

N° d'ordre : 263/2025-C/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR

En : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique

Par : BOUALI Idriss Wafid

Thème

**Etude de l'adsorption physique d'un gaz sur une surface solide par la théorie  
DLP**

Soutenue publiquement, le 17/02/2025, devant le jury composé de :

<b>Mme</b> AMIROUCHE Lynda	Professeur à l'USTHB	Présidente
<b>M</b> DRIR Mahrez	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
<b>Mme</b> BAHAMIDA Saida	Maître de conférences/A à l'UMBB	Examinatrice
<b>Mme</b> GALLOUZE Malika	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
<b>M</b> RABAHI Lyacine	Maître de recherche/A au CRTI	Examineur

Order N° : 263/2025-C/PH

**PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA  
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH  
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
HOUARI BOUMEDIENE**

**FACULTY OF PHYSICS**



**THESIS**

**Presented for obtaining the degree of DOCTOR 3rd Cycle**

**In : PHYSICS**

**Specialization : Theoretical Physics**

**By : BOUALI Idriss Wafid**

**Subject**

**Study of the physical adsorption of a gas on a solid surface using  
DLP theory**

Publicly defended on 17/02/2025, before the jury composed of :

<b>Ms AMIROUCHE Lynda</b>	Professor at USTHB	President
<b>Mr DRIR Mahrez</b>	Professor at USTHB	Supervisor
<b>Ms BAHAMIDA Saida</b>	Senior Lecturer/A at USTHB	Examiner
<b>Ms GALLOUZE Malika</b>	Professor at USTHB	Examiner
<b>Mr RABAHI Lyacine</b>	Senior Researcher/A at CRTI	Examiner

رقم : 263/2025-C/PH

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة العلوم والتكنولوجيا هواري بومدين

كلية الفيزياء



أطروحة

مقدمة من أجل الحصول على شهادة الدكتوراه الطور الثالث في الفيزياء

تخصص: فيزياء نظرية

مقدمة من طرف: بوعلي إدريس وفيد

الموضوع

دراسة الامتزاز الفيزيائي للغاز على سطح صلب باستخدام نظرية DLP

عرضت علنا يوم 2025/02/17، أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسة	أستاذة، جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا	عميروش لندي
مشرف	أستاذ، جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا	ديرير محرز
ممتحنة	أستاذة محاضرة "أ"، جامعة امحمد بوقرة بومرداس	باحميدة سعيدة
ممتحنة	أستاذة، جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا	قالوز مليكة
ممتحن	أستاذ بحث "أ"، مركز البحث في التكنولوجيات الصناعية الشهيد محمد العباسي شراكة	رباحي لياسين

# Résumé

Le phénomène d'adsorption physique, décrivant la fixation d'un atome ou d'une molécule gazeuse sur un solide, est caractérisé par la prépondérance des forces attractives de Van der Waals. Le potentiel d'interaction, qui s'exerce entre les atomes du gaz et le solide est une grandeur d'extrême importance dans la théorie des films adsorbés. Ce potentiel revêt la forme  $-\gamma/d^3$  où  $d$  est l'épaisseur du film et  $\gamma$  la constante caractéristique de cette interaction dite coefficient de Van der Waals. Dans la théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (DLP), le coefficient  $\gamma$  n'est pas constant : Il est fonction décroissante de l'épaisseur  $d$ .

Notre contribution consiste à tenir compte de cette modification, et à l'aide d'un modèle simple, caractériser le phénomène d'adsorption et décrire les échanges entre le gaz et la surface solide. Pour cela, nous avons considéré les molécules d'éthylène ( $C_2H_4$ ) et du tétrafluorométhane ( $CF_4$ ) adsorbées sur du graphite. Le processus dans son ensemble, est décrit par le modèle gaz-sur-réseau corrélé à un calcul du type Monte Carlo.

Dans notre étude, le but principal est d'évaluer le comportement du film adsorbé : En reproduisant d'abord les isothermes observées, ensuite, en évaluant les systèmes d'une manière quantitative. Les isothermes sont produites dans une gamme de température allant de 50K jusqu'à 170K. Elles reproduisent un certain nombre de caractéristiques intéressantes observées expérimentalement : 1) Dans une certaine plage de températures, les isothermes sont constituées d'une succession de marches, chaque marche correspond à la formation d'une monocouche distincte donnant lieu chacune à une transition de phase de premier ordre. 2) A partir d'une certaine température, appelée température critique de couche, ces couches distinctes tendent à disparaître signifiant que l'épaisseur du film augmente en continu. 3) Le film adsorbé montre la particularité d'être constitué d'un nombre fini de couches augmentant avec la température dans le domaine de sous saturation. Chaque couche se forme à partir d'une certaine température  $T_n$  et à une certaine pression  $P_n$ . 4) Nous remarquons avoir une transition film mince-film épais près de la température du point triple  $T_{tr}$ . En effet, immédiatement après  $T_{tr}$ , le nombre de couches augmente rapidement avec la température. On montre aussi qu'il est probable qu'une transition de mouillage puisse se produire à proximité du point triple. En plus de cette description qualitative, les isothermes obtenues permettent de déterminer des informations quantitatives comprenant les températures et les pressions relatives de la formation des couches, les températures de point critique et les diagrammes de phases.

# Abstract

The physical adsorption phenomenon, describing the fixation of a gaseous atom or molecule on a solid, is characterized by the ascendancy of Van der Waal's attractive forces. The interaction potential, which operates between the atoms of the gas and the solid, is an extremely important parameter in the theory of adsorbed films. The potential takes the form  $-\gamma/d^3$  where  $d$  is the film thickness and  $\gamma$  the characteristic constant of this interaction called the Van der Waals coefficient. In the Dzyaloshinskii, Lifshitz and Pitaevskii (DLP) theory, the coefficient  $\gamma$  is not constant : it is a decreasing function of the thickness  $d$ .

Our contribution consists of taking into account this modification, and with the help of a simple model, characterize the adsorption phenomenon and describe the exchanges between the gas and the solid surface. For that, we have considered the molecules of ethylene ( $C_2H_4$ ) and of tetrafluoromethane ( $CF_4$ ) adsorbed on graphite. The process in its ensemble is described by the lattice gas model correlated with a Monte Carlo type calculation.

In our study, the main goal is to evaluate the adsorbed film behavior : by reproducing first the observed isotherms and furthermore by evaluating the systems with a more quantitative manner. The isotherms are produced in temperature interval between 50K and 170K. They reproduce a certain number of interesting characteristics observed experimentally : 1) In a certain range of temperature, the isotherms are constituted of a succession of steps, each step corresponding to a distinct monolayer formation leading to a first order phase transition. 2) From a certain temperature, called layer critical temperature, these distinct layers tend to disappear signifying that the film thickness rises continuously. 3) The adsorbed film shows a particularity of being formed of a finite number of layers increasing with the temperature in the domain of under saturation. Each layer is formed from a certain temperature  $T_n$  and at a certain pressure  $P_n$ . 4) We notice having a transition thin-film to thick-film near the triple point temperature  $T_{tr}$ . Indeed, immediately after  $T_{tr}$ , the number of layers increases rapidly with the temperature. We show also that it is possible that a wetting transition can happen near the triple point.

Beyond this qualitative description, the obtained isotherms allow us to determine quantitative information which includes the relative temperatures and pressures of the formation of layers, the temperature of critical points and the phase diagrams.

## الملخص

تتميز ظاهرة الامتزاز الفيزيائي، التي تصف تثبيت ذرة أو جزيء غازي على سطح صلب، بغلبة قوى Van der Waals الجذابة. يعد جهد التفاعل، الذي يمارس بين ذرات الغاز والسطح الصلب، كمية ذات أهمية قصوى في نظرية الشرائح الممتزة. تأخذ هذه الإمكانية الشكل  $-\gamma/d^3$  حيث  $d$  هو سمك الشريحة و  $\gamma$  هي الخاصية الثابتة لهذا التفاعل والتي تسمى معامل Van der Waals.

في نظرية (DLP) Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii، المعامل  $\gamma$  ليس ثابتاً: إنها دالة تناقصية للسمك  $d$ . وتتمثل مساهمتنا في أخذ هذا التعديل بعين الاعتبار، واستخدام نموذج بسيط، يميز ظاهرة الامتزاز ويصف التبادلات بين الغاز والسطح الصلب. لهذا، أخذنا في الاعتبار جزيئات الإيثيلين ( $C_2H_4$ ) ورباعي فلورو الميثان ( $CF_4$ ) الممتزة على الجرافيت. يتم وصف العملية ككل من خلال نموذج الغاز على الشبكة المرتبط بحساب نوع مونت كارلو.

في دراستنا، الهدف الرئيسي هو تقييم سلوك الشريحة الممتزة: من خلال إعادة إنتاج الأيزوثيرم المرصود أولاً، ثم من خلال تقييم الأنظمة بطريقة كمية. يتم إنتاج الأيزوثيرم في نطاق درجة حرارة يتراوح من 50 كلفن إلى 170 كلفن. إنها تعيد إنتاج عدد معين من الخصائص المثيرة للاهتمام التي تمت ملاحظتها تجريبياً: (1) في نطاق درجة حرارة معين، يتكون الأيزوثيرم من سلسلة متتالية من الخطوات، كل خطوة تتوافق مع تكوين طبقة أحادية متميزة ما يؤدي إلى ظهور انتقال المرحلة من الدرجة الأولى. (2) من درجة حرارة معينة، تسمى درجة حرارة الطبقة الحرجة، تميل هذه الطبقات المتميزة إلى الاختفاء مما يعني أن سمك الشريحة يزداد بشكل مستمر. (3) تظهر الشريحة الممتزة خصوصية كونها مكونة من عدد محدود من الطبقات التي تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة في نطاق التشبع المنخفض. تتشكل كل طبقة من درجة حرارة معينة  $T_n$  وعند ضغط معين  $P_n$ . (4) نلاحظ وجود انتقال غشاء رقيق وسميك بالقرب من درجة حرارة النقطة الثلاثية  $T_{tr}$ . في الواقع، مباشرة بعد  $T_{tr}$ ، يزداد عدد الطبقات بسرعة مع درجة الحرارة. وقد تبين أيضاً أنه من المحتمل أن يحدث انتقال ترطيب بالقرب من النقطة الثلاثية.

بالإضافة إلى هذا الوصف النوعي، يتيح الأيزوثيرم الناتج تحديد المعلومات الكمية بما في ذلك درجات الحرارة والضغط النسبية لتكوين الطبقة ودرجات حرارة النقاط الحرجة ومخططات الطور.



# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Physique Théorique et Didactique (LPTD) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

En préambule à cette thèse, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur le Professeur Mahrez DRIR, qui, en tant que Directeur de thèse m'a fait découvrir ce thème de recherche, il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, et sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je le remercie aussi de m'avoir offert l'opportunité d'intégrer l'équipe de recherche de théorie du solide du laboratoire de physique théorique et ainsi côtoyer des chercheurs de différents horizons.

Je remercie la présidente du Jury la Professeure Lynda AMIROUCHE, ainsi que les membres du jury, les Docteurs Saida BAHAMIDA et Lyacine RABAHI et la Professeure Malika GALLOUZE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions. Je tiens particulièrement à remercier la Professeure Malika GALLOUZE pour son soutien permanent et l'aide pour la finalisation du travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du Laboratoire de Physique Théorique et Didactique en particulier Abdelhafid Kellou, Leila Rouaiguia, Amina Boudiaf, Mourad Djebli et Kamel Aoutou pour leur aide et leurs mots d'encouragement.

Mes remerciements vont également à Mohamed Fellah, Nassima Allal et Amina Kiouche, ainsi qu'à mes collègues de doctorat et particulièrement Ahmed Bessiri, Zakaria Belahcene et Hadjer Bouziane, sans oublier Nourelhouda, Salwa et Chahra pour les meilleurs moments passés ensemble.

Enfin, de simples remerciements seraient insuffisants pour exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance envers les membres de ma famille qui m'ont sans cesse soutenu et encouragé à suivre la voie de la recherche. Je remercie mes parents qui n'ont pas cessé de m'encourager à persévérer dans mon travail, je les remercie pour leurs soutiens et leurs prières.

A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse. Merci à tous et à toutes.

# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

<b>Chapitre I : Etat de l'art.....</b>	<b>4</b>
--	----------

<b>I.1 Phénomène d'adsorption :</b> .....	6
I.1.1 Définition : .....	6
I.1.2 Adsorption physique et chimique : .....	6
I.1.3 Adsorption physique d'un gaz sur une surface solide : .....	7
<b>I.2 Isotherme d'adsorption :</b> .....	8
<b>I.3 Energie d'adsorption :</b> .....	10
I.3.1 Interaction de Van der Waals : .....	10
I.3.2 Potentiels de paires : .....	11
<b>I.4 Théorie des isothermes :</b> .....	12
I.4.1 Isotherme de Langmuir : .....	12
I.4.2 Isotherme de Frumkin : .....	14
I.4.3 Isotherme de Freundlich : .....	14
I.4.4 Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET) : .....	15
I.4.5 Isotherme de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) : .....	16
I.4.6 Modèle gaz-sur-réseau : .....	18
<b>I.5 Théorie de la croissance des films et classification :</b> .....	20
I.5.1 Modes de croissance de Dash : .....	20
I.5.2 Modes de croissance de Sullivan : .....	22
I.5.3 Modes de croissance de Pandit : .....	23
<b>I.6 Potentiels d'interaction :</b> .....	28
I.6.1 Interaction adsorbât-adsorbât : .....	28
I.6.2 Interaction adsorbât-substrat : .....	29
I.6.3 Lois de combinaisons : .....	31

<b>Chapitre II : Modèle gaz-sur-réseau et théorie DLP .....</b>	<b>32</b>
---	-----------

<b>II.1 Modèle théorique :</b> .....	33
<b>II.2 Ensemble grand-canonique :</b> .....	33
<b>II.3 Méthode de Monte Carlo :</b> .....	34
II.3.1 Principe général : .....	34
II.3.2 Algorithme de Metropolis : .....	35

II.3.3 Mise en œuvre de la simulation .....	36
<b>II.4 Théorie du potentiel retardé :</b> .....	41
II.4.1 Vitesse de propagation des interactions :.....	41
II.4.2 Equations de Maxwell et phénomènes de propagation :.....	42
II.4.3 Illustration :.....	45
<b>II.5 Théorie généralisée des forces de Van der Waals :</b> .....	46
II.5.1 Traitement de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii :.....	46
II.5.2 Théorie DLP ou théorie générale des forces de Van der Waals : .....	49
<b>Chapitre III : Paramétrisation pour l'adsorption sur le graphite .....</b>	<b>56</b>
<b>III.1 Les formes du carbone :</b> .....	57
<b>III.2 Adsorption en multicouches sur la surface de graphite :</b> .....	58
<b>III.3 Potentiel d'interaction avec une surface de graphite :</b> .....	61
<b>III.4 Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur le graphite :</b> .....	63
<b>III.5 Choix du potentiel d'interaction adsorbât-substrat .....</b>	66
<b>Chapitre IV : Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur une surface de graphite .....</b>	<b>67</b>
<b>IV.1 Comportement qualitatif du film adsorbé :</b> .....	68
IV.1.1 Croissance du nombre de marches avec la température :.....	68
IV.1.2 Correspondance marche-couche : .....	70
IV.1.3 Transition de mouillage :.....	71
<b>IV.2 Comportement quantitatif du film adsorbé :</b> .....	73
IV.2.1 Températures relatives de formation des couches :.....	73
IV.2.2 Pressions relatives de formation des couches : .....	76
IV.2.3 Points critiques de transitions des couches : .....	79
IV.2.4 Diagramme de phases : .....	88
<b>IV.3 Confrontation avec les résultats antérieurs :</b> .....	91
<b>Conclusion .....</b>	<b>94</b>



# Introduction

Lorsque deux phases homogènes solide et gaz ou solide et liquide se trouvent en interaction, la zone de contact constituant l'interface est le siège d'une très grande variété de phénomènes et de nombreux processus physiques et chimiques [1-3]. Les particularités de ces processus naissent du caractère anisotrope de l'interface : dans cette région se développent des processus qui confèrent à l'ensemble du système des propriétés et une réactivité qui ne se rencontre pas dans la phase solide, liquide ou gazeuse, isolés. Cette réactivité particulière reste en général localisée dans une couche mince entourant le solide, ou en faisant partie, sans se propager à l'intérieur de celui-ci. La couche, ainsi formée, est dite adsorbée. Observée à l'échelle microscopique, cette zone de contact se caractérise par une transition graduelle de composition et de propriétés [4]. En effet, celles-ci évoluent plus ou moins rapidement vers celles du volume lorsqu'on s'éloigne de la surface vers l'intérieur du matériau adsorbant.

Dû au caractère exotique et original de leurs propriétés, l'étude des films adsorbés a érigé un vaste champ de recherche. Elle a connu aussi un essor considérable depuis quelques années alors qu'elle est aussi ancienne que la physique de l'état solide proprement dite et de la matière condensée plus particulièrement [5-7]. Ceci tient, bien évidemment, à la compréhension de la physique fondamentale relative à de telles structures, mais aussi aux potentialités qu'elles offrent du point de vue applications industrielles (stockage de gaz, séparation du mélange d'air, purification de l'eau...). Dans ce contexte, il est fondamental de comprendre les phénomènes élémentaires à l'origine des propriétés que présentent ces structures minces.

Il s'avère donc que l'étude détaillée des interactions superficielles est indispensable pour la compréhension des mécanismes de mouillage, d'adhésion, de lubrification ou de catalyse. Une étude qui a ouvert la voie à un domaine de recherche dont l'importance reste considérable et propice à l'évolution.

La complexité croissante des films adsorbés en couches minces formés par l'adsorption des gaz sur des surfaces solides a stimulé, entre autres, l'élaboration de plusieurs modèles théoriques [3,8]. Différentes approches ayant pour objectif principal d'établir une relation d'équilibre entre la densité superficielle des espèces adsorbées et les différentes grandeurs physiques macroscopiques affectant le phénomène, telles que la pression et la température du gaz.

## Introduction

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude de l'adsorption en multicouches du  $C_2H_4$  (éthylène) et du  $CF_4$  (tétrafluorométhane) sur une surface homogène de graphite, l'étude de l'adsorption sur le graphite est motivée par la disponibilité de nombreuses études expérimentales et par la simplicité de sa modélisation. Un certain nombre de mesures en multicouches ont été réalisées sur ces systèmes jusqu'à présent, en raison de l'intérêt environnemental [9-20]. D'autre part, plusieurs études de simulation [21-26] ont été réalisées sur ces systèmes et se sont intéressées à différents aspects de l'adsorption telles que la structure du film adsorbé et son évolution avec la température et le recouvrement, l'orientation des molécules adsorbées et la distribution des couches perpendiculairement à la surface.

Le champ de force, ou encore le potentiel d'interaction, qui s'exerce entre les atomes du gaz et la surface solide est une grandeur d'extrême importance dans la théorie des films adsorbés. Ce potentiel est du type Van der Waals de la forme  $-\gamma/d^3$  où  $d$  est l'épaisseur du film et  $\gamma$  la constante caractéristique de cette interaction dite coefficient de Van der Waals [27].

Dans la théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (DLP) [28], le coefficient  $\gamma$  n'est pas constant : il est fonction décroissante de l'épaisseur  $d$ . Certains effets dits de retard, tenant compte des temps de propagation du champ électromagnétique qui véhicule l'interaction atome gazeux-surface, seraient à l'origine de cette dépendance.

Dans cette thèse, notre contribution consiste à tenir compte de cette modification, nous utilisons la simulation Monte Carlo de type grand canonique pour déterminer les températures et les pressions relatives des formations de couches ainsi que les températures critiques des couches, nous avons généré un grand nombre d'isothermes en dessous et au-dessus de la température du point triple dans une gamme de température allant de 50K à 170K. Ces isothermes doivent également contenir un nombre important de points pour ne pas altérer les données mesurées principalement au point d'inflexion des couches. Tout cela coûte beaucoup de temps de calcul, mais toutes les différentes informations notées dans les travaux précédents nous aident à simplifier autant que possible la modélisation du système étudié et un paramétrage par rapport aux données d'adsorption a été nécessaire afin que le modèle puisse être appliqué avec fiabilité.

Ce document va s'organiser suivant quatre chapitres : Le premier chapitre sera consacré à une présentation succincte du phénomène d'adsorption et des aspects énergétiques et thermodynamique qui le caractérisent, ainsi que l'évolution des modèles d'interprétation des isothermes et les différentes classifications de croissance des films dans les systèmes d'adsorption. On pose ainsi la base théorique qui servira de fondement aux développements

## Introduction

méthodologiques ultérieurs et aux discussions sur le comportement de la croissance des films adsorbés suivant le système étudié. Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation du modèle gaz-sur-réseau traité avec la simulation Monte Carlo et l'étude du potentiel retardé. Le troisième chapitre abordera le choix des paramètres à utiliser dans la simulation. Enfin, dans le quatrième chapitre, nous interpréterons et mettrons en valeur les résultats obtenus pour les systèmes étudiés en fonction des bases théoriques posées précédemment. Pour conclure, nous ferons la synthèse des résultats obtenus et nous indiquerons les principales perspectives de recherche qu'on peut envisager.

# Chapitre I : Etat de l'art

## I.1 Phénomène d'adsorption

I.1.1 Définition

I.1.2 Adsorption physique et chimique

I.1.3 Adsorption physique d'un gaz sur une surface solide

## I.2 Isotherme d'adsorption

## I.3 Energie d'adsorption

I.3.1 Interaction de Van der Waals

I.3.2 Potentiels de paires

## I.4 Théorie des isothermes

I.4.1 Isotherme de Langmuir

I.4.2 Isotherme de Frumkin

I.4.3 Isotherme de Freundlich

I.4.4 Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

I.4.5 Isotherme de Frenkel, Halsey et Hill (FHH)

I.4.6 Modèle gaz-sur-réseau

## I.5 Théorie de la croissance des films et classification

I.5.1 Modes de croissance de Dash

I.5.2 Modes de croissance de Sullivan

I.5.3 Modes de croissance de Pandit

## I.6 Potentiels d'interaction

## Chapitre I : Etat de l'art

I.6.1 Interaction adsorbât-adsorbât

I.6.2 Interaction adsorbât-substrat

I.6.3 Lois de combinaisons

## **I.1 Phénomène d'adsorption :**

### **I.1.1 Définition :**

L'adsorption est l'un des phénomènes les plus intéressants en physique des surfaces et des interfaces, par lequel des molécules de gaz ou de liquides (adsorbât) sont mis en contact avec une surface solide (substrat). Due aux interactions attractives entre les molécules de gaz ou de liquide avec la surface solide, une partie de ces adsorbâts se fixe sur la surface solide pour former une couche adsorbée. Le terme « adsorption » a été introduit en 1881 par Kayser [29] pour distinguer ce phénomène du processus d'absorption dans lequel les molécules pénètrent dans la totalité du volume du solide. Le phénomène inverse où les composés adsorbés se détachent de la surface d'un solide s'appelle la désorption.

### **I.1.2 Adsorption physique et chimique :**

Le processus d'adsorption peut être qualifié de chimique ou de physique, selon la nature des forces mises en jeu. L'adsorption physique, ou la physisorption, est due à des forces de type Van der Waals, qui sont comparables aux forces attractives existantes entre les molécules d'un gaz, alors que l'adsorption chimique, dénommée également chimisorption, où il y a création de liaisons chimiques de type covalentes ou ioniques, entre les atomes de la surface solide et les molécules de l'adsorbât.

La distinction entre ces deux types d'adsorption se résume en six points essentiels :

- 1- La physisorption requiert des énergies de l'ordre de 20 kJ/mole, qui sont bien plus faible que les énergies mises en jeu par la chimisorption, qui sont de l'ordre de 200 kJ/mole.
- 2- La physisorption, comme le phénomène de condensation, se produit à des températures basses, contrairement à la chimisorption qui se passe à des températures intermédiaires.
- 3- La physisorption est un phénomène très général, elle n'est pas spécifique à des espèces chimiques en particulier, alors que la chimisorption qui est spécifique, c'est-à-dire qu'elle dépend de la nature chimique de l'adsorbât et de la surface solide.
- 4- N'étant pas un phénomène thermiquement activé, la physisorption ne requiert pas d'énergie d'activation, et se fait de manière instantanée, tandis que la chimisorption est lente, et requiert une énergie d'activation.

5- La physisorption est multimoléculaire, elle permet la formation de multicouches sur le substrat, alors que pour la chimisorption, dès que la première couche est formée, elle est considérée comme complète.

6- La physisorption est réversible, c'est-à-dire qu'une couche physisorbée peut être retirée en réduisant la pression à la même température où l'adsorption a eu lieu. Contrairement à la chimisorption qui est irréversible.

Tableau I.1 : Adsorption physique et chimique.

Physisorption	Chimisorption
Forces de Van der Waals	Forces de valence
Températures basses	Températures intermédiaires
Non spécifique	Dépend de la nature chimique
Ne requiert pas d'énergie d'activation	Requiert une énergie d'activation
Multicouches	Monocouche
Réversible	Non réversible

### **I.1.3 Adsorption physique d'un gaz sur une surface solide :**

Découverte en 1711, et observée quantitativement en 1773 par Sheele [30], et en 1777 par Fontana [31], l'adsorption d'un gaz sur une surface solide est un phénomène spontané, qui se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases gaz/solide.

L'adsorption physique des atomes d'un gaz sur une surface solide est due d'une part aux forces d'attraction de Van der Waals, et d'autre part aux forces de répulsion qui se manifestent lors de l'interpénétration des nuages électroniques des atomes [32].

La physisorption est multimoléculaire, elle donne lieu à la formation de plusieurs couches adsorbées. La première couche adsorbée subit l'effet de la surface, alors que pour les molécules appartenant aux couches d'ordre 2, 3, ..., n cet effet est à tel point réduit par la première couche qu'il devient négligeable. A des pressions et des températures proches de celles requises pour la liquéfaction, les couches adsorbées d'ordre supérieures deviennent identiques à un liquide, ceci permet de dire que l'adsorption physique se rattache au phénomène de liquéfaction.

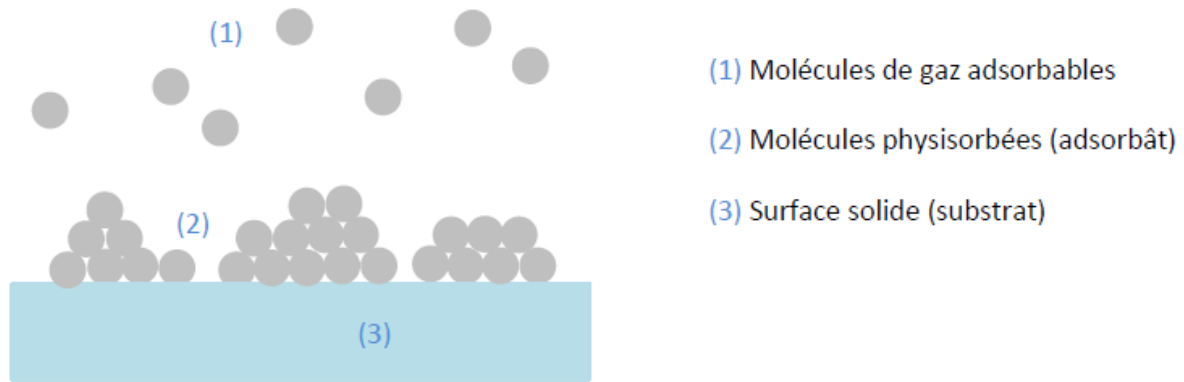


Figure I.1 : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur une surface solide.

## I.2 Isotherme d'adsorption :

L'étude thermodynamique de l'adsorption nous renseigne sur les différentes interactions qui interviennent dans les phénomènes de physisorption, sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La performance d'une adsorption dépend de l'équilibre entre les deux phases, qui est représenté sous forme graphique. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz à température constante.

Pour mesurer l'isotherme d'adsorption, il faudra baisser la température pour refroidir le substrat, puis on le met en contact avec un gaz. Une partie du gaz sera adsorbée, et l'autre partie reste sous forme libre. Le nombre d'atomes adsorbés en fonction de la pression de la vapeur du gaz restant est tracé sur un graphe. Ces isothermes sont classées en six types par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [33] selon leurs allures :

- Isotherme du type I : présente une adsorption en monocouche, cette isotherme est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée à faibles pressions d'équilibre suivie d'un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante, traduisant une saturation du substrat. Cette isotherme est observée pour des substrats microporeux.

- Isotherme du type II : obtenue lors de l'adsorption sur des surfaces ouvertes ou macroporeuses, cette isotherme est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre, la couche formée s'épaissit progressivement correspondant à une adsorption multicouche. Une isotherme du type II peut aussi résulter d'une

## Chapitre I : Etat de l'art

somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

- Isotherme du type III : rarement observée, elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbât et le substrat, et des interactions entre adsorbâts relativement fortes. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante.

- Isotherme du type IV : obtenue avec des substrats mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire, cette isotherme a la même allure que celle du type II pour les pressions relatives les plus basses ; et est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) pour les pressions relatives les plus élevées.

- Isotherme du type V : reflètent une forte interaction entre les adsorbâts, mais entre l'adsorbât et le substrat, l'énergie d'interaction est faible. L'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. Les isothermes de type IV et V montrent des hystérésis qui interviennent lorsque les pressions ou les concentrations d'équilibre se différencient pour l'adsorption et la désorption.

- Isotherme du type VI : présente une adsorption en multicouche, elle est observée pour des surface non-poreuses énergétiquement homogène sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

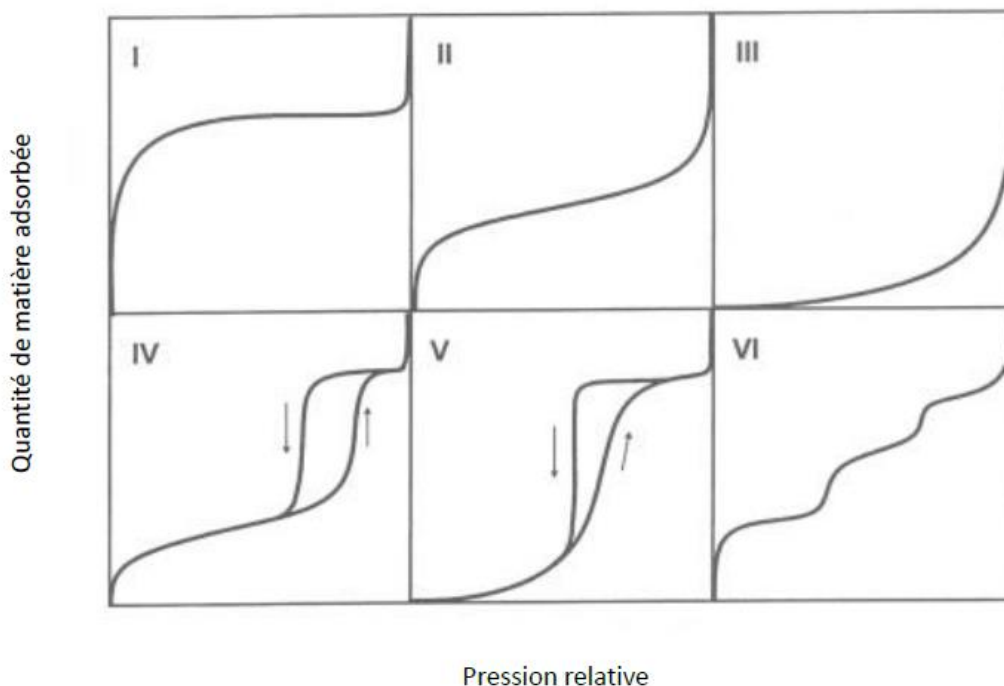


Figure I.2 : Les différents types d'isotherme d'adsorption selon la classification IUPAC.

Les 6 types de courbes peuvent être obtenus avec le même adsorbât, le facteur variable étant la structure du substrat.

Les isothermes mesurées expérimentalement sont généralement plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale.

### **I.3 Energie d'adsorption :**

#### **1.3.1 Interaction de Van der Waals :**

Les forces qui sont à l'origine des énergies d'interaction de la physisorption sont celles de Van der Waals, elles sont dues aux interactions entre les moments dipolaires électriques des atomes ou des molécules mis en jeu. Ces forces de Van der Waals sont en réalité, une contribution de multiples termes correspondants à divers types d'interactions d'origine différentes. Ces forces mises en jeu sont présentées dans ce qui suit.

