THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459

Unité de recherche : CEA, DES, ISEC, Univ Montpellier, Marcoule

Modélisation de la coalescence : connecter les échelles (de l'approche déterministe à l'approche stochastique)

Présentée par Lolita HILAIRE
Le 17 Février 2022

Sous la direction de Jean-François DUFRÊCHE et Sophie CHARTON

Devant le jury composé de

Nicolas FERRE, Professeur, Université d'Aix-Marseille	Président du jury
Virginie MARRY, Professeur, Sorbonne Université	Rapporteur
Rodolphe VUILLEUMIER, Professeur, Sorbonne Université	Rapporteur
Guillaume BOIS, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Examinateur
Dominique LEGENDRE, Professeur, Université de Toulouse	Examinateur
Benoît NOETINGER, Directeur de recherche, Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles	Examinateur
Sophie CHARTON, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Co-direction de thèse
Jean-François DUFRÊCHE, Professeur, Université de Montpellier	Direction de thèse
Bertrand SIBOULET, Chercheur, CEA Marcoule	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : Virginie Marry, Rodolphe Vuilleumier, Guillaume Bois, Nicolas Ferré, Dominique Legendre et Benoit Noetinger pour leurs évaluations de mes travaux et les nombreuses discussions enrichissantes qui ont suivi ma soutenance. Je tiens également à remercier l'équipe encadrante : Sophie Charton, Jean-François Dufrêche et Bertrand Siboulet, sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu. Ces trois années de doctorat ont été pour moi une source d'enrichissement exceptionnelle tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

Je tiens à remercier l'ensemble du LRVE et du LMCT pour m'avoir accueilli pendant ces trois ans. Je remercie tout particulièrement ma sister from another mister Asmae qui a été source de soutient pour moi jusqu'au bout. Je remercie également Marin avec qui j'ai partagé trois bonnes années de rires et d'aventures. Je remercie Sébastien Crom Crom pour nos midis oeufs-salade qui me manqueront. Je remercie le père Collateur, pour toutes ses blagues (très fines) qui ont su me redonner le sourire et pour les moments dessins qui ont été source de soutient lors du confinement. I also thank Simon for the awesome moments we shared ; he is the best weapon-builder, I would define him in a word : supreme. Ah ! Et je remercie également Yann pour sa sagesse et ses conseils.

Je remercie Claude Pesce pour les cafés de 7h qui égayaient mes débuts de journée ainsi que Nathalie pour les instants de papotages et de divertissement. Je remercie aussi mon confident Amaurino que j'aime même s'il est loin. Plus généralement, je souhaite remercier l'ensemble de l'ICSM pour m'avoir permi d'effectuer ma thèse dans une ambiance chaleureuse et conviviale.

Merci au bureau des plaintes d'Annonay pour avoir écouté mes plaintes sans juger. Merci à toute ma famille pour le soutient qu'elle m'a apporté tout au long de ces trois années. Et surtout, merci mon chéri d'avoir été présent même dans les moments difficiles.

A ma mère,

Résumé

Modélisation de la coalescence : connecter les échelles, de l'approche déterministe à l'approche stochastique

La coalescence joue un rôle fondamental dans de nombreux procédés industriels tels que l'extraction liquide-liquide. Il s'agit d'un phénomène multi-échelle complexe qui repose sur l'interaction entre des gouttes déformables, parfois soumises à un écoulement. Comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction liquide-liquide est nécessaire au développement et à l'optimisation des procédés de traitement et de recyclage dans l'industrie nucléaire. Toutefois, le processus de coalescence reste à ce jour mal compris, en particulier à l'échelle nanométrique. Dans cette thèse, la coalescence est étudiée à l'échelle moléculaire par le biais de simulations de dynamique moléculaire, dans le but de faire le lien entre les différentes échelles. Pour répondre à cet objectif, plusieurs axes de travail sont développés.

Le premier axe porte sur l'interaction entre une pointe AFM et un film liquide déposé sur un substrat. Il s'agit d'un cas simple en comparaison de la coalescence liquide-liquide, car une des gouttes (la pointe AFM) est rigide, et le milieu intermédiaire est gazeux. Les résultats montrent que les fluctuations de surface provoquent une instabilité de la déformation de l'interface et sont à l'origine du phénomène de saut (en anglais *jump to contact*) par lequel le liquide entre en contact avec la pointe. Nos résultats, sur un système observable expérimentalement, ont confirmé la validité et les limites des modèles continus, ne rendant pas compte des fluctuations, pour la description de phénomènes aux interfaces observés en AFM et plus généralement pour la coalescence.

Le second axe porte sur l'étude du drainage du film interfacial. Une approche originale est proposée, dans laquelle des couches planes d'eau et d'heptane sont construites et empilées en conditions périodiques. Les deux liquides sont soumis à des forces d'écoulement de sens opposés. Les profils de vitesse obtenus dans les simulations de dynamique moléculaire permettent de rendre compte de la viscosité effective des films confinés entre deux phases liquides et d'étudier le glissement aux interfaces. Nos résultats montrent qu'il y a un glissement important à l'interface liquide-liquide, que ce soit de l'eau sur l'heptane ou de l'heptane sur l'eau. Le rapport des longueurs de glissement est égal au rapport des viscosités des deux liquides. Ce glissement présent aux interfaces liquide-liquide joue un rôle important lors de la coalescence, puisqu'il accélère le drainage du film.

Enfin, nous étudions les effets stochastiques contrôlant la formation du pont liquide à travers une série de simulations de coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau. La boîte de simulation est la même dans chaque cas, mais une perturbation aléatoire est introduite par l'instabilité de Lyapunov, permettant d'imposer des états initiaux très proches mais des trajectoires divergentes. À partir de cette série de simulations nous avons établi que la probabilité de coalescence en fonction du temps suit une loi de Poisson.

En résumé, nous avons proposé une description originale de la coalescence à l'échelle moléculaire à l'aide d'un modèle probabiliste décrivant le temps de coalescence et d'un modèle hydrodynamique décrivant le drainage à l'échelle moléculaire. Notre étude ouvre de nombreuses perspectives pour la simulation de la coalescence dans les approches continues utilisées en mécanique des fluides et en génie des procédés. Elle est également applicable à d'autres problèmes physiques dont la cinétique est gouvernée par l'échelle moléculaire.

Mots-clés : Coalescence de gouttes, dynamique moléculaire, physico-chimie des interfaces, écoulement liquide-liquide, modélisation

Abstract

Coalescence modelling : connecting scales (from a deterministic to a stochastic approach)

Coalescence plays a fundamental role in many industrial processes such as liquid-liquid extraction. It is a complex multi-scale phenomenon that relies on the interaction between deformable droplets that might be subjected to a flow. Understanding the phenomena involved in liquid-liquid extraction is necessary for the development and the optimization of treatment and recycling processes in the nuclear industry. However, the coalescence process remains poorly understood, especially at the nanoscale. In this thesis, coalescence is studied at the molecular scale by means of molecular dynamics simulations in order to connect the different scales. To that aim, several axes of work are developed.

The first axis deals with the interaction between an AFM tip and a liquid film deposited on a substrate. This is a simple case compared to the liquid-liquid coalescence because one of the droplets (the AFM tip) is rigid, and the intermediate medium is gaseous. The results show that the surface fluctuations cause an instability of the interface deformation and are responsible of the jump-to-contact phenomenon in which the liquid comes into contact with the tip. Our results, on an experimentally observable system, have confirmed the validity and the limitations of continuous models. These models do not account for fluctuations, for the description of phenomena at the interfaces observed in AFM but more generally for coalescence.

The second axis concerns the study of the drainage of the interfacial film. An original approach is proposed, in which planar layers of water and heptane are constructed and stacked under periodic conditions. The two liquids are subjected to flows in opposite directions. The velocity profiles obtained in the molecular dynamics simulations are used to assess the effective viscosity of films confined between two liquid phases and to study the slip at the interfaces. Our results show that there is a significant slip at the liquid-liquid interface. The ratio of the slip lengths are equal to the ratio of the respective viscosities of the two liquids. This slip located at the liquid-liquid interfaces plays an important role during coalescence since it accelerates the film drainage.

Finally, we study the stochastic effects controlling the formation of the liquid bridge through a series of simulations of coalescence of heptane drops in water. The simulation box is the same in each case, but a random perturbation is introduced by the Lyapunov

instability, allowing the obtention of a set of closely related initial states having divergent trajectories. From this series of simulations we have established that the probability of coalescence as a function of time follows a Poisson distribution.

In summary, we have proposed an original description of coalescence at the molecular scale using a probabilistic model describing the coalescence time and a hydrodynamic model describing the drainage at the molecular scale. Our study opens many perspectives for the simulation of coalescence in continuous approaches used in fluid mechanics and chemical engineering. It is also applicable to other physical problems whose kinetics are governed by the molecular scale.

Keywords : Droplet coalescence, molecular dynamics, physico-chemistry of interfaces, liquid-liquid flow, modelling

Table des matières

1 Cadre de l'étude **19**

1.1 La coalescence liquide-liquide en milieu industriel 20

1.1.1 Aperçu général 20

1.1.2 Fréquence de collision 23

1.1.3 Efficacité de coalescence 24

1.2 Mécanismes de coalescence 26

1.2.1 Contexte 26

1.2.2 Phase d'approche et déformation de l'interface 27

1.2.3 Drainage et amincissement du film 30

1.2.4 Rupture du film et formation du pont liquide 35

1.3 Approche moléculaire de la coalescence 40

1.3.1 Intérêt d'une approche moléculaire de la coalescence 40

1.3.2 Études de la coalescence à l'échelle moléculaire 42

1.4 Simulations de dynamique moléculaire : principe et méthodes 47

1.4.1 Rappels de thermodynamique statistique 47

1.4.2 Dynamique Moléculaire 52

1.5 Conclusions 58

1.5.1 Apport de la thèse 58

1.5.2 Plan d'étude 59

1.5.3 Méthodologie générale 60

2 Déformation d'un liquide près d'une pointe AFM **61**

2.1 Introduction 61

2.2 Méthodes : simulation continue et atomique 64

2.2.1 Définition des potentiels d'interaction communs aux méthodes continue et atomique 64

2.2.2 Modèle continu 66

2.2.3 Méthode : dynamique moléculaire 69

2.3 Étude paramétrique 73

2.3.1 Données d'entrée 73

2.3.2 Évolution de la distance du saut et de la déformation de la surface avec l'épaisseur du film 75

2.3.3 Évolution de la distance du saut et de la déformation de la surface avec le rayon de la pointe . . . 77
2.4 Déformation de l'interface . . . 78
2.4.1 Méthodes de simulation . . . 78
2.4.2 Comparaison des profils moléculaires et continus . . . 79
2.5 Fluctuations de l'interface . . . 82
2.5.1 Théorie et méthode . . . 82
2.5.2 Méthode adoptée en dynamique moléculaire . . . 83
2.5.3 Effet de la déformation et du substrat sur les fluctuations de l'interface 84
2.6 Conclusions . . . 86

3 Écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique : glissement et hydrodynamique 89
3.1 Introduction . . . 89
3.2 Méthodes et modèles . . . 92
3.2.1 Traitement hydrodynamique . . . 92
3.2.2 Dynamique moléculaire . . . 99
3.3 Écoulement d'un liquide dans un nanocanal solide . . . 104
3.3.1 Vérification de la linéarité . . . 105
3.3.2 Profils de vitesse et de densité . . . 106
3.3.3 Glissement à l'interface solide-liquide . . . 107
3.4 Écoulement biphasique avec interface liquide-liquide plane . . . 112
3.4.1 Vérification de la linéarité . . . 112
3.4.2 Profils de vitesse et de densité . . . 113
3.4.3 Glissement à l'interface liquide-liquide . . . 114
3.5 Conclusions . . . 117

4 Étude stochastique de la coalescence liquide-liquide 119
4.1 Introduction . . . 120
4.1.1 Contexte . . . 120
4.1.2 Influence de la nature de la phase continue . . . 121
4.2 Étude des effets stochastiques par dynamique moléculaire . . . 124
4.2.1 Stratégie et méthodes . . . 124
4.2.2 Simulations de dynamique moléculaire . . . 126
4.3 Modèle probabiliste de coalescence . . . 128
4.3.1 Temps de coalescence . . . 128
4.3.2 Probabilité de coalescence . . . 130
4.4 Conclusion . . . 132

5 Conclusions et perspectives **135**
5.1 Conclusions générales 135
5.2 Perspectives 137
5.2.1 Phénomènes hydrodynamiques 137
5.2.2 Amélioration du modèle stochastique 139
5.2.3 Applications industrielles 143

Table des figures

1.1 Représentation schématique d'un mélangeur-décanteur, dans le cas d'une phase organique moins dense que la phase aqueuse. 21
1.2 Représentation schématique d'un séparateur de phases. 22
1.3 Représentation schématique d'une goutte au repos sur son homophase. . . 25
1.4 Hauteur de l'interface de la goutte en fonction de la distance radiale r par rapport à son centre pour les différentes déformations obtenues lors de la phase d'approche[1]. 28
1.5 Représentation schématique a) du SFA, b) des expériences de gouttes émergent de capillaires et c) de l'AFM. 29
1.6 Comparaison de l'évolution de l'amincissement du film en fonction du temps (variables adimensionnelles) entre les prédictions pour les films plans (équation (1.12), lignes pointillées) et par résolution numérique de l'équation de Stokes sans hypothèse de lubrification (lignes continues) pour différentes valeurs de Ca. (a) $Ca = 0,01$: film plan ; (b) $Ca = 0,04$: légère déformation *dimple* ; (c) $Ca = 0,16$ et (d) $Ca = 0,64$: forte déformation *dimple*[2] 32
1.7 Types de drainage pour des interfaces a) totalement immobiles, b) partiellement mobiles et c) totalement mobiles. 34
1.8 a) Appareillage pour observer l'amincissement du film grâce aux interférences lumineuses et interférences obtenues pour un drainage asymétrique[3] et b) Méthode du *Thin Film Balance* et interférences lumineuses obtenues pour un drainage symétrique. 35
1.9 Différents modèles pour prédire la rupture du film[2]. Les paramètres intervenant dans l'épaisseur critique du film h_C étant A_H la constante de Hamaker, f un préfacteur numérique, P_{tot} la pression qui entraîne le drainage et σ la tension de surface. 37
1.10 Initiation de la coalescence par l'agitation thermique des molécules[4]. . . . 43
1.11 Rupture du film pour a) une configuration huile-eau-huile sans surfactant (seule l'huile est représentée) et b) une configuration huile-eau-huile avec surfactants (seuls les surfactants sont représentés)[5]. 45
1.12 Illustration du principe d'ergodicité. 49

1.13 Ensembles statistiques usuels. 50
1.14 Potentiel de Lennard-Jones (a) et conditions aux limites périodiques (b). . 56
1.15 Plan d'étude adopté : a) Déformation d'un liquide prés d'une pointe AFM, b) Écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique, c) Effets stochastiques dans la coalescence. 59

2.1 Représentation schématique du principe de l'AFM. 62
2.2 Représentation schématique de l'interaction entre une pointe AFM de rayon R et un film d'eau liquide d'épaisseur E déposé sur un substrat. 63
2.3 Profils de déformation obtenus par : a) le modèle en géométrie infinie[6], b) le modèle en géométrie cylindrique confinée, c) dynamique moléculaire. . 65
2.4 Représentation schématique de l'interaction entre un point du liquide et un substrat plat (gauche) et entre un point du liquide et une pointe sphérique (droite). 65
2.5 Représentation schématique de l'interaction entre une pointe AFM et un point O du liquide situé à une hauteur z et à une distance r de l'axe de symétrie. Notons que dans cette représentation $z < 0$. 67
2.6 Influence de l'épaisseur du film E sur $D_{\min} - R$ (a) et sur $\eta_{\max}$ (b) au moment du saut pour un système composé d'une pointe de $R = 40$ nm. . . 76
2.7 Influence de la taille de la pointe sur $D_{\min} - R$ (a) et sur $\eta_{\max}$ (b) au moment du saut pour un système d'épaisseur de film $E = 2{,}2$ nm. 78
2.8 Snapshots de : (1a, 1b) la déformation de la surface pour un film d'eau d'épaisseur $E = 2{,}5$ nm et un rayon de pointe de $R = 40$ nm et (2a, 2b) du saut pour un film d'eau d'épaisseur $E = 1{,}6$ nm et une pointe de rayon $R = 40$ nm. 80
2.9 Représentations brute (gauche) et moyennée (droite) de la déformation de la surface pour des systèmes composés d'une pointe d'un rayon $R = 40$ nm et de films d'eau d'épaisseurs $E = 1,6$ nm ; $E = 2,2$ nm ; $E = 2,9$ nm et $E = 3,5$ nm juste avant le saut. 81
2.10 Comparaison des profils résultant des simulations DM (courbes rouges) et de la résolution de l'équation de Laplace en géométrie cylindrique confinée (courbes bleues) pour les systèmes de : (a) rayon de pointe $R = 40$ nm et épaisseur de film $E = 2,2$ nm et (b) $R = 40$ nm et $E = 2,5$ nm. 82
2.11 Cartes de fluctuations d'une surface non déformée (gauche) et d'une interface déformée (droite) pour des systèmes avec $R = 40$ nm et $E = 1{,}6$ nm ; $E = 2{,}2$ nm ; $E = 2{,}9$ nm et $E = 3{,}5$ nm, moyennées sur une durée de 2 ns. 85

3.1 Modélisation moléculaire du drainage du film piégé entre deux gouttes. . . 90
3.2 Écoulement de Poiseuille dans un solide confiné avec des conditions aux limites de glissement 93

3.3 Écoulements de Poiseuille en direction opposée dans des fluides en géométrie plane. 95
3.4 Systèmes construits : a) Heptane liquide dans des canaux d'eau solide b) Eau liquide dans des canaux d'heptane solide. 99
3.5 Systèmes composés de couches d'heptane et d'eau séparées par des interfaces planes en conditions périodiques. 101
3.6 Fonction d'auto-corrélation (en bleu) et intégrale de l'ACF donnant la viscosité (en rouge) pour l'eau SPC/E. 103
3.7 Fonction d'auto-corrélation (en orange) et intégrale sur 5 ps (en rouge) pour le n-heptane OPLS. 104
3.8 Profils de vitesse normalisés par la force obtenus pour : (en haut) l'heptane s'écoulant à travers un canal d'eau gelée de largeur (a) 8 nm et (b) 12 nm, et (en bas) l'eau s'écoulant à travers un canal d'heptane gelé de largeur (a) 8 nm et (b) 12 nm. Notons que $F_1 < F_2 < F_3 < F_4$. 105
3.9 Snapshots de (en haut) : l'écoulement d'heptane dans un canal de a) 8 nm et b) 12 nm et (en bas) : l'écoulement d'eau dans un canal de a) 8 nm et b) 12 nm. Des molécules d'heptane et d'eau ont été colorées respectivement en rouge et en vert pour visualiser l'écoulement. 106
3.10 Heptane : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en orange) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1. 108
3.11 Heptane : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en orange) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1. 109
3.12 Eau : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1. 110
3.13 Eau : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1. 111
3.14 Profils de vitesse normalisés par la force obtenus pour : (a) la configuration 8 nm/8 nm et (b) la configuration 12 nm/12 nm. 113
3.15 Snapshots de l'écoulement d'heptane et d'eau pour : a) des couches de 8 nm, b) des couches de 12 nm. Des molécules d'heptane et d'eau ont été colorées respectivement en rouge et en vert pour suivre leur trajectoires. . . 113

3.16 Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE pour l'heptane (en orange) et pour l'eau (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour un système avec des couches de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.2. 115
3.17 Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE pour l'heptane (en orange) et pour l'eau (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour un système avec des couches de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.2. 116

4.1 Initiation de la coalescence de gouttes d'eau (haut) et d'heptane (bas) dans l'air. L'intervalle entre les snapshots est de 50 ps. 122
4.2 Formation d'un pont liquide entre deux gouttes d'heptane (atome de carbone en jaune et atome hydrogène en blanc) dans l'eau. L'eau est modélisée explicitement en tout-atome mais représentée ici par un fond bleu pour plus de visibilité. 123
4.3 Snapshot du système composé de deux gouttes d'heptane de 3 nm de rayon dans l'eau séparées par un film liquide de 1,0 nm. 125
4.4 Snapshots représentant l'initiation de la coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau. 127
4.5 Évolution du nombre de contacts entre les deux gouttes au cours de la simulation pour les 30 dynamiques de coalescence. 129
4.6 Distribution de la probabilité des temps de coalescence (en bleu) et loi de Poisson pour le paramètre $\lambda = 3,9$ (en rouge). 132

5.1 Algorithme impératif décrivant l'initiation de la coalescence au niveau moléculaire. 140
5.2 Systèmes avec différences distances inter-gouttes : (a) 1,7 nm, (b) 1,3 nm, (c) 1,0 nm et (d) 0,7 nm. 141
5.3 Coalescence de gouttes d'eau de 3 nm de rayon dans l'heptane. 142
5.4 Coalescence des gouttes d'eau avec molécules d'octanol adsorbées dans l'air. L'eau est représentée en bleu, et l'octanol en orange et rouge. 143

Liste des tableaux

2.1 Paramètres de Lennard-Jones (ϵ_{pl}, d_{pl}) du potentiel $U(r_i)$ après correction pour les différents rayons R étudiés. 72

