

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.

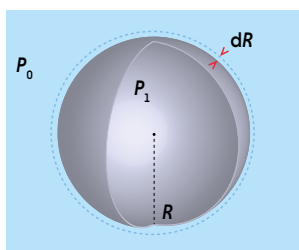
## TENSION SUPERFICIELLE ET PRESSION DE LAPLACE

**E**n 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  $\sigma$  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  $P_1 - P_0 = 2\sigma/R$ .



En revanche, lorsque le liquide est sursaturé en gaz, nous avons montré qu'il peut y avoir un équilibre stable pour une certaine valeur d'équilibre de l'angle de contact. En effet, dans cette situation, du gaz tend à pénétrer continûment dans la bulle à partir du liquide sursaturé, mais aussi tend à s'échapper sous l'effet de la pression interne de la bulle. Pour la valeur d'équilibre de l'angle de contact, la pression de Laplace et la surpression de gaz s'équilibrent et ces deux tendances se compensent.

## DES NANOBULLES DE SURFACE EN ÉQUILIBRE STABLE

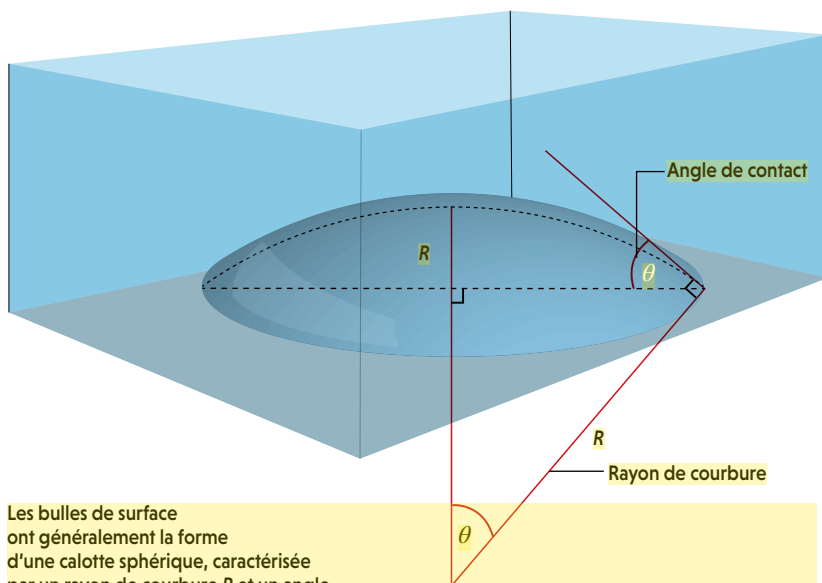
Cependant, cet équilibre n'existe pas toujours. En effet, si la taille de la bulle dépasse une valeur critique (qui dépend de la sursaturation, de la pression du liquide et de la tension superficielle), l'angle de contact augmente indéfiniment. Et lorsque cet angle atteint sa valeur maximale de 180 degrés, la bulle décolle de la surface. Dans cette situation, la sursaturation gagne contre la pression de Laplace : c'est le phénomène que l'on observe quotidiennement dans un verre de bière ou d'eau pétillante.

C'est précisément pourquoi les bulles de surface ne sont stables qu'à l'échelle nanométrique. À l'échelle macroscopique, le mécanisme de stabilisation ne fonctionne pas, car dans ce cas la pression interne de la bulle est trop faible et ne peut compenser la surpression du gaz de l'extérieur.

Nos calculs montrent enfin qu'à l'échelle microscopique, l'angle de contact de la bulle ne suit pas la relation de Young, comme on l'observe expérimentalement. Les simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, en intégrant cette fois l'accrochage des nanobulles, confirment ce résultat.