1. Effet d'orientation de Keesom : interaction dipôle permanent-dipôle permanent.

Cette interaction existe entre deux molécules polaires. Soit deux molécules polaires, de moments dipolaires permanents  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$ , chaque molécule est un dipôle et crée un champ électrique dans son voisinage qui lui-même est soumis à l'interaction de tous les autres dipôles des autres molécules. Ces dipôles vont s'attirer provoquant une orientation des moments dipolaires. L'énergie de Keesom s'écrit :

$$E_{\text{Keesom}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T} \right] \quad (\text{I. 1})$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont les permittivités diélectriques du vide et relative respectivement et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

2. Effet d'induction de Debye : interaction dipôle permanent-dipôle instantané.

Ce type d'interaction se développe entre une molécule possédant un dipôle permanent ( $\mu_1$ ) (molécule polaire) et une molécule possédant un dipôle induit ( $\alpha_2$ ) par le précédent. Une molécule polaire crée un champ électrique à son voisinage qui peut polariser une molécule apolaire voisine en déformant son nuage électronique. L'énergie du système constitué des deux

molécules est une fonction du moment dipolaire de la première (molécule polaire) et de la polarisabilité de la seconde (molécule apolaire), et peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_{\text{Debye}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \right] \quad (\text{I. 2})$$

3. Effet de dispersion de London : interaction dipôle instantané-dipôle instantané.

Cette force se manifeste entre tous les types de molécules, mais elle est la seule existante entre les molécules ne présentant pas de moment dipolaire. Elle existe du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui engendre un dipôle instantané non nul qui induit des dipôles dans les molécules voisines et une force s'exerce entre les molécules. L'énergie de London s'écrit :

$$E_{\text{London}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{3h\nu\alpha_1\alpha_2}{4(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \right] \quad (\text{I. 3})$$

La combinaison de ces trois forces distinctes conduit à une énergie potentielle attractive : l'énergie de Van der Waals.

$$E_{\text{Van der Waals}} = -\frac{1}{r^6} \left[ \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T} + \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} + \frac{3h\nu\alpha_1\alpha_2}{4(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \right] = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{I. 4})$$

### I.3.2 Potentiels de paires :

L'existence de la force attractive de Van der Waals provoque un rapprochement des molécules du système. Lorsque les atomes se rapprochent à courte distance, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement. Le principe d'exclusion de Pauli ne permet pas à deux électrons d'occuper le même état quantique. Les nuages électroniques des atomes à couche complète ne pourront s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des niveaux inoccupés d'énergies plus élevée. Ce mécanisme augmente l'énergie totale du système et entraîne l'apparition d'une interaction répulsive.

Une forme de l'énergie de répulsion est  $E_{\text{rep}} = B/r^{12}$ . L'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes distants de  $r$  est alors :

$$V(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (\text{I. 5})$$

Généralement pour décrire les termes d'attraction et de répulsion, on utilise le potentiel de Lennard-Jones qui s'écrit :

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (I.6)$$

Une autre forme de l'énergie de répulsion est  $E_{\text{rep}} = \alpha \exp(-\beta r)$ . Le potentiel de Buckingham s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \alpha \exp(-\beta r) - \frac{\gamma}{r^6} \quad (I.7)$$

où  $\varepsilon$  et  $\sigma$  (ou  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sont des constantes, qui peuvent être déterminés par des calculs abinitio.

## **I.4 Théorie des isothermes :**

### **I.4.1 Isotherme de Langmuir :**

Irving Langmuir a été le premier à proposer une théorie sur l'adsorption de gaz sur des surfaces solide en 1916 [34], cette théorie est d'une importance historique car elle fut le point de départ des autres théories. Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous équivalents et énergétiquement identiques.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, chaque molécule peut s'adsorber et se désorber indépendamment des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, elles sont donc localisées. L'enthalpie d'adsorption est constante quel que soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.

Si on note  $\theta = N_a/N$  le taux de recouvrement avec  $N$  le nombre total de sites d'adsorption sur la surface et  $N_a$  le nombre de molécules adsorbées. On peut écrire les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption (I.8) et lors de la désorption (I.9) :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (I.8)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (I.9)$$

P est la pression du gaz,  $k_a$  et  $k_d$  sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre dynamique, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent. En combinant les équations (I.8) et (I.9) et en posant  $b = k_a/k_d$  on obtient :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (I.10)$$

qui est connue comme l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La figure (I.3) représente la courbe de l'isotherme de Langmuir qui est à l'étude de l'adsorption en monocouche du type I (figure I.2). L'équation de Langmuir est souvent inadaptée, car elle ne prend pas en compte l'adsorption en multicouches donnant lieu aux isothermes de type II ou VI qui sont les plus fréquemment rencontrées, ceci à cause des hypothèses qui ne reflètent ni la réalité de la surface ni les interactions mises en jeu.

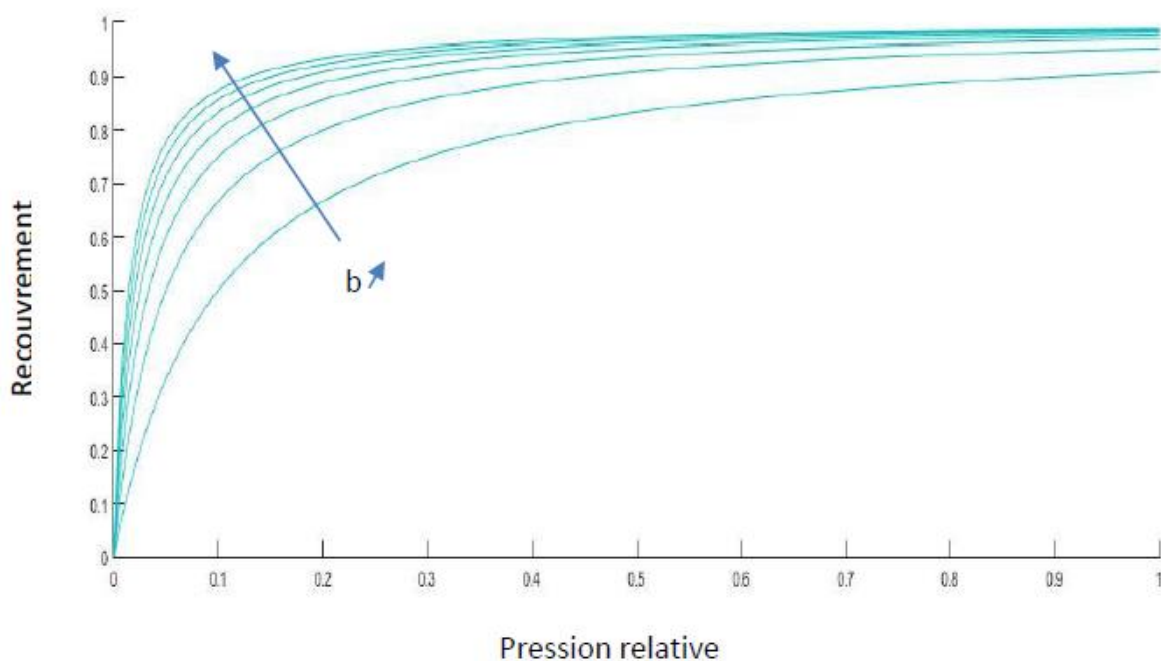


Figure I.3 : Représentation des isothermes de Langmuir.

### **I.4.2 Isotherme de Frumkin :**

Le modèle décrit précédemment ne tient pas en compte d'éventuelles interactions entre les molécules formant le film à l'interface. En 1925, Frumkin [35] développe un modèle pour palier à ces insuffisances qui tient compte aux interactions latérales entre les espèces adsorbées à la surface. L'expression de l'isotherme de Langmuir est modifiée et peut s'écrire sous la forme :

$$b_f P = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2g\theta) \quad (\text{I. 11})$$

Dans le modèle de Frumkin,  $g$  est le paramètre adimensionnel d'interaction entre les molécules adsorbées. Quand il est négatif, il traduit des interactions attractives, lorsqu'il est positif, des interactions répulsives. La constante de Frumkin  $b_f$  garde la même signification que la constante de Langmuir  $b$ , elle correspond à la constante d'équilibre adsorption-désorption.

### **I.4.3 Isotherme de Freundlich :**

En 1926, Freundlich propose un modèle d'adsorption. L'isotherme obtenue s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de la surface  $n$  et s'exprime de la relation suivante :

$$\theta = KP^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I. 12})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption  $K$  et  $n$  sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\ln(\theta) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(P) \quad (\text{I. 13})$$

On dispose donc de deux constantes arbitraires qui permettent une grande latitude dans l'ajustement des résultats expérimentaux.

Cette formule a été approximativement vérifiée pour de nombreux types de substrat, en particulier le charbon et la silice. Mais l'expérience a montré que si l'on fait des mesures d'adsorption dans un domaine suffisamment étendu de pression, la formule de Freundlich conduit à des écarts, très marqués pour les basses pressions, pas négligeables aux hautes pressions ; de telle sorte qu'il faudrait considérer le coefficient  $n$  variable avec la pression, ce qui retirerait évidemment tout intérêt à la formule.

#### **I.4.4 Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET) :**

En 1938, Brunauer, Emmet et Teller publient un article [36] présentant une extension de la théorie de Langmuir à une adsorption multicouche. Ce modèle appelé modèle BET est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- Les molécules adsorbées sont en interaction avec les molécules de la couche inférieure et supérieure.
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc des sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.
- Lorsque la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante, le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation dite BET :

$$v = \frac{v_m c (P/P_0)}{(1 - P/P_0)[1 + (c - 1)(P/P_0)]} \quad (\text{I. 14})$$

P et  $P_0$  sont la pression à l'équilibre et la pression de saturation respectivement, v représente la quantité de gaz adsorbée,  $v_m$  la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant toute la surface du solide, et c est la constante BET donnée approximativement par la relation :

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad (\text{I. 15})$$

où  $E_1$  et  $E_l$  sont respectivement la chaleur d'adsorption de la première couche, et la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât. La constante c est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

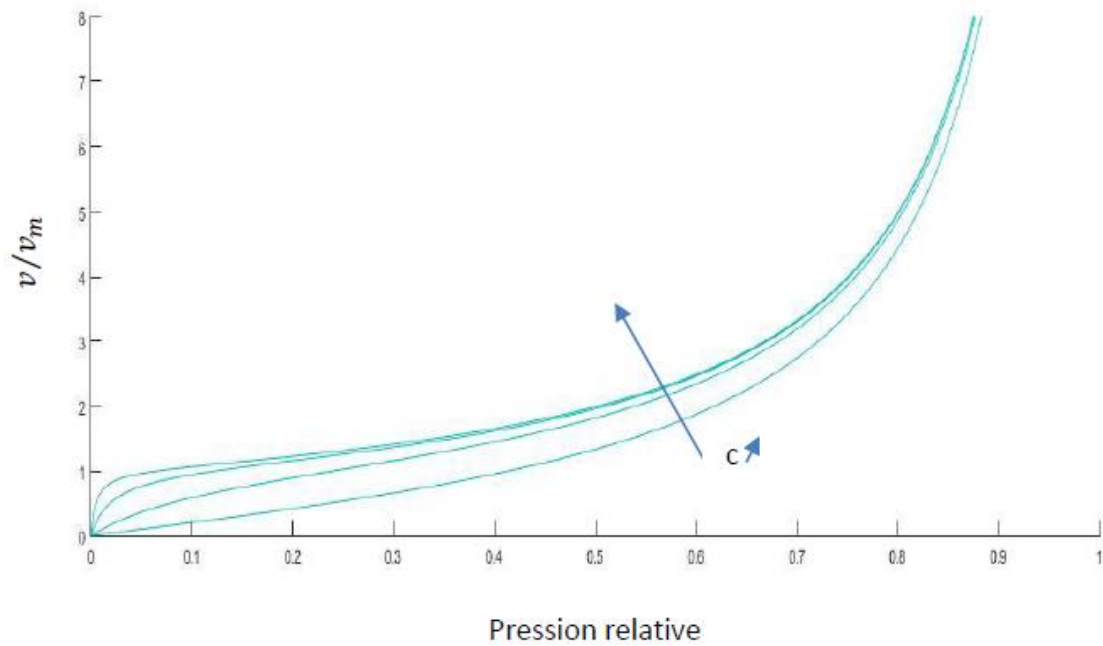


Figure I.4 : Représentation des isothermes de BET.

L'isotherme BET est d'une grande utilité pour l'évaluation de la surface spécifique à partir d'isothermes expérimentales. Pour cela, il est nécessaire de connaître le volume de la monocouche  $v_m$  ainsi que l'aire occupé par une molécule.

Les premières estimations de  $v_m$  étaient effectuées en localisant sur l'isotherme le point marquant le changement de la pente. La difficulté d'attribuer à ce point de l'isotherme un volume bien défini fut surmontée grâce à l'équation BET qui permet la détermination mathématique de ce point. L'équation est réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{P/P_0}{v(1 - P/P_0)} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{I.16})$$

La représentation du terme  $\frac{P/P_0}{v(1 - P/P_0)}$  en fonction de  $P/P_0$  donne dans le domaine de pression  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$  une droite qui présente une ordonnée à l'origine  $1/v_m c$  et une pente  $(c-1)/v_m c$ , ce qui permet de déduire  $v_m$ .

#### I.4.5 Isotherme de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) :

Afin de décrire l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un substrat, il est nécessaire de prendre en considération les interactions entre l'adsorbât et ce substrat. C'est ce que Halsey [37] a proposé dans son article de 1948. Si Halsey introduit de manière phénoménologique cette interaction, ce sont Hill [38] puis Frenkel [39] qui proposeront la théorie dite Frenkel-Halsey-Hill, permettant de décrire l'adsorption d'un film.

## Chapitre I : Etat de l'art

Frenkel, Halsey et Hill ont considéré le potentiel chimique  $\mu_a$  de la phase adsorbée comme le potentiel chimique  $\mu_l$  du liquide tridimensionnel avec une correction qui correspond à l'interaction entre l'adsorbât et le substrat :

$$\mu_a = \mu_l + u(r) \quad (\text{I. 17})$$

où  $u(r)$  est l'interaction entre un atome adsorbé, situé à une distance  $r$  des atomes du substrat.

La coexistence du film adsorbé et de la phase gazeuse impose l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_a = \mu_g$ , cette égalité doit être vérifiée tout le long de l'isotherme d'adsorption, on peut écrire :

$$\mu_a - \mu_0 = \mu_g - \mu_0 \quad (\text{I. 18})$$

où  $\mu_0$  est le potentiel chimique du gaz et du liquide à la pression de vapeur saturante  $P_0$

( $\mu_0$  et  $P_0$  dépendent de la température  $T$ ). La différence de potentiel chimique pour les gaz vaut :

$$\mu_g - \mu_0 = k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{I. 19})$$

On admet que le potentiel chimique  $\mu_l$  de la phase liquide à la pression  $P$  est identique au potentiel chimique  $\mu_0$  à la pression de vapeur saturante  $P_0$ . Cette approximation consiste à supposer que la phase adsorbée est semblable à la phase liquide dense et que celle-ci est incompressible. En vertu de cette dernière hypothèse on obtient :

$$k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = u(r) \quad (\text{I. 20})$$

L'énergie d'interaction  $U(r)$  d'un atome adsorbé avec le solide peut être exprimé par :

$$U(r) = \int u(r) N dv = - \int \frac{C}{r^6} N dv \quad (\text{I. 21})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du substrat par unité de volume, et  $dv$  est un élément de volume du solide à une distance  $r$  de l'atome adsorbé. La région d'intégration est le volume du solide, considéré comme un demi-plan infini.

En intégrant l'interaction d'un atome adsorbé avec l'ensemble des atomes d'un substrat plan, on montre que l'interaction résultante  $U(r)$  s'écrit :

$$U(r) = - \frac{\alpha}{r^3} \quad (\text{I. 22})$$

En assimilant la distance  $r$  entre l'interface adsorbât/gaz et le substrat à l'épaisseur  $z(P/P_0)$  du film adsorbé, l'équation reliant la pression relative de gaz et l'épaisseur du film adsorbé  $z$  devient :

$$k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{\alpha}{z^3} \quad (I.23)$$

Le choix d'identifier la variable  $r$  et l'épaisseur du film adsorbé  $z$  suppose que le potentiel  $U(r)$  varie continûment avec  $z$ . Cette hypothèse interdit d'envisager le cas d'isothermes d'adsorption à marches (type VI) telles que celles obtenues pour des substrats présentant une surface homogène (graphite). Le paramètre  $\alpha$  dépend des paramètres intermoléculaires caractérisant l'interaction des molécules adsorbées avec le substrat.

### **I.4.6 Modèle gaz-sur-réseau :**

Ce modèle a été utilisé pour la première fois en 1978, par De Oliveira et Griffiths [40] pour décrire microscopiquement les propriétés de la croissance d'un film. Ce modèle est considéré comme une généralisation du modèle d'Ising à l'étude des phénomènes de surface.

Le modèle d'Ising est un modèle simple qui permet de représenter un grand nombre de situations physiques, en particulier des systèmes magnétiques. Il est défini de la façon suivante : on considère un réseau régulier dans un espace de dimension  $d$  dont les sites sont numérotés d'une certaine façon, et sur chaque site  $i$  de ce réseau, on définit une variable scalaire  $S_i$  qui prend les valeurs  $+1$  ou  $-1$ . On suppose que ces variables sont couplées à un champ extérieur  $h$ , et entre elle par une interaction de paires entre plus proches voisins du réseau via le paramètre de couplage  $J$ . L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (I.24)$$

où  $\langle i, j \rangle$  désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins.

Le succès de ce modèle dans le traitement de certaines situations a permis son adaptation à l'étude de l'adsorption physique où les variables  $S_i$  prennent les valeurs 0 et 1, et sont associés à l'occupation des sites. En effet, dans le modèle gaz-sur-réseau, on considère un gaz d'atomes adsorbé sur les sites d'un réseau semi-infini, et chaque site a juste deux états, l'un occupé  $S_{ij} = 1$  et l'autre vide  $S_{ij} = 0$  ( $S_{ij}$  étant la variable d'occupation du  $j^{\text{ème}}$  site de la  $i^{\text{ème}}$  couche), chaque site peut être occupé au plus par un atome de gaz. Les occupations multiples de site ne sont pas autorisées.

L'Hamiltonien qui décrit le système est le suivant :

$$H = -\varepsilon \sum_{\langle ij, i'j' \rangle} S_{ij} S_{i'j'} - \sum_i (\mu + v_i) \sum_j S_{ij} \quad (I.25)$$

où  $\mu$  représente le potentiel chimique du gaz,  $\langle ij, i'j' \rangle$  indique la sommation sur les paires de cellule des plus proches voisins,  $\varepsilon$  est le potentiel d'interaction des adsorbât-adsorbât et  $v$  est le potentiel dû au substrat.

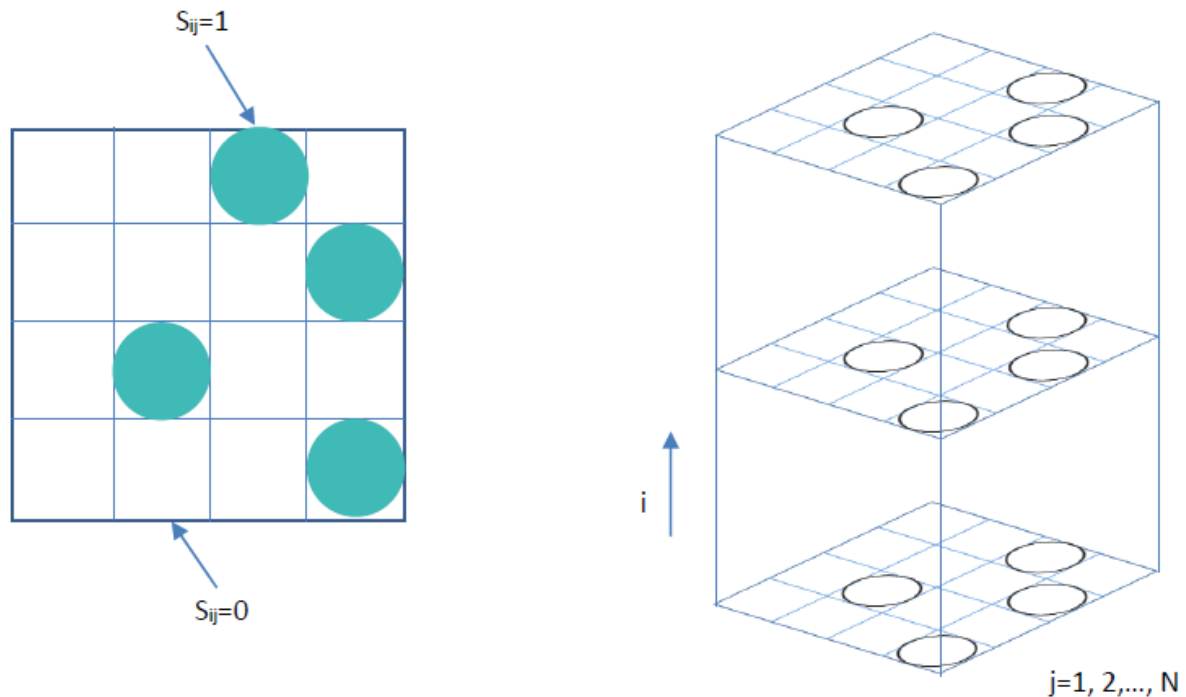


Figure I.5 : Schéma représentatif des sites d'adsorption dans le modèle gaz-sur-réseau.

Le modèle gaz-sur-réseau constitue l'outil principal de l'étude de l'adsorption, il permet d'obtenir tous les types d'isothermes observés expérimentalement (figure I.2), et c'est ce qui constitue la force de ce modèle. Il a été largement utilisé depuis plus de quarante ans jusqu'à aujourd'hui pour l'étude de l'adsorption sur plusieurs systèmes différents. Grâce à sa flexibilité et à la possibilité d'implémenter différents potentiels, ce modèle a évolué pour s'adapter à l'étude de problème de plus en plus compliqué et constitue aujourd'hui l'outil principal de l'étude de l'adsorption. Nous aborderons le modèle gaz-sur-réseau plus en détails dans le prochain chapitre.

## I.5 Théorie de la croissance des films et classification :

Les différents modes de croissance ont été étudiés par Bauer en 1958 [41] pour décrire les phénomènes de croissance d'un adsorbât sur un substrat. On distingue trois classes de croissances :

- Croissance Volmer-Weber (îlots 3D).
- Croissance Franck-van der Merwe (film 2D).
- Croissance Stranski-Krastanov (combinaison film 2D et îlots 3D).

Une représentation schématique de ces trois modes est présentée en figure I.6.

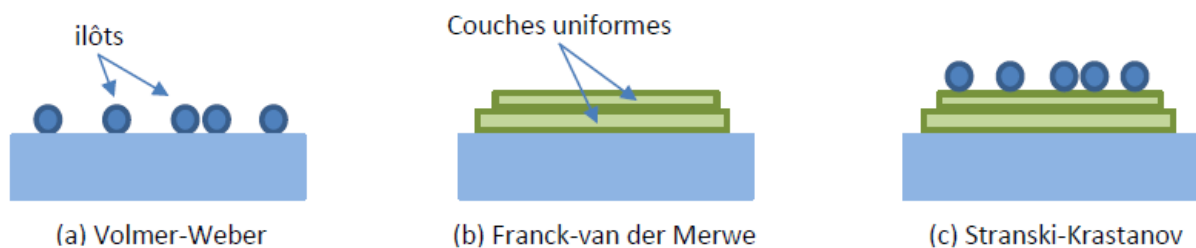


Figure I.6 : Représentation des trois classes de croissance de films : Volmer-Weber, Franck-van der Merwe et Stranski-Krastanov.

Le mode de croissance Volmer-Weber (îlots 3D) est représenté en fig (I.6.a) correspond au mouillage incomplet. Il résulte d'une énergie de liaison entre les espèces déposées qui est plus importante que celle avec le substrat. Cela entraîne la création de petits germes sur la surface du substrat qui croissent pour former des îlots. Le mode de croissance Franck-van der Merwe (film 2D) qui correspond au mouillage complet, se produit lorsque les atomes déposés sont plus liés au substrat qu'entre eux. C'est un mode de croissance couche par couche, et chaque couche étant moins liée que la précédente (fig (I.6.b)). Enfin le mode de croissance Stranski-Krastanov (combinaison film 2D et îlots 3D) qui consiste à une croissance mixte : après un début de croissance couche par couche, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (fig (I.6.c)).

### I.5.1 Modes de croissance de Dash :

En 1977, Dash [42] développe à partir d'une base thermodynamique, une théorie de la croissance de films minces sur des surfaces solides et uniformes et montre que la nature de la croissance du film avec une adsorption croissante est contrôlée par trois coefficients interfaciaux et la pression d'étalement, ce qui permet de définir le comportement de croissance des films en trois classes.

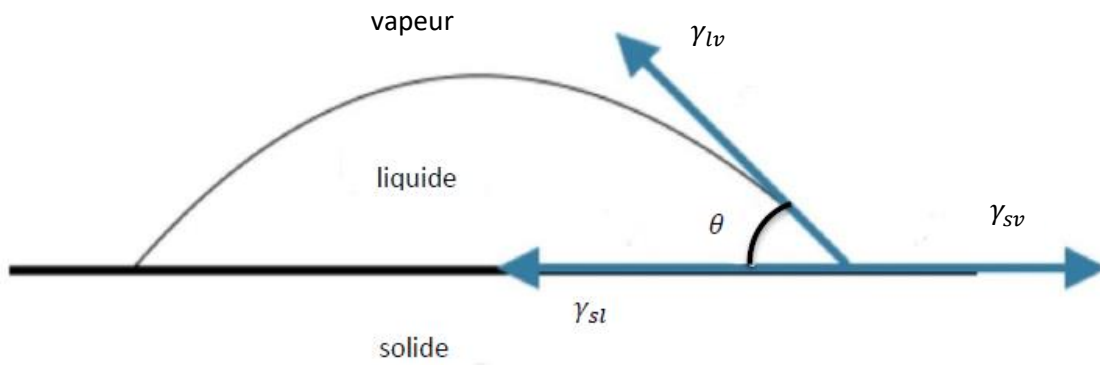


Figure I.7 : Equilibre mécanique de la goutte liquide sur une surface solide.

La condition de formation d'un film mince peut être développée en partant de l'équation de Young-Dupré pour l'angle de contact  $\theta$  entre une goutte liquide (adsorbât) et un substrat plan qui est considéré comme fonction des tensions interfaciales.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{I.26})$$

où les indices s, l et v représentent respectivement les phases solide, liquide et vapeur.

Dans le cas du mouillage complet, où le liquide se répand uniformément pour couvrir la surface, on a  $\theta = 0$ . De l'équation (I.26) on obtient :

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{lv} + \gamma_{sl} \quad (\text{I.27})$$

qui est considérée comme un critère pour le mouillage complet. Dash montre que si le coefficient du substrat dans le vide  $\gamma_{s0}$ , sa tension superficielle  $\gamma_{sv}$ , lorsqu'il y'a équilibre avec la phase vapeur s'écrit comme :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{s0} - \Phi \quad (\text{I.28})$$

avec  $\Phi > 0$ , où  $\Phi$  est la pression d'étalement. On obtient pour (I.27) :

$$\Phi < \gamma_{s0} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (\text{I.29})$$

Cette inégalité conduit à trois classes distinctes de système dépendantes de la valeur de  $\Phi$  pour le film saturé. La pression d'étalement atteint un maximum  $\Phi_0$  à une température T qui correspond à une pression de saturation  $P_0$ .

- Classe I : Si l'inégalité (I.29) est satisfaite pour  $\Phi = \Phi_0$ , alors le film mouille complètement la surface.

## Chapitre I : Etat de l'art

- Classe II : Certains systèmes ont un maximum  $\Phi_0$  qui viole l'inégalité (I.29), dans ces systèmes il y'a un seuil  $\Phi_s$  où il est juste égal au côté droit de l'inégalité (I.29)  $\Phi_s = \gamma_{s0} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$ . Au-delà de ce seuil, l'inégalité n'est plus vérifiée. Cela signifie que pour  $\Phi < \Phi_s$  un film de quelques couches se forme sur la surface, par contre, pour  $\Phi > \Phi_s$  l'angle de contact entre la phase volume et le substrat est plus grand que zéro, dans ce cas il n'y a pas un long mouillage mais un mouillage incomplet où la matière s'ajoute en formant des gouttelettes sur la surface.

- Classe III : Les coefficients des tensions de surface sont tels que le côté droit de l'inégalité (I.29) est négatif. Dans ce cas il n'y a pas de solution physique pour  $\Phi$ , donc il n'y a pas d'adsorption ( $\theta = \pi$ ).

Les trois classes de Dash sont liées aux modes de croissance Volmer-Weber, Franck-van der Merwe et Stranski-Krastanov. Les isothermes de pression de vapeur qui correspondent à ces trois classes sont comme suit :

- Classe I : L'isotherme s'élève graduellement, P s'approche de  $P_0$ .

- Classe II : La pression de vapeur atteint  $P_0$  à un recouvrement fini, alors que l'isotherme s'élève verticalement lorsque le volume matériel est condensé.

- Classe III : L'isotherme montre qu'il n'y a pas d'adsorption, mais juste une élévation verticale à  $P_0$ .

### **I.5.2 Modes de croissance de Sullivan :**

En 1979, Sullivan [43] procure avec un modèle statistique-mécanique une interprétation des observations de Dash, qui avait montré que les films adsorbés présentent trois classes différentes de comportement de croissance. Sullivan montre qu'un système donné caractérisé par les paramètres  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_\omega$  (respectivement le minimum du potentiel molécule-molécule et molécule surface) change à un certain point de classe lorsque la température augmente (figure I.8).

L'approche de Sullivan nous permet de classer la croissance d'un film à partir de la température (T) et de la force relative des potentiels intermoléculaires et molécule-surface ( $\varepsilon_\omega/\varepsilon$ ), contrairement au modèle de Dash qui peut être déduit uniquement sur des bases thermodynamiques.

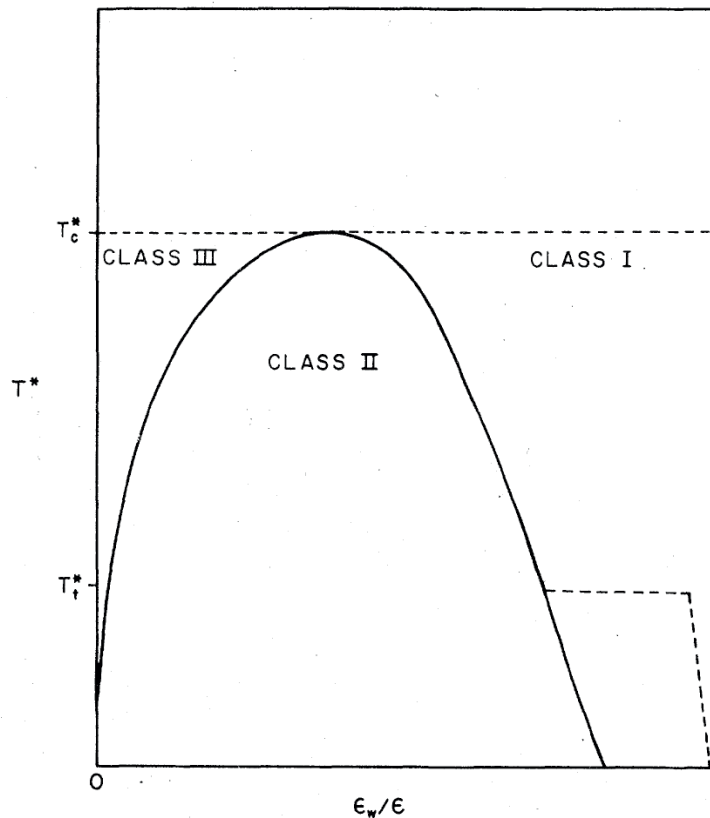


Figure I.8 : Schéma de croisement de classes de Sullivan [43].

### I.5.3 Modes de croissance de Pandit :

En 1982, Pandit et al [44] ont comparé le potentiel d'interaction adsorbât-adsorbât et adsorbât-substrat en utilisant le rapport entre eux en relation avec le modèle gaz-sur-réseau de De Oliveira et Griffiths, pour intégrer dans une image cohérente les différents comportements observés lors de la croissance de films.

Le rapport entre les deux interactions est un paramètre important dans la classification de la croissance de films, et en le faisant varier, Pandit et al ont pu étudier dans un même contexte, une large gamme de phénomènes physiques, y compris la formation de couches, le mouillage, le pré-mouillage et le mouillage critique. En comparant le potentiel d'interaction adsorbât-adsorbât ( $v$ ) et adsorbât-substrat ( $u$ ), ils présentent une classification des systèmes d'adsorption en trois catégories :

$|u| \gg |v|$  : système de substrat fort.

$|u| \approx |v|$  : système de substrat intermédiaire.

$|u| \ll |v|$  : système de substrat faible.

On considère que les interactions sont attractives, donc  $u, v < 0$ . Pour faciliter la discussion on imagine varier  $u$  alors que  $v$  reste fixe, les limites entre les régimes sont notées  $u_W$  (entre le substrat fort et intermédiaire) et  $u_C$  (entre le substrat intermédiaire et faible).

Le problème contient quatre paramètres importants : les minimums des potentiels adsorbât-adsorbât ( $v$ ) et adsorbât-substrat ( $u$ ), l'énergie thermique  $k_B T$  et le potentiel chimique  $\mu$  (mesuré relativement à sa valeur à la coexistence des phases gaz-liquide  $\mu_0$ ).

En utilisant l'approximation du champ moyen, De Oliveira et Griffiths ont obtenu les transitions du premier ordre qui correspondent à l'addition de couches successives. Lorsque la température est croissante, ce premier ordre de transitions se termine au point critique  $T_c$ . Ils ont aussi mis en évidence une transition rugueuse qui prend place dans l'interface séparant deux phases à une température  $T_R$  substantiellement au-dessus de la température critique  $T_c$ .

