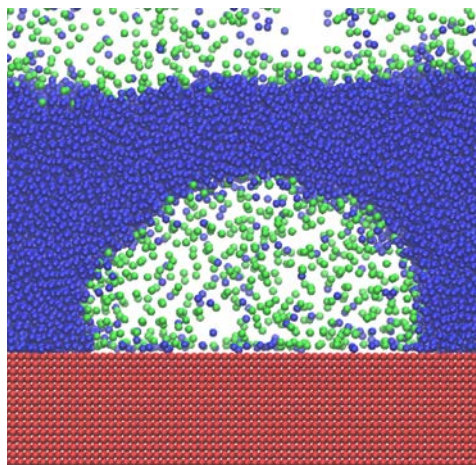
Les équations d'Epstein-Plesset (du nom des physiciens américains Paul Epstein et Milton Plesset qui les ont étudiées en 1950) décrivent la dynamique de cette diffusion du gaz dans le liquide. Elles permettent ainsi de calculer la durée de vie d'une bulle dans l'eau. On trouve qu'une bulle d'air mesurant 10 nanomètres de diamètre devrait se dissoudre en un millionième de seconde. Et des bulles plus petites devraient disparaître encore plus rapidement...

Pourtant, les bulles nanométriques – les nanobulles – ont souvent une durée de vie beaucoup plus longue, assez pour être observables dans les expériences. Les premières tentatives d'observation de nanobulles, qui datent des années 1990, ont laissé sceptiques la plupart des spécialistes. Cependant, en 2000, deux équipes, l'une (Shi-Tao Lou et ses collègues) à l'Institut de recherches nucléaires de Shanghai, en Chine, l'autre (Naoyuki Ishida et ses collègues) à l'université de Kyoto, au Japon, ont publié des images, obtenues par microscopie à force atomique, de ce qui semblait bien être des nanobulles de surface. Depuis, grâce à l'amélioration des techniques expérimentales, d'autres travaux ont confirmé l'existence de ces structures (voir la figure page 58) et montré que les nanobulles peuvent subsister plusieurs jours sur une surface – soit une durée supérieure de plus de 11 ordres de grandeur à celle prédite par le calcul d'Epstein-Plesset!

Face à un aussi grand désaccord entre les observations et la théorie, il faut aborder le problème sous un nouvel angle. En particulier, la

confrontation avec des simulations numériques du phénomène peut se révéler utile. C'est ce que nous avons fait en 2012. Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire de nanobulles posées sur une surface (voir la figure ci-dessous). Dans une telle simulation, l'ordinateur calcule le mouvement de chacune des molécules, celles-ci étant en nombre limité pour que le calcul soit faisable. Les nanobulles simulées se dissolvaient en moins d'une microseconde, ce qui était en bon accord avec le modèle théorique, mais très éloigné de la réalité!

Ainsi, depuis le début des années 2000, le paradoxe posé par la stabilité des nanobulles



Des simulations de dynamique moléculaire réalisées par l'auteur et ses collègues, comme celle représentée ici, indiquaient que les nanobulles devaient se dissoudre dans le liquide en quelques microsecondes, comme le prévoyaient les calculs théoriques mais contrairement à ce que l'on observait. Ces simulations ne prenaient pas en compte l'accrochage du contour de la bulle sur la surface, phénomène qui s'est révélé jouer un rôle crucial.

a intrigué les physiciens. Comme nous allons le voir, il n'a été résolu que récemment, vers 2015. Il s'agit d'une avancée importante, d'autant que l'intérêt d'une bonne compréhension de la physique des nanobulles n'est pas qu'académique : des bulles ou des gouttes nanométriques se forment et interviennent dans un grand nombre de processus naturels ou industriels, et j'en donnerai plus loin quelques exemples.

Avant d'expliquer comment le paradoxe de la stabilité des nanobulles a été résolu, précisons comment on produit ces objets en laboratoire. La façon la plus simple de les obtenir est le procédé dit d'échange de solvant. Typiquement, on recouvre une surface solide (généralement hydrophobe) avec de l'éthanol (alcool) saturé en gaz, puis on remplace ce très bon solvant en le chassant avec un autre solvant (de l'eau par exemple) dans lequel le gaz est moins soluble. Le mélange d'éthanol et d'eau qui se forme localement est alors sursaturé en gaz, ce qui entraîne la nucléation de bulles sur la surface.