Ainsi, pour un liquide sursaturé en gaz, nous avons pu expliquer pourquoi des bulles de surface suffisamment petites sont stables. Cependant, en pratique, les nanobulles se dissolvent en quelques jours. En effet, la sursaturation en gaz d'un liquide placé dans un récipient ouvert ne dure qu'un temps, car le gaz dissous dans le liquide diffuse et s'échappe en atteignant la surface libre.

En 2013, Joost Weijs et moi avons estimé le temps nécessaire pour que le gaz dissous au voisinage de la bulle s'échappe. Pour une distance de 3 centimètres séparant la bulle de la surface libre du liquide, ce temps de diffusion est de l'ordre de 5 jours. C'est précisément sur cette échelle de temps que se dissolvent des bulles d'air formées sur les parois d'un verre rempli d'eau froide du robinet, initialement saturée en gaz.



Les bulles de surface ont généralement la forme d'une calotte sphérique, caractérisée par un rayon de courbure  $R$  et un angle de contact (du côté du gaz)  $\theta$ . Pour les nanobulles, cet angle de contact s'est révélé bien inférieur à celui prédit par la loi classique de Young-Dupré, qui est valide pour des bulles macroscopiques.

## À PROPOS DE L'AUTEUR ET DU PRIX BALZAN

**Detlef Lohse, de nationalité allemande, est professeur à l'université de Twente depuis 1998. Le prix Balzan récompense ses « contributions exceptionnelles à des domaines variés de la dynamique des fluides » : nanobulles et nanogouttes, sonoluminescence, transition vers la turbulence dans la convection de Rayleigh-Bénard, etc.**

**Le prix Balzan a été instauré en 1957 par la fondation Balzan, elle-même créée par la fille d'Eugenio Balzan (1874-1953), un journaliste italien devenu directeur administratif du *Corriere della Serra* et qui a fait fortune. Ce prix prestigieux est décerné chaque année dans quatre disciplines, choisies parmi « les lettres, les sciences morales et les arts » et « les sciences physiques, mathématiques, naturelles et médicales ».**

**Son montant est de 750 000 francs suisses (670 000 euros), dont la moitié doit être consacrée à des projets de recherche.**

**Un cinquième prix pour « l'humanité, la paix et la fraternité entre les peuples » est aussi de temps en temps attribué, ce qui fut le cas en 2018.**

Notre modèle nous a ainsi permis de comprendre le comportement d'une seule nanobulle accrochée sur une surface idéale. La réalité, cependant, est plus compliquée. En général, les surfaces ne sont jamais parfaites à l'échelle microscopique et les nanobulles ne sont pas isolées : des bulles voisines sont ainsi susceptibles d'interagir.

Si les nanobulles se comportaient comme les bulles « classiques », on s'attendrait à ce qu'un groupe de nanobulles côte à côte aient toutes le même rayon de courbure. Cet équilibre est atteint à l'issue d'un processus, le « mûrissement d'Ostwald », où les plus petites bulles rétrécissent, en raison de leur plus grande pression interne, au profit des bulles voisines plus grandes. Mais est-ce vraiment le cas pour les nanobulles ? La question a fait l'objet d'études détaillées.

En 2016, avec Benjamin Dollet, de l'Institut de physique de Rennes, nous avons étudié théoriquement la stabilité de deux bulles adjacentes. Nos résultats suggéraient que le processus de mûrissement d'Ostwald est supprimé ou du moins retardé par l'accrochage. Et en 2018, avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, nous avons calculé numériquement le comportement d'une rangée de nanobulles voisines, avec un résultat similaire : l'interaction des bulles d'échelle nanométrique est très différente de ce que l'on observe pour des bulles plus grosses.

Tout cela reste à confirmer par les observations ; malheureusement, il est très difficile de réaliser des expériences sur des nanobulles dans des conditions bien contrôlées. En particulier, pour contrôler la saturation en gaz du liquide, il faut sceller parfaitement le dispositif, de façon à empêcher le gaz de s'échapper.

Cependant, il existe un système physique analogue aux nanobulles de surface, mais