2.2 Coefficients de Lennard-Jones (ϵ, d), charges q, constantes de Hamaker (H_{pl}, H_{ls}) et cut off (z_{c}, r_{c}) utilisés pour les différents potentiels. 72

2.3 Paramètres et épaisseurs caractéristiques des différents systèmes modélisés. 74

2.4 Valeurs obtenues pour $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ en dynamique moléculaire et par le modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour des systèmes d'épaisseurs de film différentes. 75

2.5 Valeurs obtenues pour $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ en dynamique moléculaire et par le modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour des systèmes de taille de pointe différentes. 77

2.6 Amplitudes de fluctuations moyennes des interfaces plane et déformée pour différents systèmes. 86

3.1 Forces totales sur l'heptane et l'eau (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) dans le cas solide-liquide ; Heptane : forces appliquées sur les carbones f_{C} et les hydrogènes f_{H} (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) ; Eau : forces appliquées les oxygènes $f_{\mathrm{O_w}}$ et les hydrogènes $f_{\mathrm{H_w}}$ (kcal.(mol.Å)$^{-1}$). 100

3.2 Forces totales sur l'heptane et l'eau F_j (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) dans le cas liquide-liquide ; Heptane : forces appliquées sur les atomes de carbone f_{C} et les atomes d'hydrogène f_{H} (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) ; Eau : forces appliquées les atomes d'oxygène $f_{\mathrm{O_w}}$ et les atomes d'hydrogène $f_{\mathrm{H_w}}$ (kcal.(mol.Å)$^{-1}$). 102

3.3 Longueurs de glissement de l'heptane liquide sur l'eau gelée $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{h/w}}$ et de l'eau liquide sur l'heptane gelé $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{w/h}}$ obtenus pour différentes forces et largeurs de canal. Moy : moyenne totale, Moy* : moyenne sans F_1. 112

3.4 Longueurs de glissement de l'eau sur l'heptane liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et de l'heptane sur l'eau liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et rapports $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ correspondants obtenus dans les deux configurations étudiées pour toutes les forces considérées. Moy : moyenne totale, Moy* : moyenne sans F_1. 117

4.1 Temps de coalescence (en nanosecondes) obtenus avec le critère de 100 contacts entre les deux gouttes pour les 30 simulations réalisées. 130

Introduction

La coalescence est le phénomène par lequel deux gouttes fusionnent pour n'en former qu'une. La coalescence de gouttes dans un second liquide non-miscible joue un rôle majeur dans de nombreux procédés rencontrés dans les industries nucléaire, pétrolière, pharmaceutique et chimique[7, 8]. Elle joue notamment un rôle décisif dans le processus d'extraction liquide-liquide, très courant dans les procédés hydrométallurgiques. Comprendre en détail le phénomène de coalescence est donc nécessaire au développement et à l'optimisation des procédés de traitement et de recyclage utilisés en chimie séparative. Les procédés d'extraction évoluent, en impliquant notamment de nouveaux solvants plus visqueux, ce qui provoque un changement dans leurs propriétés physico-chimiques et hydrodynamiques. Du fait de l'utilisation de solvants plus visqueux ou de la formation de plus petites gouttes, un engorgement des décanteurs peut être observé à l'échelle macroscopique. Cet engorgement est dû au défaut de coalescence des petites gouttes qui restent alors en suspension. Il est donc nécessaire de prédire les cinétiques de coalescence, en particulier dans les décanteurs, pour éviter ces phénomènes préjudiciables à l'efficacité et la disponibilité des ateliers.

La coalescence est un phénomène multi-échelle complexe qui n'est à ce jour pas totalement compris, en particulier à l'échelle moléculaire[9, 10]. Actuellement, les théories de la coalescence sont basées sur des modèles continus. À l'échelle du procédé, les modèles de coalescence sont obtenus par des approches semi-empiriques dépendant du régime d'écoulement considéré. Pour améliorer ces évaluations, le mécanisme de coalescence doit être compris en détail. Des modèles de déformation des gouttes et de drainage ont alors été développés et ont permis de mieux comprendre le phénomène. Toutefois, ils reposent sur une approche hydrodynamique qui prend rarement en considération les forces moléculaires. Or les forces moléculaires, de type van der Waals ou électrostatiques, jouent un rôle fondamental dans les mécanismes de coalescence mis en jeu à l'échelle nanométrique. Ce sont elles qui vont notamment être responsables de la rupture du film et de la formation du pont liquide entre les deux gouttes. Une étude de ce mécanisme à l'échelle nanométrique est donc nécessaire. La simulation atomique est l'outil le plus adapté pour cela car elle propose une vision détaillée du mouvement moléculaire.

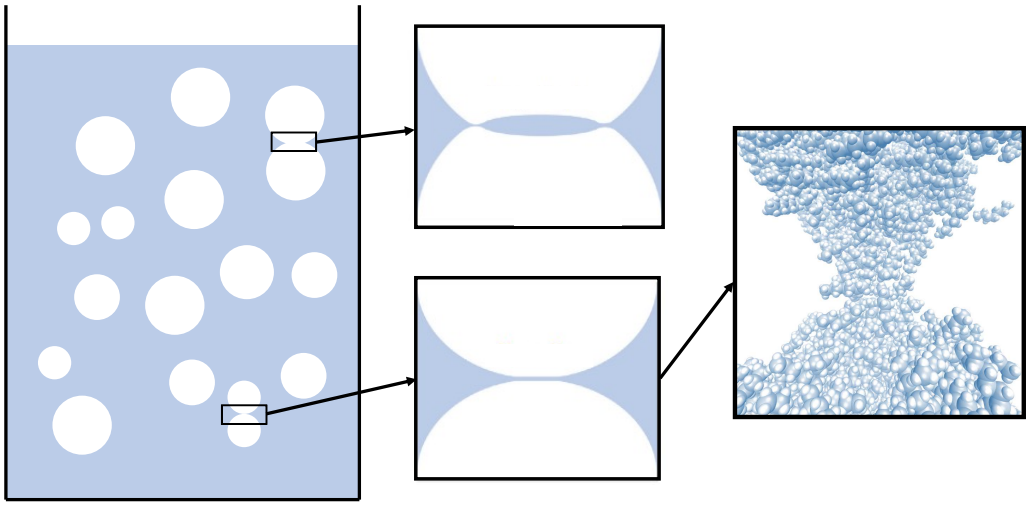
Des études récentes montrent que la rupture du film, et donc les toutes premières étapes

de la coalescence, sont de nature stochastique[11, 4]. Ces effets stochastiques peuvent être observés à l'échelle du laboratoire par des expériences de gouttes isolées. Nous observons que dans des conditions expérimentales apparemment identiques, la coalescence se produit dans certains cas et dans d'autres non. Dans les décanteurs, les gouttes se trouvent en milieu non-turbulent, ce qui implique une faible vitesse d'écoulement dans le film et en périphérie des gouttes. Plusieurs études montrent que, dans ce cas, les fluctuations thermiques des interfaces jouent un rôle important et sont responsables de la rupture du film[12]. Une quantification de ces effets stochastiques reste néanmoins manquante.

L'objet de cette thèse est de comprendre comment la coalescence de gouttes est initiée en étudiant la rupture du film et la formation du pont liquide à l'échelle atomique. Les mécanismes moléculaires de ces différentes étapes sont établi par le biais de simulations numériques. La dynamique moléculaire est utilisée pour réaliser des expériences de coalescence de gouttes. Nous étudions en détail l'influence des fluctuations thermiques et de l'hydrodynamique dans le drainage du film et dans sa rupture avec pour objectif d'élaborer un modèle stochastique à l'échelle moléculaire et de définir une probabilité paramétrique de coalescence. Le but final est d'implémenter ces résultats dans des codes de simulation de plus grande échelle, considérant la matière comme un milieu continu, pour pouvoir simuler et optimiser la coalescence dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Les grandes problématiques liées à la modélisation de la coalescence aux différentes échelles et les méthodes proposées pour répondre à ces problématiques sont détaillées dans le chapitre 1 de cette thèse.

Chapitre 1

Cadre de l'étude



Ce chapitre fait état de la littérature existante sur le phénomène de coalescence et les modèles utilisés pour sa description. Pour apprécier la problématique multi-échelle de la coalescence, nous l'abordons tout d'abord de manière générale, en décrivant ses applications et la façon dont elle est étudiée à l'échelle industrielle. Dans une seconde partie, nous décrivons et analysons en détails les différents modèles proposés pour quantifier les étapes du processus à l'échelle mésoscopique. Nous mettons en avant les contributions des différents travaux à la compréhension et la description de la coalescence et explicitons les problématiques encore ouvertes aujourd'hui. Nous expliquons, dans la troisième section de ce chapitre, l'intérêt d'une approche moléculaire de la coalescence et recensons les travaux sur le sujet. Enfin, nous dédions la quatrième section aux rappels de thermodynamique statistique et à la description détaillée du principe de la dynamique moléculaire, inhérente à cette thèse. Nous concluons ce chapitre par le plan d'étude des travaux et les méthodes adoptées.

1.1 La coalescence liquide-liquide en milieu industriel

1.1.1 Aperçu général

1.1.1.1 La coalescence dans les procédés industriels

La coalescence est le phénomène par lequel deux gouttes s'unissent pour n'en former qu'une. Dans un processus industriel, la coalescence de gouttes peut se rencontrer dans divers procédés impliquant le mélange de phases liquides. Pour induire une dispersion de gouttes, les deux phases liquides, non miscibles, doivent d'abord être mélangées sous l'action d'une force extérieure. La coalescence peut ensuite se produire dans ce milieu constitué de deux phases non miscibles dispersées. Dans les procédés en émulsion, la coalescence a lieu en phase liquide, suite à la mise en contact de deux gouttes miscibles, ou d'une goutte à l'interface avec un liquide miscible. Dans le procédé d'extraction liquide-liquide, par exemple utilisé pour la récupération sélective des terres-rares, les phases sont mélangées dans le but d'augmenter la surface d'échange, pour favoriser le transfert de masse d'une phase à l'autre et accélérer la cinétique d'extraction.

Dans l'industrie nucléaire, l'extraction liquide-liquide est utilisée dans l'amont du cycle pour extraire l'uranium des minerais par les procédés AMEX et DAPEX[13, 14]. Dans l'aval du cycle, le procédé PUREX permet de séparer l'uranium et le plutonium des actinides mineurs et autres produits de fission par des étapes successives d'extraction au TPB. Ce procédé permet le recyclage du plutonium pour la fabrication de combustibles MOx et le conditionnement des déchets radioactifs. Lors du traitement du combustible, il est important d'atteindre une bonne efficacité de récupération du Pu (avec un objectif de 99,9 % pour le procédé PUREX), afin de minimiser la radiotoxicité des déchets. En outre, le recyclage dans le combustible MOx exige une pureté suffisante vis-à-vis des actinides mineurs et autres poisons neutroniques. Cela nécessite donc que le procédé d'extraction soit efficace et sélectif, ce qui passe à la fois par le choix de l'extractant et l'optimisation de sa mise en œuvre dans le procédé. Il est notamment nécessaire que les phases se mélangent bien sous agitation et se séparent rapidement lors de l'étape de décantation. Or la vitesse de séparation des phases est déterminée par la vitesse de sédimentation et le taux de coalescence, c'est-à-dire par la vitesse à laquelle les gouttes vont s'unir pour ne former qu'une phase. Il est donc important de connaître les conditions de coalescence pour optimiser l'opération industrielle.

Au niveau industriel, la coalescence intervient dans deux étapes différentes : l'étape d'émulsification et l'étape de décantation. Dans un appareil d'extraction liquide-liquide, tel que représenté sur la figure 1.1, la coalescence se produit donc à la fois dans la partie "mélangeur" et dans le décanteur mais dans des conditions très différentes. Dans ce type de contacteur, tout comme dans les appareils de type "colonne", la dispersion des phases

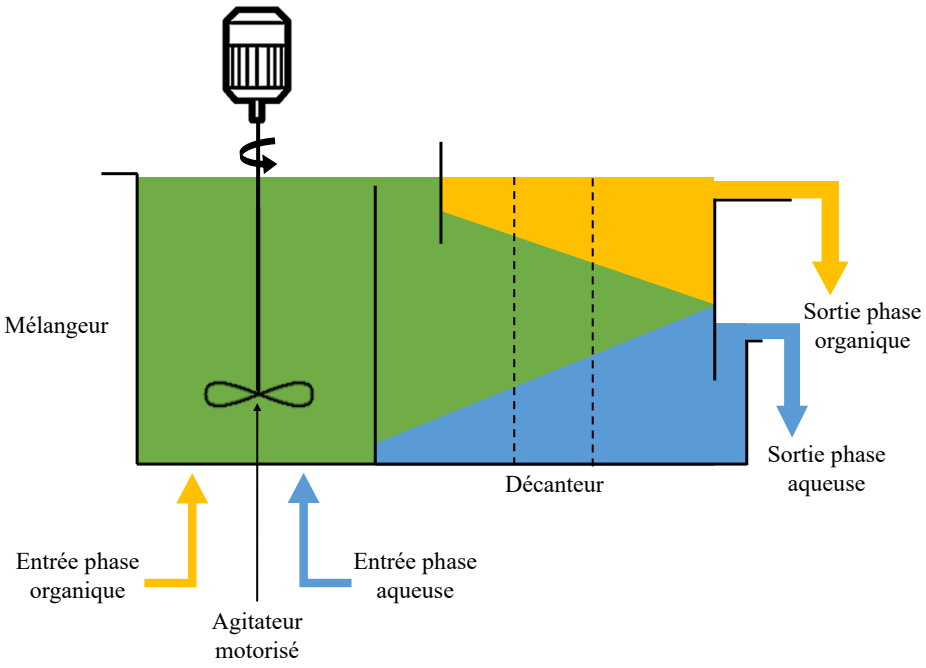


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un mélangeur-décanteur, dans le cas d'une phase organique moins dense que la phase aqueuse.

se fait en fournissant de l'énergie au système, par exemple via un mobile de cisaillement. La dispersion d'une des phases dans l'autre sous forme de gouttelettes est facilitée par un mécanisme de rupture turbulente, ce qui permet d'augmenter l'aire interfaciale et favorise le transfert de matière entre les phases. Dans ces conditions, les collisions *i)* entre gouttes et *ii)* entre gouttes et tourbillons (*eddies*) sont fréquentes, ce qui favorise respectivement la coalescence et la rupture. Dans un mélangeur, la distribution de taille de gouttes obtenue résulte de l'équilibre entre la coalescence et la rupture des gouttelettes. En revanche, dans un séparateur-décanteur, il n'y a pas d'énergie dissipée et les phases se séparent sous l'effet de la gravité, qui concentre les gouttes sous l'effet de la différence de densité entre les deux fluides, et de la coalescence, qui permet d'abaisser l'énergie interfaciale.

1.1.1.2 Mécanismes et modèles du processus de coalescence

Dans un mélangeur ou dans une colonne pulsée, la turbulence causée par l'agitation assure la dispersion d'une des phases (appelée phase dispersée) dans l'autre (la phase continue). Le régime turbulent favorise ainsi le transfert de matière. Dans la partie décanteur, nous pouvons trouver une zone de sédimentation (cas où la phase dispersée est la phase la plus dense) avec des gouttes qui se déposent et une zone dense où les gouttes sont au repos (voir figure 1.2). La coalescence se produit essentiellement dans la zone dense du séparateur, où les gouttes sont en contact les unes avec les autres ou avec leur homophase, et au repos. Dans le cas où la phase la moins dense est dispersée, les gouttes ont un mouvement ascendant (crèmage) et la zone dense se situe en haut du décanteur.

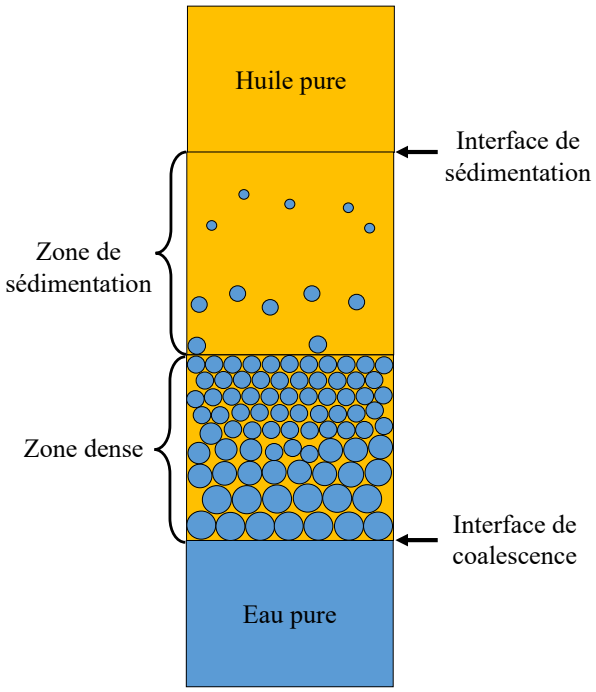


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un séparateur de phases.

Nous choisissons par convention de traiter le premier cas, c'est-à-dire avec des gouttes qui sédimente (phase la plus dense dispersée).

L'efficacité du procédé d'extraction liquide-liquide dépend donc à la fois de la surface d'échange obtenue dans le mélangeur, qui résulte de la coalescence et de la rupture des gouttes, mais également de la séparation des phases dans le décanteur, qui résulte de leur coalescence. Il est donc impératif de comprendre la mécanique complexe qui sous-tend ce phénomène dans un système multiphasique. Les modèles utilisés pour simuler la coalescence dépendent des conditions hydrodynamiques dans le système considéré pour calculer le taux de coalescence Σ. Le taux de coalescence est défini comme le produit de l'efficacité de coalescence (ou efficacité de collision) λ par la fréquence de collision h des gouttes :

$$\Sigma = \lambda h \tag{1.1}$$

Pour obtenir l'expression de la fréquence de collision, il est nécessaire de connaître les mécanismes induisant la collision de gouttes. Il existe de nombreux mécanismes qui dépendent de l'étape du procédé considérée (milieu turbulent ou décanteur). La collision est une condition nécessaire pour que la coalescence ait lieu mais elle n'est pas suffisante. L'efficacité de coalescence est alors introduite et représente la probabilité qu'une collision aboutisse à la coalescence. Nous nous intéressons ici à la coalescence dans les décanteurs. Les modèles utilisés pour quantifier la fréquence de collision et l'efficacité de coalescence dans ce cas sont présentés respectivement dans les sections 1.1.2 et 1.1.3.

1.1.2 Fréquence de collision

Pour obtenir le taux de coalescence, il faut connaître la fréquence de collision h des gouttes. La collision est due à une vitesse relative entre les gouttes. Dans un décanteur, la phase continue est au repos. Les gouttes ne sont en mouvement relatif les unes par rapport aux autres que dans la zone de sédimentation et sous l'effet des forces de flottabilité uniquement[15]. Les collisions sont rares et ne dépendent que de la polydispersité des gouttes et de la concentration en phase dispersée.

1.1.2.1 Collisions induites par la flottabilité

Dans un décanteur, les gouttes sont en mouvement relatif uniquement si elles sont de tailles (et donc de poids) différentes[16]. La fréquence de collision h est calculée à partir des vitesses de sédimentation causées par la flottabilité pour des gouttes de tailles différentes :

$$h = \frac{\pi}{4}(d_1 + d_2)^2 |v_{\mathrm{r}1} - v_{\mathrm{r}2}| \tag{1.2}$$

où $v_{\mathrm{r}1}$ et $v_{\mathrm{r}2}$ sont les vitesses relatives par rapport à la phase continue des deux gouttes de tailles d_1 et d_2. Pour appliquer l'équation (1.2) à la zone de sédimentation d'un décanteur, il est nécessaire de calculer la vitesse relative des gouttes dans la dispersion. Initialement, la vitesse des gouttes dans les décanteurs était évaluée par la loi de Stokes, c'est à dire la vitesse atteinte à l'équilibre des forces de frottement et de flottabilité, par une goutte sphérique isolée dans un liquide stagnant :

$$v_{\mathrm{Stokes}} = \frac{(\rho_{\mathrm{d}} - \rho_{\mathrm{c}})\, g d^2}{18 \eta_{\mathrm{c}}} \tag{1.3}$$

où ρ_{d} et ρ_{c} sont respectivement les masses volumiques des phases dispersée et continue, d le diamètre de la goutte, et η_{c} la viscosité de la phase continue. Cependant, cette formule n'est pas valable dans les décanteurs où la phase dispersée est concentrée et où le diamètre, voire la forme, de la goutte varie au cours du temps. Wegener *et al.* (2014) proposent une expression de la vitesse de sédimentation d'une goutte individuelle qui se dépose en calculant l'équilibre des forces autour de celle-ci[17] :

$$v = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{|\rho_{\mathrm{d}} - \rho_{\mathrm{c}}|}{\rho_{\mathrm{c}}} g d \frac{1}{C_{\mathrm{D}}}} \tag{1.4}$$

Cette expression fait intervenir un facteur de friction C_{D} qui dépend du régime d'écoulement. Dans le cas d'une dispersion de gouttes, le facteur de friction C_{D} est corrigé pour tenir compte de la fraction de phase dispersée ϕ [18, 19, 20].

1.1.2.2 Cas de la zone dense d'un décanteur

Dans la zone dense d'un décanteur, les gouttes sont en contact les unes avec les autres ou au repos avec leur homophase. Par conséquent, leur vitesse relative est presque nulle

($u \approx 0$) bien que les événements de coalescence induisent des fluctuations et des mouvements dans la bande de dispersion[19]. Dans cette zone, la fréquence de collision est considérée comme égale à 1 $m^3.s^{-1}$[20]. Le taux de coalescence est alors directement égal à l'efficacité de coalescence.