Pour le substrat fort ( $|u/v|$  large, figure),  $u < u_W < 0$ , une séquence infinie de transitions se produit à partir de  $T = 0$ , correspondant à la condensation de monocouches successives se terminant à des points critiques  $T_c(n)$  propre à chaque couche  $n$  et qui approche la température de rugosité  $T_R$  quand  $n$  tend vers l'infini. A des températures inférieures à  $T_R$ , les isothermes montrent une séquence infinie de marches nettes, et l'excès de la densité de surface présente une suite infinie de pas lorsque  $\mu$  tend vers  $\mu_0$ , ce qui correspond à la classe I de Dash. Entre  $T_R$  et  $T_c$ , les marches disparaissent et  $n_s$  diverge toujours quand  $\mu$  tend vers  $\mu_0$ , ce qui reflète la formation d'une couche de mouillage qui devient infinie et épaisse à  $\mu = \mu_0$ . Donc pour toute  $T < T_c$  on trouve un mouillage complet. Pour  $T > T_c$  l'isotherme montre une adsorption régulière et finie quand  $\mu$  tend vers  $\mu_0$ .

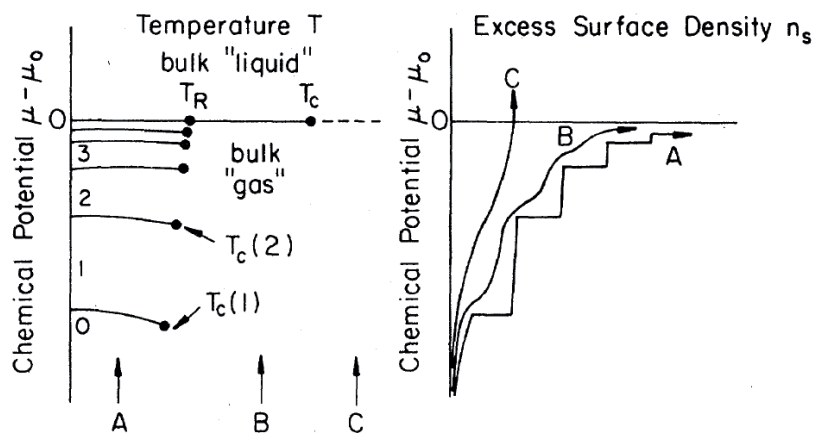


Figure I.9 : Représentation du système de substrat fort, tel que classé par Pandit et al. [44].

Pour le régime substrat intermédiaire ( $u_W < u < u_C < 0$  figure I.10, I.11 et I.12), les transitions de couches ne s'étendent plus à l'axe  $T = 0$ , mais rencontrent maintenant l'axe de coexistence à et en dessous d'une température de mouillage caractéristique  $T_W$  ( $0 < T_W < T_C$ ). Ce régime se caractérise notamment par trois sous-régions.

Pour un substrat modérément fort ( $u_W < u < u_R$ ),  $T_W$  se situe en dessous de  $T_R$  (sous-région de l'adsorption couche par couche), le diagramme de phase (figure I.10) n'est pas très différent du premier (figure I.9), sauf que les transitions des couches s'accumulent maintenant sur l'axe de coexistence à  $T_W$  et chaque couche n'apparaît qu'à partir d'une certaine température non nulle. Pour des températures assez faibles, on n'observe pas d'excès de densité de surface, et les isothermes affichent peu ou pas d'adsorption (classe III de Dash). Quand  $T$  tend vers  $T_W$ , il y a un nombre fini de couche pour  $\mu$  qui tend vers  $\mu_0$  (classe II de Dash) et la surface est partiellement mouillée (mouillage incomplet). Quand la température  $T$  augmente, le nombre de couches adsorbées augmente devenant infini à la température de mouillage  $T_W$ , on parle alors de mouillage complet et l'isotherme est similaire à celle de la figure I.9.

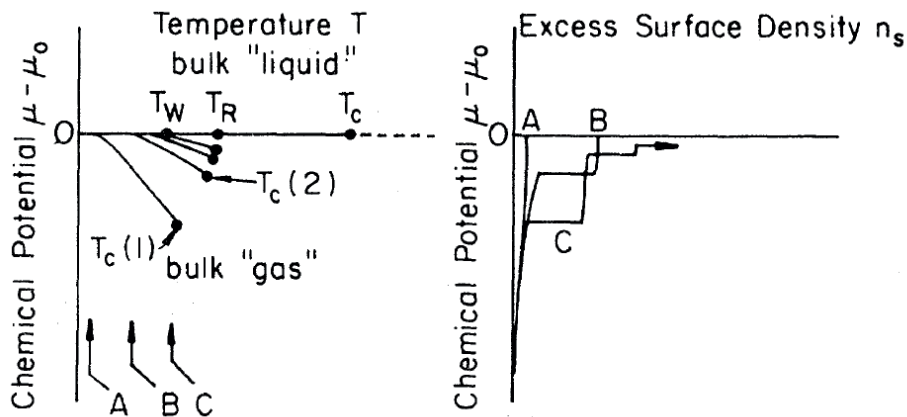


Figure I.10 : Représentation du système de substrat intermédiaire (modérément forts  $u_W < u < u_R$ ), tel que classé par Pandit et al. [44]

Si le substrat est plus faible que le précédent ( $u_R < u < u_{CW}$ ),  $T_W$  croit au-delà de  $T_R$  (figure I.11, sous-région de pré-mouillage), l'apparition des couches ne se fait pas d'une manière distincte (couche par couche) comme dans la sous-région précédente, et la suite infinie de transitions de couches est remplacée par une transition de pré-mouillage film mince-film épais du type abordé par Ebner et Saam [45] et par Cahn [46]. L'adsorption est finie pour  $T < T_W$  (mouillage incomplet) et infini pour  $T_W < T < T_C$  (mouillage complet). Les isothermes sont

lisses, à part pour les températures du domaine de pré-mouillage, auquel cas elles subissent un saut fini. En dessous de  $T_W$ , ils sont de classe II, au-dessus, c'est la classe I.

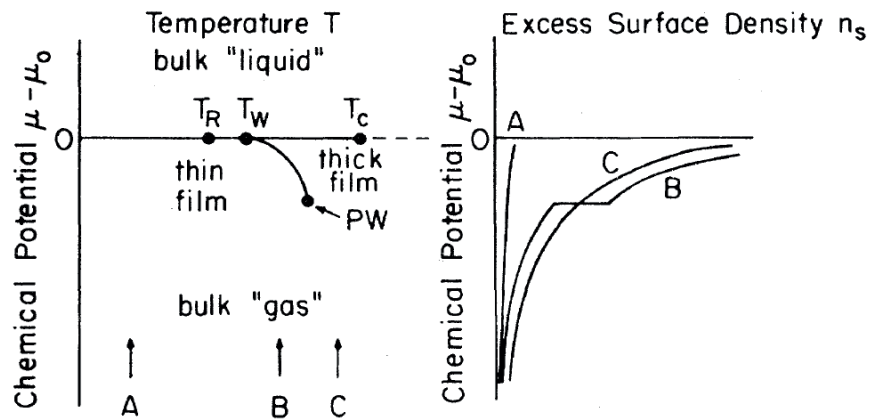


Figure I.11 : Représentation du système de substrat intermédiaire (sous-région de pré-mouillage  $u_R < u < u_{CW}$ ), tel que classé par Pandit et al. [44]

Pour les substrats encore plus faibles ( $u_{CW} < u < u_C$ ), la ligne de pré-mouillage se réduit à un seul point de mouillage critique sur la courbe de coexistence (figure I.12 sous-régions de mouillage critique). Ici, les isothermes sont uniformes et lisses à toutes les températures, mais changent de la classe II à la classe I à  $T_W$ .

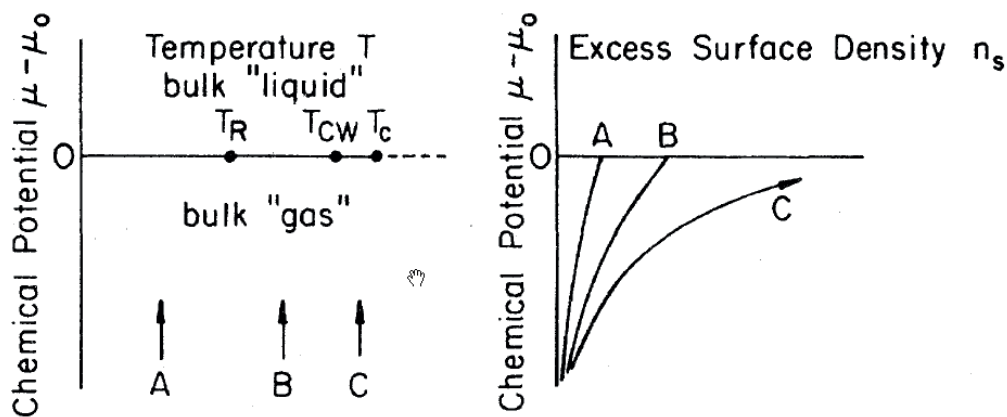


Figure I.12 : Représentation du système de substrat intermédiaire (sous-région de mouillage critique  $u_{CW} < u < u_C$ ), tel que classé par Pandit et al. [44].

Enfin, pour  $u = u_C$ ,  $T_W$  atteint  $T_C$ . Au-delà de cela (c'est-à-dire pour  $u_C < u < 0$ ) c'est le régime des systèmes à substrat faible (figure I.13). Pour de tels systèmes, le comportement en phase gazeuse ne présente aucune anomalie et toutes les isothermes sont de classe II. Ce qui se passe, cependant, c'est que le comportement singulier se déplace vers le côté liquide de la courbe de coexistence.

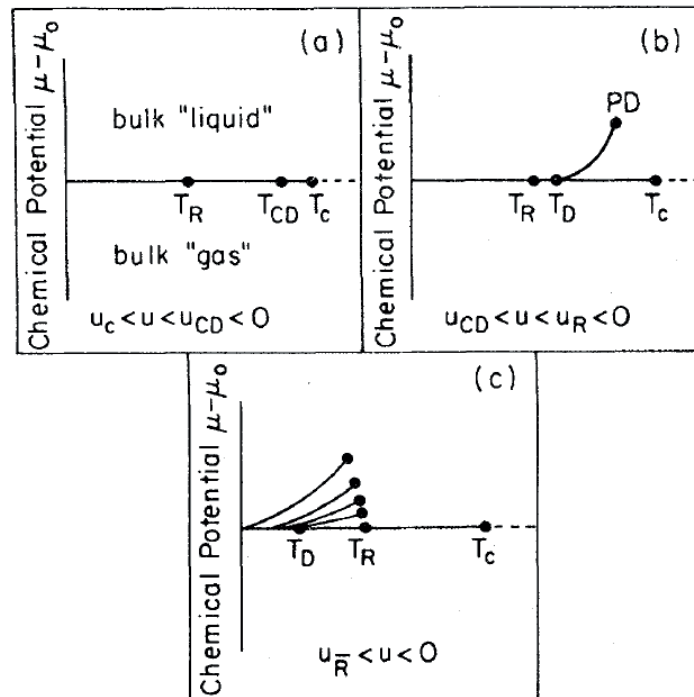


Figure I.13 : Représentation du système de substrat faible, tel que classé par Pandit et al. [44].

Pandit et al interprètent ces différents systèmes de substrat comme suit :

Un potentiel de substrat fort induit systématiquement la formation de couches et réduit l'interaction entre les adsorbâts au rôle de contrôle de la condensation en couche. Quand l'interaction entre le substrat et l'adsorbât ( $u$ ) diminue, il commence à être en concurrence avec les forces qui maintiennent le liquide ensemble (les forces responsables de la tension interfaciale gaz-liquide) et préfèrent la formation de gouttelettes sur le substrat à un mouillage uniforme. Ce qui implique une augmentation de la température de mouillage  $T_W$  à une valeur non nulle, introduisant ainsi le régime de substrat intermédiaire. Pour les températures basses ( $T < T_W$ ), le comportement est dominé par des considérations énergétiques et favorise les isothermes de classe II (mouillage incomplet), alors que pour les températures élevées ( $T > T_W$ ), les contributions de l'entropie diminuent la tension de surface, de sorte que le potentiel du substrat est plus effectif et les isothermes changent en classe I (mouillage complet). Enfin, pour le régime de substrat faible, les effets de tension interfaciale sont assez forts pour empêcher le mouillage complet pour tout  $T < T_c$ , et les anomalies se déplacent vers le côté liquide de la courbe de coexistence.

## I.6 Potentiels d'interaction :

A partir des modèles présentés précédemment, il apparaît clairement que les potentiels d'interaction adsorbât-adsorbât ( $v$ ) et adsorbât-substrat ( $u$ ) sont utilisés pour l'étude de l'adsorption et apparaissent comme étant d'une importance capitale à la description du système étudié, et que la discussion sur le comportement de croissance des films adsorbés dépend des forces relatives, c'est-à-dire du rapport  $u/v$ .

### I.6.1 Interaction adsorbât-adsorbât :

L'introduction des interactions intermoléculaires dans les couches adsorbées dans la théorie de l'adsorption, a pour but d'améliorer le modèle de Langmuir, et d'obtenir des isothermes d'adsorption en multicouches.

#### I.6.1.1 Modèle à 1 site :

Le modèle à 1 site Lennard-Jones (LJ) est le modèle le plus utilisé pour l'interaction adsorbât-adsorbât, ce modèle marche bien pour les petites molécules pseudo-sphérique.

$$U_{i,j}^{(a,b)} = 4\varepsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (\text{I. 30})$$

#### I.6.1.2 Modèle à n site :

Le modèle à plusieurs sites considère des molécules polyatomiques avec  $n$  centres ou sites LJ, l'énergie potentielle d'interaction entre un site  $a$  sur une molécule  $i$  avec un site  $b$  sur une molécule  $j$  peut être calculée en utilisant l'équation LJ 12-6 suivante :

$$U_{i,j}^{(a,b)} = \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n 4\varepsilon_{i,j}^{(a,b)} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}^{(a,b)}}{r_{i,j}^{(a,b)}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}^{(a,b)}}{r_{i,j}^{(a,b)}} \right)^6 \right] \quad (\text{I. 31})$$

#### I.6.1.3 Interactions latérales non-additives :

On a vu dans le modèle gaz-sur-réseau, que l'hamiltonien qui décrit le système s'écrit sous la forme :

$$H = -\varepsilon \sum_{\langle ij, i'j' \rangle} S_{ij} S_{i'j'} - \sum_i (\mu + v_i) \sum_j S_{ij} \quad (\text{I. 32})$$

avec  $\varepsilon$  qui est le potentiel d'interaction des adsorbât-adsorbât.

## Chapitre I : Etat de l'art

On considère dans cette approche [47], que l'interaction adsorbât-adsorbât qui dépend du paramètre d'occupation  $S$ , peut avoir plusieurs valeurs  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_z$  dépendant de combien de proches voisins sont présents à proximité d'un atome donné. Vu que la véritable dépendance de  $\varepsilon_m$  au nombre de voisins  $m$  n'est généralement pas connu et devrait être différent dans des cas spécifiques, on considère deux cas qui apparaissent comme une généralisation physiquement raisonnable des modèles conventionnels des interactions additives :

1- L'énergie d'attraction entre un atome donné et n'importe quel atome voisin varie linéairement avec leur nombre.

2- L'énergie est forte s'il y a un seul atome voisin, et devient plus faible (et constante) si plus d'un atome est au voisinage de l'atome central.

En introduisant le paramètre de non-additivité  $K = \varepsilon_1/\varepsilon_z$  comme la mesure du rapport entre la plus grande et la plus petite valeur possible et  $z$  le nombre de coordination, on obtient :

Dans le 1<sup>er</sup> cas où  $\varepsilon_m$  dépend linéairement de  $m$ , on a  $\varepsilon_m = \varepsilon$  ce qui donne :

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = \frac{Kz - 1}{z - 1} - m \frac{K - 1}{z - 1} \quad (\text{I. 33}) \quad m = 1, \dots, z$$

Dans le 2<sup>ème</sup> cas, on a un changement abrupt de  $\varepsilon_z$ , alors :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \dots = \varepsilon_z = \varepsilon, \quad \varepsilon_1 = K\varepsilon \quad (\text{I. 34})$$

### **I.6.2 Interaction adsorbât-substrat :**

L'étude des films adsorbés repose sur la compréhension des propriétés du substrat seul, et de son interaction avec l'adsorbât [27].

Le potentiel le plus réaliste pour décrire les phénomènes d'adsorption est le potentiel de paires donné par la fonction de Lennard-Jones :

$$e_{gs}(\rho_i) = 4\varepsilon_{gs} \left[ \left( \frac{\sigma_{gs}}{\rho_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{gs}}{\rho_i} \right)^6 \right] \quad (\text{I. 35})$$

où  $\rho_i$  indique la position de l'atome du gaz par rapport au  $i^{\text{ème}}$  atome du solide,  $\varepsilon_{gs}$  décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum, et  $\sigma_{gs}$  représente la distance entre deux atomes à laquelle l'énergie d'interaction change du positive au négative.

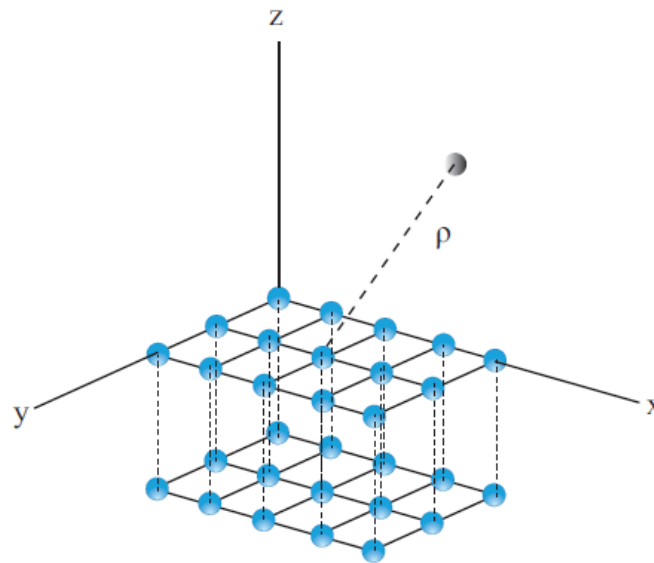


Figure I.14 : Représentation de l'interaction d'une molécule du gaz avec les atomes de la surface solide.

L'énergie d'interaction d'une molécule de gaz avec cette surface  $u_s(r)$  est la somme des interactions de la molécule avec les atomes du solide agissant comme centres individuels, on a :

$$u_s(r) = \sum_i e_{gs}(\rho_i) \quad (I.36)$$

où  $r$  indique la position d'un atome de gaz par rapport à un point de référence dans le solide.

Dans le cas d'une distribution continue des atomes du solide, la sommation dans l'équation peut être remplacée par une intégration. Si la distance perpendiculaire entre un atome de gaz et la surface solide est  $z$ , la variable discrète  $\rho_i$  sera remplacée par la variable continue  $\rho$  donnée par :

$$\rho = \sqrt{X^2 + Y^2 + (z + Z)^2} \quad (I.37)$$

où  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont les coordonnées d'un élément de volume  $dV$  dans le solide.

On a alors :

$$u_s(z) = \int_{\text{solide}} e_{gs}(\rho) n dV \quad (I.38)$$

où  $n = 0.114 \text{ atome}/\text{\AA}^3$  est la densité d'atome dans le solide.

Après calcul de cette intégrale suivant la surface du solide on obtient :

$$u_s(z) = 2\pi n \varepsilon_{gs} \int_0^{\infty} \left( \frac{2\sigma_{gs}^{12}}{5(z+Z)^{10}} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(z+Z)^4} \right) dZ \quad (I.39)$$

L'intégration totale donne finalement :

$$u_s(z) = \frac{2}{3} \pi n_v \sigma_{gs}^3 \varepsilon_{gs} \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right] \quad (I.40)$$

Le degré avec lequel cette formule est une bonne approximation de la somme I.36, dépend de la distance entre la molécule du gaz et la surface du substrat ; elle devient plus exacte à mesure que la distance augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'influence de la nature discrète du substrat est plus ressentie par les molécules du gaz quand ils sont à distance proche du substrat. La validité de l'équation dépend également de la taille relative des molécules du gaz et du solide  $\sigma_{gg}/\sigma_{ss}$ . En effet, plus la taille des atomes du solide est petite par rapport à celle du gaz, plus l'atome du gaz aperçoit une surface plus resserrée avec des atomes plus rapprochés.

Les énergies deviennent plus importantes à mesure que les atomes du solide deviennent plus petits relativement aux atomes du gaz ; ceci reflète le fait que le nombre d'atomes du solide à une distance donnée d'un atome du gaz devient plus grand quand le solide est plus resserré.

### I.6.3 Lois de combinaisons :

Pour des molécules non polaires à symétrie sphérique, l'application du potentiel Lennard-Jones pour un mélange de deux constituants distincts se fait par les lois de combinaisons Lorentz-Berthelot.

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (I.41)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (I.42)$$

D'autres formules de combinaison utilisées sont ceux de Waldman et Hagler [48]

$$\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} = \frac{\varepsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}}{2^{13}} \left[ 1 + \left( \frac{\varepsilon_{jj} \sigma_{jj}^{12}}{\varepsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}} \right)^{1/13} \right]^{13} \quad (I.43)$$

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6}{2} \right)^{1/6} \quad (I.44)$$

# Chapitre II : Modèle gaz-sur-réseau et théorie DLP

## II.1 Modèle théorique

## II.2 Ensemble grand-canonique

## II.3 Méthode de Monte Carlo

II.3.1 Principe général

II.3.2 Algorithme de Metropolis

II.3.3 Mise en œuvre de la simulation

## II.4 Théorie du potentiel retardé

II.4.1 Vitesse de propagation des interactions

II.4.2 Equations de Maxwell et phénomènes de propagation

II.4.3 Illustration

## II.5 Théorie généralisée des forces de Van der Waals

II.5.1 Traitement de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii

II.5.2 Théorie DLP ou théorie générale des forces de Van der Waals

## II.1 Modèle théorique :

La théorie de champ moyen est utilisée dans de nombreux domaines de la physique, lorsqu'on veut traiter un ensemble de particules en interactions (problème à N corps). Le principe de cette théorie est basé sur le fait de remplacer l'interaction de chaque particule avec les autres particules par un potentiel moyen, dans lequel on néglige les interactions entre particules.

Dans le modèle gaz-sur-réseau, on suppose que le substrat soit divisé en cellules de volume unité centrées sur les sites d'un réseau régulier, chaque cellule ne peut contenir qu'un seul atome adsorbé. On définit la quantité  $S_{ij}$  qui détermine l'état d'occupation de la  $j^{\text{ème}}$  cellule de la  $i^{\text{ème}}$  couche, cette variable est donc nulle  $S_{ij} = 0$  si la cellule est vide ou  $S_{ij} = 1$  si la cellule est occupée par une particule de gaz. Le nombre total de cellules est donné par  $N = \sum_{ij} n_{ij}$ .

L'Hamiltonien qui décrit le système s'écrit :

$$H = -\varepsilon \sum_{\langle ij, i'j' \rangle} S_{ij} S_{i'j'} - \sum_i (\mu + v_i) \sum_j S_{ij} \quad (\text{II. 1})$$

où  $\varepsilon$  est le potentiel d'interaction des adsorbât-adsorbât,  $\mu$  représente le potentiel chimique du gaz,  $v_i$  représente l'interaction avec le substrat.  $\langle ij, i'j' \rangle$  indique la sommation sur les paires de cellules des plus proches voisins.

## II.2 Ensemble grand-canonique :

L'ensemble grand-canonique appelé aussi ensemble  $(\mu, V, T)$  est le plus adapté à la simulation des phénomènes d'adsorption, car il permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules. Le réservoir est supposé suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient ni sa température et ni son potentiel chimique [49]. D'un point de vue expérimental, le gaz adsorbé est en équilibre avec le gaz dans le réservoir. L'équilibre est atteint lorsque la température et le potentiel chimique du gaz à l'intérieur et à l'extérieur du substrat sont égaux. Le gaz en contact avec le substrat est considéré comme un réservoir qui impose sa température et son potentiel chimique au gaz adsorbé. Par conséquent, la connaissance de la température et du potentiel chimique de ce réservoir est suffisante pour déterminer la concentration d'équilibre à l'intérieur du substrat, autrement dit le nombre de molécules adsorbées.

## II.3 Méthode de Monte Carlo :

La simulation est la reproduction d'un phénomène physique sur un ordinateur, elle constitue une troisième voie dans la méthodologie scientifique, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie. Elle explore l'espace des configurations du système modèle à partir d'une configuration de départ dont l'évolution est suivie par échantillonnage d'un grand nombre de configurations du système formant un ensemble statistique. Pour chaque configuration toutes les interactions entre les particules sont calculées, déterminant ainsi l'énergie totale du système, puis les propriétés du système auxquelles on s'intéresse sont calculées comme des moyennes sur l'ensemble des configurations.

### II.3.1 Principe général :

Les fondements de la méthode Monte Carlo [50] se basent sur la mécanique statistique qui permet de relier les grandeurs microscopiques aux observables macroscopiques. Grâce à cette méthode, on peut calculer des grandeurs telles que la température, la pression et le volume d'un ensemble composé de molécules à partir des paramètres fondamentaux tels que les tailles et les masses des différents atomes ainsi que des différentes interactions propres liées aux systèmes.

L'évolution du système est provoquée artificiellement engendrant une succession de configurations statistiquement les plus probables correspondants aux états de basse énergie parmi tous ceux possibles, en partant du principe qu'ils sont statistiquement les plus probables, donc les plus représentatifs du système. C'est ce que l'on nomme un échantillonnage par importance [51-53]. On doit donc générer un algorithme capable d'atteindre toutes les configurations accessibles par le système, sans favoriser certaines de ses configurations par rapport aux autres. Si les différentes configurations choisies apparaissent dans l'ensemble statistique selon leur probabilité Boltzmannienne, la moyenne thermodynamique d'une grandeur  $A(a_i)$  est égale à sa moyenne sur les  $N$  configurations possibles  $a_i$ .

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(a_i) \quad (\text{II. 2})$$

En acceptant les configurations avec leur probabilité Boltzmannienne, on donne un poids plus important aux configurations probables, donc les plus stables du système. Ainsi elles interviennent de manière prépondérante dans la moyenne. L'une des méthodes pour choisir une des configurations selon sa probabilité Boltzmannienne, est l'algorithme de Metropolis [50].

### II.3.2 Algorithme de Metropolis :

A partir d'une configuration de départ, l'algorithme de Metropolis consiste à générer de nouvelles configurations par la modification aléatoire des coordonnées d'une ou plusieurs particules. La nouvelle configuration  $a_j$  ainsi formée à partir de l'ancienne  $a_i$  est acceptée selon la condition :

$$P_{\text{Boltzmann}}(a_i)P_{\text{acc}}(a_i \rightarrow a_j) = P_{\text{Boltzmann}}(a_j)P_{\text{acc}}(a_j \rightarrow a_i) \quad (\text{II. 3})$$

où  $P_{\text{acc}}(a_i \rightarrow a_j)$  est la probabilité d'accepter le passage de  $a_i$  à  $a_j$ .

La condition (II.3) revient à dire que la réversibilité microscopique du système est respectée. En effet, le système qui passe de l'état  $i$  à l'état  $j$  peut revenir à tout moment à l'état  $i$ , à condition que les lois des probabilités soient respectées.

Metropolis donne une méthode pour relier la probabilité au sein de l'ensemble.

Pour satisfaire la condition (II.3), l'algorithme de Metropolis propose de prendre :

$$P_{\text{acc}}(a_i \rightarrow a_j) = \min\left(1, \frac{P_{\text{Boltzmann}}(a_i)}{P_{\text{Boltzmann}}(a_j)}\right) \quad (\text{II. 4})$$

Pratiquement, on compare le rapport des probabilités de Boltzmann ci-dessus à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Par conséquent, le déplacement de Monte Carlo est accepté uniquement si ce nombre est plus petit que le rapport considéré.

On remarque que lorsque les configurations ne sont pas générées aléatoirement, c'est-à-dire lorsque les déplacements Monte Carlo ne sont pas entièrement aléatoires, les probabilités de générer deux configurations successives ne sont pas égales. Le critère de Metropolis devient alors :

$$P_{\text{acc}}(a_i \rightarrow a_j) = \min\left(1, \frac{P_{\text{Boltzmann}}(a_i)P_{\text{gen}}(a_j \rightarrow a_i)}{P_{\text{Boltzmann}}(a_j)P_{\text{gen}}(a_i \rightarrow a_j)}\right) \quad (\text{II. 5})$$

Dans la méthode de Monte Carlo, on explore uniquement l'espace des configurations, seulement une partie de l'espace des phases. En effet, l'espace des phases peut être séparé en deux sous-espaces, le premier dont les dimensions représentent les positions ( $q$ ), et le deuxième dont les dimensions sont les quantités de mouvement ( $p$ ). Ce deuxième sous-espace qui représente la partie cinétique du système n'intervient pas dans les probabilités d'acceptation.

Par conséquent, lorsqu'on utilise la méthode de Monte Carlo, on effectue uniquement le calcul de l'énergie potentielle.

Finalement, il convient de relever que  $P_{\text{Boltzmann}}$  varie en fonction de l'ensemble dans lequel on étudie le système. Dans le cas de l'adsorption examinée dans le présent travail, l'ensemble correspondant est l'ensemble grand-canonique ( $\mu, V, T$ ).

### II.3.3 Mise en œuvre de la simulation

On étudie dans ce travail, l'adsorption d'un gaz sur une surface solide en utilisant le modèle gaz-sur-réseau. Ce modèle implique que les particules du gaz sont adsorbées dans des cellules, chaque cellule représente un site d'adsorption pouvant contenir qu'une seule particule. Ceci détermine les mouvements Monte Carlo et l'évaluation des énergies. Comme nous l'avons précisé précédemment, on travaille dans l'ensemble grand-canonique avec échantillonnage de l'espace des phases suivant l'algorithme de Metropolis. La mise en œuvre de la simulation nécessite de définir les notions de mouvements Monte Carlo, de boîte de simulation et conditions périodiques aux limites ainsi que l'évaluation des interactions.

#### II.3.3.1 Les mouvements Monte Carlo :

Les mouvements Monte Carlo sont de natures diverses : translation de particule, rotation d'une molécule, création ou annihilation d'une particule entre autres. Ces mouvements, s'ils sont bien choisis, permettent d'échantillonner efficacement l'espace des phases du système étudié. En effet, ils doivent modifier suffisamment la configuration du système de manière à explorer la totalité de l'espace des configurations du système.

#### II.3.3.2 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites :

Au cours des simulations Monte Carlo, les particules se déplacent et peuvent franchir la limite de la boîte de simulation. Pour éviter cela, on utilise dans les simulations des conditions périodiques aux limites. Ainsi, lorsqu'une particule disparaît par un côté de la boîte de simulation, elle réapparaît instantanément de l'autre côté.

Chaque particule de la cellule centrale interagit avec toutes les autres particules du réseau périodique. Cependant, pour que la simulation se fasse dans un temps raisonnable, et pour ne pas allonger inutilement nos calculs, on ne prend en compte que les interactions entre particules éloignées d'une certaine distance, déterminée selon la convention de troncature sphérique, qui consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon  $r_{\text{cut}}$  (schématisée par un cercle sur la figure

II.1), sur chacune des particules et de prendre en considération que les particules images situées à l'intérieur de cette sphère.

Typiquement,  $r_{cut}$  est choisi à l'ordre de  $L/2$ , où  $L$  représente la taille de la boîte de simulation, ce qui correspond environs trois diamètres moléculaires ; au-delà de cette distance les interactions sont pratiquement nulles, comme le montre la figure II.1.

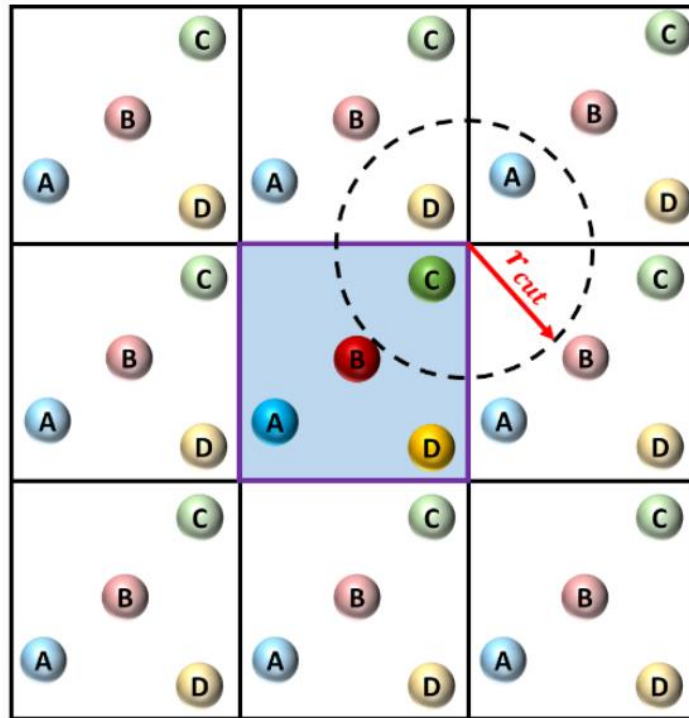


Figure II.1 : Schéma en deux dimensions représentant les conditions périodiques aux limites.