Venons-en à présent au problème de la stabilité. Dans un premier temps, les physiciens ont tenté d'expliquer la persistance des nanobulles de surface par la présence d'impuretés ou de « salissures ». Une hypothèse particulièrement populaire était celle d'une

stabilisation par des agents tensioactifs (qui diminuent la tension superficielle), constitués par les inévitables et minuscules particules qui subsistent même au plus haut niveau de propreté et qui s'accumuleraient à la surface des bulles. Mais cette hypothèse a fini par être écartée pour diverses raisons.

Alors, que se passe-t-il ? La clé de la stabilité des nanobulles se situe au niveau de leur angle de contact avec la surface solide (voir la figure page 62). Cette grandeur est une autre particularité intrigante des nanobulles. En effet, l'angle de contact des bulles de taille ordinaire garde une valeur constante, qui dépend uniquement des tensions superficielles des interfaces liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz. C'est la loi classique dite de Young-Dupré. Or les mesures effectuées sur des nanobulles de surface ont montré que leur angle de contact (mesuré entre la surface et le côté interne de la bulle) est bien plus petit que l'angle de Young et que, de plus, il varie avec la taille de la nanobulle.

L'ACCROCHAGE SUR LA SURFACE JOUE UN RÔLE CLÉ

En 2013, Xuehua Zhang, de l'université de Melbourne, en Australie, et trois de ses collègues ont réalisé des expériences qui ont permis de franchir un pas considérable dans la résolution de cette question et de celle de la stabilité. Ces chercheurs ont constaté que les nanobulles placées dans de l'eau sous-saturée en gaz se dissolvent non pas *via* une diminution de leur taille latérale (le diamètre du disque que la bulle occupe sur la surface), mais *via* une diminution de leur angle de contact (voir la figure page 64). Autrement dit, la ligne de contact solide-liquide-gaz de la bulle reste bloquée, et la diminution de la quantité de gaz contenue dans la bulle se traduit par un aplatissement de celle-ci, et donc par une augmentation du rayon de courbure.

Cet accrochage de la nanobulle, qui est dû aux minuscules hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface, change radicalement les choses. En effet, la pression au sein de la bulle, inversement proportionnelle à son rayon de courbure, décroît alors vers zéro au fur et à mesure que le gaz se dissout dans le liquide. Ainsi, la pression interne n'augmente plus, mais au contraire diminue, ce qui réduit la vitesse de dissolution du gaz et rend la bulle plus stable.

En effet, en 2015, en généralisant le calcul d'Epstein-Plesset, Xuehua Zhang et moi avons pu calculer avec précision la dynamique de diffusion d'une nanobulle en tenant compte de son accrochage sur la surface. Nos calculs montrent que, dans un liquide qui n'est pas saturé en gaz, l'angle de contact ne peut que diminuer avec le temps, jusqu'à ce que la bulle disparaisse.

TENSION SUPERFICIELLE ET PRESSION DE LAPLACE

En raison des interactions des molécules, un liquide tend à présenter la plus petite surface possible. Sa surface se comporte comme si elle était élastique, et la tension superficielle est la grandeur qui caractérise cette élasticité : elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour accroître la surface d'une unité d'aire. Elle dépend du liquide et du milieu situé de l'autre côté de l'interface.

Une conséquence de la tension superficielle est que, à l'équilibre, les gouttes ou les bulles sont sphériques : la sphère est la forme qui, pour un volume donné, a la superficie minimale (pour une goutte ou une bulle accrochée à une surface, il s'agira d'une calotte sphérique).

Une autre conséquence de la tension superficielle est qu'à l'intérieur d'une bulle règne une pression plus élevée que dans le liquide environnant. Pour une bulle sphérique, la différence de pression, appelée pression de Laplace, est égale à $2\sigma/R$ où σ est la tension superficielle et R le rayon de la bulle. Voici un raisonnement qui établit ce résultat.

On considère une bulle de rayon R dans un liquide où règne la pression P_0 . Notons P_1 la pression à l'intérieur de la bulle. Si le rayon augmente d'une quantité infinitésimale dR , la pression effectue un travail (force $\times$ déplacement) égal à $[(P_1 - P_0) \times 4\pi R^2] \times dR$, la superficie initiale de la bulle étant $4\pi R^2$. Mais en même temps, quand le rayon augmente de dR , la superficie de la bulle s'accroît de $8\pi R dR$, ce qui nécessite une énergie égale à $\sigma 8\pi R dR$. À l'équilibre, les deux énergies doivent se compenser, ce qui donne $P_1 - P_0 = 2\sigma/R$.