1.1.3 Efficacité de coalescence

Dans un décanteur, les gouttes qui entrent en contact ont une vitesse d'approche faible ou nulle. Le taux de coalescence dépend donc essentiellement de l'efficacité de coalescence. Pour étudier la coalescence dans les décanteurs, le modèle de drainage du film est couramment utilisé.

1.1.3.1 Modèle de drainage du film

Le modèle de drainage du film a été proposé par Shinnar et Church (1960)[21] pour des bulles et étendu au cas des gouttes par Coulaloglou et Tavlarides (1977)[22]. Après la collision de deux "particules" (bulles ou gouttes), un film fin de liquide est piégé entre les deux interfaces et empêche la coalescence. Dans ce modèle, pour que la coalescence s'observe, il faut que les forces attractives entre les deux gouttes soient suffisantes pour drainer le film jusqu'à ce qu'il atteigne une épaisseur critique de rupture[22]. La coalescence ne se produit donc que si le temps de contact entre les deux gouttes est suffisant pour permettre le drainage du film. L'efficacité de coalescence λ est alors reliée au temps de contact t_{contact} et de drainage t_{drainage} [22] :

$$\lambda = \exp\left(-\frac{t_{\text{drainage}}}{t_{\text{contact}}}\right) \tag{1.5}$$

Comme le film piégé est mince, l'approximation de lubrification est souvent employée, ce qui simplifie considérablement les équations de Navier-Stokes utilisées pour caractériser son écoulement et estimer le temps de drainage. Ce modèle a été appliqué à des surfaces non-déformables à interfaces immobiles (*i.e* particules rigides)[9, 7, 23], ainsi qu'à des surfaces déformables, dans les cas où leurs interfaces sont immobiles[24, 9, 25, 26], partiellement mobiles[23, 9, 25, 27, 28] ou totalement mobiles[16, 9, 26]. Dans la zone dense des décanteurs, les gouttes sont en contact les unes avec les autres et le taux de coalescence dépend uniquement de l'efficacité de coalescence. L'étape de drainage du film est alors le facteur limitant[15] et le temps de drainage t_{drainage} est le paramètre le plus important à calculer.

1.1.3.2 Mesures des temps de drainage

Palermo (2013) définit le temps de drainage comme le temps entre l'arrêt de la goutte en approche et la rupture du film interfacial[29]. Cette définition reste vague, toutefois les temps d'arrêt et de rupture du film sont suffisamment rapide pour permettre une mesure

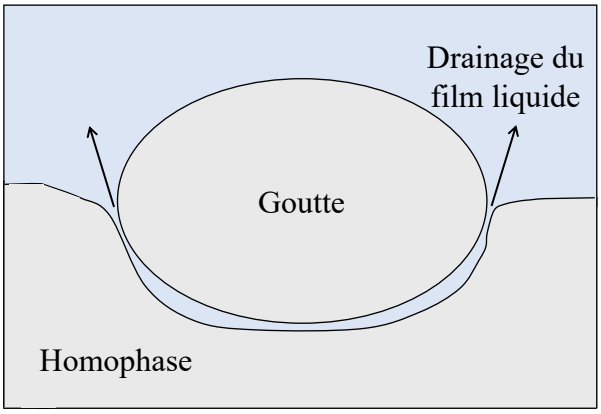


Figure 1.3 – Représentation schématique d'une goutte au repos sur son homophase.

expérimentale des temps de drainage. Ces derniers ont initialement été déterminés à l'aide d'expériences de coalescence en conditions statiques. Nous pouvons distinguer plusieurs méthodes expérimentales selon la taille des gouttes considérées. La coalescence de deux gouttes de tailles identiques (ou proches) peut être étudiée par des expériences avec une goutte immobile fixée sur un capillaire et une goutte en mouvement. Le mouvement étant ascendant ou descendant selon le rapport de densité entre les gouttes et la phase continue. Il est également possible d'étudier la coalescence d'une goutte avec son homophase. La coalescence d'une goutte avec une interface plane est le cas limite de collision d'une goutte avec une autre goutte de rayon infinie. Comme l'interface plane est facile à produire et que la configuration est statique et donc facile à observer, la coalescence goutte-interface a été le principe de base pour les premières études fondamentales de coalescence. Le dispositif standard, développé par Cockbain et McRoberts (1953) et utilisé depuis dans de nombreuses recherches, consiste en un récipient en verre rempli des phases étudiées formant une interface plane entre elles[30]. Les gouttes sont insérées dans l'autre phase continue, soit en bas, soit en haut (selon le rapport de densité), par une canule. De là, les gouttelettes montent ou descendent vers l'interface plane où elles se reposent pendant un certain temps, le drainage du film, jusqu'à ce que la coalescence se produise (voir figure 1.3).

Le premier modèle de calcul du temps de drainage par des expériences de gouttes au repos est proposé par Gillespie et Rideal (1956). Dans ces expériences, le temps de drainage est égal au temps de coalescence, à savoir le temps entre l'arrêt de la goutte et la rupture du film. Ils établissent une relation linéaire entre le temps de coalescence τ et le diamètre de la goutte d[31] :

$$\tau \propto d \tag{1.6}$$

D'autres auteurs proposent plutôt une relation en puissance entre le temps de coalescence et le diamètre de la goutte, l'exposant x $(0,6 \leq x \leq 3,6)$ étant dépendant de la

composition des phases continues et dispersées[32, 33, 34] :

$$\tau \propto d^x \tag{1.7}$$

Toutefois, le temps de coalescence ne dépend pas uniquement du diamètre des gouttes. Ghosh (2004) a testé les corrélations proposées dans les études citées précédemment pour des systèmes avec diverses propriétés physiques (viscosité, densité des phases, tension interfaciale...)[35, 36]. Il montre que la plupart des expériences de gouttes au repos sont non-reproductibles, ce qui laisse penser que des effets stochastiques sont mis en jeu. Pour un système donné, il est au mieux possible de calculer une distribution des temps de drainage[37, 38]. Ces résultats montrent que des phénomènes complexes régissent le processus de drainage du film et qu'il est nécessaire de s'intéresser aux phénomènes d'interfaces et de modéliser le drainage du film à plus petite échelle.

1.2 Mécanismes de coalescence

1.2.1 Contexte

La coalescence est étudiée à l'échelle macroscopique pour déterminer, à l'équilibre avec la rupture, les distributions de tailles de gouttes ou bulles. Les modèles permettent d'obtenir le taux de coalescence (nombre d'évènements de coalescence par seconde) et sont calés (avec les modèles de taux de rupture) sur des mesures expérimentales de distributions de tailles à l'équilibre, ou sur la mesure du temps de coalescence (goutte-interface, goutte-goutte). Toutefois ces méthodes ont leurs limites car elles ne décrivent pas en détail le processus de coalescence. Pour améliorer leur précision, il est nécessaire d'avoir une connaissance précise des mécanismes impliqués, qu'il s'agisse d'une coalescence binaire ou interfaciale. Nous nous intéressons ici à la coalescence de gouttes telle que nous pourrions la rencontrer dans un décanteur, à savoir avec des gouttes quasiment en contact ou avec de faibles vitesses d'approche en milieu laminaire. La coalescence est dans ce cas pilotée par le drainage du film.

La coalescence peut être décomposée en trois étapes :

1. L'approche des gouttes et la potentielle déformation de l'interface sous l'effet des forces visqueuses
2. L'étape de drainage et d'amincissement du film piégé
3. La rupture du film ou la formation d'un pont liquide, sous l'effet des forces à courte distance (i.e. moléculaires).

En particulier, il est essentiel de comprendre les interactions mises en jeu entre les gouttes et donc :

- De décrire comment les gouttes se déforment et donnent lieu à des géométries en *dimple*, *wimple* et *pimple*.

- De décrire l'interaction hydrodynamique résultant du drainage en fonction du temps et de la position.
- De décrire la nature des forces entre les interfaces à proximité qui vont déterminer la coalescence.

Les trois parties de cette section sont dédiées aux trois problématiques évoquées ci-dessus.

1.2.2 Phase d'approche et déformation de l'interface

1.2.2.1 Origine de la déformation de l'interface

La collision et le contact entre les gouttes sont les étapes préliminaires à la coalescence. Les gouttes déformables peuvent changer de forme suite aux variations locales de la force d'interaction. Il est donc nécessaire de décrire la déformation des gouttes à l'aide d'une équation mécanique. La forme des gouttes est déterminée par l'équilibre entre la pression hydrodynamique exercée par l'écoulement dans le film, la pression de disjonction due aux forces de surface qui ont tendance à déformer la goutte, et les forces capillaires qui minimisent la zone interfaciale. Par minimisation de l'énergie de surface de Helmholtz[1], une équation de Laplace modifiée est obtenue, ce qui permet d'étudier la déformation de l'interface. Dans le cas d'une interaction goutte-goutte, où γ_1 et γ_2 sont les tensions interfaciales des gouttes de nature (ou de composition) différentes, R_1 et R_2 leur rayons respectifs, Π la pression de disjonction définie comme la somme des forces intermoleculaires qui agissent entre les deux surfaces opposées du film, p la pression hydrodynamique, h l'épaisseur du film et r la composante radiale nous avons :

$$\frac{1}{2}\frac{\overline{\gamma}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial h}{\partial r}\right) = \frac{2\overline{\gamma}}{\overline{R}} - \Pi - p \tag{1.8}$$

avec :

$$\frac{1}{\overline{R}} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\overline{\gamma}} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma_1}+\frac{1}{\gamma_2}\right) \tag{1.9}$$

La résolution de cette équation de Laplace modifiée donne la forme de l'interface. Plusieurs formes sont possibles (*pimple*, *dimple*, *wimple*) et découlent directement de la variation spatiale de la pression hydrodynamique et de la pression de disjonction qui apparaissent dans l'équation de Laplace modifiée. En particulier trois régimes sont observés selon le signe et la magnitude de Π et p (voir figure 1.4) :

- à faible vitesse d'approche (*i.e.* pour des petites valeurs de pression hydrodynamique p) et à pression de disjonction fortement attractive (*i.e.* $\Pi < 0$), une déformation en *pimple* est observée. Cette déformation est également observée pour de grandes valeurs négatives de pression hydrodynamique p (c'est-à-dire pour des gouttes se séparant rapidement) et une faible pression de disjonction Π ;
- à vitesses d'approche élevées (grandes valeurs de p et $p > 0$) et à pression de disjonction faiblement négative, une inversion de courbure appelée *dimple* est observée.

- Entre ces deux cas limites, pour des vitesses d'approche et des interactions de van der Waals modérées, une déformation en *wimple* est observée.

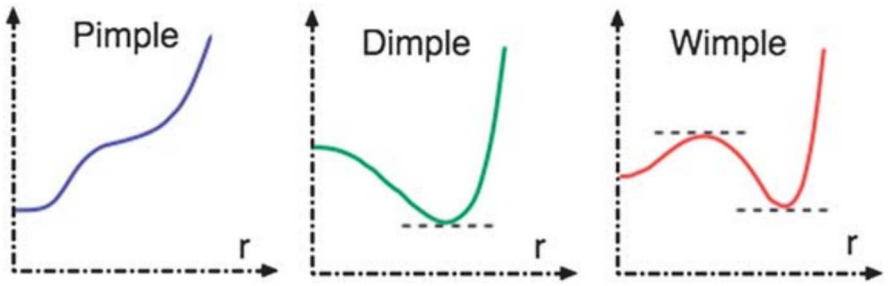


Figure 1.4 – Hauteur de l'interface de la goutte en fonction de la distance radiale r par rapport à son centre pour les différentes déformations obtenues lors de la phase d'approche[1].

1.2.2.2 Facteurs influents

La déformation des gouttes est principalement dépendante de l'écoulement laminaire dans le film liquide à drainer et des forces de surface. Parmi les forces de surface, nous pouvons citer les forces de van der Waals ou la double couche électrique. Par exemple, l'interaction de van der Waals entre deux gouttes identiques dans une phase liquide est attractive. Si les autres forces de surface telles que la répulsion stérique ou la double couche électrique ne sont pas suffisamment répulsives, le film va être drainé et les gouttes vont coalescer[39]. La force électrostatique est fortement influencée par la présence d'ions près de l'interface. Ainsi, une mesure de la force ionique ou du pH peut indiquer une éventuelle inhibition de la coalescence due à des effets électrostatiques répulsifs[40]. La formation de *pimple*, *dimple* ou *wimple* dépend de la pression hydrodynamique (*i.e.* de la vitesse d'approche des gouttes) et des forces de van der Waals qui apparaissent dans l'équation de Laplace. Il faut cependant que le diamètre des gouttes soit suffisant pour que celles-ci soient déformables. En effet selon Basheva *et al.* (1999), les gouttes de moins de quelques micromètres ont tendance à rester sous forme sphérique[34]. La pression de Laplace étant inversement proportionnelle à leur rayon, déformer des petites gouttes demande de très grandes pressions de disjonction.

1.2.2.3 Méthodes d'études expérimentales

Plusieurs approches sont possibles pour étudier de manière expérimentale la déformation des gouttes et les variations locales d'épaisseur du film liquide. Les variations temporelles de l'épaisseur du film entre les gouttes peuvent être obtenues à l'aide d'une méthode d'interférométrie, en observant les franges d'interférences lors de la déformation

de l'interface. Cette méthode, utilisée par Derjaguin et Kussakov (1939) a permis la première mise en évidence expérimentale de la déformation des gouttes[41]. La déformation en *dimple*, observée par Frankel et Myseis (1962)[42], est mise en évidence expérimentalement par Platikanov (1964)[43] par la même méthode.

En complément des méthodes d'interférométrie, la déformation de l'interface peut être décrite par la mesure des forces mises en jeu au cours du temps[1]. En effet, à partir de l'équation (1.8), il est possible d'obtenir une relation entre le déplacement (épaisseur du film) et la force. La force peut être mesurée expérimentalement notamment à l'aide d'un appareil appelé Surface Force Apparatus (SFA). Le SFA peut mesurer des forces de surface pour des distances de 5 à 30 nm avec une résolution de 3 Å. Avec cet appareil il est donc possible de mesurer les changements de forme (liés aux variations de forces mesurées par le SFA) pendant l'approche de deux interfaces. Israelachvili (1990)[44] a notamment étudié les propriétés dynamiques de films liquides ultra-fins avec le SFA. La méthode de l'Atomic Force Microscopy se développe après le SFA[45] et permet également de mesurer les forces entre des gouttes. L'AFM a une résolution moléculaire et peut mesurer des forces de surface jusqu'à 10^{-12} N[46]. Dans cette configuration, une goutte est attachée au bout d'un microlevier et l'autre est approchée à l'aide d'une pointe fixée à un moteur piézoélectrique. Les variations temporelles de la force sont obtenues à l'aide des déflexions du microlevier. Chan *et al.* (2011) proposent un modèle de la force permettant d'obtenir des informations sur la déformation des gouttes sans avoir recourt à des paramètres d'ajustement. Une autre méthode utilisée, semblable à celle de l'AFM, consiste à étudier deux gouttes qui émergent des pointes de deux capillaires. Ces différentes méthodes sont représentées sur la figure 1.5.

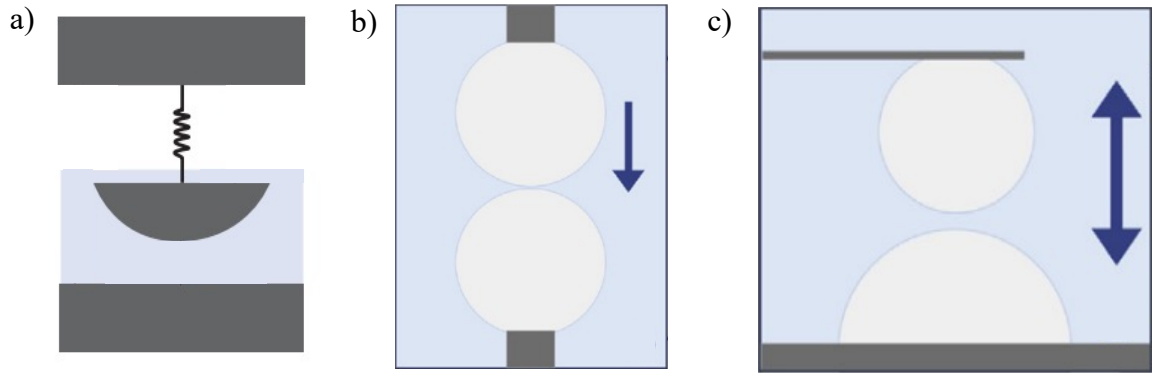


Figure 1.5 – Représentation schématique a) du SFA, b) des expériences de gouttes émergent de capillaires et c) de l'AFM.

La déformation des gouttes et l'évènement de coalescence peuvent également être étudiés à l'aide de pinces optiques en enregistrant l'intensité de la lumière élastique rétrodiffusée sur une photodiode rapide connectée à un oscilloscope[47]. Les changements de

forme et de position des gouttes peuvent ainsi être déterminés indirectement avec une résolution temporelle de l'ordre de 100 ns.

1.2.3 Drainage et amincissement du film

1.2.3.1 Contexte

Le drainage du film interfacial est au cœur du mécanisme de coalescence, dont il est souvent le facteur limitant[48, 49]. Les modèles de drainage cherchent à décrire l'évolution locale de l'épaisseur du film avec le temps $h_f(r,t)$. Dans le cas d'un drainage symétrique, une solution analytique peut être obtenue. Cependant, beaucoup de paramètres entrent en jeu dont la mobilité des interfaces et le régime d'écoulement qui vont déterminer le profil de vitesse le long de l'épaisseur du film[1]. Une description de la dynamique de drainage du film passe également par la mesure des variations des forces et déformations au cours du temps. Toutefois, pour permettre une analyse quantitative, ces dernières doivent offrir suffisamment de détail et de précision sur différentes échelles. En conséquence, des modèles phénoménologiques ont été proposés et acceptés.

Dans le cas où le régime n'est pas turbulent, l'écoulement de Stokes permet une description convenable du drainage. Lorsque l'épaisseur du film est faible par rapport à son étendue radiale, la théorie de la lubrification de Reynolds peut être appliquée pour décrire le drainage hydrodynamique. Cette approximation permet de simplifier les équations de Navier-Stokes qui décrivent l'écoulement dans le film. Nous considérons alors que la composante radiale de la vitesse u est dominante et que la pression p ne varie que dans cette direction radiale. Dans ces conditions, l'écoulement à l'intérieur du film est décrit par la composante radiale des équations de Stokes[1] :

$$\eta \frac{\delta^2 v(r,z,t)}{\delta z^2} = \frac{\delta p(r,t)}{\delta r} \tag{1.10}$$

où η est la viscosité du milieu continu. L'évolution temporelle de l'épaisseur du film peut alors être obtenue en intégrant l'équation de continuité avec l'état cinématique de la surface du film :

$$\frac{\delta h_f(r,t)}{\delta t} = -\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}\left(r \int_0^{h_f(r,t)} u(r,z,t)\mathrm{d}z \right) \tag{1.11}$$

En connaissant les conditions hydrodynamiques aux limites du film en $z = 0$ et $z = h_f(r,t)$, l'équation (1.10) peut être intégrée par rapport à z pour trouver $v(r,z,t)$ en fonction de $p(r,t)$. Ce qui donne dans l'équation (1.11) une équation reliant $h_f(r,t)$ et $p(r,t)$. L'équation (1.11), en complément de l'équation de Laplace donnée par l'équation (1.8), fournit une description complète de l'évolution spatiale et temporelle du film au cours du drainage.

Chatzigiannakis *et al.* (2021) proposent une résolution numérique de l'équation de Stokes sans hypothèse de lubrification. Cela a l'avantage de ne pas faire d'hypothèse sur les conditions aux limites du film et de fournir une solution valable également dans les régions où le film n'est pas mince[2]. Ils ont comparé leurs résultats avec l'équation d'amincissement pour des films plans :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\alpha h^3 \left(\Delta P + \Pi_{disj}\right)}{3\eta_1 R_f^2} \tag{1.12}$$

où t est le temps de drainage, R_f le diamètre du film, ΔP la pression entraînant le drainage (dans le cas où elle est simplement due aux différences de courbures alors $\Delta P = 2\gamma_{eq}/R$), Π_{disj} est la pression de disjonction et α la mobilité de l'interface. Cette équation simplifiée est valable pour de petites valeurs du nombre capillaire Ca exprimant le rapport entre les forces visqueuses et la tension intefaciale. Les auteurs présentent leurs résultats sous forme adimensionnelle où l'épaisseur du film est rapportée au rayon $h* = h/R$ et où le temps a été normalisé par le temps caractéristique de l'écoulement visqueux $t* = \Delta P t/\eta_1$. Les résultats sont représentés sur la figure 1.6. Nous remarquons que l'équation pour les films plans est effectivement valable pour de faibles Ca, mais de fortes disparités apparaissent lorsque la valeur de Ca augmente (donc quand la tension interfaciale devient négligeable) et que la déformation de l'interface est plus marquée.