### II.3.3.3 Calcul des énergies :

A chaque étape du processus Monte Carlo (déplacement, création ou destruction), la variation d'énergie associée doit être calculée comme la différence d'énergie de la nouvelle configuration et de l'énergie de l'ancienne configuration.

L'énergie d'une particule d'adsorbât occupant l'une des cellules du réseau est donnée par le calcul de l'interaction de cette particule avec l'ensemble des autres particules de la boîte de simulation (adsorbât, substrat). L'interaction adsorbât-adsorbât est déterminée en évaluant l'interaction avec les autres particules occupant les cellules voisines, tandis que l'interaction adsorbât-substrat est évaluée suivant un potentiel analytique qui dépend de la cellule occupée par la particule de l'adsorbât. L'utilisation du potentiel analytique permet de réduire considérablement le temps de calcul, en effet, il permet d'éviter de sommer l'interaction d'une

particule avec tous les atomes du substrat à chaque fois qu'un mouvement est effectué pour déterminer l'énergie d'interaction de la particule d'adsorbât avec le substrat.

#### II.3.3.4 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes sont obtenues après les étapes suivantes :

1- On choisit une configuration initiale donnée, par exemple : des couches vides, quelques couches remplies ou n'importe quelle autre configuration quelconque.

2- On procède au mouvement des particules (déplacement, création ou destruction). Si le mouvement fait sortir la particule de la cellule, son image dans une des cellules voisines apparaît.

3- On calcule la différence d'énergie entre les états avant et après le mouvement élémentaire. Cette configuration est alors acceptée ou refusée suivant l'algorithme de Metropolis.

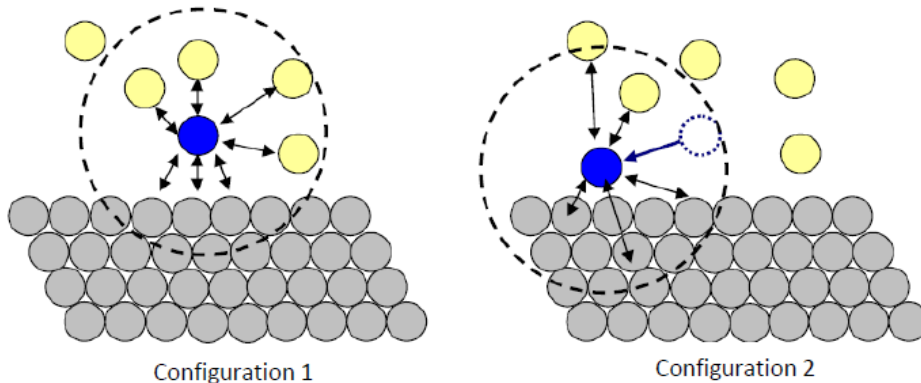
La décision d'accepter ou de rejeter une configuration est prise de manière à ce que l'espace des configurations soit échantillonné selon la densité de probabilité de Boltzmann définie par :

$$P = \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 6})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $U$  est l'énergie potentielle du système de  $N$  particules.

Ayant créé un déplacement élémentaire d'un état  $n$  (configuration 1) vers l'état  $n + 1$  (configuration 2), la nouvelle configuration est acceptée ou rejetée selon le rapport de probabilités :

$$R = \frac{P_{n+1}}{P_n} = \frac{\exp(-\beta U_N^{n+1})}{\exp(-\beta U_N^n)} = \exp(-\beta \Delta U_N) \quad (\text{II. 7})$$



$\Delta U_N = U_N^{n+1} - U_N^n$  est la variation d'énergie produite par cet essai par rapport à la configuration antérieure.

Si  $R > 1$ , le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue ( $\Delta U \leq 0$ ), il est donc accepté et on recommence l'opération à partir de cette nouvelle configuration, et on génère à partir de cette nouvelle configuration un autre mouvement Monte Carlo.

Si  $R < 1$ , le déplacement fait augmenter l'énergie. Dans ce cas le déplacement est accepté ou rejeté selon un nombre aléatoire  $A$ , choisi au hasard dans une distribution homogène de valeurs sur l'intervalle  $(0,1)$ .

Si  $R > A$ , alors la configuration est acceptée, autrement on retourne à la configuration de départ puis on poursuit l'échantillonnage avec un nouvel essai. Pour chaque déplacement dans le deuxième cas on tire un nouveau nombre  $A$  au hasard. Cette étape est illustrée sur la figure suivante :

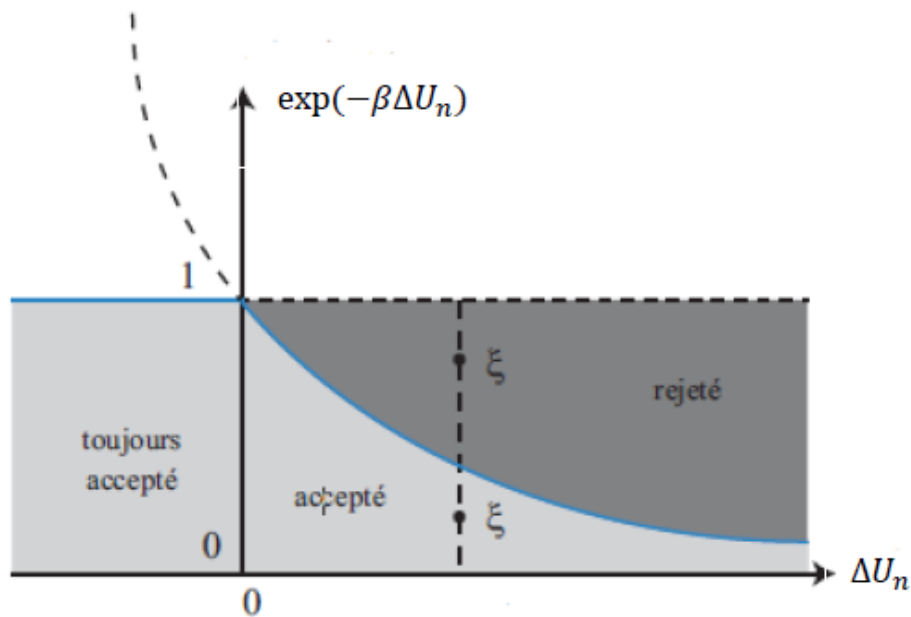


Figure II.2 : Schéma de la probabilité d'acceptation dans l'algorithme de Metropolis d'un passage entre un état  $n$  et un état  $n + 1$ .

Après avoir généré un nombre suffisant de configurations nécessaires à l'échantillonnage des configurations les plus probables de l'espace des phases. Les configurations acceptées suivant l'algorithme de Metropolis sont utilisées dans le calcul des grandeurs macroscopiques. Ceci nous permet de calculer le nombre moyen de particules adsorbées correspondant à la valeur du potentiel chimique ou de la pression utilisée pour cette simulation. Cette simulation répétée

pour plusieurs valeurs de pression (à température constante) nous permet d'obtenir l'isotherme d'adsorption.

L'expression de la probabilité d'accepter le mouvement fait intervenir le potentiel chimique  $\mu$  de la particule dans le réservoir fictif. Souvent, on s'intéressera moins à la valeur du potentiel chimique, difficile à déterminer expérimentalement, qu'à la pression partielle du gaz adsorbé, bien plus facile à maîtriser et à connaître en pratique. La relation entre ces deux variables n'est pas forcément connue, mais l'approximation du gaz parfait sera souvent vérifiée lors de l'étude des phénomènes d'adsorption en phase gaz, et l'on dispose alors d'une relation analytique entre les deux :

$$\mu(P) = \mu_0 + k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II. 8})$$

Appliquée dans l'ensemble grand-canonique, la méthode Monte Carlo permet, dans le cas de l'adsorption de gaz, de calculer l'isotherme d'adsorption en reportant directement le nombre moyen d'atomes adsorbés en fonction du potentiel chimique ou de la pression des particules du réservoir qui contient un gaz parfait (ou bien la fugacité si on considère un gaz réel) :

$$N_{\text{ads}} = f(P)_T \quad (\text{II. 9})$$

où  $P$  est la pression,  $T$  la température et  $N_{\text{ads}}$  correspond au nombre de particules adsorbées.

L'isotherme peut également être représentée en reportant le recouvrement en fonction de la pression.

$$\theta = \frac{N_{\text{ads}}}{L_x L_y} \quad (\text{II. 10})$$

où  $L_x$  et  $L_y$  sont les dimensions de la boîte de simulation.

L'isotherme d'adsorption obtenue dans le cas de l'argon sur une surface de graphite est présentée sur la figure II.3.

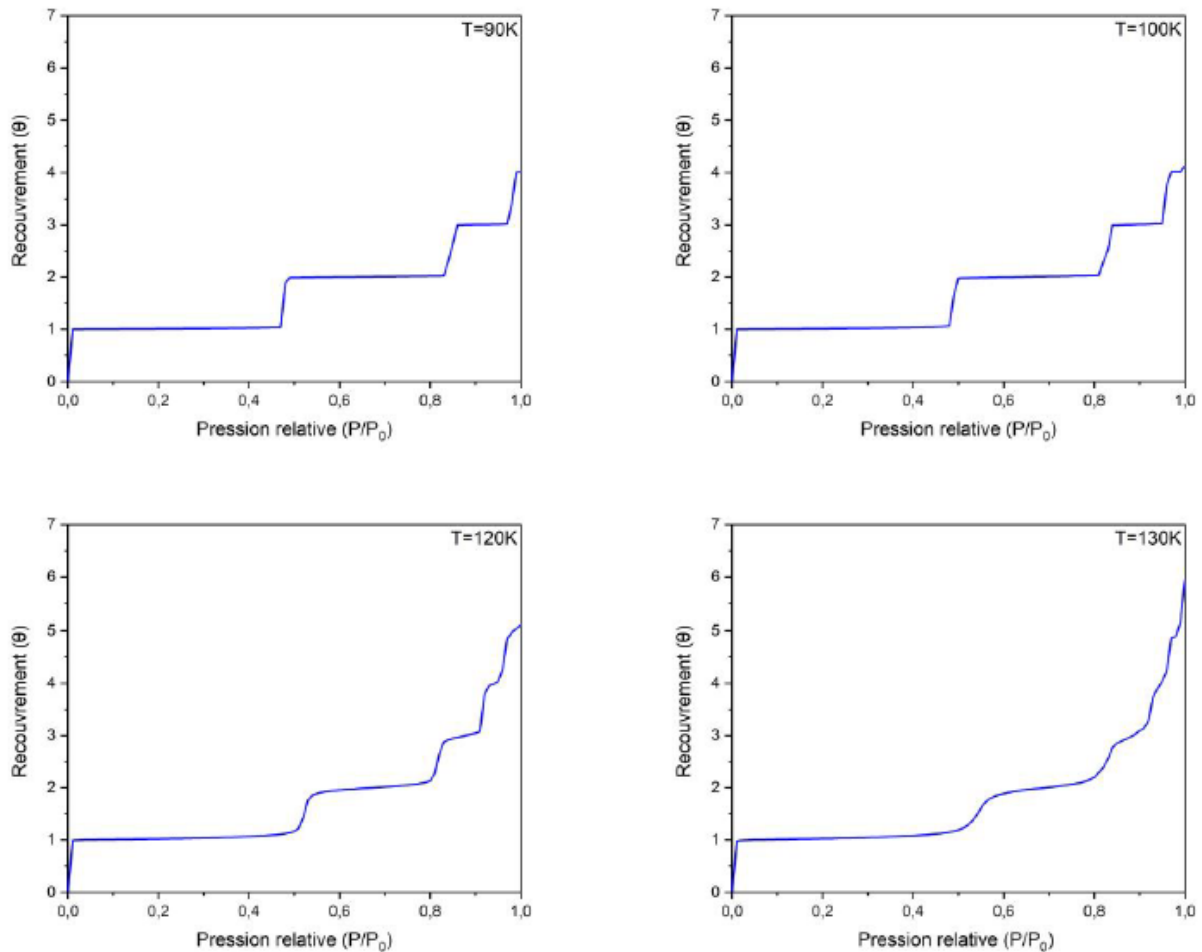


Figure II.3 : Isothermes d'adsorption de l'argon sur une surface de graphite avec le modèle gaz-sur-réseau pour  $T=90K$ ,  $100K$ ,  $120K$  et  $130K$ .

## II.4 Théorie du potentiel retardé :

### II.4.1 Vitesse de propagation des interactions :

L'interaction entre particules est décrite à l'aide de l'énergie potentielle qui dépend des positions de ces particules. Cette description des interactions implique l'hypothèse de leur instantanéité : les forces qu'exercent chaque particule sur les autres particules ne dépendent que de leurs positions à l'instant considéré. La variation de la position de l'une des particules se reflète aussitôt sur toutes les autres particules. Or, l'expérience montre qu'en vrai, les interactions instantanées n'existent pas. En réalité, si l'un des corps interagissant subit une certaine modification ou perturbation, cela ne se reflétera sur l'autre corps qu'au bout d'un intervalle de temps, où les processus déterminés par cette modification commencent à se manifester et à se faire sentir à l'emplacement du second corps. On trouve ce temps de

propagation des interactions en divisant la distance entre les deux corps par la vitesse de propagation. Cette vitesse de propagation caractérise le temps au bout duquel le changement affectant l'un des corps commence à se refléter sur l'autre.

L'interaction qui se propage entre les particules est une onde émise par la première particule pour influencer la seconde particule du changement qu'elle a subi. Cette onde décrit la propagation dans un milieu quelconque d'une perturbation apportée à une grandeur physique donnée, elle se propage dans l'espace transportant avec elle le champ électromagnétique défini en tout point par ses deux composantes : le champ électrique  $\vec{E}$ , et le champ magnétique  $\vec{B}$ , ainsi que l'énergie électromagnétique qui leur est associée.

### II.4.2 Equations de Maxwell et phénomènes de propagation :

Le comportement du champ électromagnétique est régi par un système d'équations établi par Maxwell [54,55]. Le phénomène de propagation, lui, est gouverné par une équation différentielle appelée équation d'onde. Les quatre lois de Maxwell sont des équations aux dérivées partielles. Elles constituent les équations fondamentales de l'électromagnétisme.

Dans le vide, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\text{Equation de Maxwell – Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{II. 11})$$

$$\text{Equation de Maxwell – Thomson : } \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{II. 12})$$

$$\text{Equation de Maxwell – Faraday : } \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{II. 13})$$

$$\text{Equation de Maxwell – Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{II. 14})$$

avec  $\rho$  la densité volumique de charges mobiles et  $\vec{j}$  le vecteur densité de courant.

Les champs électriques et magnétiques peuvent être décrits de manière générale par un potentiel scalaire  $U(\vec{r}, t)$  et un potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  définis par :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (\text{II. 15})$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II. 16})$$

En remplaçant (II.15) et (II.16) dans les quatre équations de Maxwell on obtient pour les potentiels  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  et  $U(\vec{r}, t)$ , deux équations que l'on peut écrire sous la forme symétrique :

$$\nabla^2 U(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \vec{\nabla} \left[ \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] = -\frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (\text{II. 17})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \vec{\nabla} \left[ \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] = -\mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (\text{II. 18})$$

En utilisant la jauge de Coulomb :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{II. 19})$$

Et la jauge de Lorentz définie par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial U(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 20})$$

Les équations des potentiels deviennent indépendantes et se réduisent à :

$$\nabla^2 U(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (\text{II. 21})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (\text{II. 22})$$

Ces deux équations caractérisent la propagation dans un milieu quelconque des perturbations du champ électrique et du champ magnétique. Les charges volumiques  $\rho(\vec{r}, t)$  et les courants de charges  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  apparaissant aux seconds membres caractérisent les sources de perturbations.

Pour trouver les solutions des deux équations précédentes (II.21) et (II.22), nous supposons d'abord que les sources de perturbations  $\rho(\vec{r}, t)$  et  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  sont indépendantes du temps.

Dans ce cas, les potentiels  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  et  $U(\vec{r}, t)$  sont aussi indépendants du temps :

$$\frac{\partial^2 U(\vec{r})}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 U(x, y, z)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{II. 23})$$

$$\frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r})}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{A}(x, y, z)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{II. 24})$$

Les équations (II.21) et (II.22) deviennent :

$$\nabla^2 U(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon_0} \quad (\text{II. 25})$$

$$\nabla^2 \vec{A}(x, y, z) = -\mu_0 \vec{j}(x, y, z) \quad (\text{II. 26})$$

ces deux équations sont des équations type de Poisson.

L'équation (II.25) admet comme solution :

$$U(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{\rho(x, y, z)}{r} dV \quad (\text{II. 27})$$

où V représente l'espace infini, et r la distance de l'élément de volume  $dV = dx dy dz$  de la source  $\rho$  au coordonnées  $(x, y, z)$ , au point de coordonnées  $(x', y', z')$  où la perturbation est considérée :  $r = [(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2]^{1/2}$ .

Si maintenant la source de perturbation  $\rho$  dépend du temps, le potentiel scalaire  $U(x, y, z, t)$  est toujours donné formellement par l'intégrale (II.27), mais cette fois en tenant compte du temps c'est-à-dire du retard  $\Delta t$  mis par la perturbation pour se déplacer de son point de création  $(x, y, z)$  au point  $(x', y', z')$ . Comme la vitesse de propagation de l'onde de perturbation est la vitesse de la lumière c, le retard est donc  $\Delta t = r/c$ .

Toute perturbation créée par la source  $\rho$  sera ressentie en un point situé à une distance r de cette source avec un retard de temps qui est égal à  $r/c$ .

Le potentiel s'écrit :

$$U(x, y, z, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{\rho(x, y, z, t - r/c)}{r} dV \quad (\text{II. 28})$$

Le potentiel  $U(x, y, z, t)$  a la même forme que celui obtenu en électrostatique, sauf qu'il est retardé par rapport à sa source de perturbation  $\rho$  d'un temps égal à  $r/c$ . Ce potentiel est appelé le potentiel électrique retardé.

De même pour le potentiel vecteur, la solution générale de l'équation (II.26) est :

$$\vec{A}(x, y, z, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_V \frac{\vec{j}(x, y, z, t - r/c)}{r} dV \quad (\text{II. 29})$$

Pour les deux potentiels scalaire et vectoriel, nous convenons d'écrire :

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{[\rho]_{\text{ret}}}{r} dV \quad (\text{II. 30})$$

$$A = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_V \frac{[j]_{\text{ret}}}{r} dV \quad (\text{II. 31})$$

où  $[\rho]_{\text{ret}}$  et  $[j]_{\text{ret}}$  représentent les valeurs retardées de  $\rho$  et  $j$  qui apparaissent aux numérateurs des intégrants des équations (II.28) et (II.29).

### II.4.3 Illustration :

Nous avons vu que la dépendance temporelle des champs électrique et magnétique, et celle des potentiels qui leurs sont associés, provient de leurs sources. Dans le cas le plus simple cette dépendance est sinusoïdale. Si les sources des champs électrique et magnétique varient dans le temps de façon sinusoïdale à une fréquence  $\omega$ , les champs eux-mêmes varient de façon sinusoïdale avec la même fréquence.

La densité volumique de charges est définie, en notation complexe par :

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_0(x, y, z)e^{i\omega t} \quad (\text{II. 32})$$

Les champs électrique et magnétique, et le courant de charges dépendent de la densité volumique de charges, ils oscillent donc tous à la même fréquence  $\omega$ , et sont tous complexes. Nous écrivons à titre d'exemple pour le champ électrique :

$$E(x, y, z, t) = E_0(x, y, z)e^{i\omega t} \quad (\text{II. 33})$$

Les solutions à ce genre d'équations de propagation s'obtiennent en notant que pour toute fonction  $F$  de la forme :

$$F(x, y, z, t) = F_0(x, y, z)e^{i\omega t} \quad (\text{II. 34})$$

on peut écrire :

$$\begin{aligned} F(x, y, z, t - r/c) &= F_0(x, y, z)e^{i\omega(t-r/c)} \\ &= F_0(x, y, z)e^{i\omega t}e^{-i\omega r/c} \\ &= F_0(x, y, z, t)e^{-i\omega r/c} \end{aligned}$$

d'où

$$U(x, y, z, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{\rho(x, y, z, t)e^{-i\omega r/c}}{r} dV \quad (\text{II. 35})$$

$$A(x, y, z, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_V \frac{j(x, y, z, t)e^{-i\omega r/c}}{r} dV \quad (\text{II. 36})$$

La densité volumique  $\rho(x, y, z, t)$  et le courant de charges  $j(x, y, z, t)$  sont représentés par leurs fonctions complexes type (II. 34).

Les potentiels scalaire et vectoriel sont donnés par des expressions qui ne diffèrent de celles des états quasi-stationnaires que par le facteur  $e^{-i\omega r/c}$  qui provient du retard des potentiels par rapport à leurs sources.

Dans le cas où  $\omega r/c \ll 1$ , les expressions (II. 35) et (II. 36) deviennent celles obtenues dans l'approximation des états quasi-stationnaires c'est-à-dire que les effets de retard de propagation peuvent être négligés.

## II.5 Théorie généralisée des forces de Van der Waals :

### II.5.1 Traitement de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii :

En 1959, I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz et L.P. Pitaevskii [28] ont proposé une théorie macroscopique des forces de Van der Waals qui prend en considération les effets de retard. Les forces de London-Van der Waals sont à longue portée par rapport aux dimensions atomiques, ce qui n'empêche pas de les analyser, plus finement, en dépassant le modèle heuristique fondé sur des considérations microscopiques de l'interaction atome-atome. Dans ce nouveau modèle, l'interaction entre paire d'atomes va être précisée macroscopiquement.

L'idée initiale de cette nouvelle formulation est celle de l'effet Casimir que nous allons voir. La théorie macroscopique DLP des forces de Van der Waals n'en est qu'un effet apparenté.

#### II.5.1.1 L'effet Casimir :

L'effet Casimir [56] se manifeste sous la forme d'une force attractive très faible qui agit entre deux plaques métalliques non chargées, parallèles, très proche l'une de l'autre et plongées dans une cavité résonnante (boîte métallique hermétiquement fermée) en absence de champ électromagnétique.

Selon la théorie classique de l'électromagnétisme et la mécanique classique, les deux plaques devraient rester immobiles puisqu'il règne dans la cavité un vide absolu de tout champ. L'effet Casimir est un pur résultat de la théorie quantique des champs, il serait dû aux fluctuations quantiques du champ électromagnétique dans le vide, alors que celui-ci est nul en moyenne. Ce phénomène subtil a été imaginé et calculé par Casimir et bien que prédit depuis 1948, il n'a été observé expérimentalement pour la première fois qu'en 1997. La force engendrée a effectivement été mesurée par le physicien Steven Lamoreaux [57] au Los Alamos Physical Laboratory. Elle était bien faible : un milliardième de Newton.

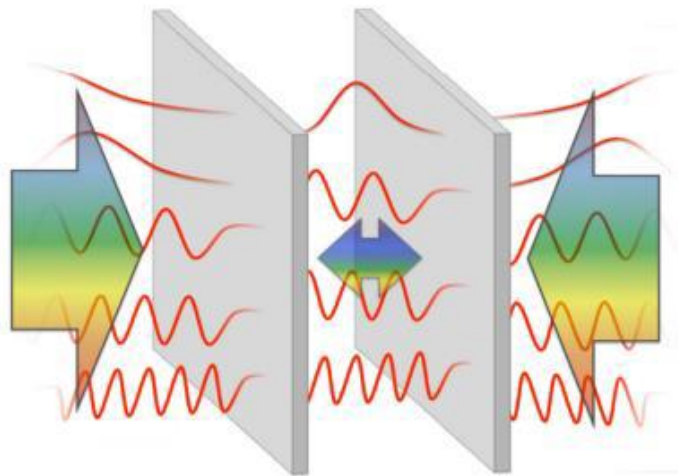


Figure II.4 : Effet Casimir entre deux plaques métalliques [58].

### II.5.1.2 Fluctuation du vide :

Selon la théorie quantique des champs, le champ électromagnétique possède des états d'énergie différents. L'état de plus basse énergie (l'état fondamental) correspond à l'absence de quanta d'énergie, ou en d'autres termes, le vide. Le premier état excité est l'état à un quantum d'énergie ou à un photon. Le second état excité est l'état à deux photons, et ainsi de suite.

Cependant, la représentation que donne la théorie quantique des champs du vide est quelque peu paradoxale : le vide contient de l'énergie qui n'est pas matérialisée sous forme de particules. Toutefois, sur de courtes durées, cette énergie peut se matérialiser en particules ou quanta dont la durée de vie est très brève. On les appelle des particules virtuelles. Dans la cavité, des quanta (photons) virtuels vont donc spontanément émerger du vide et vont y retourner avant d'être observables : ce sont des particules évanescences [59]. Le spectre des longueurs d'onde de ces photons est continu mais du fait que la cavité est fermée, la plupart des fréquences vont être destructives et finalement seules quelques fréquences particulières, dites modes de résonance,

vont subsister dans la cavité. C'est là un phénomène classique d'une cavité résonante. Les modes de résonance ont chacun une longueur d'onde sous-multiple entière de la distance qui sépare les faces de la cavité. Le nombre de modes autorisés est donc fini et est proportionnel à la distance qui sépare les faces de la cavité.

Dans la configuration qui nous intéresse, il s'établit des résonances entre les faces de la cavité et les plaques d'une part, et entre les plaques elles-mêmes. Si la distance entre les plaques est inférieure à leur distance avec les faces de la cavité et les plaques, qu'entre les plaques elles-mêmes. Autrement dit, la densité d'énergie entre les plaques conductrices est plus faible que celle à l'extérieur. Et qui dit moins de photons, dit moins de pression électrostatique : la pression de radiation qui s'exerce entre les faces internes des plaques est inférieure à celle qui s'applique sur leurs faces externes. Il en résulte une force très faible qui rapproche les plaques l'une de l'autre. C'est pourquoi les deux surfaces s'attirent.

### II.5.1.3 Modèle de Lifshitz :

Se basant sur le modèle de Casimir, Lifshitz [60] en 1954 a étudié les fluctuations du champ électromagnétique dans les milieux avec surfaces et a élaboré une théorie plus complète des forces de Van der Waals dans les milieux matériels. Il a considéré à nouveau deux surfaces de matériau 1 et 2 que l'on rapproche, mais entre les deux surfaces il y a un milieu matériel 3 (figure II.5). Le but est de calculer ces forces d'interaction mutuelle à partir de celles existant entre deux corps semi-infinis, continus, neutres et séparés d'une distance  $d$ .



Figure II.5 : Modèle de Lifshitz (cas d'un milieu matériel).

Dans les milieux matériels, ce n'est plus tant l'interaction entre deux molécules qui compte, mais la différence entre l'interaction avec la molécule et l'interaction avec le milieu.

Lifshitz a montré qu'il est possible, à partir d'un modèle de diélectriques, constitués bien sûr d'entités neutres polarisables, de calculer l'attraction entre deux atomes neutres. Il a fait un calcul similaire à celui de Casimir mais en considérant cette fois ci trois diélectriques de constantes :  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  et  $\epsilon_3(\omega)$ . L'expression de cette force, et donc du potentiel attractif, d'origine purement électromagnétique est, paradoxalement, indépendante de toute charge électrique, élémentaire ou non. Cette propriété survient d'elle-même : puisque le modèle prend soin de considérer l'interaction entre deux corps neutres, aucune charge électrique n'intervient, comme il se devait à propos d'un phénomène de fluctuation du vide. Mais il convient de remarquer qu'un tel cas n'est dimensionnellement pas possible, alors même que le seul paramètre est une longueur (la distance entre les deux corps), c'est pour cette raison, qu'au cours de cette théorie nous voyons émerger des considérations macroscopiques à partir où les grandeurs physiques caractéristiques des matériaux diélectriques font leurs apparitions.

Les forces de London-Van der Waals sont ainsi interprétées comme étant des fluctuations quantiques des champs sur des objets macroscopiques.

### II.5.2 Théorie DLP ou théorie générale des forces de Van der Waals :

Les fondements de la théorie générale des forces de Van der Waals ont été d'abord élaborés par Lifshitz. Le même calcul a été repris en 1956 par Dzyaloshinskii et Pitaevskii [61] mais en utilisant cette fois-ci, les fondements de la théorie des champs moderne et la méthode des diagrammes de Feynman. Ceci a permis d'aboutir à une théorie plus complète s'étendant aux milieux séparés par une couche liquide.

L'expression complète du potentiel d'interaction est alors donnée par la forme classique du potentiel de Van der Waals  $-\gamma/d^3$  où  $d$  est l'épaisseur du film liquide, mais cette fois-ci, avec un coefficient  $\gamma$  qui n'est plus constant :  $\gamma$  est fonction de l'épaisseur  $d$ . Il est présenté sous forme d'une intégrale double faisant intervenir : les fonctions diélectriques  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  et  $\epsilon_3(\omega)$  des milieux (figure II.5), la fréquence  $\omega$  des photons, ainsi que la densité  $n_a$  du film :

$$\begin{aligned} \gamma(d) = & \frac{-\hbar d^3}{2\pi^2 c^3 n_a} \int_0^\infty d\omega \int_1^\infty dp \, p^2 \omega^3 \epsilon_a^{3/2} \\ & \times \left[ \left[ \frac{(S_1 + p)(S_2 + p)}{(S_1 - p)(S_2 - p)} \exp(d/\delta) - 1 \right]^{-1} \right. \\ & \left. + \left[ \frac{(S_1 + p \epsilon_s/\epsilon_a)(S_2 + p/\epsilon_a)}{(S_1 - p \epsilon_s/\epsilon_a)(S_2 - p/\epsilon_a)} \exp(d/\delta) - 1 \right]^{-1} \right] \quad (\text{II. 37}) \end{aligned}$$

avec

$$S_1 = (p^2 - 1 + \varepsilon_s/\varepsilon_a)^{1/2} \quad , \quad S_2 = (p^2 - 1 + 1/\varepsilon_a)^{1/2} \quad , \quad \delta = c/(2p\omega\varepsilon_a^{1/2}) \quad (\text{II. 38})$$

$\varepsilon_a(\omega)$  est donnée par l'équation classique de Clausius Mossoti [62]

$$\frac{\varepsilon_a(\omega) - 1}{\varepsilon_a(\omega) + 2} = \frac{4}{3} \pi n_a \alpha_a(\omega) = \eta(\omega) \quad (\text{II. 39a})$$

avec

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 - (\frac{\omega}{\omega_a})^2} \quad (\text{II. 39b})$$

$\alpha_a(\omega)$  est la polarisabilité électrique de l'adsorbât,  $n_a$  sa densité et  $\omega_a$  sa fréquence caractéristique (de vibration).  $\varepsilon_s(\omega)$  est donnée par

$$\frac{\varepsilon_s(\omega) - 1}{\varepsilon_s(\omega) + 1} = g_s(\omega) \quad (\text{II. 40a})$$

avec

$$g_s(\omega) = \frac{g_0}{1 - (\frac{\omega}{\omega_s})^2} \quad (\text{II. 40b})$$

$\omega_s$  est la fréquence caractéristique du substrat.

L'équation (II.37) semble être bien complexe. Nous allons essayer d'étudier son comportement asymptotique pour tenter de retrouver les résultats établis par Casimir et Polder. Nous allons alors considérer deux cas limites : celui des faibles distances  $d$  et celui correspondant aux grandes distances.

#### II.5.2.1 Cas limites :

1- Pour les faibles valeurs de  $d$  :  $d \ll \delta$

c'est-à-dire  $d \ll c/(2p\omega\varepsilon_a^{1/2})$

Nous considérons l'intégrale sur  $p$ , la condition précédente n'est vérifiée que pour  $p \gg 1$ . Dès lors  $S_1 \approx S_2 \approx p$ .

En remplaçant dans l'équation (II.37) et en posant le changement de variable :

$$x = 2dp\omega\varepsilon_a^{1/2}/c \quad (\text{II. 41})$$

on trouve

$$\gamma(d) = \frac{\hbar}{16\pi^2 n_a} \int_0^\infty d\omega \int_{y(\omega)}^\infty dx x^2 (f^{-1}e^x + 1)^{-1} \quad (\text{II. 42a})$$

avec

$$y(\omega) = 2\omega d \varepsilon_a^{1/2} / c \quad (\text{II. 42b})$$

et

$$f = f(\omega) = \frac{\varepsilon_s(\omega) - \varepsilon_a(\omega) \varepsilon_a(\omega) - 1}{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_a(\omega) \varepsilon_a(\omega) + 1} \quad (\text{II. 42c})$$

Pour le cas de l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>),  $\eta_0 \leq 0.2$ , d'après l'équation (II.39b) :  $\eta(\omega) \ll 1$ . Nous pouvons alors écrire l'équation (II.42a), pour les faibles valeurs de f, sous la forme :

$$\gamma(d) = \frac{\hbar}{16\pi^2 n_a} \int_0^\infty d\omega \int_{y(\omega)}^\infty dx x^2 f e^{-x} (1 - f e^{-x} + \dots) \quad (\text{II. 43})$$

en intégrant par partie de l'équation (II.43), l'équation (II.37) devient :

$$\gamma(d) \approx \gamma(0) [1 - (\tilde{\omega}d/c)^3 + \dots] \quad (\text{II. 44a})$$

avec

$$\gamma(0) = \frac{\hbar}{8\pi^2 n_a} \int_0^\infty d\omega f(\omega) \quad (\text{II. 44b})$$

et

$$\tilde{\omega}^3 = \frac{4 \int_0^\infty d\omega f(\omega) \omega^3 \varepsilon_a^{3/2}}{3 \int_0^\infty d\omega f(\omega)} \quad (\text{II. 44c})$$

$\gamma(d)$  s'écrit sous forme d'intégrales simples dépendant de la fonction f sur tout le domaine fréquentiel. Nous voyons aussi apparaître en facteur la limite non retardée  $\gamma(0)$ .