1.2.3.2 Forces motrices

La stabilité d'un film fin dépend de l'amplitude de la pression de disjonction par rapport à la pression capillaire. La pression de disjonction dépend des forces intermoléculaires entre les deux gouttes alors que la pression capillaire est causée par la courbure de l'interface. Aveyard *et al.* (1996) étudient la variation de pression de disjonction avec l'épaisseur du film à l'aide d'un appareillage mesurant la force entre les deux surfaces. Ils proposent une description des isothermes de pression de disjonction par la théorie électrostatique[50]. La courbure de l'interface induit un gradient de pression dans le film. Si la pression de disjonction est plus grande que la pression capillaire, alors le film fin est stable. En revanche, si les gradients de pression engendrés par les différences de courbure sont trop importants, un écoulement est induit dans le film. L'écoulement dans le film induit des forces hydrodynamiques supplémentaires pouvant conduire à une déformation plus importante des surfaces et à des conditions hors-équilibre qui à leur tour influencent l'hydrodynamique du film[51]. Le rapport entre les forces visqueuse et la tension interfaciale est caractérisé par le nombre capillaire Ca. Les contraintes interfaciales, causées par les gradients de tension interfaciale et la viscosité, peuvent influencer la façon dont les contraintes hydrodynamiques sont transmises d'une phase à l'autre. La dynamique de drainage du film est donc un phénomène complexe, de faibles changements dans l'équilibre des forces peuvent résulter en des temps de stabilité de films très différents[52]. Ozan et Jakobsen (2019) proposent également de prendre en compte l'effet de la vitesse

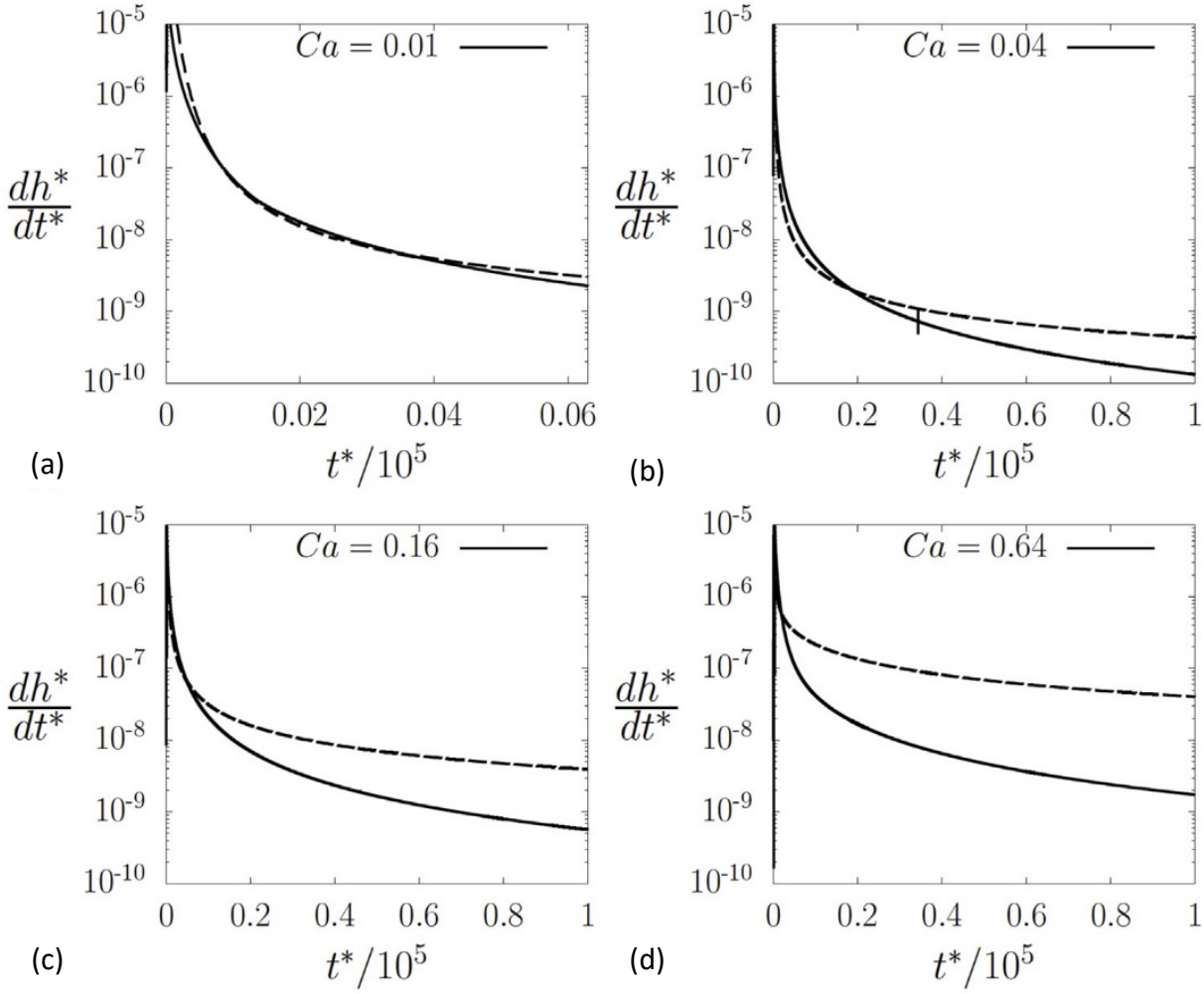


Figure 1.6 – Comparaison de l'évolution de l'amincissement du film en fonction du temps (variables adimensionnelles) entre les prédictions pour les films plans (équation (1.12), lignes pointillées) et par résolution numérique de l'équation de Stokes sans hypothèse de lubrification (lignes continues) pour différentes valeurs de Ca. (a) $Ca = 0,01$: film plan ; (b) $Ca = 0,04$: légère déformation *dimple* ; (c) $Ca = 0,16$ et (d) $Ca = 0,64$: forte déformation *dimple*[2]

d'approche, en plus de la pression de disjonction, sur le type de drainage et le temps de coalescence. Ils étudient l'effet de la vitesse d'approche relative de deux particules fluides newtoniennes aux interfaces déformables et mobiles sur leur coalescence via un modèle de drainage du film[53]. Les auteurs montrent que lorsque la vitesse d'approche augmente, trois types de comportement du temps de coalescence sont identifiés : le régime linéaire lent, le régime de drainage en *dimple* et le régime de drainage en "bords multiples". Dans les deux premiers régimes, le temps de coalescence diminue avec la vitesse d'approche, il passe ensuite par un minimum et commence à augmenter dans le troisième régime. La pente dans la région linéaire et les vitesses critiques séparant les régimes sont fonctions de la constante de Hamaker et du rapport de viscosité.

1.2.3.3 Facteurs influents

Beaucoup de facteurs influencent le drainage du film entre deux gouttes. En particulier, la mobilité de l'interface entre la goutte et le film est très importante pour la détermination du temps de drainage. De ce fait, nous distinguons généralement les interfaces immobiles, les interfaces partiellement mobiles et les interfaces mobiles. Pendant le drainage, les gradients de pression et la vitesse tangentielle de l'interface sont respectivement à l'origine de composantes paraboliques et planes dans l'écoulement. La mobilité de l'interface dicte l'impact de ces composantes dans le drainage. Lorsque l'interface est immobile, la composante plane disparaît ce qui laisse place à un écoulement parabolique. C'est ce cas là qui sera traité dans le chapitre 3 de la thèse. Lorsque l'interface est partiellement mobile, les deux contributions à l'écoulement doivent être considérées, et lorsqu'elle est totalement mobile, seul l'écoulement plan est pris en compte. La figure 1.7 résume les différents types d'écoulement en fonction de la mobilité de l'interface.

Il est également important de considérer l'effet Marangoni ou l'effet de la rhéologie de la surface sur le drainage. En effet, dans le cas où il y a présence de surfactants à l'interface, l'interaction entre la rhéologie, les phénomènes de transport et les forces interfaciales se complexifie. Le flux interfacial est défini par le gradient de tension de surface dû à la possible non-homogénéité des concentrations d'espèces tensio-actives le long de l'interface. Quand le film s'amincit (ou plus généralement dans une goutte en écoulement), ces espèces localisées à l'interface sont entraînées et provoquent un gradient de tension de surface qui résulte en un effet Marangoni dans le film[1]. Les espèces tensio-actives modifient les propriétés "mécaniques" de l'interface notamment, le module de compression élastique qui dépend de la quantité de surfactants à la surface du film. Sonin *et al.* (1994) montrent que le drainage sera plus rapide si le film a un faible module de compression élastique[54]. Toutefois, le rôle de l'élasticité de la surface sur le drainage n'est pas encore totalement compris. S'il y a une faible quantité de surfactants adsorbés, il y a un faible module de compression, le film est donc instable et la coalescence se fait rapidement[54]. Marquez *et al.* (2018) le confirment dans leur étude des émulsions. Ils

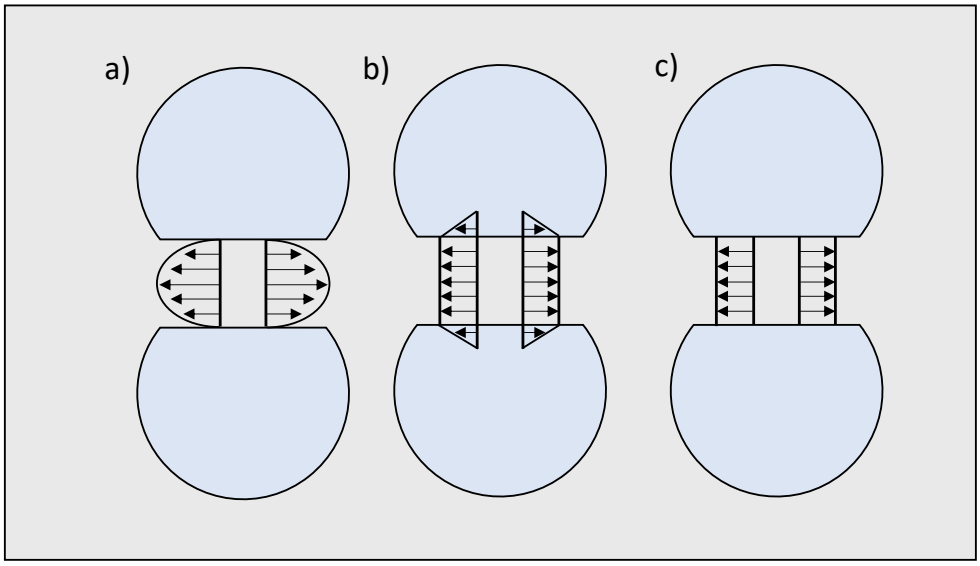


Figure 1.7 – Types de drainage pour des interfaces a) totalement immobiles, b) partiellement mobiles et c) totalement mobiles.

montrent qu'un faible module de compression entraîne une grande quantité d'échanges de surfactants entre la goutte et le film, ce qui réduit le gradient de tension interfaciale et augmente la rapidité du drainage du film[55]. Politova *et al.* (2017) remarquent que, dans le cas de systèmes eau dans huile, W/O, le drainage du film d'huile contrôle le temps de vie de la goutte si la concentration en surfactant est légèrement inférieure à la concentration micellaire critique (CMC), concentration en surfactant au dessus de laquelle des micelles se forment spontanément. Ils remarquent également que le drainage est plus rapide si l'épaisseur du film n'est pas homogène[3].

1.2.3.4 Méthodes d'études expérimentales

Pour étudier expérimentalement l'amincissement du film, plusieurs techniques sont utilisées. Ces techniques reposent sur la formation d'un film mince entre deux interfaces, entre une goutte et une surface ou dans des cellules de *Thin Film Balance* (TFB) qui est une méthode couramment utilisée. Dans ce système expérimental, le film est formé entre deux interfaces déformables dans un tube de verre cylindrique en aspirant le liquide de la cellule. La pression dans le film est ensuite mesurée (voir figure 1.8). L'épaisseur du film est mesurée par la technique interférométrique déjà évoquée.

La technique d'interférométrie est régulièrement utilisée pour visualiser la dynamique du film quel que soit le mode opératoire considéré. Par exemple, la dynamique des films formés entre une goutte et son homophase peut être étudiée en couplant les techniques de gouttes au repos et d'interférométrie. Cette technique est couramment utilisée depuis les travaux de Charles et Mason (1960)[56]. Elle implique une goutte qui est déposée sur une

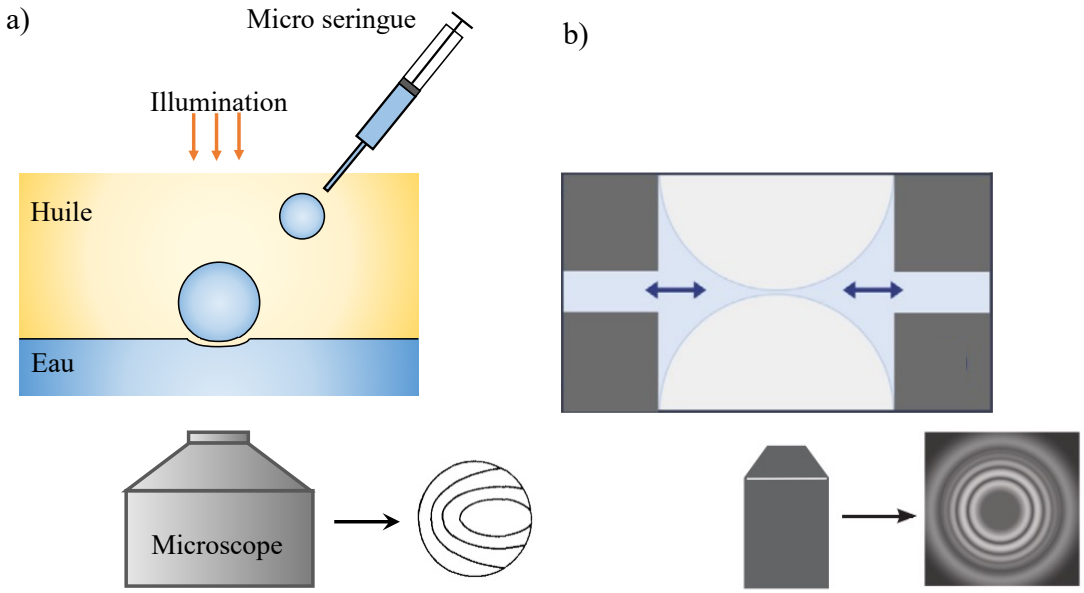


FIGURE 1.8 – a) Appareillage pour observer l'amincissement du film grâce aux interférences lumineuses et interférences obtenues pour un drainage asymétrique[3] et b) Méthode du *Thin Film Balance* et interférences lumineuses obtenues pour un drainage symétrique.

interface à l'aide par exemple d'une microseringue (voir figure 1.8). Le film liquide piégé qui en résulte est éclairé et les franges d'interférences sont mesurées. Il est alors possible de différencier un drainage symétrique d'un drainage asymétrique. Néanmoins, cette technique nécessite que les deux fluides immiscibles (celui de la goutte et son homophase, et celui du film) aient un indice de réfraction différent.

Quand l'étude par visualisation du film n'est pas possible, la dynamique du film est étudiée à travers des ses manifestions indirectes telles que les mesures de forces à l'aide d'appareils comme l'AFM. C'est pour cela que certaines techniques décrites dans la section 1.2.2.3 peuvent être utilisée dans l'étude des films fins. Même si ces méthodes ne permettent pas une visualisation directe de l'écoulement dans le film, leur couplage avec des méthodes de simulations a permis de mieux comprendre la façon dont les forces capillaires et hydrodynamiques sont mises en jeu dans le drainage.

1.2.4 Rupture du film et formation du pont liquide

1.2.4.1 Épaisseur critique et formation du pont liquide

La coalescence consiste en deux grandes étapes : le drainage du film et sa rupture. L'étude du drainage du film a été discutée dans la section 1.2.3 et les difficultés rencontrées exposées. Ces difficultés sont encore plus prononcées en ce qui concerne la rupture du film

puisque les échelles de temps et d'espace mises en jeu sont bien plus petites. L'épaisseur critique de rupture est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et est controlée par l'équilibre entre les forces intermoléculaires (type van der Waals) qui déstabilisent le film, et les forces capillaires qui le stabilisent. La nature de la rupture du film a été un sujet controversé, certains auteurs y voient un phénomène déterministe, d'autre un phénomène stochastique[57].

De Vries (1958) propose tout d'abord la théorie de nucléation du trou dans laquelle un choc énergétique (une variation locale de température, un changement mécanique ou acoustique) peut créer une instabilité et entraîner une diminution locale de la tension de surface dans le film[58]. D'autres études comme celle de Gillespie et Rideal (1956) et Charles et Mason (1960) proposent que les ondes de surfaces sont responsables de la rupture spontanée du film. Ce modèle stochastique est ensuite développé par Sheludko (1967)[59] puis par Vrij et Overbeek (1968)[60]. Ils montrent que les fluctuations ayant une longueur d'onde supérieure à une longueur critique provoquent l'amincissement et la rupture du film. Ils montrent que le film est instable lorsque les fluctuations dépassent une longueur d'onde critique Δ_c[61] :

$$\Delta_c = \left(\frac{-2\pi^2\gamma}{\mathrm{d}^2F/\mathrm{d}h_f^2} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.13}$$

où γ est la tension interfaciale, et $F(h_f)$ l'énergie libre d'interaction en fonction de l'épaisseur du film h_f pouvant inclure les attractions de van der Waals et les répulsions de double-couche. Les valeurs obtenues pour l'épaisseur critique varient de quelques dizaines[62] à plusieurs centaines de nanomètres[31] alors que certaines analyses prédisent une épaisseur de quelques nanomètres[63]. Plus tard, Vrij et Overbeek (1968) montrent que pour des films d'épaisseur inférieure à 100 nm les fluctuations des deux surfaces sont corrélées du fait d'interactions entre elles. Ces fluctuations s'observent par la lumière diffusée par ces films[60]. Ils montrent que, sous l'effet de forces de van der Waals, les ondulations de surfaces des films peuvent devenir suffisamment grandes pour provoquer sa rupture. Toutefois, la rupture peut être empêchée, et le film stabilisé, si les forces de répulsions entre les deux surfaces sont suffisamment fortes. Chesters (1991) propose plus tard un modèle déterministe pour l'expression de l'épaisseur critique qui dérive d'une relation entre la pression de Laplace des gouttes et les forces de van der Waals[9]. Le modèle de Chesters implique des gouttes à l'interface non-déformée, la pression de Laplace est donc dans ce cas liée au rayon de la goutte. L'approche de Yoon *et al.* (2007) prend en compte la déformation de l'interface dans la pression de Laplace[64], améliorant ainsi le modèle de Chesters. Ces trois différents modèles de rupture sont représentés sur la figure 1.9.

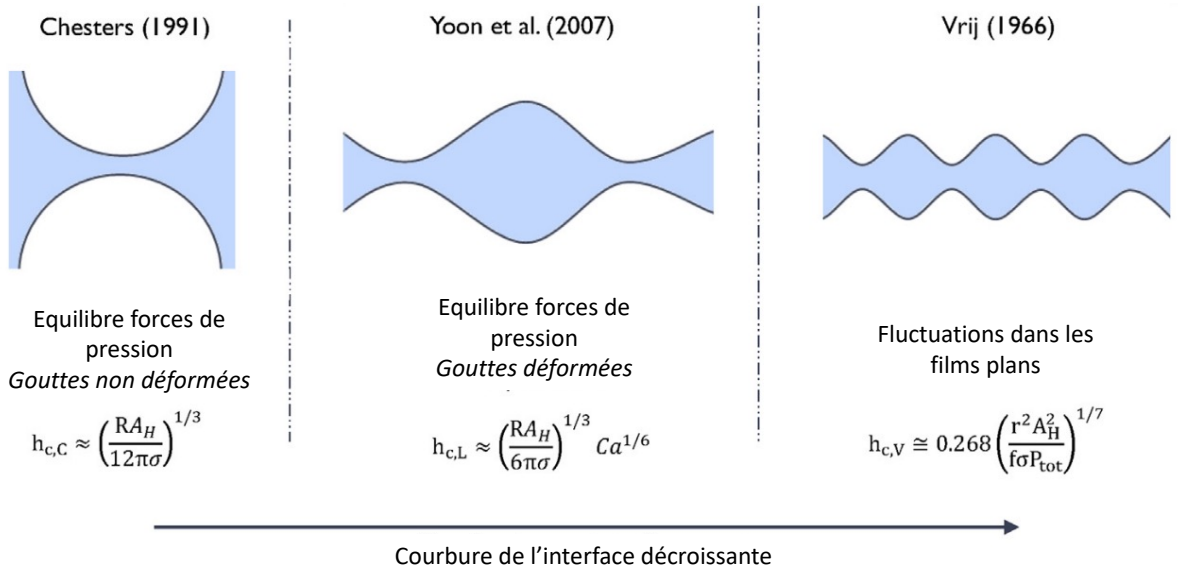


Figure 1.9 – Différents modèles pour prédire la rupture du film[2]. Les paramètres intervenant dans l'épaisseur critique du film h_C étant A_H la constante de Hamaker, f un préfacteur numérique, P_{tot} la pression qui entraîne le drainage et σ la tension de surface.

1.2.4.2 Facteurs influents

Même si le mécanisme de rupture est encore sujet de recherche, il est évident que les interactions locales à petite échelle dominent le processus. En réalité, les films étant rarement plats, leur rupture ne peut pas s'expliquer simplement par une stabilisation des forces de surface et une déstabilisation des forces de van der Waals mais également par les différences de courbure. Lors de l'amincissement, les forces intermoléculaires s'exerçant sur le film deviennent importantes. La rupture du film est contrôlée par une interaction complexe entre les forces de van der Waals, la capillarité et l'hydrodynamique. Cette interaction résulte en une épaisseur critique à laquelle les forces intermoléculaires dominent et le film se rompt. Les deux gouttes se rencontrent alors en un ou plusieurs points par la formation d'un pont liquide. Le corps unique formé évolue ensuite sous l'effet des forces capillaires (*i.e.* de la tension de surface)[65, 66].

Une autre approche est que la rupture du film est contrôlée par la rhéologie de l'interface avec de probables effets viscoélastiques et des forces de répulsion électrique à double-couche[31]. Marquez *et al.* (2018) mettent également en évidence l'influence des propriétés rhéologiques (élasticité et viscosité de surface) sur la rupture du film. Ils montrent que le gradient de tension de surface peut être quantifié par le module de compression E[55]. La rupture du film ayant lieu lorsqu'un trou se forme est appelée coalescence intrinsèque. Pour former un tel trou dans le film, il est nécessaire que son épaisseur diminue jusqu'à une valeur pour laquelle l'énergie d'activation de formation du trou soit un petit multiple de k_BT. Plus précisément, selon Reddy *et al.* (2010), l'énergie de nucléation est de l'ordre

de $\gamma h_{f,c}^2$ (avec γ la tension interfaciale et $h_{f,c}$ l'épaisseur critique du film)[67]. Comme cette barrière énergétique dépend de la tension interfaciale, la longueur de la chaîne des surfactants, s'il y en a, est un facteur à considérer. De Gennes (2001) montre que la coalescence intrinsèque ne peut avoir lieu qu'avec des surfactants à petites chaines[68]. En effet, la barrière énergétique d'ouverture du trou est reliée à l'énergie de compression élastique W[63]. Elle est de l'ordre de plusieurs k_BT pour ces surfactants, ce qui ne permet pas la nucléation. Plus précisément, si S est la surface du trou, Γ la concentration dans la monocouche, $\Delta\Gamma$ sa variation et $\langle\Delta\Gamma^2\rangle$ l'amplitude moyenne de ses variations est donnée par :

$$W = E\left[\frac{\Delta\Gamma^2}{\langle\Delta\Gamma^2\rangle}\right]S \tag{1.14}$$

avec E le module de compression interfaciale, qui mesure la résistance à la compression d'une surface sous l'effet d'une force élastique :

$$E = \Gamma\frac{\partial\Pi}{\partial\Gamma} \tag{1.15}$$

où Π est la pression de Laplace. De même comme Γ est inversement proportionnelle à l'aire de la surface A, si le surfactant reste à l'interface on a :

$$E = -A\frac{\partial\Pi}{\partial A} \tag{1.16}$$

Lorsqu'il n'y a pas de surfactant, il n'y a pas d'élasticité de surface. Le drainage du film et la croissance des fluctuations de surface sont beaucoup plus rapides et dépendent de la viscosité du film liquide[60]. La rupture s'observe pour des plus grandes épaisseurs critiques que dans les systèmes contenant des surfactants.

1.2.4.3 Approche expérimentale

La rupture du film peut s'observer avec une caméra à grande vitesse. Hartland (1968) étudie la variation temporelle et spatiale de l'épaisseur du film par le biais de mesures photographiques et capacitaires. Il a pu mesurer des épaisseurs critiques de l'ordre de quelques microns pour des gouttes de 6 à 10 mm, cette épaisseur critique augmentant avec la taille de la goutte[69]. Les épaisseurs critiques mesurées par Burrill et Woods (1969) quant à elles sont de l'ordre de 30-50 nm. Les grandes épaisseurs critiques obtenues par Hartland (1968) semblent être dues à la limite de résolution de la technique photographique utilisée[70]. Une étude récente par Clavaud *et al.* (2021) propose une technique expérimentale pour étudier l'effet des fluctuations sur des films très fins. A l'aide d'un laser, un gradient thermique est induit dans le film pour provoquer son amincissement. Les fluctuations thermiques sont ensuite étudiées à l'aide d'une technique basée sur la déviation d'un faisceau laser. Les auteurs mettent en évidence la modification de la dynamique de fluctuations aux basses fréquences. Ces résultats peuvent être expliquées par une théorie prenant en compte les forces de van der Waals[71]. Cette étude souligne la pertinence des forces intermoléculaires sur les fluctuations thermiques lorsque les fluides sont confinés à l'échelle nanométrique. Leur influence sur le mécanisme de rupture du film est indéniable.

1.2.4.4 Approches de modélisation

La CFD (*Computation Fluid Dynamics)* utilisant la méthode de volume de fluide (VOF) peut être utilisée pour la simulation du drainage du film interfacial lors de la coalescence[72], la modélisation du transfert de masse[73, 74, 75] ou des oscillations des gouttes suivant la coalescence[76]. La méthode VOF est une méthode Eulérienne à 1 fluide caractérisée par une fonction de taux de présence du fluide variant entre 0 et 1[77]. Elle est utilisée dans un ensemble de volumes finis (ou "maille") et permet de connaître la fraction volumique d'un des deux fluides dans chaque maille. La valeur 0 dans une maille indique que seul le fluide A est présent, alors que la valeur 1 indique que seul le fluide B est présent. Si le volume comprend une valeur intermédiaire, les deux fluides (et donc l'interface) sont présents. La forme continue de l'interface au sein du volume n'est cependant pas accessible directement par la méthode VOF. Il est nécessaire d'implémenter une méthode de reconstitution de l'interface dans le code. Pour suivre le mouvement de l'interface, il est possible d'utiliser la méthode des surfaces de niveau (en anglais *Level-set*). Cette méthode permet une description continue de l'interface mais ne permet pas la conservation de la masse contrairement à la méthode VOF. Utiliser un couplage *Level-set*/VOF permet donc de bénéficier des avantages des deux méthodes, à savoir le suivi de l'interface et la conservation de la masse. Atasi *et al.* utilisent cette méthode VOF/*Level-Set* pour étudier le drainage du film dans le cas de bulles dans des solutions de surfactants[38].

Pour une bonne modélisation du drainage par ces méthodes, il faut qu'un maillage suffisamment fin soit utilisé, en particulier lorsque les gouttes sont en contact étroit. En effet, la fusion numérique des gouttes est observée dans la plupart des simulations VOF prématurément à la coalescence physique car l'échelle de longueur à laquelle la rupture du film se produit est d'un ordre de grandeur inférieur à la taille de la plus petite cellule de discrétisation du modèle continu. Une solution pour s'affranchir de la coalescence numérique est d'introduire un modèle phénoménologique qui prendrait en compte les plus petites échelles non résolues par la simulation pour le temps de drainage et prendrait le relais de la CFD dans les derniers instants[78]. Cette approche multi-échelle est prometteuse pour pallier les différences dans les échelles de temps et d'espace nécessaires à la description des processus de coalescence. Néanmoins, la nature du modèle phénoménologique choisi pour simuler le drainage et la rupture du film détermine grandement la solution de l'ensemble de la simulation.

La méthode de *front tracking* peut également être utilisée pour la simulation directe d'écoulements multiphasiques. L'un des principaux avantages de la méthode de *front-tracking* pour le traitement des interfaces est que la contribution de la tension de surface peut être simplifiée. En effet, contrairement aux méthodes de suivi de volume (VOF ou *Level-Set*) qui calculent une courbure locale, la contribution de la tension de surface dans la méthode de *front-tracking* est déterminée par le calcul des forces tangentielles sur les bords des éléments de surface. La force totale est donc nulle sur toute surface fermée, ce

qui est avantageux pour les longues simulations[79].

La méthode de Lattice-Boltzmann sur réseau (LBM) est une méthode alternative à la CFD de plus en plus envisagée pour simuler les évolutions des systèmes multiphasiques[80] et particulièrement la coalescence[81]. Contrairement aux approches précédentes, dans la LBM, le fluide étudié est considéré comme un ensemble de particules disposées dans un réseau. Ces particules sont représentées par une fonction de distribution. La conservation de la masse totale et de la quantité de mouvememnt sont résolues simultanément avec des modèles de collision de particules, pour calculer leurs interactions (chocs) dans l'équation de mouvement (*i.e.* le transitoire) des particules[40]. Dans certaines conditions, la résolution de l'équation de Boltzmann permet d'obtenir directement la solution de l'équation de Navier-Stokes incompressible. La méthode de Lattice-Boltzmann est considérée comme une méthode mésoscopique, intermédiaire entre la CFD et la dynamique moléculaire puisqu'elle permet de retrouver les lois hydrodynamiques en résolvant sur un réseau l'équation de Boltzmann traduisant l'évolution des gaz. Cette méthode est avantageuse pour les simulations multiphasiques du fait de la possibilité inhérente d'introduire différents types de particules sans avoir à recalculer l'interface en raison de leur nature discrète. Elle reste néanmoins limitée à de petites échelles.

Toutefois, parmi les méthodes citées précédemment, aucune n'est réellement appropriée pour simuler la rupture proprement dite. L'approche mésoscopique de la méthode LBM est sans doute la plus pertinente, à condition de développer les champs de force adaptés. Les effets stochastiques mis en jeu dans la rupture du film sont à l'origine de l'initiation de la coalescence au niveau moléculaire[82]. En effet, lorsque les molécules de chaque goutte forment un pont liquide, la coalescence est considérée comme initiée et le film rompu. Seule une approche à l'échelle moléculaire peut permettre de représenter ces phénomènes intrinsèquement stochastique. L'approche moléculaire semble donc la plus adaptée à l'étude de la rupture et de la formation du pont liquide.

1.3 Approche moléculaire de la coalescence

1.3.1 Intérêt d'une approche moléculaire de la coalescence

1.3.1.1 Limites des modèles de coalescence

Jusqu'à présent, aucun modèle multi-échelle de la coalescence n'a été établi car il est difficile de prendre en compte toutes les échelles de temps et d'espace. L'étude est alors généralement divisée en plusieurs parties. A l'échelle macroscopique, un taux de coalescence est étudié en considérant la fréquence de collision et l'efficacité de coalescence (voir section 1.1). Ces modèles, empiriques, facilitent le design et l'amélioration des procédés d'extraction liquide-liquide mais ne sont pas suffisamment prédictifs car ils décrivent pas

le processus de coalescence en détail.

Les modèles mécanistes existant pour décrire la coalescence s'appliquent plus à une échelle mésoscopique. L'étape clé ici est la modélisation du drainage du film et la détermination des conditions critiques de rupture du film. Les modèles simples supposent des interfaces de film planes et un drainage symétrique. Même s'ils permettent parfois d'exprimer de manière analytique l'évolution de l'épaisseur du film au cours du temps, ces modèles ne rendent pas compte des phénomènes mis en jeu. En effet, lors de l'approche, l'interface des gouttes se déforme. Ces déformations, plus ou moins importantes selon la mobilité de l'interface, résultent en un drainage asymétrique au moins au moment précédent la rupture. La description précise d'un drainage asymétrique dans le cas où les interfaces sont déformées reste encore aujourd'hui un défi.

La coalescence de gouttes a fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières décennies et les étapes spécifiques de la coalescence peuvent être considérées comme comprises en principe. Les modèles hydrodynamiques décrivent la coalescence par des phases d'approches suivi du drainage du film interfacial. Néanmoins, le couplage entre les forces d'interaction aux différentes échelles au cours des étapes de coalescence est extrêmement complexe et n'a pas été représenté en détail jusqu'à présent. De plus, la rupture du film est déterminée par des interactions à petite échelle *i.e.* des attractions de van der Waals ou des fluctuations thermiques qui sont extrêmement difficiles à étudier expérimentalement ou à prendre en compte dans les simulations. En particulier, il n'y a, à ce jour, aucun mécanisme adapté pour décrire la formation du trou et la rupture du film. Ces étapes, apparemment spontanées aux grandes échelles, ne le sont pas à l'échelle nanométrique. En outre, la formation du pont liquide et la fin du drainage du film constituent les premières étapes de la coalescence au niveau moléculaire. Toutefois, les données manquent sur la façon dont la coalescence se déroule à cette échelle, et sur l'implication des forces moléculaires dans la déformation conduisant à la coalescence. Les théories actuelles sur la coalescence se basent généralement sur des modèles continus qui n'incorporent pas les interactions moléculaires[83]. C'est pour cela qu'une description moléculaire de la coalescence est nécessaire. En particulier, il est nécessaire de prendre en compte les effets stochastiques liés aux fluctuations des interfaces qui jouent un rôle important dans la formation du pont liquide et l'initiation de la coalescence.

1.3.1.2 Effets stochastiques impliqués dans la coalescence

Une prédiction déterministe du processus de coalescence est impossible du fait de la complexité et la diversité des phénomènes mis en jeu. En effet, des effets stochastiques se manifestent dans la coalescence par la présence d'interfaces fluctuantes. Un modèle probabiliste est donc souhaitable pour anticiper la coalescence. Les fluctuations des interfaces jouent notamment un rôle important lors de la rupture du film. Il est nécessaire de pouvoir décrire ces fluctuations pour prédire si et à quel moment la rupture aura lieu. Comme vu dans la section 1.2.4, un modèle a préalablement été proposé par Vrij (1966) pour inclure

les fluctuations dans un modèle de rupture du film. Il postule que leur amplitude croît jusqu'à causer la rupture[61]. Grun *et al.* (2006) puis Aarts *et al.* (2008) confirment ce modèle et affirment en plus que le drainage du film devient de plus en plus lent au fur et à mesure que l'amplitude des fluctuations augmente[84, 85]. Shah *et al.* (2019) développent encore plus en identifiant deux régimes selon un paramètre adimensionnel représentant la force de drainage κ. κ est le rapport entre la pression de Laplace induisant le drainage et la pression de disjonction résultant des forces attractives de van der Waals. La transition entre les régimes se situe aux environs de $\kappa_{tr} = 0,1$. Dans le premier régime, dit des forts drainages ($\kappa >> \kappa_{tr}$), la rupture se fait sur la partie la plus fine du *dimple*. Dans le second régime, dit régime thermique (avec de faibles drainages $\kappa << \kappa_{tr}$), la rupture dépend uniquement des fluctuations thermiques. Elle se fait dans la vallée de l'onde dominante et dépend de l'intensité du bruit thermique θ qui décrit le carré du rapport entre l'amplitude des ondulations de l'interface dues aux fluctuations thermiques ($\sqrt{k_B T}/\gamma$) et l'épaisseur initiale du film[86]. Dans cette thèse, les gouttes étudiées ont une vitesse relative nulle ou faible, et la phase continue n'est pas agitée, de plus les gouttes n'ont pas une taille suffisante pour permettre la formation d'un *dimple*. Nous nous retrouvons donc dans le cas des faibles drainages ($\kappa << 0.1$) et donc du régime thermique. La rupture du film et l'initiation de la coalescence sont alors contrôlées par les fluctuations thermiques. Une mise en évidence de l'importance du régime thermal dans l'initiation de la coalescence est apportée par Perumanath *et al.* (2019) (voir figure 1.10). Bien que leur étude porte sur des gouttes d'eau dans le vide, ils montrent que le pont liquide est formé par les sauts aléatoires des molécules d'une interface à l'autre. Ce régime thermal dure jusqu'à ce que le rayon du pont excède une longueur thermale $l_T \approx \sqrt{R}$, s'en suit alors le régime hydrodynamique dans lequel le pont liquide est alimenté par les flux hydrodynamiques au sein de la goutte. La coalescence est donc, dans ce cas, initiée par l'agitation thermique. L'"évolution du pont liquide lors du régime thermal est trop rapide pour pouvoir être mesurée expérimentalement, la dynamique moléculaire reste alors le meilleur outil pour décrire son évolution[4]. Une étude en milieu liquide reste toutefois nécessaire pour compléter ces résultats en présence d'un film visqueux à drainer. L'établissement d'un modèle stochastique de l'initiation de la coalescence en milieu liquide fait l'objet du chapitre 4 de la thèse.

1.3.2 Études de la coalescence à l'échelle moléculaire

1.3.2.1 Description des forces et champs en présence

Les propriétés des liquides et des interfaces telles que la viscosité et la tension de surface sont considérées dans les approches continues mais ne peuvent l'être dans une approche moléculaire qui considère un milieu discret. La description de la coalescence à l'échelle moléculaire doit donc se faire avec d'autres paramètres et par d'autres méthodes. La méthode préférentiellement utilisée est la dynamique moléculaire dont le principe est

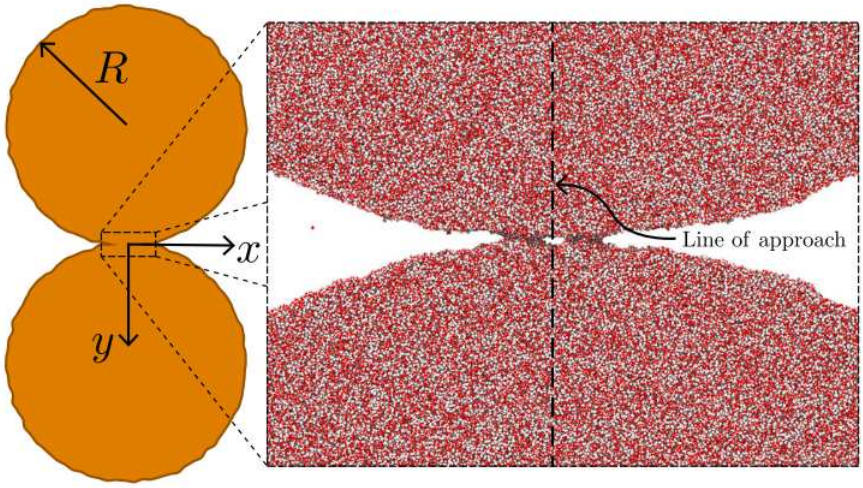


Figure 1.10 – Initiation de la coalescence par l'agitation thermique des molécules[4].

détaillé dans la section 1.4. La dynamique moléculaire considère les interactions entre tous les atomes d'un système et décrit l'évolution du système en fonction. Elle rend donc compte de toutes les forces moléculaires mises en jeu (van der Waals, électrostatique,...). Elle apporte des informations sur les mécanismes moléculaires impliqués permettant ainsi une meilleure compréhension du phénomène étudié. Une approche moléculaire de la coalescence suppose l'étude des mécanismes d'instabilité des interfaces à l'échelle nanométrique. Or, la stabilité des interfaces dépend de leur composition moléculaire et des propriétés physiques des fluides impliqués. En effet, les forces mises en jeu à l'échelle moléculaire sont issues des interactions entre les molécules et dépendent donc fortement de leurs propriétés physico-chimiques. Utiliser une approche moléculaire, telle que la dynamique moléculaire, peut permettre d'obtenir des informations sur les mécanismes d'instabilité mis en jeu.

1.3.2.2 Initiation de la coalescence

L'approche moléculaire, contrairement aux approches mésoscopique ou macroscopique, permet de comprendre la façon dont la coalescence est initiée. Des études de la coalescence par dynamique moléculaire ont été réalisées depuis les années 90, toutefois les études se sont portées sur des cas simples du fait des limites liées au calcul informatique. Koplik *et al.* (1992) montrent notamment que la coalescence suppose la rupture et le réarrangement des interfaces. Leur étude porte sur la coalescence de deux gouttes composées de 424 molécules (diamètre d'environ 1 nm) plongées dans une boîte de 6352 molécules d'un fluide non miscible. Les particules considérées sont ponctuelles et interagissent par le biais d'un potentiel de Lennard-Jones. Le début de la coalescence a lieu quand les molécules du bord d'une goutte fluctuent thermiquement dans la zone d'attraction de l'autre. Le nombre de molécules en interaction augmente jusqu'à ce que les deux corps fusionnent. Cette étude sur un cas simple montre que la rupture de l'interface est un phénomène moléculaire non expliqué par les équations de Navier-Stokes[87]. Plus tard, Zhao et Choi (2004) étudient

la coalescence de nanogouttes d'eau dans le vide et dans le n-heptane. Ils montrent que la dynamique du processus de coalescence dans un liquide diffère de celle dans le vide jusqu'à la formation du pont liquide. En effet, la présence d'une phase continue entre les deux gouttes modifie les fluctuations interfaciales et le mouvement des molécules de surface. Cependant, une fois le pont liquide formé, la confluence des gouttes est semblable dans le n-heptane et dans le vide[88] car l'évolution de la goutte fille est conduite par la tension de surface. Ils remarquent également que la distance intergoutte maximale pour que la coalescence ait lieu est de 10 Å dans le vide (soit l'équivalent de 3 molécules d'eau) et de 5 Å dans le n-heptane (soit l'équivalent de 1,5 molécules d'eau). Cette description de l'initiation de la coalescence est plus récemment détaillée par Perumanath *et al.* (2019) dont la description du régime thermique a été évoquée au paragraphe 1.3.1.2.

1.3.2.3 Instabilité des interfaces

Comprendre la façon dont le film liquide va se rompre et le pont liquide va se former entre les gouttes est crucial dans l'étude de la coalescence liquide-liquide. En étudiant des nano-films d'heptane dans l'eau, Kuznicki *et al.* (2007) montrent que la stabilité des films dépend de plusieurs facteurs. Les couches de 1,5 à 4 nm d'épaisseur conduisent à la formation de films stables pour de hautes fractions en heptane (par rapport à l'eau), alors que pour de plus faibles fractions, les couches sont déstabilisés et forment des gouttes, des cylindres ou des films à trous. La forme préférentiellement obtenue sera celle où la surface de contact entre les deux phases est la plus faible[89]. Une approche théorique de ce phénomène en considérant les forces de tension de surface mises en jeu est réalisée par Vatin *et al.* (2021). Cette étude a permis de cartographier la forme de l'interface (plane, sphérique, cylindrique) de systèmes diphasiques en fonction de différents paramètres[90]. Un autre élément important à prendre en compte dans l'étude de stabilité des interfaces est la présence de surfactants. A l'échelle macroscopique, l'influence des surfactants, déjà discutée précédemment, est décrite par les modifications de tension interfaciale ou du module de compressibilité. A l'échelle moléculaire, c'est plutôt l'action que le surfactant a sur les fluctuations de l'interface, et les possibles effets stériques ou électrostatiques pouvant découler de l'interaction entre les divers surfactants qui sont considérés.