On remarque que les effets de retard peuvent être négligés si d est faible devant une certaine longueur d'onde  $\lambda = c/\tilde{\omega} \approx 100\text{\AA}$ .

2- De DLP à FHH :

Il est intéressant de voir le passage de la théorie DLP à la théorie de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) [61], pour cela prenons l'expression de  $\gamma(0)$  et procédons par décomposition en éléments simples. Pour ce faire, nous allons développer  $\gamma(0)$  en série de puissance de  $\eta$  jusqu'à l'ordre 2 :

$$\gamma(0) = \frac{\hbar}{8\pi^2 n_a} \int_0^\infty d\omega f(\omega); \quad f = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_a}{\varepsilon_s + \varepsilon_a} \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 1}; \quad \varepsilon_a = \frac{2\eta + 1}{1 - \eta}; \quad \eta = \frac{4}{3} \pi n_a \alpha_a$$

$$\gamma(0) = \frac{\hbar}{8\pi^2 n_a} \int_0^\infty d\omega \frac{(\varepsilon_s - 1) - \eta(\varepsilon_s + 2)}{(\varepsilon_s + 1) - \eta(2 - \varepsilon_s)} \frac{3\eta}{2 + \eta} \quad (\text{II. 45})$$

$$\gamma(0) = \frac{\hbar}{8\pi^2 n_a} \left\{ \int_0^\infty \frac{3\varepsilon_s - 1}{2\varepsilon_s + 1} \eta d\omega - \int_0^\infty \frac{9}{4} \eta^2 d\omega - \int_0^\infty \frac{3\varepsilon_s - 1}{4\varepsilon_s + 1} \eta^2 d\omega + \int_0^\infty \frac{9\varepsilon_s - 1}{4\varepsilon_s + 1} \eta^2 d\omega \right\} \quad (\text{II. 46})$$

En comparant ce dernier résultat avec celui donné par la littérature [63,64] :

$$\begin{aligned} \gamma(0) &\approx C_3^{a-s} - \frac{n_a \pi}{6} C_6 - \frac{n_a \pi}{18} C_{s1} + \frac{7n_a \pi}{48} C_{s2} \\ \gamma(0) &\approx \gamma_{\text{FHH}} - \frac{n_a \pi}{18} C_{s1} + \frac{7n_a \pi}{48} C_{s2} \end{aligned} \quad (\text{II. 47})$$

on retrouve les identifications suivantes :

$$\begin{aligned} C_3^{a-s} &= \frac{\hbar}{4\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} \alpha_a d\omega \quad ; \quad C_3^{a-a} = \frac{n_a \pi}{6} C_6 = \frac{n_a \hbar}{2} \int_0^\infty \alpha_a^2 d\omega \quad ; \\ C_{s1} &= \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} \alpha_a^2 d\omega \quad ; \quad C_{s2} = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty \left( \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} \right)^2 \alpha_a^2 d\omega \quad ; \end{aligned} \quad (\text{II. 48})$$

avec

$$\gamma_{\text{FHH}} = C_3^{a-s} - C_3^{a-a} \quad (\text{II. 49})$$

$C_{s1}$  et  $C_{s2}$  sont des termes correctifs de l'interaction adsorbât-adsorbât dus à la présence du substrat [65].

$\gamma_{\text{FHH}}$  constitue donc le terme principal d'un développement de  $\gamma(0)$  en puissance de  $\eta$ .

## Chapitre II : Modèle gaz-sur-réseau et théorie DLP

Sur le tableau (II.1), sont représentées les valeurs de la limite non retardée  $\gamma(0)$ , calculées par différentes méthodes pour les deux gaz d'adsorption sur graphite ( $g_0 = 0.619$ ,  $E_s = 18.16$  eV [64]) :

$\gamma_{DLP}$ , donné par l'équation (II.44b),  $\gamma_{série}$  donné par l'équation (II.47) et  $\gamma_{FHH}$  donné par l'équation (II.49).

Tableau II.1 : Coefficient  $\gamma(0)$ , en unité  $K\text{\AA}^3$ , calculé par différentes méthodes :

$\gamma_{FHH}$  : équation (II.49),  $\gamma_{série}$  : équation (II.47),  $\gamma_{DLP}$  : équation (II.44b)

	$C_2H_4$	$CF_4$
$\varepsilon_a$ [66]	1.4833	1.685
$\eta_0$	0.1387	0.1859
$E_a$ (eV)	13.2414 [67]	13.7373 [68]
$\alpha_0$ ( $A^3 \cdot \text{atome}^{-1}$ ) [66]	4.252	3.838
$\gamma_{FHH}$	20740	16289
$\gamma_{série}$	21348	17031
$\gamma_{DLP}$	21818	17688

3- Pour les valeurs de  $d$  relativement grandes :  $d \gg \delta$

Pour le cas des faibles valeurs de  $\eta$  (cas de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) toujours) l'équation (II.37) s'écrit [28] :

$$\gamma(d) = \frac{3\hbar d^3}{2\pi^2 n_a c} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \int_1^\infty dp \exp(-2p\omega d/c) f(\omega, p) \quad (II.50)$$

Pour les grandes valeurs de  $d$ , le terme en exponentielle dans l'équation (II.50) devient négligeable, sauf pour les faibles valeurs de  $\omega$ . Un développement limité de l'équation précédente en série de puissance de  $\omega$  au voisinage de  $\omega = 0$  et une intégrale par parties donnent :

$$\gamma(d) \approx \frac{\Gamma}{d} [1 + (c/\bar{\omega}d)^2] \quad (II.51)$$

avec

$$\Gamma = \frac{9\hbar c}{64\pi^2 n_a} \int_1^{\infty} dp f(0, p) \quad (\text{II. 52a})$$

$$\bar{\omega}^2 = \frac{2 \int_1^{\infty} dp f(0, p)}{5 \int_1^{\infty} dp f''(0, p)} \quad (\text{II. 52b})$$

$$f = \eta \left[ \frac{S - p}{S + p} + \frac{(2p^2 - 1)(p\varepsilon_{s0} - S)}{p\varepsilon_{s0} - S} \right], \quad S = (p^2 + \varepsilon_s - 1)^{1/2} \quad (\text{II. 52c})$$

Le 0 apparaissant dans les arguments de  $f$  indique les valeurs statiques des différentes grandeurs dépendant de la fréquence, et  $f''$  la dérivée seconde de  $f$  par rapport à  $\omega$ .

#### II.5.2.2 Résultats et discussion :

Les courbes relatives aux équations (II.37), (II.44a) et (II.51) sont représentées sur la figure II.6 où nous avons porté les valeurs de  $\gamma(d)$  en fonction de  $d$  pour un système d'adsorption éthylène ( $C_2H_4$ ) sur une surface de graphite. Cette figure met en évidence la décroissance du coefficient  $\gamma(d)$  avec l'épaisseur du film adsorbé. On remarque que l'approximation de la limite non-retardé  $\gamma(0)$  est valide pour le cas des films à très faibles épaisseurs.

Il n'est visiblement pas le cas lorsque  $d$  augmente : les effets de retard deviennent substantiels dès que  $d$  atteint quelques dizaines d'Angströms.  $\gamma(d)$  commence alors à décroître relativement de manière rapide. D'autre part, l'approximation en  $1/d$  (terme principal de l'équation (II.51)) semble bien décrire le comportement asymptotique de la courbe  $\gamma(d)$  dans la limite des films épais. Mêmes remarques ont été déduit dans le cas du tétrafluorométhane ( $CF_4$ ) sur le graphite. Le résultat principal est que le coefficient  $\gamma$  de Van der Waals n'est pas homogène et dépend fortement de l'épaisseur  $d$  du film adsorbé.

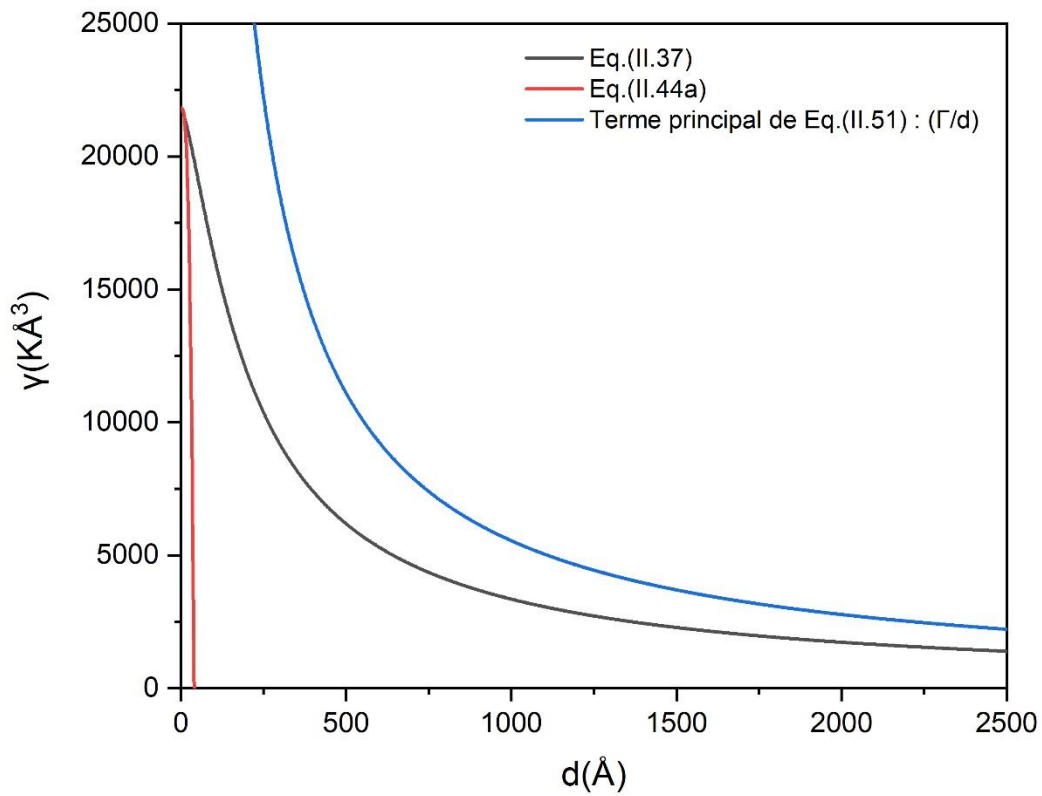


Figure II.6 : Variation du coefficient  $\gamma$  de Van der Waals en fonction de l'épaisseur  $d$  du film de l'éthylène adsorbé sur une surface de graphite : équation générale de DLP (noir) et ses approximations : à faibles épaisseurs (rouge) et films épais (bleu).

# Chapitre III : Paramétrisation pour l'adsorption sur le graphite

**III.1 Les formes du carbone**

**III.2 Adsorption en multicouches sur la surface de graphite**

**III.3 Potentiel d'interaction avec une surface de graphite**

**III.4 Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur le graphite**

**III.5 Choix du potentiel d'interaction adsorbât-substrat**

### III.1 Les formes du carbone :

Le graphite et le diamant sont les deux formes allotropiques les plus courantes du carbone qui sont produits naturellement. Ces allotropes ont le même élément constitutif, l'atome de carbone, mais leurs propriétés sont complètement différentes : Le graphite est un minéral tendre et flexible, tandis que le diamant est l'un des matériaux les plus durs. La raison de cette différence réside dans la façon dont les atomes de carbone sont assemblés. Dans le diamant, la structure cristalline est cubique à faces centrées où un site interstitiel tétraédrique sur quatre est occupé par un atome de carbone. Son paramètre de maille est de 0,357 nm et la distance séparant deux atomes liés de manière covalente est de 0,154 nm. Cette structure isotrope tridimensionnelle représente l'extrême dureté du diamant.

A la pression atmosphérique, le graphite est la forme la plus stable du carbone, sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [69]. C'est une structure cristalline de couches parallèles de carbone séparées d'une distance de 0,335 nm (figure III.1). Chacune des couches est constituée par un réseau hexagonal d'atomes de carbone séparés d'une distance de 0,142 nm. Les liaisons au sein des plans sont covalentes (150-170 kcal/mol) tandis que les liaisons entre les plans sont de type de Van der Waals (1,3 à 4 kcal/mol) (liaison faible) ce qui rend le graphite facile à effeuiller [70]. Le carbone a une structure tétravalente où, dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons  $\pi$  faiblement localisées avec ses voisins du même plan.

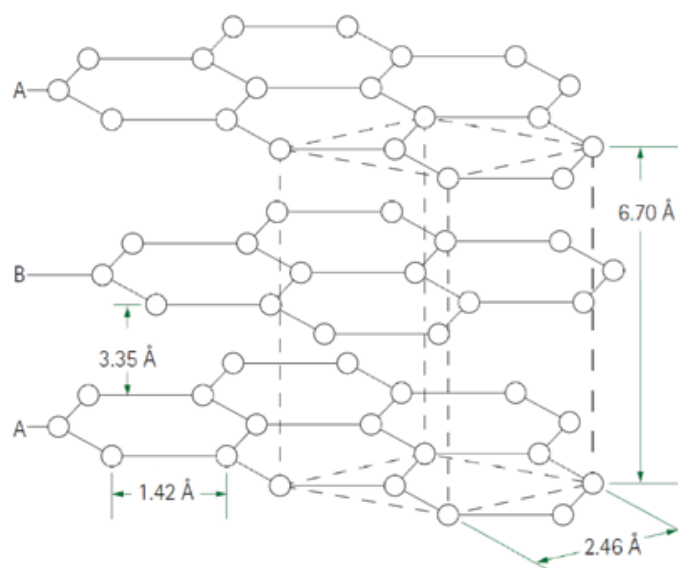


Figure III.1 : Structure du graphite.

Le grand intérêt des surfaces graphitiques provient de leur activité de surface élevée, associée à des forces adsorbât-surface importantes ainsi qu'une grande surface d'interaction.

### III.2 Adsorption en multicouches sur la surface de graphite :

Le graphite possède grâce à sa densité surfacique une activité de surface élevée. Lorsqu'une particule du gaz se rapproche de la surface de graphite, elle ressent l'attraction d'un nombre important d'atomes de la surface, ce qui procure au graphite des forces adsorbât-substrat importantes. D'un autre côté, le graphite est aussi une surface homogène. Pour certains gaz, les isothermes d'adsorption tracées sur de telles surfaces possèdent une courbe se présentant comme une succession de marches verticales de hauteur à peu près égales (isothermes type VI) [71,72]. Ces marches traduisent la condensation de couches monomoléculaires successives [73]. Selon Génot [74], Les marches observées sur l'isotherme au-dessus de la première couche apparaissent lorsque les réseaux cristallins de l'adsorbât et du substrat sont géométriquement compatibles. Le substrat homogène idéal serait donc un plan sur lequel une molécule adsorbée subirait la même attraction auprès de chaque site d'adsorption, le substrat doit être régulier à l'échelle atomique.

Les transitions de phases 2D sont obtenues pratiquement avec plusieurs couples adsorbât-substrat. C'est le cas d'adsorbâts sphériques comme les gaz rares sur des substrats homogènes, de structure lamellaire comme le graphite ou les halogénures lamellaires. Par exemple l'adsorption du krypton, de l'argon et du xénon sur le graphite (figure III.2, III.3 et III.4).

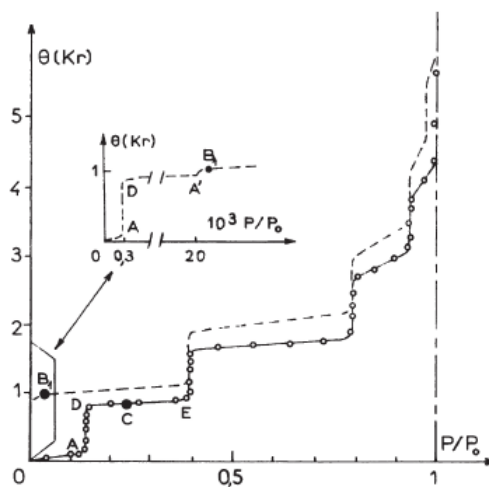


Figure III.2 : Isotherme expérimentale du Krypton sur le graphite, obtenue par Bouchdoug et al. [75].

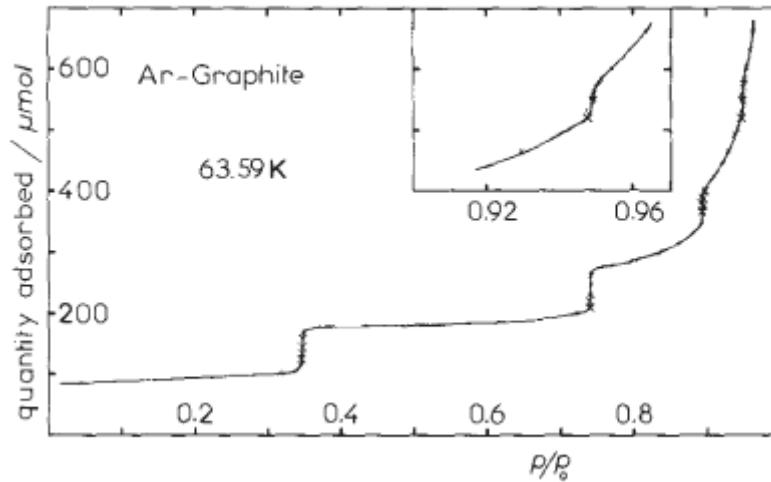


Figure III.3 : Isotherme expérimentale de l'Argon sur le graphite, obtenue par Ser et al. [76].

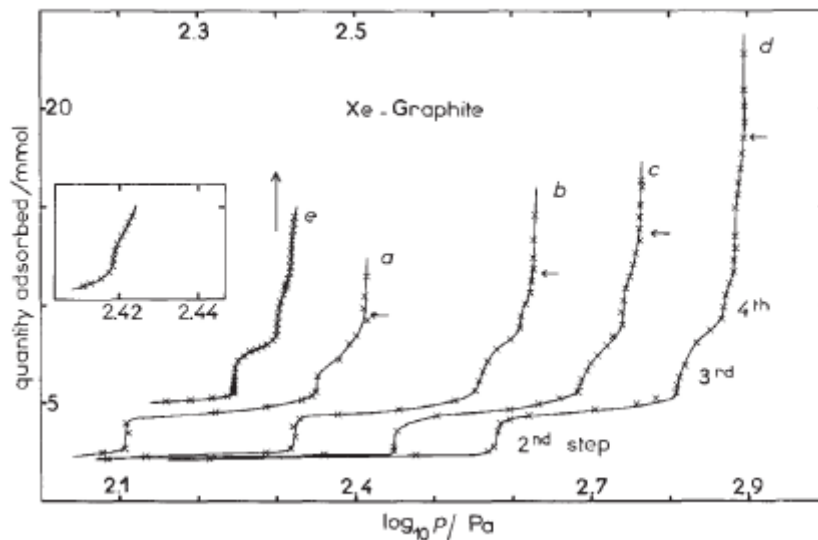


Figure III.4 : Isotherme expérimentale du Xenon sur le graphite, obtenue par Ser et al. [76].

C'est le cas également de quelques molécules simples comme le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH<sub>4</sub>) sur le graphite (figure III.5 et III.6).

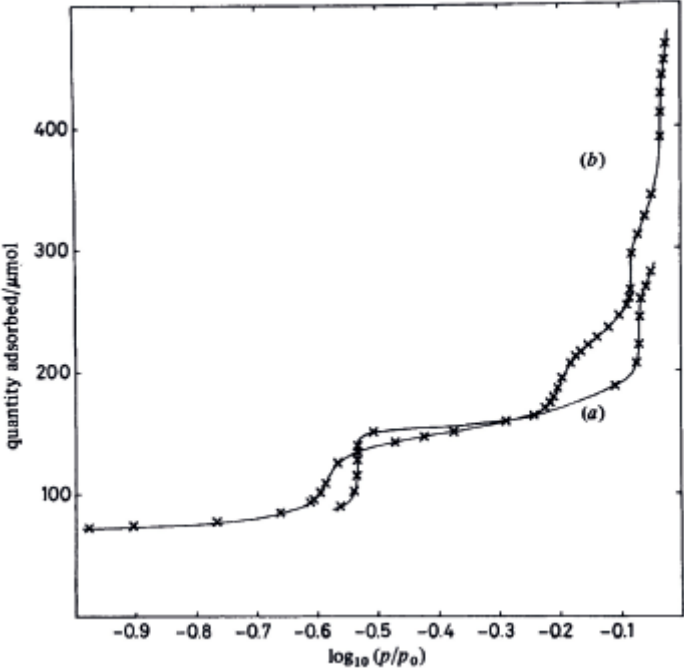


Figure III.5 : Isotherme expérimentale du monoxyde de carbone sur le graphite, obtenue par Larher et al. [77].

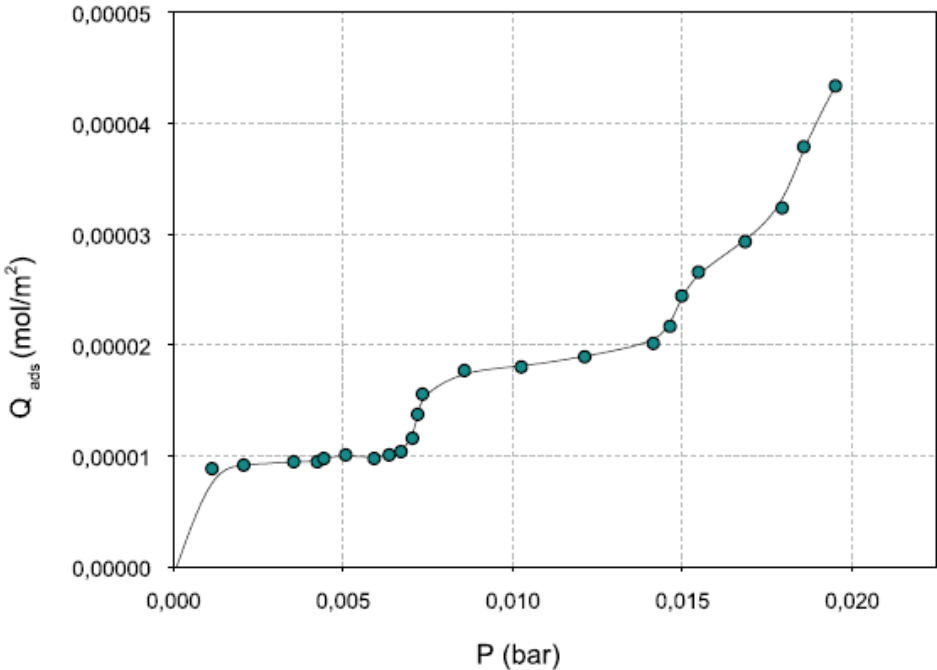


Figure III.6 : Isotherme expérimentale du méthane sur le graphite, obtenue par Albesa et al. [78].

Dans la formation de l'isotherme à palier, l'adsorption commence à basses pressions par la formation d'une couche de molécules de gaz qui peut être assimilée à un gaz bidimensionnel 2D, dont les molécules sont libres de se mouvoir sur la surface du substrat. A partir d'une certaine concentration, les interactions intermoléculaires provoquent l'apparition d'une phase condensée 2D qui occupe progressivement la surface à pression constante, il s'agit d'une transition de phase de premier ordre. Le même phénomène se produit pour les couches supérieures. Il est possible en plus de l'étude des transitions de phases à partir des réseaux d'isothermes, de déterminer les caractéristiques thermodynamiques des films condensés telles que les températures des points triple et critique 2D, les enthalpies et entropies d'adsorption.

### III.3 Potentiel d'interaction avec une surface de graphite :

Comme on s'intéresse aux forces de cohésion de la phase condensée (surface de graphite), on négligera (et sans grande erreur) la partie répulsive de cette interaction et on n'en gardera que la partie attractive correspondante aux forces de Van der Waals.

L'expression complète du potentiel d'interaction est alors donnée par la forme classique du modèle de FHH [37-39]  $-\gamma/d^3$  où  $\gamma$  est la constante de Van der Waals, et  $d$  est l'épaisseur du film liquide, mais cette fois-ci, avec un coefficient  $\gamma$  qui n'est plus constant. Dans la théorie DLP [61] le coefficient  $\gamma$  est fonction de l'épaisseur  $d$  (équation II.37).

Le potentiel résultant de l'interaction avec la  $j^{\text{ème}}$  couche de l'adsorbât est donné dans ce cas par la forme suivante :

$$v_j(d) = -\frac{\gamma(d)}{(l_0(j - \beta_j))^3} \quad (\text{III. 1})$$

$l_0$  étant l'épaisseur d'une couche adsorbée.  $\beta_j$  est donné dans cette approximation par la forme empirique :

$$\beta_j = 0.5 - \frac{0.186}{(jl_0/d_0)} + \frac{0.02}{(jl_0/d_0)^2} \quad (\text{III. 2})$$

où  $d_0 = 3.35\text{\AA}$  est l'épaisseur d'un plan atomique de graphite (figure III.1).

### Chapitre III : Paramétrisation pour l'adsorption sur le graphite

La forme du potentiel donné par l'équation (III.1) suppose que les couches adsorbées sont épaisses :  $d = jl_0$ , or ceci n'est pas tout à fait vrai ne serait-ce que pour la première couche : l'effet du substrat étant plus important sur celle-là que sur les autres couches d'ordre supérieur.

Dès lors, nous adoptons les substitutions suivantes :

- L'épaisseur  $l_1$  de la première couche est obtenue en minimisant le potentiel (9-3) de Lennard-Jones représentant l'interaction adsorbât-substrat (équation I.40). Elle est donnée par :

$$j = 1 : \quad l_1 = (2/5)^{1/6} \sigma_{gs} \quad (\text{III. 3})$$

- L'épaisseur  $l_0$  des couches successives est obtenue en minimisant le potentiel (6-12) de Lennard-Jones décrivant l'interaction adsorbât-adsorbât (équation I.30). Elle est donnée par :

$$j \geq 2 : \quad l_j = (2/3)^{1/2} a = l_0 \quad , \quad a = 2^{1/6} \sigma_{gg} \quad (\text{III. 4})$$

$a$  est la distance entre atomes voisins adsorbés dans une structure hexagonale compacte.

Le potentiel (III.1) s'écrira

$$v_j = - \frac{-\gamma(d'_j)}{(d'_j)^3} \quad (\text{III. 5})$$

avec

$$j = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} d_1 = l_1 \quad , \quad d'_1 = d_1(1 - \beta_1) \\ \beta_1 = 0.5 - \frac{0.186}{l_1/d_0} + \frac{0.02}{(l_1/d_0)^2} \end{array} \right. \quad (\text{III. 6a})$$

$$j \geq 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} d_j = d_1 + (j - 1)l_0 \quad , \quad d'_j = d'_1 + l_0(j - 1 - \beta_j) \\ \beta_j = 0.5 - \frac{0.186}{(j - 1)l_0/d_0} + \frac{0.02}{((j - 1)l_0/d_0)^2} \end{array} \right. \quad (\text{III. 6b})$$

$d_j$  est l'épaisseur effective du film adsorbé à la  $j^{\text{ème}}$  couche (non corrigée), et  $d'_j$  l'épaisseur du film corrigée tenant compte du terme correctif (III.2).

### III.4 Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur le graphite :

Dans notre étude, nous allons nous intéresser à deux systèmes d'adsorption en multicouches : éthylène/graphite et tétrafluorométhane/graphite. Le choix de ces systèmes est motivé par la disponibilité de plusieurs études expérimentales, en particulier de nombreuses séries d'isothermes à différentes températures qui nous permettent d'y confronter notre étude qualitative et quantitative de ces systèmes.

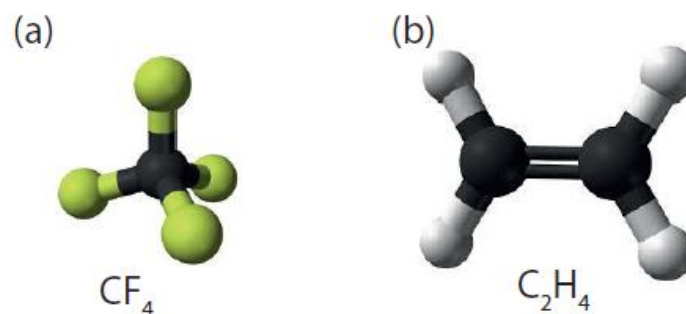


Figure III.7 : Représentation des molécules d'éthylène et de tétrafluorométhane.

Ces systèmes ont été étudiés expérimentalement à cause de leur intérêt environnemental. En effet, l'éthylène est un hydrocarbure insaturé, il a été sous-estimé en tant que polluant de l'air à cause de sa courte durée de vie avant que des études révèlent sa persistance et le taux élevé des émissions industrielles, il est aussi l'un des précurseurs de la couche d'ozone. Le tétrafluorométhane est de son côté l'élément le plus abondant dans l'atmosphère terrestre où il contribue à l'effet de serre.

L'éthylène sur le graphite a été considéré par de nombreux auteurs [9-11] comme un système référence pour l'étude des systèmes intermédiaires, et particulièrement aux études comparatives.

La description détaillée du système risque d'imposer un coût de calcul considérable, il s'agit alors de s'appuyer sur les études antérieures qui fournissent des informations capables d'orienter notre manière de modéliser le système étudié, en considérant uniquement les paramètres ayant un impact important sur le comportement du système.

L'adsorption de l'éthylène sur une surface de graphite a été examinée par plusieurs techniques expérimentales : la diffusion de neutrons [20,79], la diffraction des rayons X [11,19],

Chapitre III : Paramétrisation pour l'adsorption sur le graphite

la résonance magnétique nucléaire (RMN) [80,81], la calorimétrie [82, 83], la volumétrie [84], la chaleur isostérique [85] et l'ellipsométrie [13].

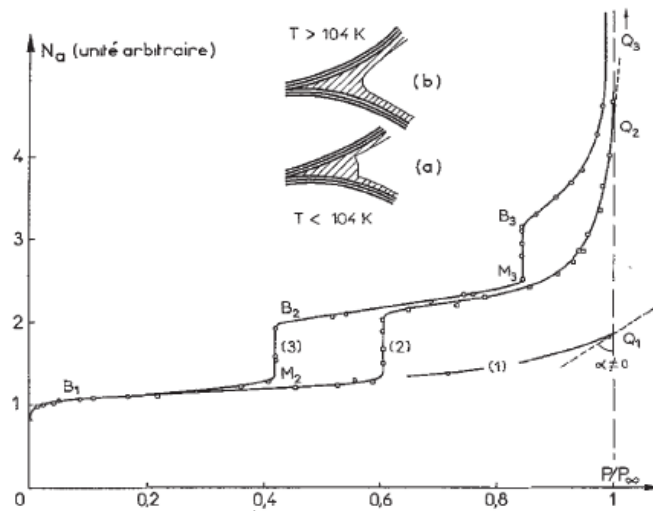


Figure III.8 : Isotherme expérimentale de l'éthylène sur le graphite, obtenue par Menaucourt et al. [15].

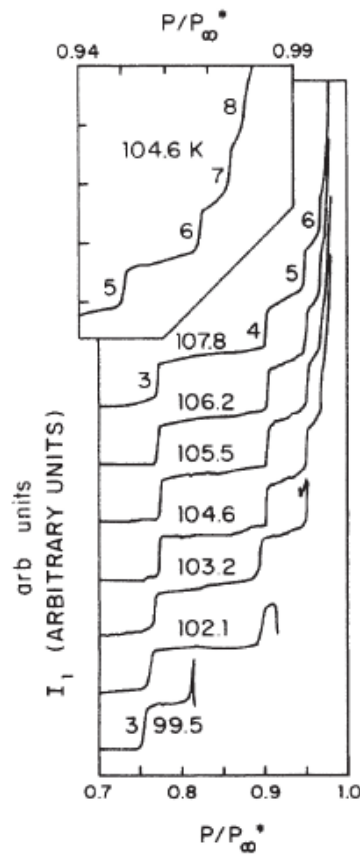


Figure III.9 : Isotherme expérimentale de l'éthylène sur le graphite, obtenue par Drir et al. [13].

D'un autre côté, un certain nombre d'études théoriques furent employé pour l'étude de ce système, comme les calculs de la dynamique moléculaire [22,23,86] et la simulation Monte Carlo [21,24,87].