1.3.2.4 Facteurs influents

Avec le développement des outils informatiques, l'étude des paramètres influents sur la coalescence devient possible. Liao *et al.* (2007) étudient l'effet de la température et de la taille de goutte sur le taux de coalescence de gouttes d'eau dans l'air. Ils remarquent que ce dernier augmente quand la température initiale augmente et quand la taille de la goutte diminue (gouttes de tailles égales). Ils observent également que la température est maximale pendant la coalescence, ce qui est dû à la libération de chaleur pendant la diminution de l'aire intefaciale et au fait que le nombre de liaisons hydrogène moyen par

molécule d'eau augmente après la coalescence[91]. Cette influence des liaisons hydrogène est justifiée plus tard par Pak *et al.* (2018) qui étudient la variation d'énergie libre pendant la coalescence. Ils remarquent que la variation d'énergie libre varie linéairement avec la variation d'énergie interne ΔU, la variation de ΔU étant provoquée par les changements dans les interactions de Coulomb et donc dans le nombre liaisons hydrogène[92].

Avec le développement des moyens informatiques, l'étude de l'effet des surfactants, et donc d'un changement de tension de surface, devient également possible. Rekvig et Frenkel (2007) étudient la rupture d'un film aqueux entre deux couches d'huile en présence de surfactants dans le but d'extrapoler la coalescence de deux gouttes d'huile dans un tel système (voir figure 1.11).

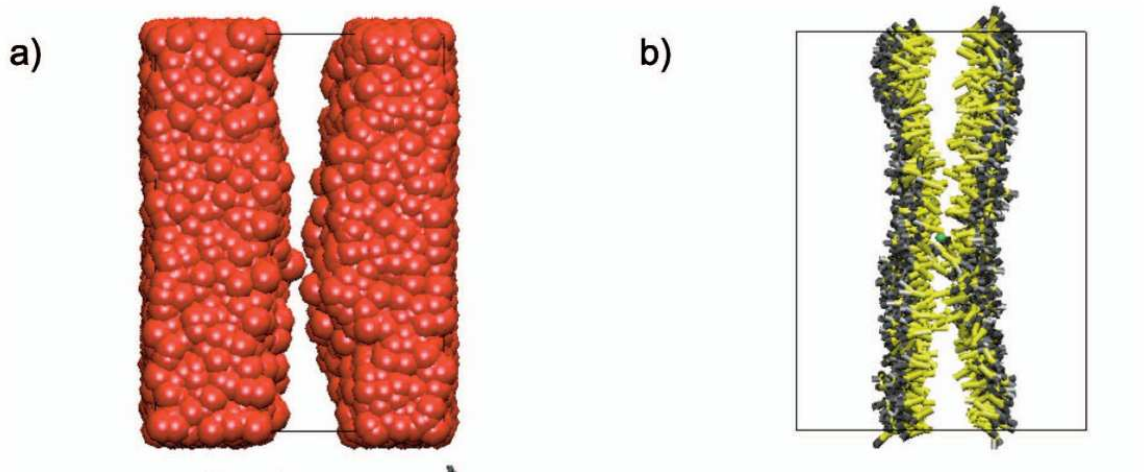


Figure 1.11 – Rupture du film pour a) une configuration huile-eau-huile sans surfactant (seule l'huile est représentée) et b) une configuration huile-eau-huile avec surfactants (seuls les surfactants sont représentés)[5].

Ils montrent que pour un film d'eau piégé entre deux couches d'huile sans surfactant, le taux de rupture diminue de manière exponentielle avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les films minces se rompent après une fluctuation d'épaisseur suffisamment importante alors que les films plus épais ne se rompent que si un trou suffisamment grand se forme. En effet, du fait de leur grande épaisseur, ils peuvent se régénerer et combler le trou formé par les fluctuations. Les auteurs montrent ensuite que pour un film d'eau piégé entre deux gouttes d'huile recouvertes de surfactants, le taux de rupture dépend de la courbure naturelle du surfactant. Il est le plus élevé lorsque le surfactant a une courbure négative, plus faible lorsqu'il a une courbure nulle, et entre les deux lorsque la courbure est positive. Cela s'explique par le fait que les surfactants dont la valeur absolue de la courbure naturelle est élevée ont une tension interfaciale et une rigidité à la flexion plus faibles. Cela favorise les fluctuations interfaciales nécessaires à la nucléation du trou. De plus, le signe de la courbure naturelle détermine s'il existe un rayon de canal critique pour lequel l'énergie libre du canal est maximale[5]. Ce dernier point est en accord avec la

théorie de la nucléation des trous de Kabalnov et Wennerström[93]. Les auteurs ont utilisé un modèle mésoscopique qui est une approche de simulation courante en dynamique moléculaire : de multiples atomes liés de manière covalente sont regroupés en particules uniques "gros grains" avec des paramètres d'interaction adaptés dans le champ de force appliqué. Le nombre total de particules est ainsi diminué, ce qui permet un gain en terme de temps de calcul, mais conduit à une perte d'information et à des fluctuations thermiques différentes.

Jian *et al.* (2017) étudient, quant à eux, l'effet de la présence de composé polyaromatiques cycliques (PAC) sur la coalescence. Ils remarquent que pour un mélange eau/n-heptane, l'ajout de PAC empêche la coalescence en formant un bouclier sous forme d'une couche adsorbée à la surface des gouttes d'eau. Dans un mélange eau-toluène, toutefois, la coalescence est inhibée par la présence de PAC dans la phase de toluène[94]. Cela confirme que les compositions moléculaires des phases jouent un rôle important sur la coalescence.

1.3.2.5 Couplage avec des modèles hydrodynamiques

En général, les approches moléculaires offrent un grand potentiel pour les simulations détaillées, et donc permettraient de décrire le processus de coalescence. Toutefois, elles restent coûteuses en termes de temps de calcul et leurs applications sont limitées dans l'espace et le temps. Ainsi, le drainage du film avec formation d'un *dimple* sur les deux gouttes (qui devraient avoir un diamètre de plusieurs micromètres pour une modélisation réaliste) ne sera pas réalisable avec des simulations purement moléculaires dans un avenir proche. La meilleur solution reste donc d'incorporer un modèle moléculaire dans un modèle mésoscopique ou d'étudier le phénomène à l'aide des deux approches. Par exemple, Bardia *et al.* (2016) étudient la collision de nanogouttes en comparant un modèle continu VOF avec la dynamique moléculaire. Ils remarquent une grosse différence entre le modèle continu et la dynamique moléculaire pour la période de pré-impact, notamment parce que les modèles continus surestiment les forces visqueuses et de pression par rapport aux prédictions de la dynamique moléculaire. Il n'y a, cependant, pas de grosses différences entre les deux méthodes concernant la phase post-impact[95]. L'approche moléculaire peut, d'autre part, conduire à l'amélioration des modèles de plus grandes échelles pour en améliorer la précision. Le couplage entre un modèle hydrodynamique continu et une approche moléculaire est l'objet principal de cette thèse. Aussi, au fil du manuscrit, les simulations de dynamique moléculaire seront comparées aux modèles continus.

1.4 Simulations de dynamique moléculaire : principe et méthodes

Cette section présente les principes généraux et les méthodes utilisées pour les simulations de dynamique moléculaire. Elle a été écrite en particulier à l'aide des livres *Understanding Molecular Simulation* de D. Frenkel et B. Smith[96], *Theory of Simple Liquids* de J.-P. Hansen et I. R. McDonald[97], *The Art of Molecular Simulations* de D. C. Rapaport[98] et *Statistical Mechanics* de D. A. McQuarrie[99].

1.4.1 Rappels de thermodynamique statistique

1.4.1.1 Définitions fondamentales

Micro-états et macro-états Un micro-état correspond à l'état microscopique d'un système à un instant t. En particulier, il décrit l'état de toutes les particules du système en question. Tout les micro-états d'un système isolé sont équiprobables. Nous pouvons caractériser un micro-état par sa fonction d'onde si le système est décrit par la mécanique quantique. Si le système est décrit par la mécanique classique, le micro-état est caractérisé par la connaissance de toutes les coordonnées et moments des particules. Pour décrire le micro-état d'un système macroscopique, il faut donc connaître une quantité astronomique de variables microscopiques. Toutefois, un système thermodynamique à l'équilibre peut être défini à l'aide de quelques variables d'état seulement (nombre de particules, température, pression, volume, etc), nous définissons alors un macro-état. Ce macro-état correspond à une moyenne des micro-états d'un système.

Thermodynamique statistique classique La thermodynamique statistique est utilisée pour connecter les descriptions microscopique et macroscopique d'un système. Par exemple, considérons un système macroscopique isolé composé de N particules sphériques identiques de masse m. Ces particules se trouvent dans un volume V. Si le système peut être décrit par la mécanique classique, chaque particule du système peut être, à l'instant t, décrite par ses coordonnées $\boldsymbol{r}^N \equiv \boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ et les composantes de quantité de mouvement correspondantes $\boldsymbol{p}^N \equiv \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N$ pour les trois dimensions de l'espace. L'espace des phases correspond à l'ensemble des valeurs pouvant être prises par les 6-N variables décrivant le système. Un micro-état correspond à l'ensemble des états contenus dans un élément de volume généralisé autour du point unique $\Gamma\left(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N\right)$ de l'espace des phases à 6-N dimensions. En mécanique classique, un micro-état a donc la dimension d'un "volume généralisé". A l'aide du principe d'incertitudes d'Heisenberg, il est possible de montrer que ce volume est h^{3N}, où h est la constante de Planck pour retrouver les résultats de la mécanique quantique. En coordonnées cartésiennes, les coordonnées d'un point Γ peuvent être utilisées pour écrire un Hamiltonien $\mathcal{H}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right)$ du système :

$$\mathcal{H}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right) = K_N\left(\boldsymbol{p}^N\right) + V_N\left(\boldsymbol{r}^N\right) + \Phi_N\left(\boldsymbol{r}^N\right) \tag{1.17}$$

où $K_N\left(\boldsymbol{p}^N\right)$ est l'énergie cinétique, $V_N\left(\boldsymbol{r}^N\right)$ l'énergie potentielle et $\Phi_N\left(\boldsymbol{r}^N\right)$ représente les contributions dues à un potentiel champ de force externe. Les expressions de l'énergie cinétique $K_N\left(\boldsymbol{p}^N\right)$ et de l'énergie potentielle $V_N\left(\boldsymbol{r}^N\right)$ sont :

$$K_N\left(\boldsymbol{p}^N\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \quad \text{et} \quad V_N\left(\boldsymbol{r}^N\right) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} U\left(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|\right) \tag{1.18}$$

où $U\left(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|\right)$ est un potentiel inter-particule. Si le système n'est pas soumis à un champ extérieur, alors il est spatialement homogène et supposé ici de paire isotrope. La trajectoire des particules du système au court du temps t est alors donnée par les équations d'Hamilton :

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathcal{H}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i\right)}{\partial \boldsymbol{p}_i} \quad \text{et} \quad \dot{\boldsymbol{p}}_i = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \mathcal{H}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i\right)}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{1.19}$$

Principe d'ergodicité Le but de la mécanique statistique est de calculer les propriétés observables d'un système d'intérêt à l'équilibre. De ce fait, il est nécessaire de prendre des moyennes des propriétés microscopiques du système à l'aide par exemple d'une moyenne temporelle $\overline{\mathcal{X}}$ (méthode de Boltzmann). Cette moyenne est la moyenne de tous les micro-états qui se succèdent dans le temps, elle est définie comme :

$$\overline{\mathcal{X}} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \mathcal{X}\left[\boldsymbol{r}^N(t), \boldsymbol{p}^N(t)\right] \mathrm{d}t \tag{1.20}$$

D'après le principe d'ergodicité cette moyenne temporelle équivaut, à l'équilibre, à une moyenne d'ensemble $\langle\mathcal{X}\rangle$ (voir figure 1.12). Cette moyenne d'ensemble est calculée sur un ensemble de micro-états représentatifs du système (méthode de Gibbs), où chaque configuration $\mathcal{X}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right)$ est associée à sa probabilité d'occurrence $f_0^{[N]}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right)$:

$$\langle\mathcal{X}\rangle = \iint \mathcal{X}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right) f_0^{[N]}\left(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}^N \, \mathrm{d}\boldsymbol{p}^N \tag{1.21}$$

1.4.1.2 Ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques permettent de décrire l'espace des phases en fonction de certains paramètres fixés. Quatre ensembles statistiques usuels sont généralement considérés (voir figure 1.13). Le choix de l'ensemble utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire dépend des propriétés thermodynamiques étudiées. Dans cette thèse la plupart des simulations sont réalisées dans l'ensemble canonique (NVT) ou canonique-isobarique (NPT).

Ensemble microcanonique (NVE) Dans l'ensemble microcanonique, le nombre de particules N dans le système, le volume V et l'énergie totale du système E sont constants. Ce système ne peut échanger ni particules, ni énergie, il est donc isolé d'un point de vue

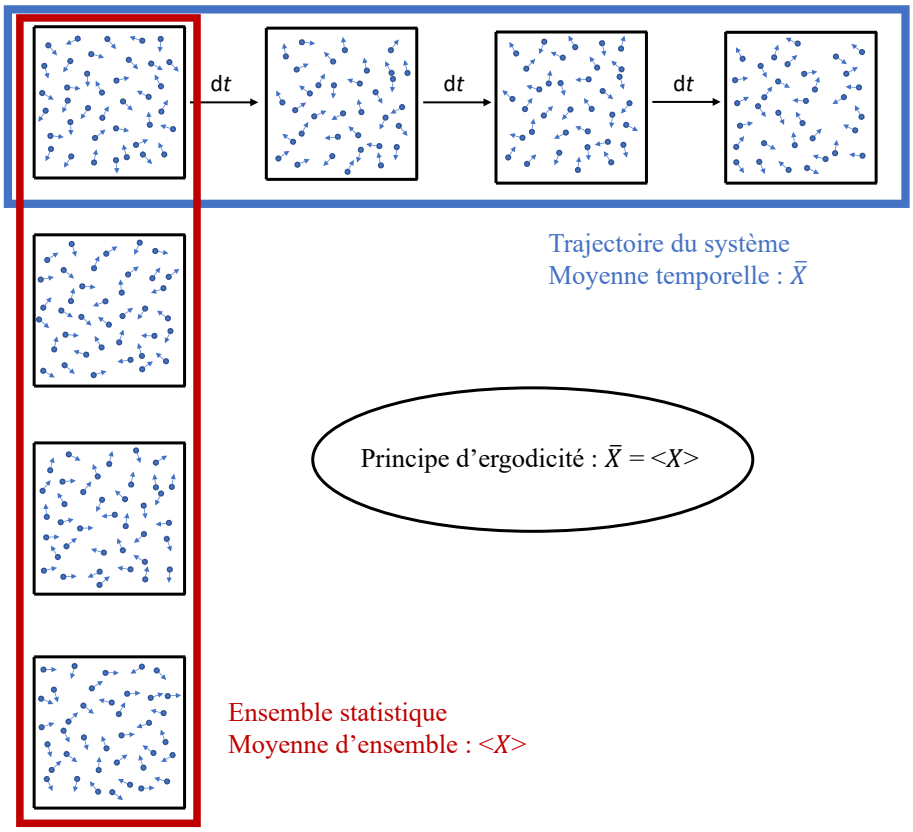


FIGURE 1.12 – Illustration du principe d'ergodicité.

thermodynamique. Les positions et quantités de mouvement des particules peuvent toutefois être variables au sein du système. Statistiquement, aucune configuration n'est favorisée par rapport à une autre, ainsi la densité de probabilité dans l'ensemble microcanonique est :

$$f_{\mathrm{NVE}}(\Gamma) = \begin{cases} \text{constante} & \text{si } \mathcal{H}(\Gamma) = E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.22}$$

et la fonction de partition correspondante Ω_{NVE} est :

$$\Omega_{\mathrm{NVE}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E) \mathrm{d}\Gamma^N \tag{1.23}$$

où $\delta(...)$ est la distribution de Dirac, h^{3N} permet d'assurer la cohérence avec la mécanique quantique, comme indiqué précédemment, et $N!$ tient compte des caractères indiscernables des atomes, que l'on ajoute ici *a posteriori* pour assurer l'extensivité de S. À travers la fonction de partition, il est en effet possible de connecter la mécanique statistique de l'ensemble microcanonique à la célèbre notion d'entropie, définie par la relation de Boltzmann :

$$S(N, V, E) = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega_{\mathrm{NVE}} \tag{1.24}$$

où S est l'entropie du système et k_{B} la constante de Boltzmann. Une fois l'entropie du système connue, il est possible d'obtenir d'autres propriétés thermodynamiques telles que

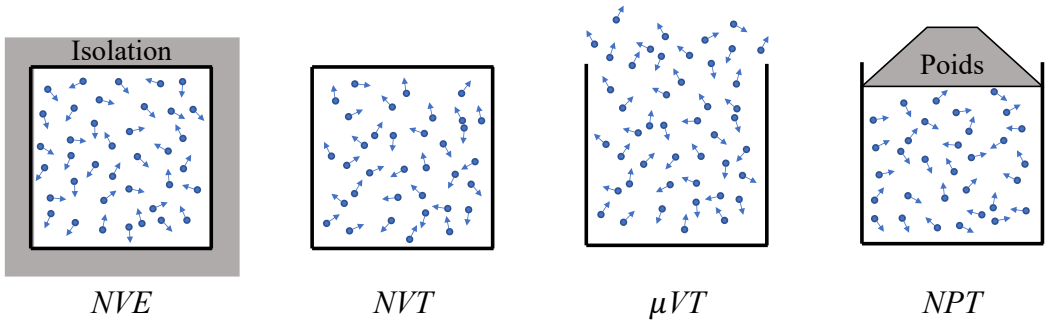


FIGURE 1.13 – Ensembles statistiques usuels.

la température T, la pression P ou le potentiel chimique μ, à travers la différentielle de l'entropie :

$$\mathrm{d}S(N,V,E) = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N \tag{1.25}$$

puis d'identifier les dérivées partielles :

$$\frac{1}{T} = k_\mathrm{B}\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVE}}{\partial E}\right)_{N,V}, \frac{P}{T} = k_\mathrm{B}\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVE}}{\partial V}\right)_{E,N}, -\frac{\mu}{T} = k_\mathrm{B}\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVE}}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{1.26}$$

Ensemble canonique (NVT) L'ensemble canonique décrit un ensemble de micro-états qui ont le même nombre de particules N, le même volume V et une température T fixée. Dans cette configuration, le système est plongé dans un réservoir de chaleur bien plus grand que lui avec lequel il peut échanger de l'énergie. Comme le thermostat est infiniment plus grand que le système, sa température reste constante malgré les échanges d'énergie avec le système. Le réservoir de chaleur peut ainsi agir comme thermostat qui permet de garder une température T constante. Dans cet ensemble, la distribution de probabilité suit une distribution de Boltzmann et s'écrit :

$$f_\mathrm{NVT}(\Gamma) = \frac{1}{\Omega_\mathrm{NVT}}\frac{1}{N!h^{3N}}\exp[-\beta\mathcal{H}(\Gamma)] \tag{1.27}$$

la fonction de partition de l'ensemble canonique est alors :

$$\Omega_\mathrm{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \exp[-\beta\mathcal{H}(\Gamma)]\mathrm{d}\Gamma \tag{1.28}$$

Dans l'ensemble canonique, la mécanique statistique est reliée au potentiel thermodynamique à l'aide de l'énergie libre d'Helmholtz $F = U - TS$, où U est l'énergie interne du système et S son entropie. La notion de potentiel thermodynamique fait ici référence à une fonction d'état, minimale à l'équilibre, ne pouvant que diminuer lors de l'évolution spontanée du système. L'énergie libre d'Helmholtz F est liée à la fonction de partition par :

$$F(N,V,T) = -k_\mathrm{B}T\ln\Omega_\mathrm{NVT} \tag{1.29}$$

Il est alors possible de calculer l'entropie du système S, la pression P et le potentiel chimique μ en utilisant la différentielle de F :

$$\mathrm{d}F(N,V,T) = -S\ \mathrm{d}T - P\ \mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N \tag{1.30}$$

Ce qui donne, en identifiant les dérivées partielles :

$$S = k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVT}}{\partial T}\right)_{N,V}, P = k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVT}}{\partial V}\right)_{N,T}, \mu = -k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVT}}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{1.31}$$

On en déduit alors l'énergie interne $U = F + TS$:

$$U = -\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NVT}}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{1.32}$$