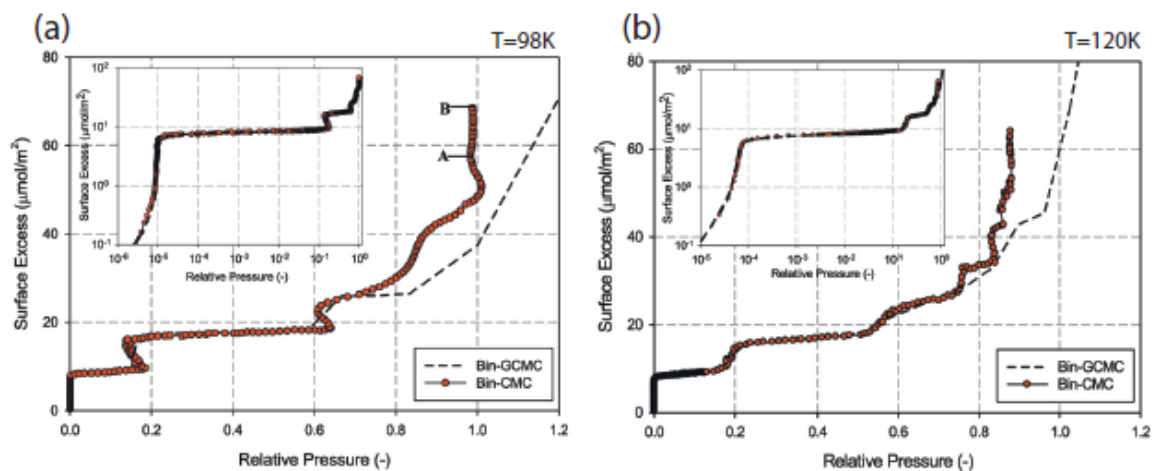


Figure III.10 : Isotherme théorique de l'éthylène sur le graphite obtenu avec simulation Monte Carlo par Fan et al. [24].

Le tétrafluorométhane adsorbé sur le graphite a été étudié par plusieurs méthodes expérimentales : la diffraction d'électrons [88-90], la calorimétrie [18], la volumétrie [12] et l'ellipsométrie [16]. Ce système a également été considéré par des études théoriques de dynamique moléculaire [25,26] pour l'étude de l'aspect structurale du film adsorbé, et la simulation Monte Carlo [87] pour l'étude des isothermes en multicouches.

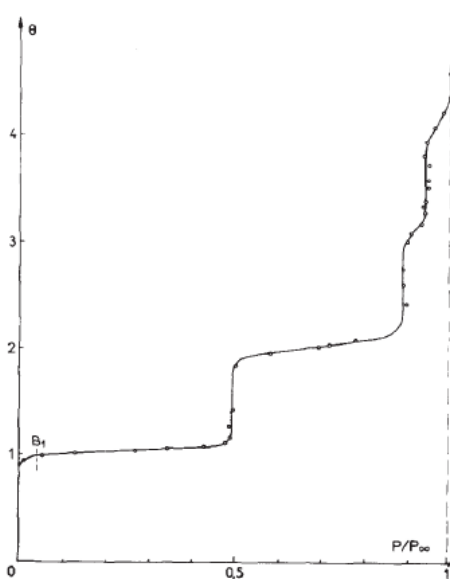


Figure III.11 : Isotherme expérimentale du tétrafluorométhane sur le graphite, obtenue par Dolle et al. [12].

### III.5 Choix du potentiel d'interaction adsorbât-substrat

Nous avons vu que pour le calcul des paramètres de l'interaction substrat-adsorbât ( $\sigma_{gs}, \epsilon_{gs}$ ) on emploie des lois de combinaison qui dépendent des paramètres propres au gaz ( $\sigma_{gg}, \epsilon_{gg}$ ) et au solide ( $\sigma_{ss}, \epsilon_{ss}$ ) considérés. Nous avons ainsi présenté deux types de lois : Lorentz-Berthelot et Waldman-Hagler.

La constante  $\sigma_{gg}$  étant raisonnablement bien connue pour un certain nombre de gaz, le choix de  $\sigma_{ss}$  est plus délicat. Dans le cas du graphite, la distance C-C dans le plan (1.42 Å) n'est pas appropriée car elle reflète un lien chimique plutôt qu'une interaction physique, la séparation inter-plans (3.40 Å) paraît plus appropriée, ce choix a été conforté par une étude indépendante qui retrouve la même estimation. Pour ce qui est de  $\epsilon_{ss}$  la valeur la plus utilisée est  $\epsilon_{ss} = 28K$ . Dans le potentiel substrat-adsorbât, on utilise pour les densités surfacique et volumique du graphite respectivement,  $n_s = 0.382\text{atome}/\text{Å}^2$  et  $n_v = 0.144\text{atome}/\text{Å}^3$ .

Dans notre modélisation, nous considérons que les molécules d'éthylène et de tétrafluorométhane sont sphériques et que les interactions quadripôles de l'éthylène ne sont pas prises en compte. Quant aux paramètres relatifs aux interactions substrat-adsorbât et adsorbât-adsorbât, nous choisissons pour les deux gaz étudiés les valeurs obtenues dans la référence [91].

Les valeurs de  $\sigma_{gs}$  pour l'éthylène et le tétrafluorométhane sont calculées respectivement en utilisant les lois de combinaison de Waldman-Hagler et de Lorentz-Berthelot. Le tableau rassemble ces paramètres.

Tableau III.1 : Paramètres moléculaires utilisés pour les potentiels de l'éthylène et du tétrafluorométhane ( $k_B$  représente la constante de Boltzmann).

	$\epsilon_{gg}/k_B$ (K)	$\epsilon_{gs}/k_B$ (K)	$\sigma_{gg}$ (Å)	$\sigma_{gs}$ (Å)
$C_2H_4$	148.8 [13]	71 [13]	4.163 [13]	3.873
$CF_4$	132 [13]	61.25 [13]	4.662 [13]	4.031

# Chapitre IV : Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur une surface de graphite

## IV.1 Comportement qualitatif du film adsorbé

IV.1.1 Croissance du nombre de marches avec la température

IV.1.2 Correspondance marche-couche

IV.1.3 Transition de mouillage

## IV.2 Comportement quantitatif du film adsorbé

IV.2.1 Températures relatives de formation des couches

IV.2.2 Pressions relatives de formation des couches

IV.2.3 Points critiques de transitions des couches

IV.2.4 Diagramme de phases

## IV.3 Confrontation avec les résultats antérieurs

## IV.1 Comportement qualitatif du film adsorbé :

### IV.1.1 Croissance du nombre de marches avec la température :

Les isothermes d'adsorption obtenues pour l'éthylène et le tétrafluorométhane sont représentées sur le plan taux de recouvrement en fonction de la pression relative  $P/P_0$ , pour des températures allant de 50K jusqu'à 170K (figures IV.1 et IV.3).

Elles traduisent la variation de la quantité du gaz adsorbé en fonction de la pression relative  $P/P_0$ ,  $P$  et  $P_0$  sont respectivement les pressions du gaz à l'équilibre et de la vapeur saturante à la température de l'isotherme.

Ces isothermes présentent, de manière qualitative, un comportement commun analogue pour les deux gaz adsorbés sur le graphite. Elles sont constituées d'une succession de marches, avec un nombre de marches qui augmente avec la température. La variation du nombre de marches quand la température augmente ressort des figures. En effet, pour l'éthylène, l'isotherme de 60K ne comporte que deux marches, celle de 90K contient trois marches alors que celle de 110K contient quatre marches. Pour le tétrafluorométhane, l'isotherme de 60K comporte deux marches, celle de 90K trois et celle de 110K quatre. Comme le laissait déjà prévoir les études antérieures [92], on a donc affaire à une évolution du nombre de marches en fonction de la température analogue à celle précédemment mise en évidence sur le graphite avec le même adsorbât [15].

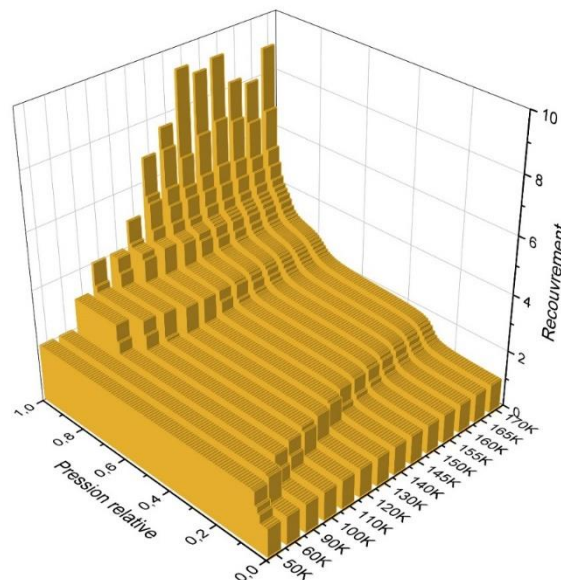


Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption de l'éthylène adsorbées sur une surface de graphite pour  $T=50K-170K$ .

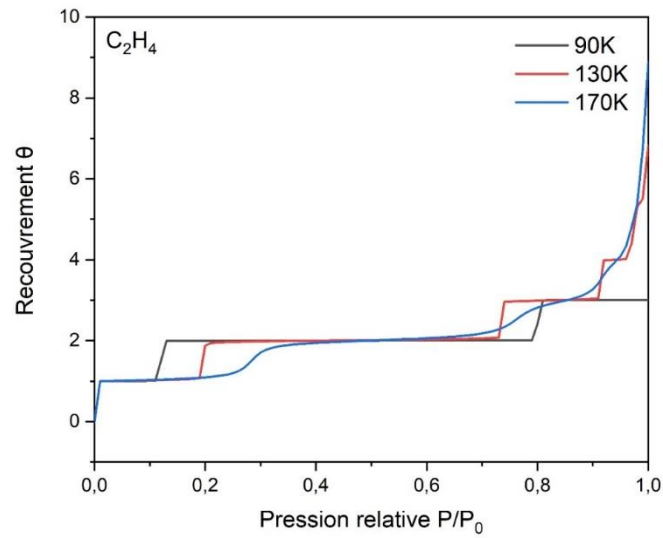


Figure IV.2 : Isothermes d'adsorption de l'éthylène adsorbées sur une surface de graphite pour T=90K, 130K et 170K.

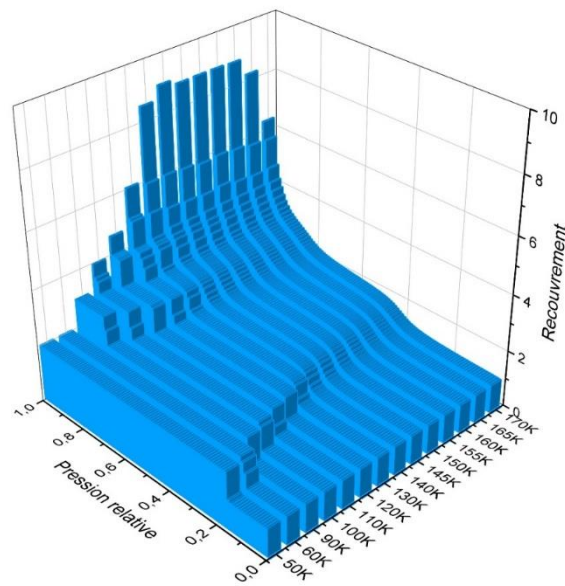


Figure IV.3 : Isothermes d'adsorption du tétrafluorométhane adsorbées sur une surface de graphite pour T=50K-170K.

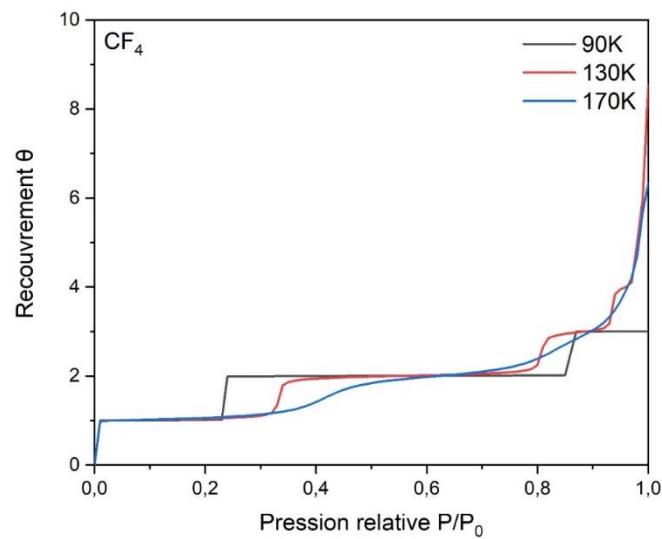


Figure IV.4 : Isothermes d'adsorption du tétrafluorométhane adsorbées sur une surface de graphite pour  $T=90\text{K}$ ,  $130\text{K}$  et  $170\text{K}$ .

#### IV.1.2 Correspondance marche-couche :

Les isothermes d'adsorption obtenues sont constituées d'une succession de marches. Elles comportent alternativement des parties abruptes ou verticales de forte pente pour lesquelles aucune variation sensible de la pression ne peut se faire voir et des paliers de pente plus faible, approximativement rectilignes. Chaque marche (ou palier) correspond à la formation d'une couche monomoléculaire ou monocouche distincte se formant lors d'une condensation bidimensionnelle [15], donnant lieu chacune à un changement de phase de premier ordre (partie verticale d'une marche). Ces changements ou transitions de phases se traduisent par une addition successive de couches où l'adsorption se fait à deux reprises à pression constante. Ces marches sont de hauteurs comparables, ce qui nous laisserait dire qu'elles ont des densités voisines aux pressions inférieures à la pression de vapeur saturante  $P_0$ . On peut aussi remarquer que le nombre de couche augmente avec la température dans le domaine de sous-saturation.

Il apparaît qu'à basse température, les isothermes présentent des marches plus nettes alors que pour une certaine température, ces marches sont moins marquées, elles s'incurvent mais sont plus nombreuses, cette température est dite température critique de couche.

Lors du tracé des isothermes des deux gaz adsorbés, on a remarqué que la croissance du nombre de couches se fait à nombre limité pour les températures dans le domaine de sous saturation. Ce phénomène de saturation doit trouver son origine dans le fait que la pression de vapeur saturante  $P_0$  est obtenue très rapidement à basse température alors qu'elle est atteinte très

progressivement au domaine de température plus grande [84]. La figure IV.5 représente l'évolution du nombre maximum de couches adsorbées pour l'éthylène et pour le tétrafluorométhane sur une surface de graphite avec la température.

Au-dessus de la température du point triple  $T_{tr}$  (104K pour l'éthylène et 89.5K pour le tétrafluorométhane) et à la pression de vapeur saturante  $P_0$ , le nombre de couches augmentent rapidement, comme le montre la figure IV.5. Nous interprétons ce phénomène comme une transition de film mince à film épais.

### **IV.1.3 Transition de mouillage :**

L'importance du concept de mouillage pour l'adsorption multicouche a été notée par Dash [42] et Ebner [45]. En physisorption, le terme mouillage est utilisé pour désigner la façon avec laquelle l'adsorbât passe de l'état bidimensionnel à l'état tridimensionnel [93]. Quand on augmente progressivement la pression  $P$  du gaz en équilibre avec le film, l'adsorbât finit par se condenser dans son état 3D sous la pression de vapeur saturante  $P_0$ . Dans le cas de l'adsorption de molécules simples (gaz rares, méthane...) sur une surface uniforme, comme le graphite, un grand nombre de couches monomoléculaires se forment à la suite de la première. On passe alors, d'une façon progressive, de l'état 2D à l'état 3D qui se forme sous la pression saturante  $P_0$  ; le mouillage du substrat par l'adsorbât est alors dit complet. Mais, dans la plupart des cas, on a plutôt affaire à un mouillage incomplet, c'est-à-dire la formation d'un nombre limité de couches adsorbées ou des agrégats (cristallites ou gouttelettes suivant la température). Dans ce cas, la phase 3D ne se forme pas dans la continuité du film, mais elle croît vraisemblablement au voisinage des défauts de la surface. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour certains adsorbâts, la surface impose des structures 2D généralement différentes de celle d'un plan du cristal 3D ce qui empêche celui-ci de se développer sur toute l'étendue du film.

Les mesures réalisées pour différents couples adsorbât-substrat montrent qu'en physisorption le nombre maximal de couches adsorbées à saturation, sous la pression de vapeur  $P_0$ , peut varier avec la température. Pour le couple éthylène-graphite, une étude expérimentale [15] montre que le film adsorbé présente la particularité suivante : le nombre de couche croît quand on élève la température, et ce de plus en plus rapidement pour devenir infini à 104K (la courbe d'adsorption tend asymptotiquement vers la pression de vapeur saturante), où l'on passe d'un mouillage incomplet à un mouillage complet. Cette température est appelée température de transition de mouillage  $T_W$ . Dans le cas de l'éthylène sur le graphite,  $T_W$  est très proche de la température du point triple 3D. Ceci semble être aussi le cas du tétrafluorométhane sur le graphite [12], même

si aucune étude expérimentale détaillée ne le prouve, il est néanmoins clair d'après la série d'isothermes obtenues que la température de mouillage  $T_W$  se trouve autour de la température du point triple  $T_{tr}$ .

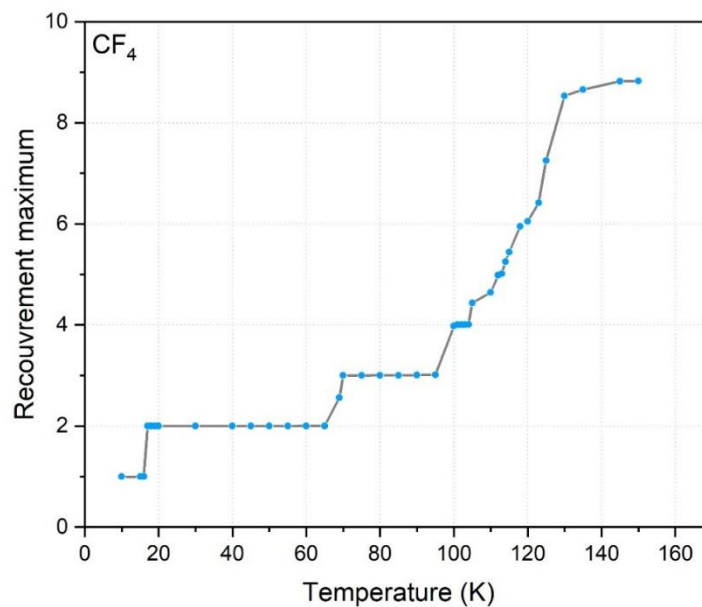
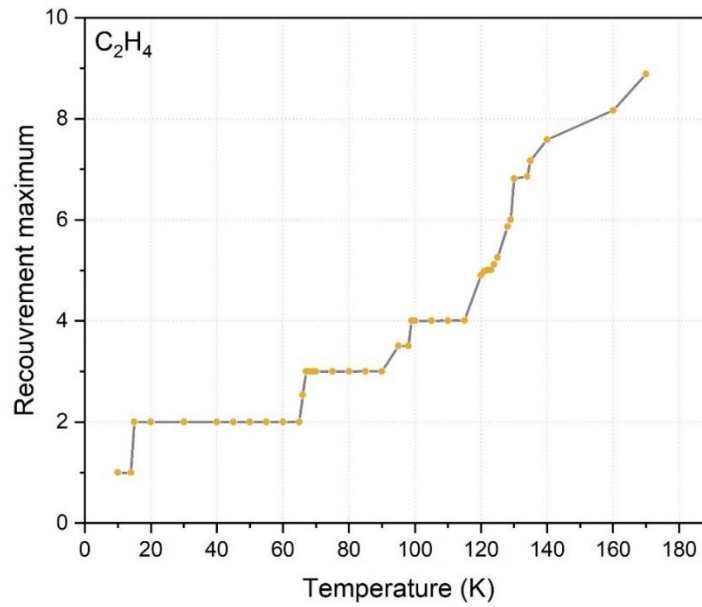


Figure IV.5 : Evolution avec la température du nombre de couches de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et du tétrafluorométhane ( $CF_4$ ) adsorbées sur une surface de graphite.

Nous remarquons à partir de la figure IV.5 que, immédiatement après la température du point triple, le nombre de couches augmente rapidement avec la température, nous interprétons ces observations comme une transition de film mince à film épais. Il est probable qu'une transition de mouillage peut se produire à proximité du point triple qui modifierait le comportement du système du non mouillage au mouillage. Ceci est en adéquation avec les observations expérimentales : Mochrie et al. [19] suggèrent que l'éthylène subit une transition film mince à film épais immédiatement au-dessus du point triple et que le point triple est la température de mouillage de l'éthylène sur graphite. Les calculs de Sutton et al. [11] indiquent que la température de mouillage est très proche, sinon identique, à la température du point triple  $T_{tr}$ . Ceci est surprenant puisque  $T_W$  dépend de l'interaction adsorbât-substrat tandis que  $T_{tr}$  est purement une propriété du volume du gaz.

## **IV.2 Comportement quantitatif du film adsorbé :**

### **IV.2.1 Températures relatives de formation des couches :**

Les isothermes obtenues dans les figures IV.1 et IV.3, sont constituées d'une succession de marches ; Chaque marche correspond bien à une monocouche distincte [15], qui se forme pendant la condensation bidimensionnelle, donnant lieu à un changement de phase de premier ordre. Dans les films adsorbés, les couches supérieures à la première ne se forment qu'au-dessus d'une certaine température dite température de formation de couche. Cela signifie qu'à la température à laquelle une de ces marches apparaît, il y a un brusque accroissement de la quantité du gaz qui s'étale en couche sur la surface du graphite. Nous pouvons à partir des courbes de la figure IV.5, déduire les températures de formation à chacune des couches pour les deux systèmes d'adsorption. Celle-ci sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Température de formation (K) des sept premières couches de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur une surface de graphite.

Couche	Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )			Tétrafluorométhane (CF <sub>4</sub> )		
	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Littérature [87]	Sans DLP	DLP
2	15	25	15	15	21	17
3	57	67	67	53	58	70
4	90	96	99	84	83	101
5	106	112	122	100	98	113
6	115	118	129	110	105	120
7	123	128	135	119	114	124

Pour déterminer les températures d'apparition des couches expérimentalement, une méthode est utilisée par Menaucourt et al. [15]. Au lieu de générer un nombre important d'isothermes pour plusieurs températures différentes, ils s'appuient sur la courbe qui donne  $\log(P_i)$  et  $\log(P_\infty)$  en fonction de  $1/T$ ,  $P_i$  étant la pression de transition de la  $i^{\text{ème}}$  couche et  $\log(P_\infty)$  la pression de vapeur saturante de la phase 3D.

Dans les domaines où elles sont linéaires, ces courbes peuvent être représentées par des équations du type :

$$\log(P_i) = -\frac{a_i}{T} + b_i \quad (\text{IV.1})$$

La température  $T_i$ , à laquelle apparaît la  $i^{\text{ème}}$  marche est telle que :

$$\frac{a_i - a_\infty}{T_i} + (b_i - b_\infty) = 0 \quad (\text{IV.2})$$

Les valeurs trouvées pour les températures de formation de la deuxième et troisième couche ( $T_2$  et  $T_3$ ), qui définissent les points désignés par  $A_2$  et  $A_3$ , sur la figure IV.6, sont les suivantes :  $T_2 = 79.9\text{K}$  et  $T_3 = 98.3\text{K}$ .

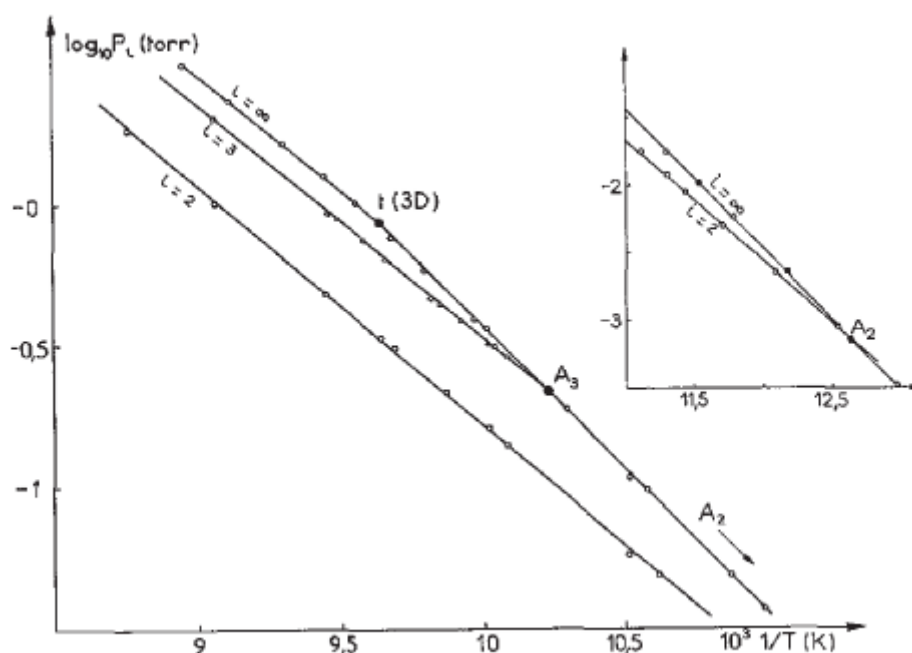


Figure IV.6 : Courbe  $\log_{10} P_i$  en fonction de  $1/T$  donnant la variation en fonction de la température de la pression de transition des couches [15].

Menaucourt et al. [15] ont réalisé des expériences sur le système de l'éthylène sur du graphite par des mesures volumétriques. Ils ont trouvé qu'en dessous de 80K, une seule couche peut se former, deux couches entre 80K et 98K et trois couches au-dessus de 98K. Une autre étude de l'éthylène par des mesures de diffraction de rayons X [11] montre que des couches d'éthylène se forment pour des températures  $T_2 = 75K$ ,  $T_3 = 98K$  et  $T_4 = 101K$ . Drir et al. [13] ont trouvé par étude ellipsométrique quatre couches à 102.1K, cinq à 103.2K et huit à 104.6K. Si on fait une comparaison entre nos résultats, ceux trouvés dans la littérature avec les études faites par rayons X [11], on trouve que les résultats calculés par le potentiel de la théorie DLP sont les plus proches, surtout pour la 4<sup>ème</sup> couche où on trouve une température  $T_4 = 99K$ , alors qu'en expérimentale, la température est de  $T_4 = 101K$ .

Pour le tétrafluorométhane sur le graphite, une étude sur la capacité calorifique montre qu'au-dessous de 72K on a 2 couches, et que la température d'apparition de la 3<sup>ème</sup> couche est près de 72K. Dolle et al [12], en utilisant des mesures volumétriques ont observé 4 couches à 77K. Nham et al. [16] qui ont effectués une technique ellipsométrique, ont trouvé deux couches en dessous de 71K, une apparition d'une double couche au-dessus de 71K (3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> couche) qui se sépare à  $T = 75K$ , la 5<sup>ème</sup> couche et la 6<sup>ème</sup> apparaissent respectivement à 80K et 87K, et huit couches ont été observé au-dessus du point triple ( $T_{tr} = 89.5K$ ). En comparant nos résultats

avec ceux obtenus expérimentalement, on constate que les résultats trouvés avec le potentiel de la théorie DLP sont proches que ceux trouvés par l'étude sur la capacité calorifique, où la 2<sup>ème</sup> couche se forme à une température  $T_2 = 17K$  qui est inférieure à 72K comme celle trouvée par l'étude sur la capacité calorifique, alors que la 3<sup>ème</sup> couche apparaît à  $T_3 = 70K$  où elle apparaît à une température près de 72K expérimentalement.

#### IV.2.2 Pressions relatives de formation des couches :

Dans les deux tableaux ci-dessous, sont données les pressions relatives  $P_n/P_0$  auxquelles se situent les parties verticales 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> marche des isothermes éthylène/graphite et tétrafluorométhane/graphite. On ne fournisse pas les valeurs associées à la première couche car celle-ci apparaît toujours même pour des pressions très faibles  $(P_1/P_0)_{exp} \approx 10^{-4}$ . Les valeurs de  $P_n/P_0$  obtenues sont comparées à ceux déterminées théoriquement [87], et expérimentalement par Drir et al. [13], et Nham et al. [16].

Tableau IV.2a : Pressions de formation des couches 2, 3, 4 et 5 de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) adsorbées sur une surface de graphite.

$P_n/P_0$	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Exp [13]
$P_2/P_0$	0.1675±0.0775 <sup>a</sup>	0.4275±0.1475 <sup>a</sup>	0.2625±0.1825 <sup>a</sup>	-
$P_3/P_0$	0.6575±0.0255 <sup>b</sup>	0.7875±0.0075 <sup>d</sup>	0.7975±0.0125 <sup>d</sup>	0.75 <sup>d</sup>
$P_4/P_0$	0.8545±0.0085 <sup>c</sup>	0.9175±0.0025 <sup>c</sup>	0.94±0.005 <sup>c</sup>	0.89 <sup>d</sup>
$P_5/P_0$	0.9477±0.0062 <sup>c</sup>	0.965±0.005 <sup>c</sup>	0.98±0.01 <sup>c</sup>	0.94 <sup>d</sup>

Tableau IV.2b : Pressions de formation des couches 2, 3, 4 et 5 du tétrafluorométhane ( $CF_4$ ) adsorbées sur une surface de graphite.

$P_n/P_0$	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Exp [16]
$P_2/P_0$	0.158±0.082 <sup>a</sup>	0.4±0.18 <sup>a</sup>	0.39±0.195 <sup>a</sup>	0.24 <sup>e</sup>
$P_3/P_0$	0.6765±0.0255 <sup>b</sup>	0.7675±0.0175 <sup>e</sup>	0.8625±0.0075 <sup>e</sup>	0.35 <sup>e</sup>
$P_4/P_0$	0.8635±0.0105 <sup>c</sup>	0.915±0.005 <sup>c</sup>	0.96±0.005 <sup>c</sup>	0.52 <sup>e</sup>
$P_5/P_0$	0.9265±0.0005 <sup>c</sup>	0.9575±0.0025 <sup>c</sup>	0.985±0.005 <sup>c</sup>	0.67 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> 50K-150K    <sup>b</sup> 90K-150K    <sup>c</sup> 120K-150K    <sup>d</sup> 100K-115K    <sup>e</sup> 90K-105K

Dans les deux tableaux, sont données les pressions relatives  $P_n/P_0$  auxquelles se situent les parties verticales 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> marche des isothermes éthylène/graphite et tétrafluorométhane/graphite. On ne fournisse pas les valeurs associées à la première couche car

celle-ci apparaît toujours même pour des pressions très faibles  $(P_1/P_0)_{\text{exp}} \approx 10^{-4}$ . Les valeurs de  $P_n/P_0$  obtenues sont comparées à ceux déterminées théoriquement [87], et expérimentalement par Drir et al. [13], et Nham et al. [16].

Nos résultats semblent proches des valeurs déterminées expérimentalement pour l'éthylène, contrairement pour le tétrafluorométhane où nos valeurs sont nettement plus élevées que ceux obtenues expérimentalement.

Sur une surface homogène, la succession de couches distinctes démontre que l'énergie d'attraction du substrat agit bien au-delà de la première couche et décroît avec la distance à la surface. La position des marches est donc régie par l'énergie d'interaction gaz-solide en fonction de la distance à la surface ; elle diminue avec la formation des couches successives. L'équation de Champion et Halsey [94] est destinée à rendre compte de la forme des isothermes à marches. Chaque couche subit, dans certaines conditions de température, un changement de phase de premier ordre. Cette équation traduit donc la croissance d'un cristal par couches successives à sous-saturation. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{P}{P_0} = [(\theta_n - \theta_{n+1})/(\theta_{n-1} - \theta_n)]. \exp[(-E_n/RT) + (w/RT)(2g_n\theta_n + 1)] \quad (\text{IV. 3})$$

où :  $P/P_0$  : pression relative du gaz en équilibre avec la phase adsorbée.

$\theta_n$  : taux de remplissage de la  $n^{\text{ème}}$  couche.

$E_n$  : énergie potentielle d'une molécule dans la couche  $n$ .

$w$  : énergie d'interaction latérale de l'adsorbât rapportée à une mole.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$g_n$  : paramètre introduit pour rendre compte d'un éventuel nombre limité de couches et pouvant varier de 0 à 1. Un nombre infini de marches correspondrait à une valeur de  $g_n$  égale à l'unité. Ce paramètre est constant pour un couple adsorbât-substrat donné.

Singleton et Halsey [95] ont déduit de l'équation IV.3 une expression simple donnant la valeur de la pression relative  $P_n/P_0$  de la partie verticale (ou du point d'inflexion) de la  $n^{\text{ème}}$  marche, soit :

$$\ln\left(\frac{P_n}{P_0}\right) = -\frac{E_n}{RT} + \frac{w(1 - g_n)}{RT} \quad (\text{IV. 4})$$

On obtient cette relation en remplaçant dans l'équation IV.3,  $\theta_n$  par  $1/2$ ,  $\theta_{n-1}$  par 1 et  $\theta_{n+1}$  par 0.

Si, comme le font les auteurs, on pose  $E_n = E_1/n^3$  et on remplace  $g_n$  par une constante  $g$ , l'équation IV.4 s'écrit :

$$\ln\left(\frac{P_n}{P_0}\right) = -\frac{E_1}{n^3 RT} + \frac{w(1-g)}{RT} \quad (\text{IV. 5})$$

Notons que l'égalité  $E_n = E_1/n^3$  repose sur deux hypothèses essentielles :

1- Les interactions adsorbât-adsorbât sont de type Lennard-Jones, dans ce cas et moyennant certaines approximations (solide d'épaisseur infinie considéré comme un milieu continu sans tenir compte de la nature discrète des atomes qui le composent), ces auteurs établissent que l'énergie potentielle d'une molécule située à une distance  $z$  de la surface du solide varie comme  $1/z^3$  dans la mesure où  $z$  est suffisamment grand pour que les forces répulsives soient négligeables devant les forces attractives.