Ensemble canonique isobarique (NPT) Dans cette configuration, le nombre de particule N, la pression P et la température T sont fixés. L'ensemble canonique isobarique (NPT) est relié à l'énergie de Gibbs G (ou enthalpie libre) qui est la somme de l'énergie libre d'Helmholtz F et d'un terme dépendant de la pression et du volume :

$$G(N,P,T) = F + PV = -k_\mathrm{B}T \ln \Omega_\mathrm{NPT} \tag{1.33}$$

où Ω_NPT est la fonction de partition de cet ensemble. Dans cette configuration, le système peut changer de volume et le thermostat fait également office de barostat. L'ensemble de probabilité dépend alors du volume V, ce qui donne pour la densité de probabilité :

$$f_\mathrm{NPT}(\Gamma, V) = \frac{1}{\Omega_\mathrm{NPT}} \exp[-\beta(\mathcal{H}(\Gamma) + PV)] \tag{1.34}$$

la fonction de partition de cet ensemble est alors donnée par :

$$\Omega_\mathrm{NPT} = \frac{\beta P}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta PV]\mathrm{d}V \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\Gamma)]\mathrm{d}\Gamma = \beta P \int_0^\infty \Omega_\mathrm{NVT} \exp[-\beta PV]\mathrm{d}V \tag{1.35}$$

où βP est un facteur nécessaire pour rendre Ω_NPT adimensionnel. Nous pouvons voir dans cette relation que la fonction de partition de l'ensemble canonique Ω_NVT et celle de l'ensemble canonique isobare sont reliées par une transformée de Laplace. La relation entre la fonction de partition et l'énergie de Gibbs $G = -k_\mathrm{B}T \ln \Omega_\mathrm{NPT}$ et les grandeurs thermodynamiques se calculent par la différentielle :

$$\mathrm{d}G(N,P,T) = -S\ \mathrm{d}T + V\ \mathrm{d}P + \mu \mathrm{d}N \tag{1.36}$$

Les dérivés partielles donnent ainsi l'expression de l'entropie S, du volume moyen V et du potentiel chimique μ :

$$S = k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NPT}}{\partial T}\right)_{P,N}, V = -k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NPT}}{\partial P}\right)_{T,N}, \mu = -k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial \ln \Omega_\mathrm{NPT}}{\partial N}\right)_{T,P} \tag{1.37}$$

Ensemble grand canonique (μVT) L'ensemble grand canonique est capable d'échanger des particules et de l'énergie avec le réservoir. Dans cet ensemble, les systèmes sont donc ouverts et le nombre de particules n'est pas fixe, seuls le sont le potentiel chimique μ, le volume V et la température T. L'état thermodynamique d'un tel système est décrit par le grand potentiel $J = U - TS - \mu N = -PV = F - \mu N$ où F est l'énergie d'Helmholtz, qui est relié à la fonction de partition par :

$$J(\mu, V, T) = -k_{\mathrm{B}} T \ln \Omega_{\mu VT} \tag{1.38}$$

avec $\Omega_{\mu VT}$ la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique. La fonction de partition et la densité de probabilité correspondante peuvent être liées aux expressions de l'ensemble canonique par un multiplicateur de Lagrange $\beta N \mu$. Comme le nombre de particules dans le système peut varier, la distribution de probabilité des micro-états dépend du nombre de particules N. La densité de probabilité dans cet ensemble est alors :

$$f_{\mu \mathrm{VT}}(\Gamma, N) = \frac{1}{\Omega_{\mu VT}} \exp[-\beta(\mathcal{H}(\Gamma) - N\mu)] \tag{1.39}$$

et la fonction de partition pour cet ensemble est :

$$\Omega_{\mu \mathrm{VT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta N \mu]}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\Gamma)] \mathrm{d}\Gamma \tag{1.40}$$

Il n'y a cette fois pas de pré-facteur pour assurer l'adimensionnalité de Ω. En écrivant la différentielle du grand potentiel J :

$$\mathrm{d}J(\mu, V, T) = -\mathrm{d}(PV) = -S \ \mathrm{d}T - P \ \mathrm{d}V - N \ \mathrm{d}\mu \tag{1.41}$$

Nous en déduisons les grandeurs thermodynamiques :

$$S = k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \ln \Omega_{\mu \mathrm{VT}}}{\partial T} \right)_{V,\mu}, P = k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \ln \Omega_{\mu \mathrm{VT}}}{\partial V} \right)_{T,\mu}, N = k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \ln \Omega_{\mu \mathrm{VT}}}{\partial \mu} \right)_{T,V} \tag{1.42}$$

1.4.2 Dynamique Moléculaire

1.4.2.1 Principe général

Les simulations de dynamique moléculaire peuvent s'approcher des expériences menées en laboratoire. Il est possible d'y mesurer des propriétés macroscopiques telles que la température, la pression ou la viscosité d'un liquide à partir d'un système particulaire. En effet, une simulation de dynamique moléculaire considère un ensemble de particule N et décrit l'évolution de leur trajectoire au cours du temps. L'évolution des positions et vitesses des particules au cours du temps est déterminée par la résolution de l'équation du mouvement de Newton. Par exemple, considérons qu'ici toutes les particules sont identiques, ponctuelles et de masse m, l'équation de mouvement de Newton s'écrit alors :

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i = m_i \boldsymbol{a}_i \tag{1.43}$$

où $\ddot{\boldsymbol{r}}_i$ est la dérivée seconde de la position par rapport au temps t, et $\boldsymbol{F}_i$ la force appliquée sur chaque particule. Cette force est obtenue à partir des potentiels d'interaction définis entre les particules :

$$\boldsymbol{F}_i = -\nabla V_i\left(\boldsymbol{r_i}\right) \tag{1.44}$$

où $\nabla \equiv \partial/\partial \boldsymbol{r}_i$ est l'opérateur nabla appliqué à l'énergie potentielle $V_i\left(\boldsymbol{r_i}\right)$ d'une particule. Le potentiel d'interaction entre deux particules i et j est généralement décrit par la somme des potentiels intramoléculaires et intermoléculaires.

1.4.2.2 Potentiels d'interaction

Les potentiels d'interaction, intervenant dans l'équation du mouvement de Newton, sont la combinaison d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Ces deux types d'interactions jouent un rôle dans l'organisation spatiale de la structure des molécules. Plusieurs potentiels d'interactions existent pour des mêmes molécules ou atomes, nous parlons de champs de force. Le choix du champ de force est crucial pour reproduire correctement les propriétés d'intérêt dans les simulations. Dans cette thèse sont principalement réalisées des simulations de systèmes liquides mono ou diphasique. Les champs de force utilisés doivent par conséquent bien reproduire les viscosités et densités des liquides considérés.

Interactions intramoléculaires L'une des premières interactions à considérer lorsque des molécules sont impliquées sont les interactions intramoléculaires. En effet, dans les systèmes moléculaires, les atomes sont liés par des liaisons covalentes qui vont définir les longueurs et angles des liaisons. Les torsions des angles (dièdres) peuvent conduire à la formation de différents conformères, et doivent également être prises en compte. Dans cette thèse, nous réalisons les simulations de dynamique moléculaire à l'aide du code LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[100]. Dans le code LAMMPS, la variation d'énergie intramoléculaire, prenant en compte toutes les contraintes de liaisons, angles et dièdres, est définie par :

$$V_{\text{intra}} = \sum_{\text{Liaisons}} K_r\left(r - r_0\right)^2 + \sum_{\text{Angles}} K_\theta\left(\theta - \theta_0\right)^2 + \sum_{\text{Dièdres}} E \tag{1.45}$$

où K_r et K_θ sont les constantes de force pour les vibrations de liaisons (r) et d'angles (θ) autour des liaisons (r_0) et angles (θ_0) d'équilibre, et :

$$\begin{aligned} E =& \frac{1}{2}K_1[1+\cos(\phi)] + \frac{1}{2}K_2[1-\cos(2\phi)] + \\ & \frac{1}{2}K_3[1+\cos(3\phi)] + \frac{1}{2}K_4[1-\cos(4\phi)] \end{aligned} \tag{1.46}$$

correspond au calcul des torsions avec l'angle dièdre ϕ par le potentiel OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations)[101] couramment utilisé pour la modélisation des molécules organiques. Pour de grandes molécules, il est également nécessaire d'ajouter

des interactions de type van der Waals ou électrostatiques entre des atomes suffisamment éloignés au sein de la molécule. Nous considérons qu'une telle interaction doit être prise en compte si les atomes sont séparés de plus de trois liaisons covalentes l'un de l'autre. Dans certains cas, pour gagner en temps de calcul, nous considérons certaines liaisons ou certains angles comme rigides. Cela évite alors le calcul des composantes impliquées dans V_{intra}. Pour rendre les liaisons ou angles rigides au sein d'une molécule, nous pouvons utiliser des algorithmes de contraintes tels que SHAKE[102]. Les étapes générales d'un tel algorithme sont les suivantes : *i)* choix de nouvelles coordonnées non contraintes (coordonnées internes), *ii)* introduction de forces de contrainte explicites, *iii)* minimisation des forces de contrainte implicitement par la technique des multiplicateurs de Lagrange ou des méthodes de projection pour garantir la rigidité des molécules.

Interactions intermoléculaires Au delà des interactions intramoléculaires, il faut également prendre en compte les interactions de types van der Waals V_{LJ} et électrostatiques V_{coul} entre les différentes particules. L'énergie d'interaction entre les particules séparées par une distance $r_{i,j}$ prend la forme :

$$V_{\text{Inter}}(r_{i,j}) = V_{\text{Coul}} + V_{\text{LJ}} = \underbrace{\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}}}_{V_{\text{Coul}}} + \underbrace{\sum_{i,j} v_{\text{LJ}}}_{V_{\text{LJ}}} \tag{1.47}$$

où q_i et q_j sont les charges respectives des particules i et j et ϵ_0 la permittivité du vide. Le terme v_{LJ} correspond au potentiel de Lennard-Jones. Il en existe plusieurs types mais le plus couramment utilisé est le potentiel 12/6 donné par l'équation (1.55). Il est à noter que le potentiel de Lennard-Jones fait intervenir les termes croisés $\epsilon_{i,j}$ et $\sigma_{i,j}$ or la plupart des champs de force ne fournissent que les coefficients de Lennard-Jones pour un atome donné ($\epsilon_{i,i}$,$\sigma_{i,i}$). Les termes croisés sont obtenus à partir des coefficients par atome à l'aide des règles de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_{i,i}\epsilon_{j,j}} \quad \text{et} \quad \sigma_{i,j} = \frac{\sigma_{i,i} + \sigma_{j,j}}{2} \tag{1.48}$$

1.4.2.3 Fondamentaux de la dynamique moléculaire

Intégration de l'équation de mouvement L'équation de mouvement est intégrée pour déduire les nouvelles positions et vitesses des atomes au cours du temps t. Plusieurs algorithmes existent pour réaliser cette opération mais dans la plupart des cas l'algorithme de Verlet est utilisé. Cet algorithme, développé par Loup Verlet[103] a un faible coût de calcul pour une bonne efficacité. La position d'un atome au temps $t + \tau$ est donnée par un développement de Taylor effectué sur sa position ($\boldsymbol{r_i}$) :

$$\boldsymbol{r}_i(t+\tau) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i(t)\tau + \frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{2m_i}\tau^2 + \frac{\tau^3}{3!}\dddot{\boldsymbol{r}}_i + \mathcal{O}\left(\tau^4\right) \tag{1.49}$$

où τ est le pas de temps de la simulation, $\boldsymbol{v}_i(t) = \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) = \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i(t)/\mathrm{d}t$ est la vitesse de l'atome i, $\dddot{\boldsymbol{r}}_i(t) = \partial^3\boldsymbol{r}_i(t)/\partial t^3$ est la troisième dérivée temporelle de la position et $\mathcal{O}\left(\tau^4\right)$

un terme résiduel du quatrième ordre. De la même manière, la position d'un atome au temps $t - \tau$ est donnée par :

$$\boldsymbol{r}_i(t-\tau) = \boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{v}_i(t)\tau + \frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{2m_i}\tau_2 - \frac{\tau^3}{3!}\dddot{\boldsymbol{r}} + \mathcal{O}\left(\tau^4\right) \tag{1.50}$$

En sommant les équations (1.49) et (1.50), nous obtenons :

$$\boldsymbol{r}_i(t+\tau) + \boldsymbol{r}_i(t-\tau) = 2\boldsymbol{r}_i(t) + \frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{m}\tau^2 + \mathcal{O}\left(\tau^4\right) \tag{1.51}$$

Le terme résiduel $\mathcal{O}\left(\tau^4\right)$ peut être négligé donnant ainsi l'algorithme de Verlet :

$$\boldsymbol{r}_i(t+\tau) \approx 2\boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r}_i(t-\tau) + \frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{m_i}\tau^2 \tag{1.52}$$

dans lequel la nouvelle position au temps $t + \tau$ est donnée en fonction des positions aux temps t et $t - \tau$ et en fonction de la force $\boldsymbol{F}_i(t)$ appliquée sur l'atome. De ce fait, l'algorithme de Verlet ne nécessite pas de connaître la vitesse d'une particule pour définir sa position suivante. Les vitesses peuvent toutefois être obtenues à partir des trajectoires. En effet, la différence entre les équations (1.49) et (1.50) donne :

$$\boldsymbol{r}(t+\tau) - \boldsymbol{r}(t-\tau) = 2\boldsymbol{v}_i(t)\tau + \frac{\tau^3}{3}\dddot{r}_i \tag{1.53}$$

L'expression de la vitesse est alors :

$$\boldsymbol{v}_i(t) = \frac{\boldsymbol{r}_i(t+\tau) - \boldsymbol{r}_i(t-\tau)}{2\tau} + \mathcal{O}\left(\tau^2\right) \tag{1.54}$$

Notons ici que la vitesse est précise seulement jusqu'à l'ordre τ^2.

Conditions périodiques L'un des inconvénients de la dynamique moléculaire est qu'elle ne permet que la simulation de petits systèmes car les simulations sont très coûteuses en temps de calcul. Par exemple dans le cas de la coalescence liquide-liquide nous pouvons au mieux modéliser des gouttes de quelques nanomètres de rayon. De tels systèmes peuvent atteindre le million d'atomes (soit 10^{-17} mol), ce qui parait très peu à l'échelle du laboratoire mais est gigantesque pour une simulation de dynamique moléculaire. Pour obtenir des temps de calculs raisonnables, les boîtes de simulation ne peuvent donc contenir qu'une quantité limitée d'atomes. Si les parois de la boîte de simulation étaient rigides, le système obtenu serait alors très petit et confiné, ce qui s'éloigne fortement des propriétés des systèmes macroscopiques. De plus, dans cette configuration, l'influence des forces de surfaces liées à la présence d'une paroi rigide serait notable. C'est pour ces raisons que les conditions périodiques sont introduites dans les simulations de dynamique moléculaire. Les conditions limites périodiques permettent de reproduire à l'infini et dans toutes les directions de l'espace la boîte initiale. Chaque particule quittant la boîte de simulation est réintégrée sur le côté opposé de la boîte (voir figure 1.14). Cette méthode a l'avantage de faire disparaître les effets de bord et de permettre le calcul de propriétés moyennes (du

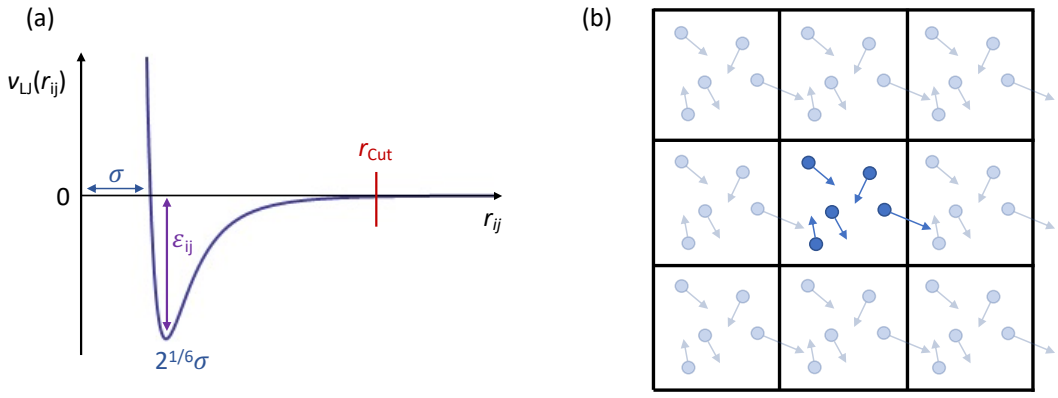


FIGURE 1.14 – Potentiel de Lennard-Jones (a) et conditions aux limites périodiques (b).

"*bulk*"). Néanmoins, le transfert de particule d'un bord à l'autre de la boîte du fait de la périodicité doit être pris en compte lors de l'intégration de l'équation de mouvement. En effet, sans correction, l'algorithme calculerait l'interaction d'une particule avec son image. Pour y pallier, seules les interactions à courte distance sont calculées. En effet, les interactions de type Lennard-Jones décroissent en r^{-n} (où r est la distance entre les particules), il n'est donc pas nécessaire de les calculer sur de très grandes distances. Considérons par exemple, le potentiel 12/6 de Lennard-Jones $v_{\mathrm{LJ}}\left(r_{ij}\right)$ entre deux particules i et j séparées d'une distance r_{ij}. Nous définissons une distance cut-off r_{Cut} telle que :

$$v_{\mathrm{LJ}}\left(r_{ij}\right) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] & r_{ij} < r_{\mathrm{Cut}} \\ 0 & r_{ij} \geq r_{\mathrm{Cut}} \end{cases} \tag{1.55}$$

où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les coefficients de Lennard-Jones caractérisant respectivement la force des interactions et la distance à laquelle le potentiel entre les particules s'annule. Le potentiel attractif est considéré comme nul au delà de la distance cut-off r_{Cut} qui doit être au maximum égale à la moitié de la taille de la boîte. Cela permet un gain en temps de calcul tout en évitant de considérer l'interaction entre une particule et son image.

Méthode de sommation d'Ewald Si le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel à courte portée qui peut être coupé à l'aide d'un cut-off, ce n'est pas le cas du potentiel électrostatique. En effet, certaines interactions comme l'interaction de Coulomb peuvent être de longue portée. Dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte les conditions périodiques de la boîte de simulation. La méthode de la sommation d'Ewald est alors utilisée pour calculer la somme des interactions entre une particule et ses images périodiques. L'énergie de Coulomb totale pour un système composé de N particules s'écrit :

$$V_{\mathrm{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{L}^{\infty}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{q_i q_j}{|\boldsymbol{L} + \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{1.56}$$

où $\boldsymbol{L}$ est le vecteur lattice correspondant à des multiples entiers d'une boîte de simulation de taille L. L'équation (1.56) converge lentement et sous certaines conditions. La sommation d'Ewald[104] propose une excellente solution à ce problème et est implémentée dans le code LAMMPS sous la forme du *particle-particle-particle mesh*[105] qui fait correspondre la charge des atomes à un maillage 3D, résoud l'équation de Poisson-Boltzmann sur le maillage, puis interpole les champs électriques sur les points du maillage pour les renvoyer aux atomes. Le point de charge d'un atome i dans la méthode de sommation d'Ewald est décrit par le point de charge même et de distributions gaussiennes de charge totale opposées dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. La fonction de distribution gaussienne pour la densité de charge $\rho_{\text{Gauss,i}}$ au point $\boldsymbol{r_i}$ s'écrit au point $\boldsymbol{r_j}$ pour la distance $r_{i,j}$:

$$\rho_{\text{Gauss},i}\left(r_{ij}\right) = q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left[-\alpha r_{ij}^2\right] \tag{1.57}$$

où α détermine la largeur à demi-hauteur de la gaussienne, le choix de cette valeur influence le coût de calcul. Le potentiel coulombien pour les interactions à longue portée V_{Long} est obtenu par transformation de Fourier de la gaussienne de densité de charge et insertion dans l'équation de Poisson. Les interactions à courte portée sont décrites à l'aide d'une fonction erreur complémentaire $\text{erfc}(x)=(2/\sqrt{\pi}\int_x^\infty \exp(-t^2)\text{d}t$. L'auto-interaction est nécessaire pour neutraliser les contributions. Cela donne enfin :

$$\begin{aligned} V_{\text{Coul}} &= V_{\text{Long}} + V_{\text{Short}} + V_{\text{Self}} = \\ &= \frac{1}{2V}\sum_{k\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}|\rho(\boldsymbol{k})|^2 \exp\left[\frac{-k^2}{4\alpha}\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{q_i q_j \,\text{erfc}\left(r_{ij}\sqrt{\alpha}\right)}{r_{ij}} - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\sum_{i=1}^{N} q_i^2 \end{aligned} \tag{1.58}$$

où V est le volume de la boîte de simulation, $\boldsymbol{k} = (2\pi/|\boldsymbol{L}|)\boldsymbol{L}$ décrit le vecteur lattice $\boldsymbol{L}$ dans l'espace de Fourier et α tronque le volume considéré avant qu'il n'atteigne la valeur cut-off.