2- Les distances séparant deux couches successives sont toutes égales à la distance entre la première couche à la surface de l'adsorbant.

Cette relation, bien que correspondant à une première approximation est bien vérifiée pour un grand nombre d'adsorbât sur le graphite [5]. Ainsi sur la figure IV.7,  $\log_{10}(P_n/P_0)$  est représenté en fonction de  $1/n^x$  pour le krypton et le xénon. Chaque couche correspond à une valeur particulière de  $x$ . En accord avec l'équation précédente, la valeur de  $x$  pour lesquelles ces courbes apparaissent linéaires est 3 comme le montre la figure IV.7. Si l'adsorption donne lieu à des isothermes à marches, cette propriété permet, dans le cas où l'on ne connaît pas la nature des sites d'adsorption d'un substrat, de déterminer si les pressions de marche vérifient ou non cette loi en  $1/n^3$ . On peut alors en déduire si elles correspondent à des condensations successives sur un même type de site ou sur des sites de nature différentes.

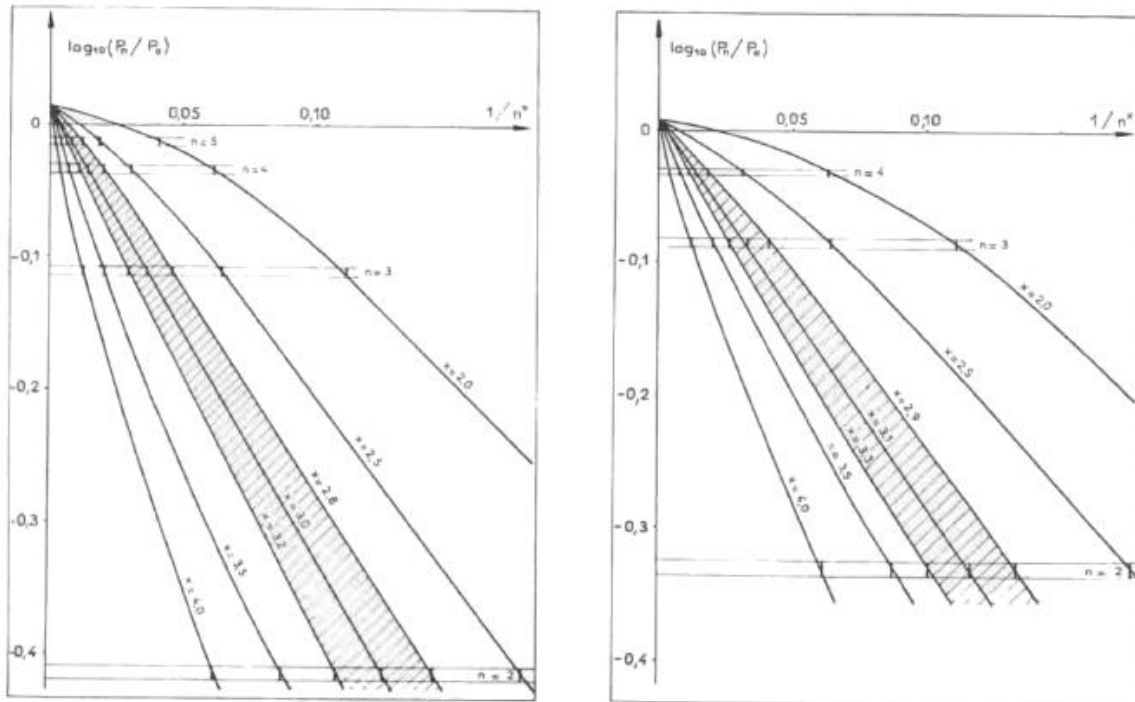


Figure IV.7 : Courbes  $\log(P_n/P_0) = f(1/n^x)$  pour différentes valeurs de  $x$  [5]. (a) cas du krypton à 77.3K (b) cas du xénon à 108.8K.

### IV.2.3 Points critiques de transitions des couches :

Les films adsorbés se forment par couches successives. Ce qui se traduit dans les isothermes des figures IV.1 et IV.3 par une série de marches ou de paliers. Dans un certain domaine de températures, assez basses, les marches sont verticales traduisant la formation de couches distinctes superposées. En augmentant la température, ces marches s'inclinent, s'arrondissent et les parties verticales tendent à disparaître. Ceci indique la disparition des transitions de phase de premier ordre. Ceci s'interprète par une adsorption brusque sans distinction de couches. Autrement dit, les atomes perdent leur individualité et la périodicité du réseau n'est plus respectée. La température au-dessus de laquelle les transitions de premier ordre ne se produisent plus est dite critique. Elle est propre à chaque couche  $n$  des isothermes d'adsorption des systèmes étudiés et est notée  $T_c(n)$ .

Pour déterminer la température critique de couche  $T_c(n)$  (ou température critique 2D), nous devons déterminer la température au-dessus de laquelle  $(\delta\mu/\delta N)_T$  devient non-nul. Au-dessus de la température critique  $(\delta\mu/\delta N)_T$  prise au point d'inflexion de la couche ( $N = N_c$ ) varie comme  $(T - T_c)^\gamma$ . Pour certains systèmes l'exposant critique  $\gamma$  est légèrement supérieur à 1,

mais pour la plupart des systèmes d'adsorption on obtient une droite qui coupe l'axe des températures T à la température critique 2D ( $T_c$ ).

Pour obtenir les températures critiques 2D, la méthode de Larher consiste à représenter la quantité sans dimension suivante :

$$2N_c \left( \frac{\delta\mu/RT}{\delta N} \right)_T = 2N_c \left( \frac{\delta \log P}{\delta N} \right)_T \quad (\text{IV.6})$$

en fonction de la température.

Larher et al. [96-98] utilisent cette méthode pour l'évaluation des températures critiques 2D pour les gaz rares (argon, krypton, xénon) et le méthane sur des surfaces des halogénures lamellaires. Par exemple, pour le système  $\text{CH}_4/\text{FeCl}_2$  (figure IV.8) il est clairement montré qu'au-dessus de  $T = 73\text{K}$  la quantité  $2N_c(\delta\mu/RT/\delta N)_T$  augmente rapidement alors que pour des températures inférieures elle a une valeur faible de 0.004, Ils considèrent alors  $T = 73\text{K}$  comme la température critique 2D de la première couche de  $\text{CH}_4$  adsorbée sur une surface de  $\text{FeCl}_2$ .

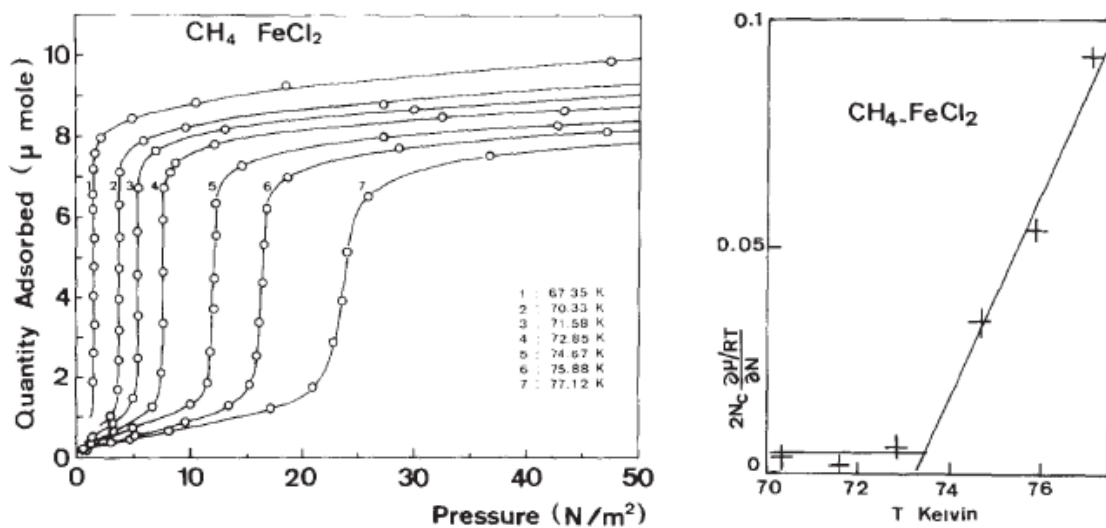


Figure IV.8 : Illustration de la méthode de Larher pour la détermination des températures critiques de couches [99].

Nous déterminons ces températures selon une méthode inspirée de celle recommandée par Larher [96,97]. Cette méthode consiste à déterminer la température à partir de laquelle la quantité  $\frac{1}{P} \left( \frac{\delta P}{\delta \theta} \right)_T$ , prise au point d'inflexion de la couche considérée commence à augmenter de façon accélérée. En calculant la pente de la couche considérée pour différentes températures, la

température critique associée correspond à une rupture de la pente de la courbe. Ceci est indiqué dans les figures (IV.9 et IV.10) pour la deuxième couche, (IV.11 et IV.12) pour la troisième couche, et (IV.13 et IV.14) pour la quatrième couche. Le tableau IV.3 présente les températures de point critique de couche pour la deuxième, troisième et quatrième couche pour l'éthylène et le tétrafluorométhane.

Tableau IV.3 : Températures critiques (K) des 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> couche de l'éthylène et du tétrafluorométhane adsorbées sur une surface de graphite.

Couche	Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )			Tétrafluorométhane (CF <sub>4</sub> )		
	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Littérature [87]	Sans DLP	DLP
2	137.2	140.3	144.7	129.9	128	140
3	139.8	142.1	141.6	137.2	128.2	126.2
4	139.9	141.8	138.3	137.7	127.6	130.2

Pour l'adsorption de l'éthylène sur le graphite, Menaucourt et al. [15] ont utilisé la méthode de Larher [96] où ils ont trouvé que la température critique de la 2<sup>ème</sup> couche est au-dessus de 119K, alors que pour la 3<sup>ème</sup> couche,  $T_c(3)$  est à environ 116K. Une autre étude du scan de la capacité de chaleur [10] ont trouvé les températures critiques à  $T_c(2) = 115.3K$  pour la 2<sup>ème</sup> couche,  $T_c(3) = 111K$  pour la 3<sup>ème</sup> couche et  $T_c(4) = 108.4K$  pour la 4<sup>ème</sup> couche.

Pour le tétrafluorométhane sur le graphite, Nham et Hess [17] qui ont effectué des mesures ellipsométriques, ils ont trouvé pour la température critique de la 2<sup>ème</sup> couche,  $T_c(2) = 99.9 \pm 0.6K$ , alors que pour la 3<sup>ème</sup> couche, ils ont suggéré que  $T_c(3) = 98 \pm 2K$ . Dolle et al. [12], en utilisant la méthode de Larher ont trouvé pour la 2<sup>ème</sup> couche  $T_c(2) = 106 \pm 1K$ , et ils ont suggéré pour la 3<sup>ème</sup> couche, une température supérieure à 106K. L'étude de la capacité thermique [18] suggère une température critique de 93K pour la 2<sup>ème</sup> couche.

Ces températures critiques sont supérieures aux températures de formations des deuxièmes et troisièmes couches. Elles sont aussi supérieures aux températures du point triple de l'éthylène ( $T_{tr} = 104K$ ) et du tétrafluorométhane ( $T_{tr} = 89.5K$ ).

Les températures critiques calculées, et celles trouvées dans la littérature [87] ne sont pas assez proches pour l'éthylène, ainsi que pour le tétrafluorométhane par rapport aux valeurs trouvées expérimentalement. Mais on remarque qu'on a un bon accord qualitatif pour les résultats

trouvés avec la théorie DLP avec l'expérimentale, où les températures critiques diminuent avec l'augmentation de nombre de couches.

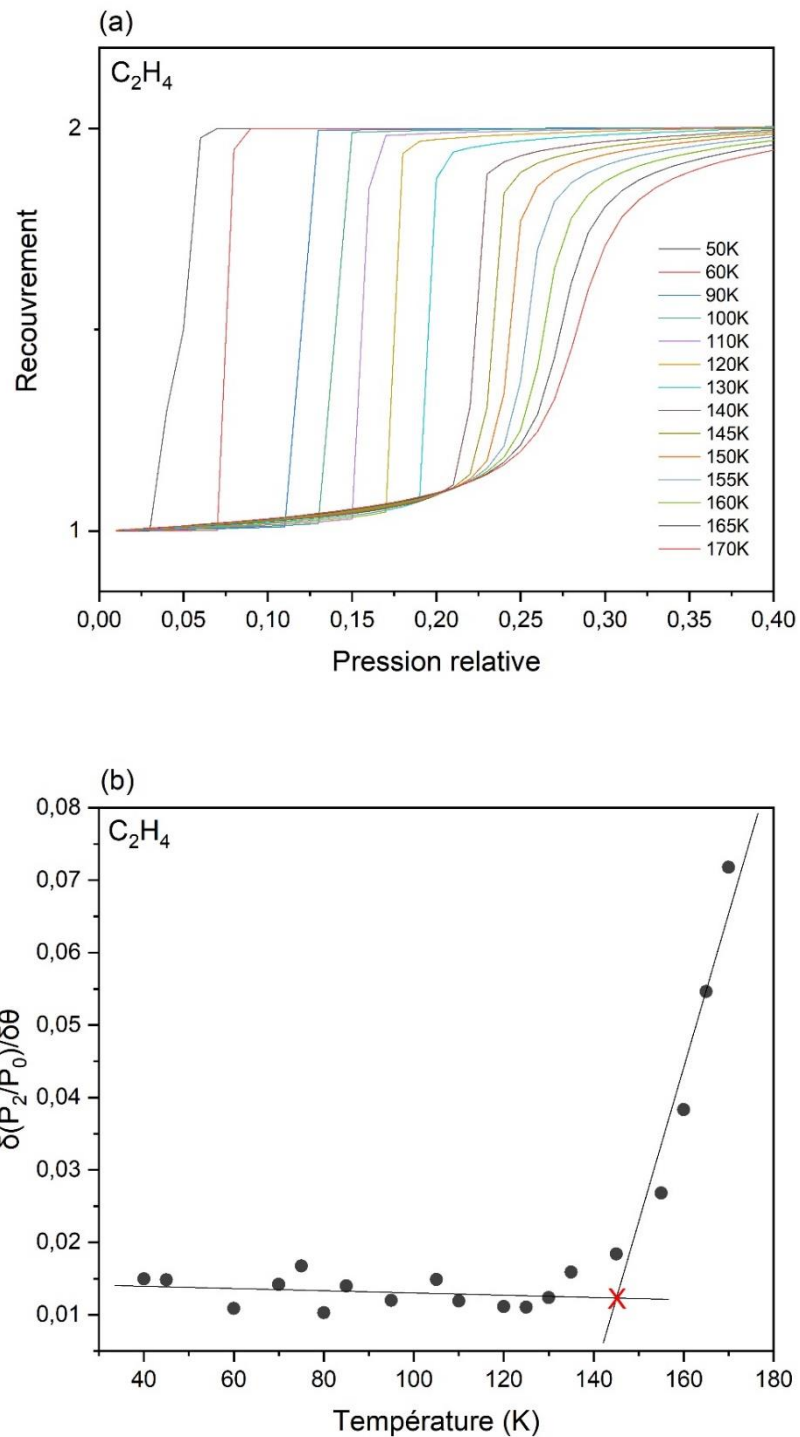


Figure IV.9 : Domaine de formation de la deuxième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour l'éthylène/graphite.

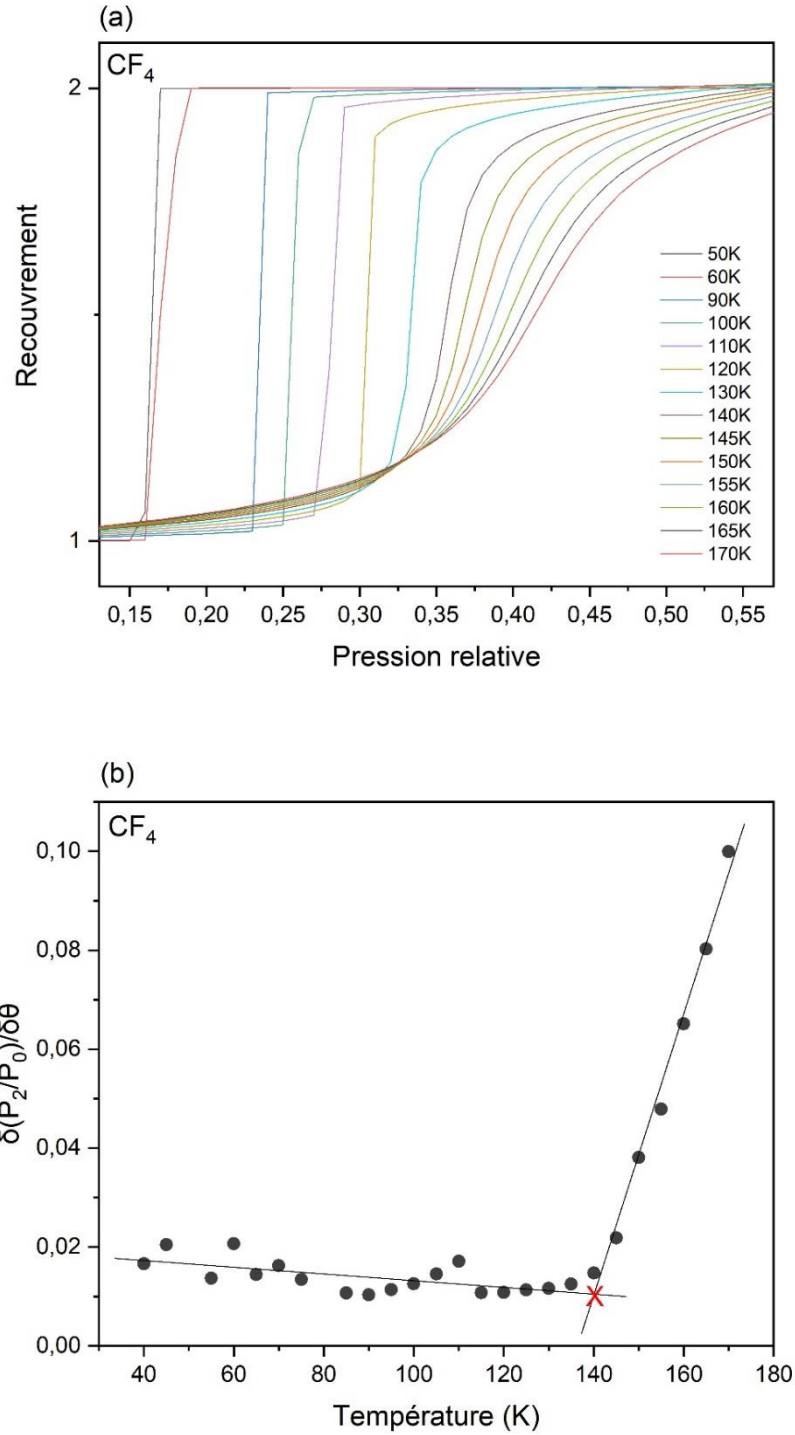


Figure IV.10 : Domaine de formation de la deuxième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour le tétrafluorométhane/graphite.

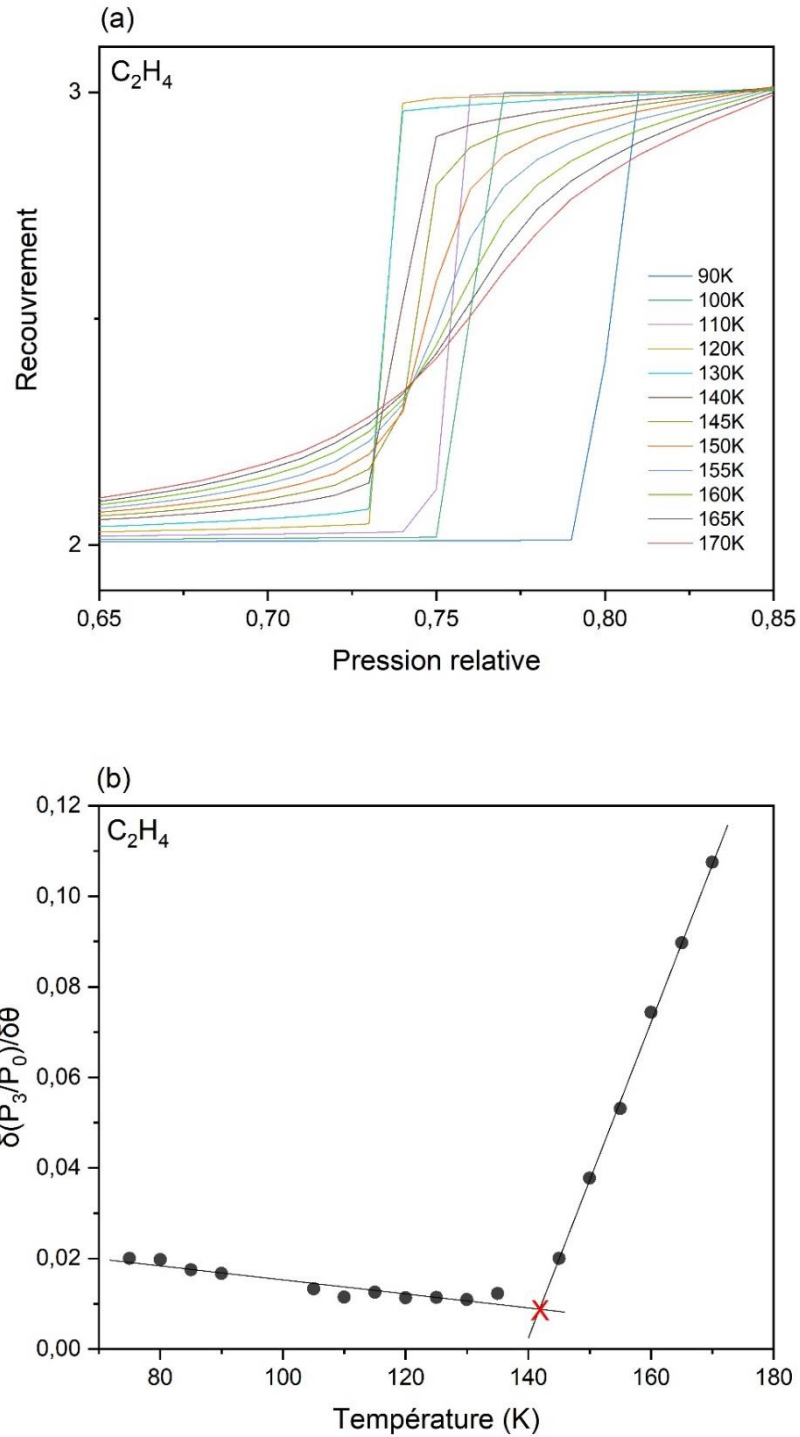


Figure IV.11 : Domaine de formation de la troisième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour l'éthylène/graphite.

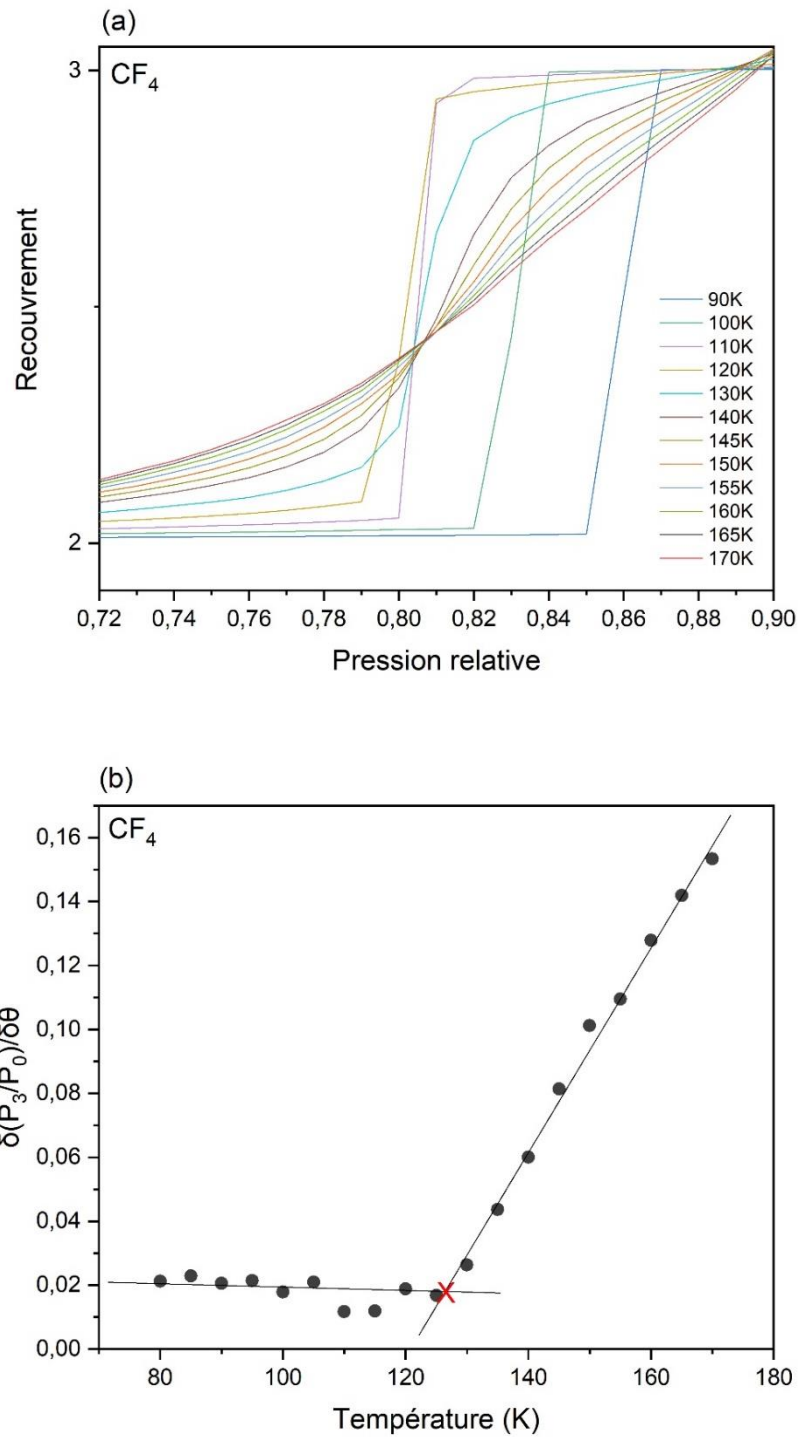


Figure IV.12 : Domaine de formation de la troisième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour le tétrafluorométhane/graphite.

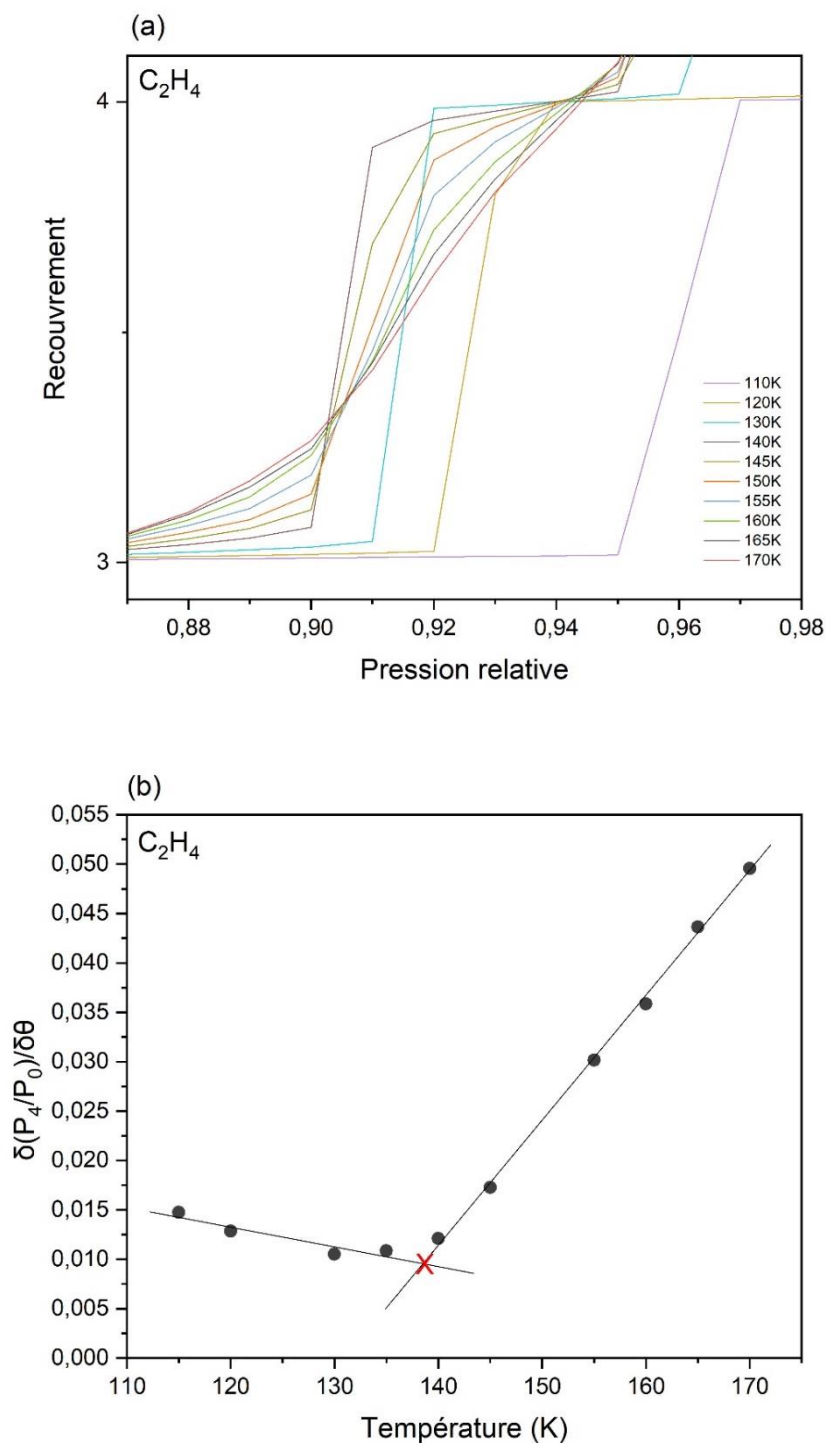


Figure IV.13 : Domaine de formation de la quatrième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour l'éthylène/graphite.

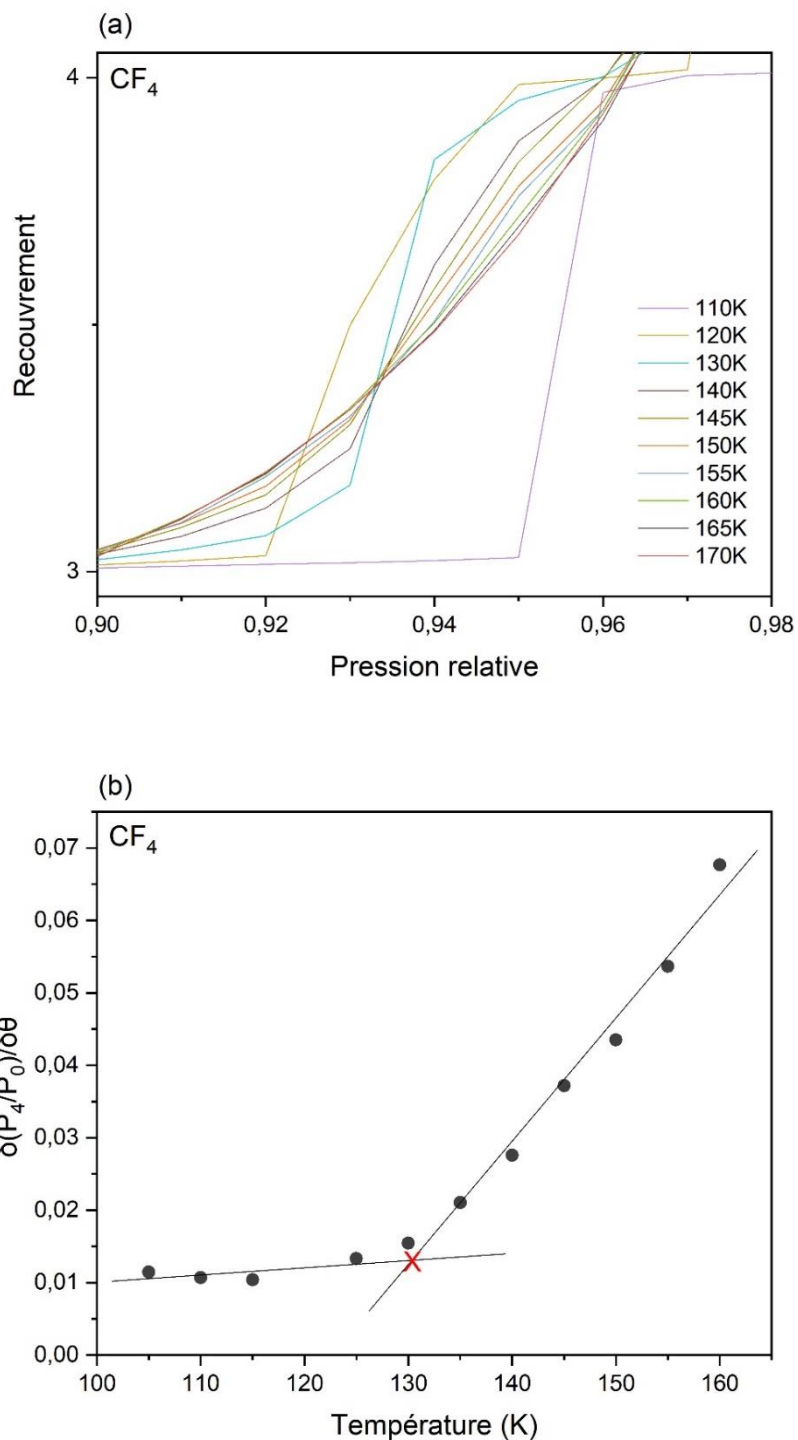


Figure IV.14 : Domaine de formation de la quatrième couche (a) et détermination des températures du point critique avec la méthode de Larher (b) pour le tétrafluorométhane/graphite.

#### **IV.2.4 Diagramme de phases :**

Le diagramme de phases se fait à partir d'isothermes d'adsorption. Pour chaque système d'adsorption, pour une valeur de température donnée, on calcule à partir de la valeur  $P_n/P_0$  pour une couche  $n$  du film, la valeur  $\Delta\mu = k_B T \ln(P_n/P_0)$  correspondante. A partir des points obtenus, on ajuste les formes obtenues à l'aide de courbes fitées. Ces courbes sont représentées dans la figure IV.15.

Dans ce travail, on s'est intéressé aux 6 premières couches des deux systèmes étudiés. Les diagrammes de phases obtenues pour l'éthylène et pour le tétrafluorométhane montrent qu'ils ont un comportement similaire, et semblent être en accord avec les classifications de Pandit pour les systèmes intermédiaires [44]. Ils présentent d'un point de vue qualitatif un aspect commun : ils se présentent sous forme d'une série de lignes donnant chacune la variation du potentiel chimique  $\Delta\mu_n$  d'une couche donnée en fonction de la température. Chaque ligne interprète une transformation de phase du premier ordre (formation d'une couche distincte).

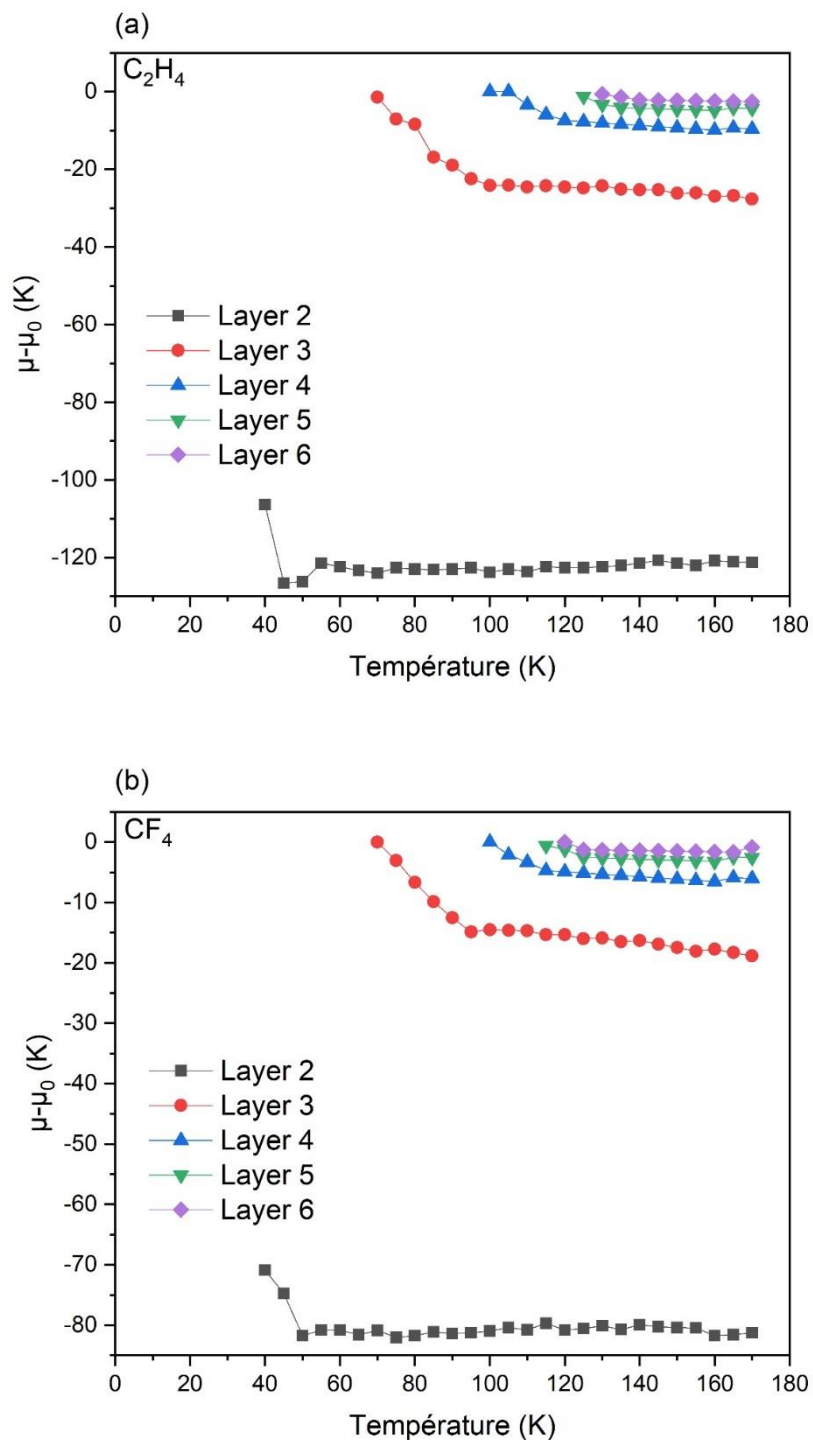


Figure IV.15 : Diagramme de phases de (a) l'éthylène (b) tétrafluorométhane adsorbés sur une surface de graphite.

## Chapitre IV : Adsorption de l'éthylène et du tétrafluorométhane sur une surface de graphite

On a sous la température du point triple, un nombre de couche qui est limité, avec une diminution de la pente, ce qui se traduit par un phénomène de mouillage incomplet. Lorsqu'on s'approche de l'axe de coexistence des phases gaz-liquide  $\mu_0$ , c'est-à-dire pour les couches supérieures, cette pente tend vers zéro. Le film est dans la phase liquide.

En comparant les valeurs obtenues avec les valeurs trouvées dans la littérature [87], et les résultats obtenus expérimentalement [13,16], on constate bien que nos résultats calculés avec le potentiel DLP sont proches des valeurs expérimentales. Ceci est représenté dans les tableaux IV.4a et VI.4b.

Tableau IV.4a : Potentiel chimique (K) des six premières couches de l'éthylène sur une surface de graphite.

Couche	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Exp [13]
2	-98.98±4.86	-83.41±0.88	-122.36±1.66	-99.43±2.45
3	-26.03±2.12	-27.28±1.35	-25.85±1.76	-25.41±0.92
4	-10.16±0.72	-12.01±0.91	-8.66±1.23	-8.72±0.19
5	-4.75±0.29	-6.12±0.81	-4.49±0.38	-3.40±0.23
6	-2.63±0.08	-4.24±0.32	-2.34±0.22	-1.54±0.25

Tableau IV.4b : Potentiel chimique (K) des six premières couches du tétrafluorométhane sur une surface de graphite.

Couche	Littérature [87]	Sans DLP	DLP	Exp [16]	Fitt [16]
2	-88.05±9.71	-81.80±1.26	-80.86±1.15	-71.57±0.55	-73.05
3	-22.77±3.46	-27.02±1.60	-16.68±2.17	-22.08±0.54	-18.08
4	-9.46±0.48	-11.70±1.22	-5.81±0.71	-7.30±0.09	-6.98
5	-4.52±0.20	-6.11±0.82	-2.86±0.36	-3.37±0.06	-3.42
6	-2.45±0.03	-3.67±0.63	-1.25±0.40	-1.84±0.04	-1.95

### **IV.3 Confrontation avec les résultats antérieurs :**

Pour juger la validité de notre modèle, il serait intéressant de mener une étude comparative pour confronter nos résultats au profil expérimental déjà élaboré. Pour ce faire nous disposons deux isothermes déterminées expérimentalement :

1- Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur une surface de graphite pour une température de 91K [15].

2- Isotherme d'adsorption du tétrafluorométhane sur une surface de graphite pour une température de 77.3K [12].

Les courbes sont représentées sur la figure IV.16 :

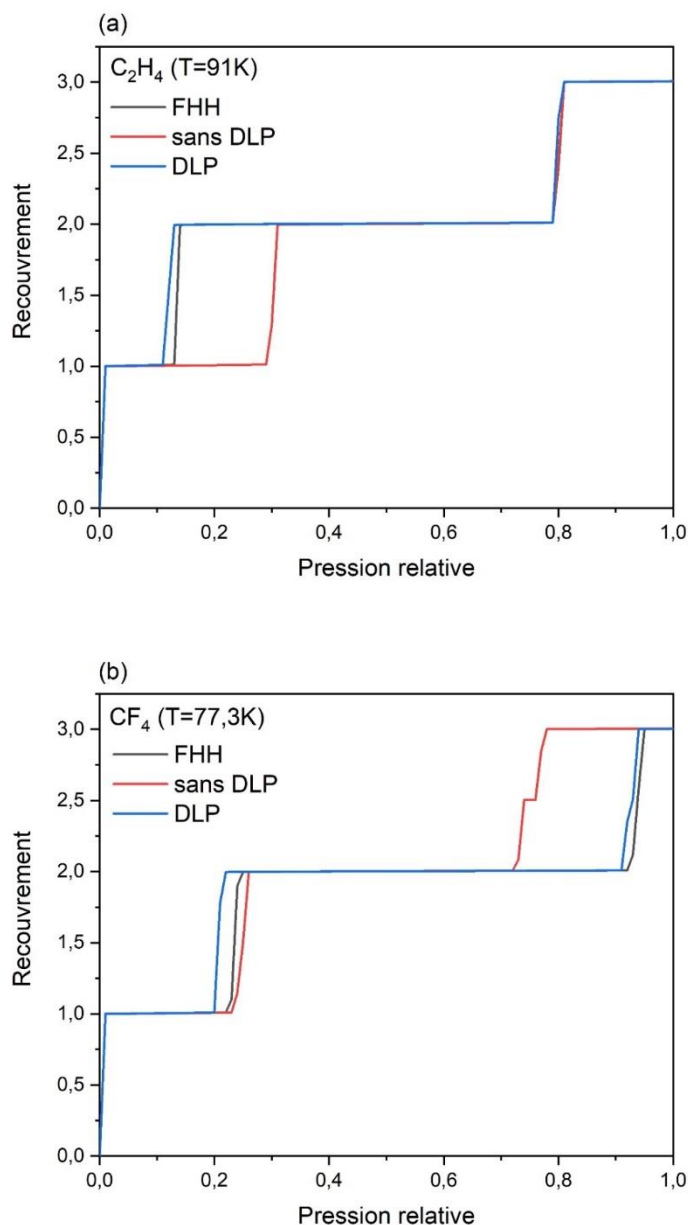


Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption de (a) l'éthylène à  $T = 91K$  (b) tétrafluorométhane à  $T = 77.3K$  sur une surface de graphite : (noir) FHH, (rouge) sans DLP, (bleu) DLP.

En général et de manière qualitative, pour chacune des températures des isothermes, la variation du taux de recouvrement en fonction de la pression relative du gaz ( $P/P_0$ ), observée expérimentalement est reproduite par notre modèle de manière peu satisfaisante, ainsi que l'illustre la figure IV.16.

Les courbes déterminées présentent un comportement différent. Le potentiel utilisé par la méthode DLP semble insuffisant pour pouvoir reproduire les différents comportements détectés

expérimentalement. D'autre part, et de manière quantitative, les courbes expérimentales sont assez bien décrites par le potentiel DLP à faible taux de recouvrement, en particulier au point de formation des couches. Ceci est certainement dû au fait que notre potentiel prédit des potentiels d'interaction adsorbât-substrat légèrement inférieurs à ceux données par d'autres modèles. Cette différence s'explique par le fait que le retard est sensible même à faible épaisseur. Sa contribution est peut-être faible mais son effet est apparent. Lorsque l'épaisseur du film adsorbé commence à augmenter, cet effet n'est plus ressenti, non pas parce qu'il n'existe plus, mais parce que la décroissance en  $d^{-3}$  ( $d$  étant l'épaisseur du film adsorbé) du potentiel interactif est prépondérante.

# Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des recherches menées au laboratoire sur les films minces adsorbés en multicouches. Thème qui a ouvert, il y a quelques décennies, un vaste champ de recherche, celui de la physique de la matière condensée.

L'originalité du travail réside dans l'élaboration d'un modèle théorique dans lequel on a adopté une forme plus générale du potentiel de Van der Waals caractérisant les interactions substrat-adsorbât, celle établie par DLP.

Nous nous sommes intéressés aux films formés par l'adsorption de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et du tétrafluorométhane ( $CF_4$ ) sur une surface de graphite. Ces structures multicouches sont mises en évidence dans des isothermes dont la forme de la croissance est sensible à la pression et la température du gaz.

Au début de ce travail, nous avons essayé de donner une description plus pertinente du potentiel d'interaction substrat-adsorbât. L'idée de base est que les forces de Van der Waals pouvaient trouver leur originalité dans une théorie encore plus profonde et solide que la théorie classique de London, et de l'électrodynamique quantique : Ces forces caractérisant une grande partie des interactions dans les systèmes adsorbés pouvaient être décrites dans une forme plus générale donnée par DLP. Une description qui se devait de tenir compte des effets de retard dus au temps de propagation du champ électromagnétique véhiculant la totalité des échanges d'énergie entre atomes adsorbés et substrat. Le résultat principal qui a découlé de cette considération concerne la mise en évidence d'une homogénéité du coefficient  $\gamma$  de Van der Waals : cette constante serait fortement liée à l'épaisseur du film adsorbé et semble décroître lorsque celle-ci augmente. Cette dépendance en épaisseur pouvait alors être modélisée dans le cadre de notre étude de manière simple : on considère que chacune des couches du film adsorbé est caractérisée par une constante  $\gamma_n$  de Van der Waals différente de  $\gamma_{n-1}$ , celle de la couche en dessous. Par conséquent, le potentiel de Van der Waals calculé aux distances propres des couches est plus faible que celui prévu par la théorie classique.

Nous avons ensuite complété cette approche du potentiel d'interaction dans le système d'adsorption par l'utilisation des outils théoriques qui ont été déjà élaborés. Nous avons repris le modèle gaz-sur-réseau, de De Oliveira et Griffiths, décrit par l'hamiltonien d'Ising. Nous avons employé la simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Cette méthode qui explore le système étudié au niveau moléculaire, a été utilisé pour étudier l'équilibre

## Conclusion

d'adsorption à des pressions et températures données et fournir ainsi les isothermes d'adsorption des systèmes étudiés pour une gamme de températures allant de 50K à 170K.

Notre description des systèmes étudiés est qualitativement suffisamment en accord avec les observations expérimentales : Nos résultats montrent une croissance couche par couche pour les basses températures ainsi qu'un nombre important de couches obtenues au-dessus du point triple. On trouve également une transition film mince à film épais telle qu'observée expérimentalement. D'un autre côté, l'étude quantitative des systèmes considérés montre une bonne estimation pour certaines grandeurs tandis que d'autres sont en désaccord avec les observations expérimentales : Les pressions relatives de formation des couches, sont proches des valeurs mesurées expérimentalement, ceci pour toutes les couches étudiées et spécialement pour le système éthylène/graphite.

En ce qui concerne les températures de formation des couches  $T_i$ , les valeurs obtenues pour la formation des couches sont assez proches du domaine des valeurs rapportées par les différentes études expérimentales, en particulier celles trouvées par les études faites par rayons X [11] et par l'étude sur la capacité calorifique.

Pour les températures critiques de couches  $T_c(n)$ , nos résultats sont plus élevés que toutes les valeurs expérimentales mentionnées précédemment. Mais on remarque qu'on a un bon accord qualitatif pour les résultats trouvés avec la théorie DLP avec l'étude expérimentale, où les températures critiques diminuent avec l'augmentation du nombre de couches. Il a été montré que cette grandeur dépend des interactions entre les molécules de l'adsorbât (responsable de la condensation) ainsi que l'incompatibilité dimensionnelle avec la surface donc de la répartition des sites d'adsorption et de la distribution des molécules adsorbées sur ces sites.

Nous avons comparé le comportement du film adsorbé d'éthylène et de tétrafluorométhane sur la même surface de graphite. Comme nous avons pu le prédire, les deux systèmes ont qualitativement un comportement analogue. Ceci est en bon accord avec la description théorique de Pandit et al. [44].

Compte tenu de l'importance des différents concepts étudiés dans ce travail pour l'étude de l'adsorption en multicouches, le modèle utilisé et la conception du système doivent être améliorés pour une meilleure compréhension du mouillage et des phénomènes critiques. Il reste encore beaucoup à faire pour obtenir une modélisation quantitative des systèmes étudiés. A partir de nos résultats on peut déduire que l'interaction adsorbât-adsorbât n'est pas assez forte pour les deux systèmes étudiés. On peut alors imaginer une augmentation supplémentaire avec

## Conclusion

le moment quadripolaire pour l'éthylène ou l'interaction de Van der Waals pour le tétrafluorométhane pour produire les bonnes interactions et constantes de réseau.

Enfin, ce travail peut servir de base à de futurs calculs qui consisteront à améliorer l'évaluation des températures de formation de couches et des températures critiques 2D. il apparaît que les paramètres des interactions substrat-adsorbât et adsorbât-adsorbât ne sont pas seuls responsables du comportement du film adsorbé. La répartition des sites d'adsorption, la structure du film adsorbé et le comportement de la première couche constituent des aspects très importants à prendre en compte dans les futures simulations.

## Références

- [1] G. Emshwiler, 'Chimie Physique II : Equilibre en Solution, Phénomènes de Surface', Presses Universitaires de France, (1961).
- [2] G. A. Somarjai, M. P. Delplankc, 'Chimie des Surfaces et Analyse', Ediscience International, (1985).
- [3] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, 'Chimie Physique des Phénomènes de Surface', Masson & CIE, Paris, (1971).
- [4] P. Atkins, 'Physical Chemistry', Freeman, New York, (1978).
- [5] André Thomy and Xavier Duval, adsorption de molécules simples sur graphite, variation du potentiel d'adsorption en fonction du nombre de couches adsorbées. Journal de Chimie Physique, 67, 286-290, (1970).
- [6] J. Menaucourt, J. Phys. 3, 1201, (1993).
- [7] M. Drir, 'Multilayer Adsorption of Gases on Graphite Studied by Ellipsometry', Thèse de Ph.D, Université de Virginie, Charlottesville, (1986).
- [8] D. M. Young, A. D. Crowell, 'Adsorption Physique des Gaz', Presses Universitaire de France, (1967).
- [9] Barbour, A. M., Telling, M. T. F., Larese, J. Z. : Investigation of the Behavior of Ethylene Molecular Films Using High Resolution Adsorption Isotherms and Neutron Scattering. Langmuir 26, 8113-8121, (2010).
- [10] H. K. Kim, Y. P. Feng, Q. M. Zhang, and M. H.W. Chan, Phase transitions of ethylene on graphite, Physical Review B, 37(7) :3511–3523, (1988).
- [11] Mark Sutton, S. G. J. Mochrie, and R. J. Birgeneau, Direct observation of layer-by-layer wetting of graphite by ethylene, Physical Review Letters, 51(5) :407–410, (1983).
- [12] P. Dolle, M. Matecki, and A. Thomy. Propriétés thermodynamiques du film de tétrafluorométhane adsorbé sur graphite, Surface Science, 91 :271–282, (1980).
- [13] M. Drir, H. S. Nham, and G. B. Hess, Multilayer adsorption and wetting : Ethylene on graphite, Physical Review B, 33(7) :5145–5148, (1986).

## Références

- [14] Jean-Marc Gay, Jean Suzanne, Gérard Pepe, and Thierry Meichel, Structural study and wetting behavior of ethane and tetrafluoromethane thick films adsorbed on graphite (0001), *Surface Science*, 204 :69–97, (1988).
- [15] J. Menaucourt, A. Thomy, and X. Duval, Variation en fonction de la température de couches adsorbées d'éthylène sur les faces de clivage du graphite, *Le Journal de Physique Colloques*, 38 :C4–195–C4–200, (1977).
- [16] H. S. Nham, M. Drir, and G. B. Hess, Multilayer phase diagram of cf<sub>4</sub> adsorbed on graphite. *Physical Review B*, 35(7) :3675–3678, (1987).
- [17] H. S. Nham and G. B. Hess, Critical point of the second layer of cf<sub>4</sub> adsorbed on graphite, *Physical Review B*, 37(16) :9802–9805, (1988).
- [18] Q. M. Zhang, H. K. Kim, and M. H.W, Chan. Phase diagram and phase transitions of monolayer and bilayer cf<sub>4</sub> on graphite, *Physical Review B*, 34(11) :8050–8063, (1986).
- [19] S. G. J. Mochrie, M. Sutton, R. J. Birgeneau, D. E. Moncton, and P. M. Horn, Multilayer adsorption of ethylene on graphite : Layering, prewetting, and wetting, *Physical Review B*, 30(1) :263–273, (1984).
- [20] S. K. Satija, L. Passell, J. Eckert, W. Ellenson, and H. Patterson, Neutron diffraction from ethylene adsorbed on graphite, *Physical Review Letters*, 51(5) :411–414, (1983).
- [21] Bottani, E. J, Computer Simulation of Ethylene Physisorption on Graphite, *Langmuir* 15, 5574-5577, (1999).
- [22] Nose, S., Klein, M.L, Molecular-Dynamics Calculations for Ethylene Adsorbed on Graphite. *Phys. Rev. Lett* 53, 818-821, (1984).
- [23] Klein, M. L., Morrison, J. A, Gas-Surface potentials and the interpretation of experiments on the ethylene/graphite system using molecular dynamics calculations, *Carbon* 25, 23-30, (1987).
- [24] Fan, C., Do, D. D., Nicholson, D., Bin-Monte Carlo simulation of ethylene coexistence and of ethylene adsorption on graphite, *Colloids Surf*, A437, 42-55, (2013).
- [25] Leuty, G., Nehring, J., Tsige, M., Structure of CF<sub>4</sub> multilayers on (0001) surfaces of graphite and hydroxylated alpha-quartz : a molecular dynamics study, *Surf. Sci.* 603, 3374-3381, (2009).

## Références

- [26] Pinches, M. R. S., Tildesley, D. J. : Molecular dynamics simulations of the melting of CF<sub>4</sub> adsorbed on graphite. *Surf. Sci.* 367, 177-195, (1996).
- [27] W. A. Steel, 'The Interaction of Gases with Solid Surfaces', 1<sup>ère</sup> édition, Pergamon Press, Oxford, (1974).
- [28] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Adv. Phys.* 10, 165, (1961).
- [29] Kayser, H. *Wied. Ann.* 14, 450, (1881).
- [30] Carl Wilhelm Scheele. *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*, Google-Books-ID : beoTAAAAQAAJ, (1777).
- [31] Fontana F., *Recherche physique sur la nature de l'air nitreux et l'air dephlogistique*. (Cette référence est cité dans Priestly 1777 et dans le catalogue du British museum mais n'est pas disponible), (1777).
- [32] MARGENAU H., *Rev. Mod. Phys.* 11, 1, (1939).
- [33] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4) :603-619, (1985).
- [34] Irving Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, (1918).
- [35] AN Frumkin, Surface tension curves of higher fatty acids and the equation of condition of the surface layer, *Z. phys. Chem*, 116 :466–484, (1925).
- [36] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, (1938).
- [37] George Halsey. Physical adsorption on non uniform surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 16(10) :931–937, (1948).
- [38] Terrell L. Hill, Theory of physical adsorption, *Advances in Catalysis*, 4 :211–258, (1952).
- [39] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, Google-Books-ID : ORdSQwAACAAJ, (1955).

## Références

- [40] M. J. De Oliveira and Robert B. Griffiths, Lattice-gas model of multiple layer adsorption, *Surface Science*, 71 :687–694, (1978).
- [41] Ernst Bauer, Phanomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen, i. *Zeitschrift fr Kristallographie, CrystallineMaterials*, 110(1), (1958).
- [42] J. G. Dash, Clustering and percolation transitions in helium and other thin films, *Physical Review B*, 15(6) :3136–3146, (1977).
- [43] D. E. Sullivan, Van der waals model of adsorption, *Physical Review B*, 20 (10) :3991–4000, (1979).
- [44] Rahul Pandit, M. Schick, and Michael Wortis, Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates, *Physical Review B*, 26(9), 5112–5140, (1982).
- [45] C. Ebner and W. F. Saam, New phase-transition phenomena in thin argon films, *Physical Review Letters*, 38(25) :1486–1489, (1977).
- [46] John W. Cahn, Critical point wetting, *The Journal of Chemical Physics*, 66(8) :3667–3672, (1977).
- [47] A. Milchev and K. Binder, Monte carlo study of a lattice gas model with non-additive lateral interactions, *Surface Science Letters*, 164 :A719–A719, (1985).
- [48] Jérôme Delhommelle and Phillipe Millié, Inadequacy of the lorentz-berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation, *Molecular Physics*, 99(8), 619–625, (2001).
- [49] C. Ngo, H. Ngo, *Physique statistique à l'équilibre et hors équilibre*, (1984).
- [50] K. Binder, D. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Ed. K. Binder, Berlin, Springer, ch.1, (1979).

## Références

- [51] K. Binder, D. Heermann, 'Monte Carlo Simulation in Statistical Physics', Berlin, Springer, (1988).
- [52] P. Coddington, 'Monte Carlo Simulation for Statistical Physics', Northeast Parallel Architecture Center, (1996).
- [53] K. Binder, Rep. Prog. Phys, 60, 487, (1997).
- [54] E. Boridy, 'Electromagnétisme : Théorie et applications', Presses de l'Université du Québec, (1990).
- [55] M. Bertin, J. P. Faroux, J. Renault, 'Electromagnétisme', 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (1984).
- [56] H. B. C. Casimir, Proc. Acad. Sci, Amst. 60, 793, (1948).
- [57] S. Lamoreaux, Phys. Rev. Lett, 78, 5, (1996).
- [58] Tao Gong, et al., Recent progress in engineering the Casimir effect – applications to nanophotonics, nanomechanics, and chemistry, Nanophotonics, 10(1) : 523-536, (2021).
- [59] F. Zuber, Traduction et adaptation d'articles parus dans 'New Scientist' du 25 avril, (1998).
- [60] E. M. Lifshitz, Soviet Physics, JETP, 2, 73, (1956).
- [61] I. E. Dzyaloshinskii et L. P. Pitaevskii, Soviet Physics, JETP, 9, 1282, (1959).
- [62] C. Kittel, " Introduction à la Physique de L'Etat Solide ", Dunod, Paris, 5<sup>ème</sup> édition, (1983).
- [63] A. D. McLachlan, Van der Waals forces between an atom and a surface, Mol. Phys. 7, 381, (1964).
- [64] S. Rauber, J. R. Klein, M. W. Cole, L. W. Bruch, Potentials of physical adsorption, Surface Sci. 123, 173, (1982).
- [65] L. W. Bruch, Surface Sci, Theory of physisorption interactions, 125, 194, (1983).

## Références

- [66] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, (2003-2004).
- [67] Qin Wu, Weitao Yang, Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions, Journal of Chemical Physics, Vol 116, No 2, (2002).
- [68] M. O. Bulanin and I. M. Kislyakov, Electric-Dipole Polarizabilities of Molecules of  $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x=1-4$ ) Freons, Coefficients of Dispersion Interaction between Different Freons and between Freons and Noble Gases, Optics and Spectroscopy, Vol 93, No. 1, (2002).
- [69] J.D. Bernal, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 106, 749-773, (1924).
- [70] Thèse de doctorat, E. Garrido, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques, Université de Bordeaux, (2010).
- [71] Kenneth S. W. Sing. Chapter one – overview of physical adsorption by carbons. In adsorption by Carbons, pages 3-14. Elsevier, (2008).
- [72] Kurt Binder and Dieter Heermann, 'Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction', Springer Science & Business Media. Google-Books-ID : y6oDME582TEC, (2010).
- [73] Andre Thomy, Xavier Duval, and Jean Regnier, Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids, Surface Science Reports, 1(1) :1–38, (1981).
- [74] Bernard Génot, Isothermes à marches en physiosorption et application à l'étude des interfaces adsorbât-métal, (1974).
- [75] M. Bouchdoug, J. Menaucourt, and A. Thomy, Propriétés du film de Krypton adsorbé sur la face (0001) du graphite préalablement recouverte d'hexafluorure de soufre, Journal de Physique, 47(10) : 1797-1804, (1986).
- [76] F. Ser, Y. Larher, and B. Gilquin, Multilayer adsorption of xenon and argon on graphite, Molecular Physics, 67(5), 1077-1084, (1989).

## Références

- [77] Yves Larher, François Angerand, and Yves Maurice. Wetting of graphite (0001) by carbone monoxide, A stepwise adsorption isotherm study, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(11), 3355-3366, (1987).
- [78] Alberto G. Albesa, Jorge L. Llanos, and José L. Vicente, Comparative study of methane adsorption on graphite, *Langmuir*, 24(8), 3836-3840, (2008).
- [79] B. H.Grier et al, Neutronsattering study of ethylene motions on graphite surfaces, *Physical Review Letters*, 53(8), 814–817, (1984).
- [80] J.Z. Larese and R.J. Rollefson, The melting line for ethylene on graphite, *Surface Science*, 127(3), 172–178, (1983).
- [81] J. Z. Larese and R. J. Rollefson, Rotational transitions in monolayer molecular solids, *Physical Review B*, 31(5), 3048–3050, (1985).
- [82] Q. M. Zhang et al, Layering and layer-critical point transitions of ethylene on graphite, *Physical Review Letters*, 57(12), 1456–1459, (1986).
- [83] H. K. Kim, Q. M. Zhang, and M. H. W. Chan, Experimental evidence of continuous melting of ethylene on graphite, *Physical Review Letters*, 56(15), 1579–1582, (1986).
- [84] C. Bockel, J. Menaucourt, and A. Thomy, Comparaison des propriétés thermodynamiques des films d'éthylène adsorbés sur nitrure de bore et graphite, *Journal de Physique*, 45(8), 1391–1399, (1984).
- [85] A. Inaba and J. A. Morrison, Ethylene on graphite, Heats of adsorption and phase diagram. *Physical Review B*, 34(5), 3238–3242, (1986).
- [86] Ailan Cheng and Michael L. Klein, Melting transition of ethylene on graphite. *Langmuir*, 8(11), 2798–2803, (1992).
- [87] H. Abdelatif, M. Drir, Multilayer adsorption of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> on graphite, Grand Canonical Monte Carlo simulation, *Chemical Physics*, 479, (2016).

## Références

- [88] J. Suzanne et al, Wetting transition in solid films : Reflection-high-energy-electron-diffraction study of multilayers of  $\text{CF}_4$  adsorbed on graphite. *Physical Review Letters*, 52(8), 637–639, (1984).
- [89] J.M. Gay, M. Bienfait, and J. Suzanne, First-order wetting transition in  $\text{CF}_4$  solid films adsorbed on the (0001) graphite surface, *Journal de Physique*, 45(9), 1497–1504, (1984).
- [90] J.A Venables et al, Crystallography and growth modes of thick physisorbed films on graphite. *Surface Science*, 145(2), 345–363, (1984).
- [91] Do, D. D., Do, H. D, Analysis of adsorption data of graphitized thermal carbon black with a DFT-lattice gas theory, *Adsorption* 8, 309-324, (2002).
- [92] Jean Menaucourt, Influence de la température sur le nombre de couches adsorbées à saturation, cas de l'adsorption de l'éthylène sur le graphite, (1977).
- [93] Didier Rouxel and Bernard Weber, Surface des solides physisorption-chimisorption-ségrégation, *Techniques de l'ingénieur Etats de la matière*, base documentaire : TIB109DUO., (2017).
- [94] W. M. Champion and G. D. Halsey, Physical adsorption on uniform surfaces, *The Journal of Physical Chemistry*, 57(7), 646-648, (1953).
- [95] J. H. Singleton and G. D. Halsey, The solution of argon in layers of krypton, *The Journal of Physical Chemistry*, 58(11), 1011-1017, (1954).
- [96] Y. Larher and D. Haranger, Formation of the second layer of krypton on the cleavage face of calcium iodide, further evidence of the importance of entropy in physisorption, *Surface Science*, 39(1), 100-108, (1973).
- [97] Y. Larher and F. Angerand, The roughening temperature of the densest crystal face of Ar, Kr, CO and  $\text{CH}_4$  derived from multilayer adsorption studied. *EPL (Europhysics Letters)*, 7(5), 447, (1988).

## Références

[98] Yves Larher. The critical exponent associated with the two-dimensional condensation in the second adlayer of argon on the cleavage face of cadmium chloride, *Molecular Physics*, 38(3), 789-795, (1979).

[99] Y. Nardon and Y. Larher. Critical temperatures of two-dimensional condensation of methane and rare gases on the cleavage face of layer-like halides, *Surface Science*, 42(1), 229-305, (1974).