Thermostat et barostat L'objectif principal de la dynamique moléculaire est de comprendre des phénomènes expérimentaux, dans notre cas la coalescence liquide-liquide. Il y a donc des ensembles thermodynamiques qui sont plus adaptés que l'ensemble microcanonique NVE décrivant un système isolé, notamment les ensembles NVT et NPT dans lesquels la température est fixée (voir section 1.4.1.2). Il est donc nécessaire d'introduire un thermostat et éventuellement un barostat dans les simulations de dynamique moléculaire. Plusieurs thermostats existent, dans cette thèse nous faisons le choix d'utiliser le thermostat de Nosé-Hoover. La méthode de Nosé-Hoover contrôle la température en redimensionnant le temps à l'aide d'un temps virtuel t[106, 107, 108]. Cette approche nécessite un Lagrangien de Nosé-Hoover modifié $\mathcal{L}_{\text{Nh}}$ qui a la forme suivante pour un ensemble NVT :

$$\mathcal{L}_{\text{Nh}}^{NVT} = \frac{1}{2}s^2\left(t'\right)\sum_{i=1}^{N} m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i^2 - \sum_{i<j}^{N} u\left(\boldsymbol{r}_{ij}\right) + \frac{1}{2}M_s\dot{s}^2\left(t'\right) - n_f T \ln s\left(t'\right) \tag{1.59}$$

où $s\left(t'\right) = \frac{\mathrm{d}t'}{\mathrm{d}t}$ est une fonction du temps virtuel, M_s est une masse effective reliée à $s\left(t'\right)$, T est la température désirée et $n_f = 3N + 1$ est le nombre de degrés de liberté. La masse M_s doit être déterminée empiriquement et influence les fluctuations d'énergie cinétique. Pour l'ensemble NPT, le Lagrangien s'écrit :

$$\mathcal{L}_{\mathrm{Nh}}^{NPT} = \frac{1}{2}V^{2/3}s^2\left(t'\right)\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\boldsymbol{r}}_i^2 - \sum_{i<j}^{N} u\left(V^{1/3}\boldsymbol{r}_{ij}\right) + \frac{1}{2}M_s\dot{s}^2\left(t'\right) + \frac{1}{2}M_v\dot{V}^2 - n_f T\ln s\left(t'\right) - PV \tag{1.60}$$

où V est le volume contrôlé qui est exprimé en terme de coordonnées physiques et normalisées $\boldsymbol{r'}$ et $\boldsymbol{r}$ avec $V^{1/3} = \boldsymbol{r'}/\boldsymbol{r}$. P et T sont des paramètres initiaux de la simulation. M_v est une autre masse qui peut être considérée comme un piston altérant le volume au moyen d'un changement de volume uniforme dû aux conditions limites périodiques. Les hamiltoniens correspondants ont la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{Nh}}^{NVT} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\dot{\boldsymbol{r}}_i^2 + \sum_{i<j}^{N} u\left(r_{ij}\right) + \frac{1}{2}M_s\left(\frac{\dot{s}\left(t'\right)}{s\left(t'\right)}\right)^2 + n_f T\ln s\left(t'\right) \tag{1.61}$$

et :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{Nh}}^{NPT} = \frac{1}{2}V^{2/3}\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\boldsymbol{r}}_i^2 + \sum_{i<j}^{N} u\left(V^{1/3}\boldsymbol{r}_{ij}\right) + \frac{1}{2}M_s\left(\frac{\dot{s}\left(t'\right)}{s\left(t'\right)}\right)^2 + \frac{1}{2}M_v\left(\frac{\dot{V}}{s\left(t'\right)}\right)^2 + n_f T\ln s\left(t'\right) + PV \tag{1.62}$$

1.5 Conclusions

1.5.1 Apport de la thèse

Actuellement, les théories de la coalescence sont basées sur des modèles continus. A l'échelle du procédé, un taux de coalescence peut être obtenu par des approches semi-empiriques. Pour améliorer ces évaluations, il est nécessaire de décrire en détail le mécanisme de coalescence. Les modèles de déformation de gouttes et de drainage développés dans la littérature ont permis de mieux comprendre le phénomène. Toutefois, ils reposent généralement sur une approche continue qui ne peut pas prendre en considération les forces moléculaires. Or les forces moléculaires, de type van der Waals ou électrostatiques, jouent un rôle fondamental dans les mécanismes de coalescence mis en jeu à l'échelle nanométrique. Ce sont elles qui vont notamment être responsables de la rupture du film et de la formation du pont liquide entre les deux gouttes. Les fluctuations thermiques des interfaces ont également un rôle important et font de la coalescence un phénomène stochastique.

Le but de cette thèse est de comprendre et de prédire la coalescence de gouttes à l'échelle nanométrique pour améliorer les modèles aux plus grandes échelles. Comme vu tout au long de ce chapitre, beaucoup de paramètres régissent la coalescence et diverses

forces sont mises en jeu. Notre objectif est d'offrir une observation détaillée du phénomène en utilisant la dynamique moléculaire pour réaliser des expériences numériques de coalescence de gouttes. Les facteurs influents sont identifiés, et les étapes de fin de drainage, de rupture et formation du pont liquide analysées en détails. Les informations résultant des expériences de dynamique moléculaire permettent d'améliorer la compréhension du phénomène de coalescence de gouttes en milieu liquide en répondant aux questions encore ouvertes.

L'approche moléculaire de la coalescence permet donc de décrire le mécanisme de rupture du film, en décrivant la formation du pont liquide et la fin du drainage. Toutefois, comme évoqué précédemment, les simulations de dynamique moléculaire sont limitées dans le temps et l'espace. Elles permettent de décrire des phénomènes ayant lieu à l'échelle nanométrique sur une durée de quelques dizaines de nanosecondes. Une telle approche n'est donc pas suffisante pour décrire le procédé. Aussi, un des grands objectifs de cette thèse est de construire un modèle probabiliste de coalescence pouvant être couplé avec des modèles mésoscopiques de type CFD et ainsi proposer une modélisation multi-échelle de la coalescence. La construction de ce modèle probabiliste passe par une étude statistique basée sur plusieurs dizaines de simulations de coalescence d'un même système de nanogouttes en variant les vitesses individuelles des molécules d'une simulation à l'autre.

1.5.2 Plan d'étude

L'étude se fait à l'échelle moléculaire grâce à des simulations de dynamique moléculaire, le plan d'étude est résumé sur la figure 1.15.

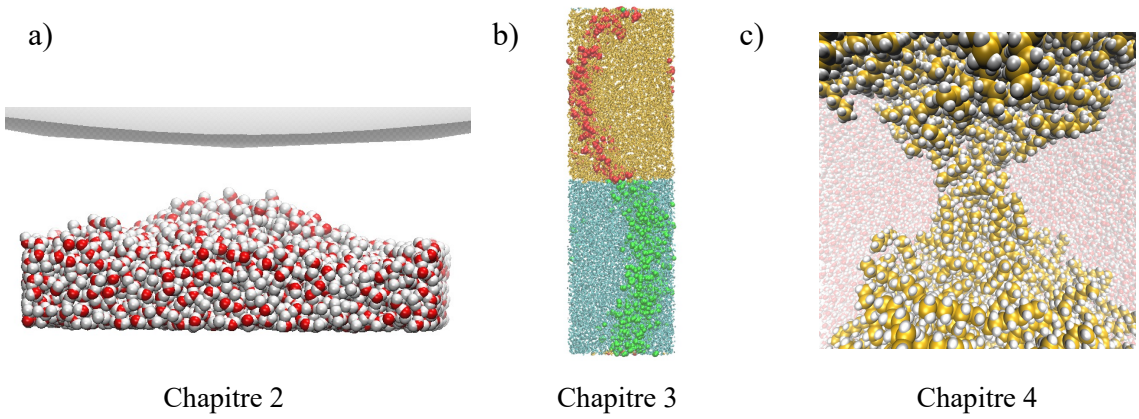


Figure 1.15 – Plan d'étude adopté : a) Déformation d'un liquide prés d'une pointe AFM, b) Écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique, c) Effets stochastiques dans la coalescence.

Tout d'abord, comme la coalescence est initiée par les fluctuations thermiques, il est nécessaire de modéliser l'instabilité des interfaces. Ce phénomène est étudié dans le cas

d'un film liquide déposé sur un substrat interagissant avec une pointe de microscope à force atomique (AFM) (Chapitre 2). Cette configuration est un cas simple de coalescence dans lequel la pointe AFM représente une goutte rigide et le film liquide est le cas limite d'une goutte de rayon infini. La pointe AFM est approchée du film liquide dont la surface se déforme du fait d'interactions de van der Waals avec la pointe. Au delà d'une distance critique, l'interface devient instable et un phénomène de saut, dans lequel le film liquide entre directement en contact avec la pointe, est observé. A travers une étude paramétrique, nous étudions les facteurs influant sur la distance du saut et la hauteur de déformation de l'interface liquide.

Nous étudions ensuite le drainage du film interfacial à l'échelle moléculaire (Chapitre 3). Pour cela, un système dit *slab* consistant en un empilement de couches d'eau et d'huile séparées par des interfaces planes est construit. Ce système représente le cas limite d'un film liquide piégé entre deux gouttes de rayons infinis (ou suffisamment grands par rapport à l'échelle moléculaire). Les films liquides sont soumis à des forces extérieures dans le but de provoquer et étudier l'écoulement du film interfacial. Un intérêt particulier est accordé au glissement aux interfaces et à son rôle dans la dynamique de drainage.

Nous étudions enfin les effets stochastiques mis en jeu dans l'initiation de la coalescence (Chapitre 4). Pour cela, une étude statistique est réalisée sur des dizaines de simulations de coalescence de gouttes d'huile dans l'eau. Ces simulations ont des systèmes initiaux très proches mais distincts pour permettre l'obtention d'une statistique sur les temps de coalescence. À partir de ces données, un modèle probabiliste du temps de coalescence est établi. En couplant ce modèle probabiliste avec les résultats issus du modèle de drainage, un mécanisme de coalescence à l'échelle moléculaire est proposé.

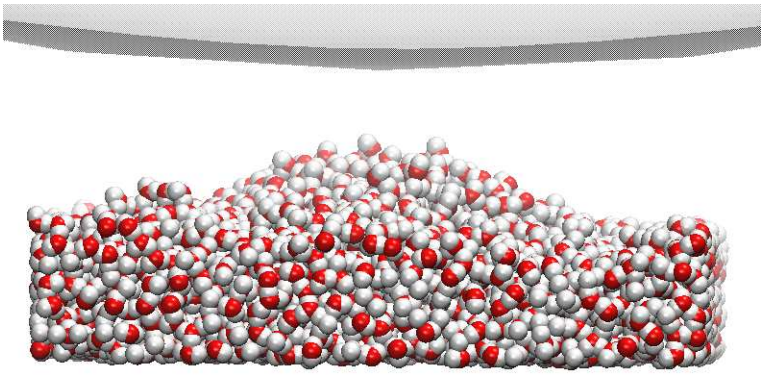
1.5.3 Méthodologie générale

Pour chaque étude menée, *i.e.* dans chacun des chapitres de cette thèse, les approches continue et moléculaire sont comparées pour rester dans une logique de modélisation multi-échelle. La méthodologie générale adoptée dans chaque cas est la même et peut être résumée ainsi :

- Approche théorique et description du phénomène à partir d'un modèle ou d'équations continus.
- Préparation des simulations de dynamique moléculaire : construction des coordonnées initiales des atomes, minimisation et équilibration pour chaque système étudié.
- Simulation du phénomène d'intérêt par dynamique moléculaire sur les systèmes équilibrés.
- Traitement des résultats issus des simulations de dynamique moléculaire.
- Comparaison des résultats de dynamique moléculaire avec les prédictions du modèle théorique continu correspondant et interprétation générale des résultats.

Chapitre 2

Déformation d'un liquide près d'une pointe AFM



Dans ce chapitre, nous étudions le comportement d'un film mince liquide déposé sur un substrat aux abords d'une pointe AFM. La surface du liquide peut se déformer ou entrer en contact direct avec la pointe sous l'effet de l'interaction avec celle-ci. Il s'agit d'un cas simple de coalescence dans lequel une goutte, la pointe AFM, est rigide, et l'autre, le film liquide, est une goutte déformable de rayon infini. Ce problème peut être approché de manière théorique, expérimentale et par simulation moléculaire. Il est donc possible d'en fournir une description très approfondie. L'originalité de l'étude repose sur le fait que les phénomènes qui y sont observés et décrits peuvent être, dans une certaine mesure, étendus à la coalescence liquide-liquide. Ce travail a fait l'objet d'une publication : L. Hilaire, B. Siboulet, R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, P. Tordjeman, S. Charton and J-F Dufrêche ; *Langmuir* (2020), 36, 8993-9004[109].

2.1 Introduction

Depuis 1986, le Microscope à Force Atomique (AFM) a permis l'investigation de propriétés de matériaux telles que l'élasticité ou l'adhésion, ainsi que le calcul des constantes de Hamaker qui leur sont associées[45]. Les mesures AFM ont atteint une résolution mo-

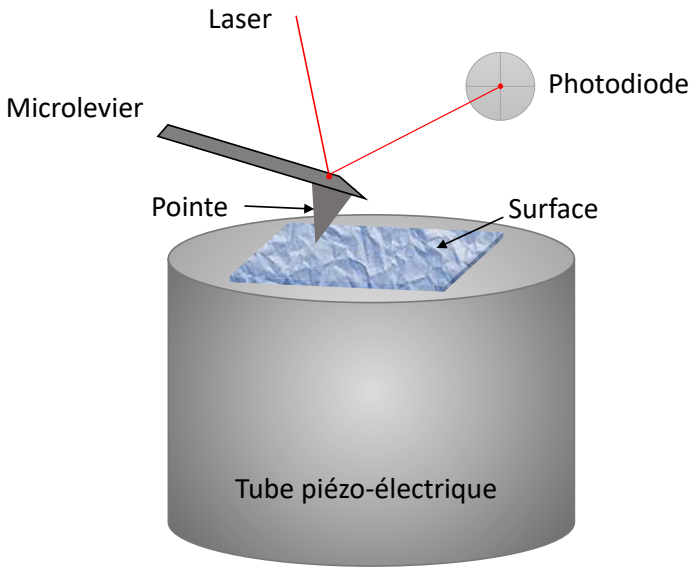


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du principe de l'AFM.

léculaire et peuvent mesurer des forces de surface jusqu'à 10^{-12} N[46]. Le développement de cet outil a considérablement amélioré la topographie des surfaces[110, 111, 112] et la caractérisation des échantillons liquides[113, 114, 115]. Une sonde AFM est constituée d'une pointe attachée à l'extrémité libre d'un microlevier. Quand la sonde est approchée de la surface d'un échantillon, la position de la pointe et la flexion du microlevier varient en réponse à l'interaction entre les atomes de l'échantillon et ceux de la pointe. Cette variation de position est mesurée à l'aide d'un laser. Le principe de l'AFM est représenté sur la figure 2.1. Toutefois, quand la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon diminue pour atteindre une valeur critique, un phénomène de saut (en anglais : *jump to contact*) se produit[116, 117, 118]. Lors du saut, la force d'interaction augmente drastiquement et l'échantillon adhère à la pointe. Ce phénomène, brusque, est rencontré dans le cas de mesures sur des échantillons liquides car ceux-ci peuvent se déformer amplement sous l'effet de l'interaction avec la pointe[119, 120, 121].

Lors de mesures AFM, il faut éviter que le contact entre l'échantillon et la pointe ne se produise. Il faut donc comprendre et décrire ce phénomène. Il est également nécessaire de s'intéresser à la façon dont la surface se déforme sous l'effet de son interaction avec la pointe. Plusieurs modèles ont été proposés[122, 123] pour décrire ce phénomène, mais, étant basés sur une théorie continue, ils manquent de précision à l'échelle moléculaire. En effet, à cette échelle, l'environnement d'une particule est composé d'un ensemble discret de particules et s'assimile moins bien à un milieu continu[83]. Les propriétés considérées constantes dans un modèle continu peuvent devenir hétérogènes à petite échelle et conduire à un comportement de la matière déviant du comportement théorique. Grâce au développement de grandes puissances de calcul, la modélisation de nanosystèmes a été

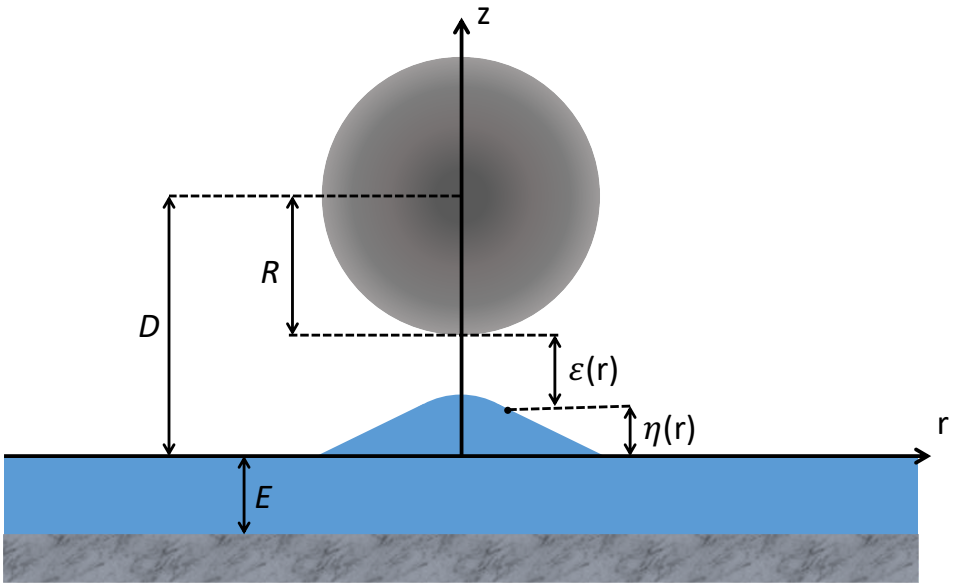


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'interaction entre une pointe AFM de rayon R et un film d'eau liquide d'épaisseur E déposé sur un substrat.

rendue possible et est dorénavant accessible[124]. Ceci permet alors de vérifier et d'ajuster les modèles théoriques. La dynamique moléculaire (DM) est l'un des outils les plus adaptés à cet effet. Par ailleurs, sa pertinence pour la description du saut a déjà été démontrée[125].

L'objectif de cette étude est d'améliorer la compréhension du saut de l'échantillon dans le cas de films très fins qu'il est difficile d'étudier de manière expérimentale. La vision atomique que confère la DM est parfaitement adaptée à l'étude des nanosystèmes. Dans ce chapitre, des systèmes composés de pointes AFM de différents rayons en interaction avec des films d'eau liquide d'épaisseurs variées sont modélisés. Les films liquides sont déposés sur des substrats plats et immobiles. La déformation de la surface du film et le saut sont atteints par la simulation de l'approche de la pointe.

Dans la suite de ce chapitre, la déformation de nature axisymétrique de la surface est notée $\eta(r)$, et la distance entre le centre de la pointe et la hauteur de l'interface non déformée est notée D. L'écart entre l'extrémité basse de la pointe et la hauteur de déformation en r est notée $\epsilon(r)$. Le système considéré est schématisé sur la figure 2.2. La distance critique à laquelle se produit le saut est notée $D_{\min}$, la hauteur maximale de déformation en $r = 0$, $\eta_{\max}$, et l'écart minimum entre la surface déformée et la pointe au moment du *jump-to-contact*, $\epsilon_{\min}$. Ces différents paramètres sont reliés par l'expression :

$$D_{\min} = R + \eta_{\max} + \epsilon_{\min} \tag{2.1}$$

2.2 Méthodes : simulation continue et atomique

Le but de cette étude est de comprendre et de modéliser la déformation de l'interface et de décrire les phénomènes qui conduisent au saut. Nous utiliserons à cet effet trois modèles (voir figure 2.3) : deux modèles continus et un modèle moléculaire. Pour justifier cela, considérons que nous souhaitions aborder simplement le problème à l'aide d'un modèle dit *en géométrie infinie* et par dynamique moléculaire. Le modèle géométrie infinie a été élaboré par Ledesma-Alonso, Legendre et Tordjeman[6] dans le but d'interpréter les expériences AFM. Les caractéristiques des deux modèles sont les suivantes :

Modèle géométrie infinie[6]

- Caractérisation de la déformation jusqu'à $r \to \infty$
- Distance critique obtenue par la divergence des profils de déformation
- Adapté aux échelles macroscopique et mésoscopique

Dynamique moléculaire

- Prise en compte des fluctuations thermiques
- Profil de déformation contraint par la périodicité 3D de la boîte de simulation
- Adapté à l'échelle moléculaire

Chaque modèle a donc ses avantages mais pour notre étude portant sur des films très fins à l'échelle moléculaire, la comparaison entre les deux peut s'avérer délicate. C'est pourquoi nous introduisons un troisième modèle, dit *en géométrie confinée*. S'agissant d'un modèle continu, il suit les mêmes hypothèses que le modèle en géométrie infinie. Toutefois, pour une meilleure comparaison avec la dynamique moléculaire des contraintes supplémentaires sont considérées :

Modèle en géométrie cylindrique confinée

- Caractérisation de la déformation uniquement jusqu'en $r = r_{\max}$ où $r_{\max}$ dépend de la dimension de la boîte de dynamique moléculaire
- $\eta(r_{\max}) = 0$ et $\eta'(r_{\max}) = 0$, c'est-à-dire que le profil est plat et à hauteur de l'interface non-déformée sur le bord. Cela permet de mimer les conditions périodiques rencontrées en dynamique moléculaire

2.2.1 Définition des potentiels d'interaction communs aux méthodes continue et atomique

Le modèle proposé[6, 126] pour décrire la déformation de la surface est appliqué à un système composé d'une pointe AFM en interaction avec un film liquide déposé sur un substrat plat. La déformation de la surface est due aux forces de dispersion existant entre la pointe et l'échantillon[45]. La déformation peut être quantitativement décrite par une équation de Laplace généralisée qui exprime la différence de pression à travers une interface courbée en prenant en compte les effets des forces de dispersion, de tension de

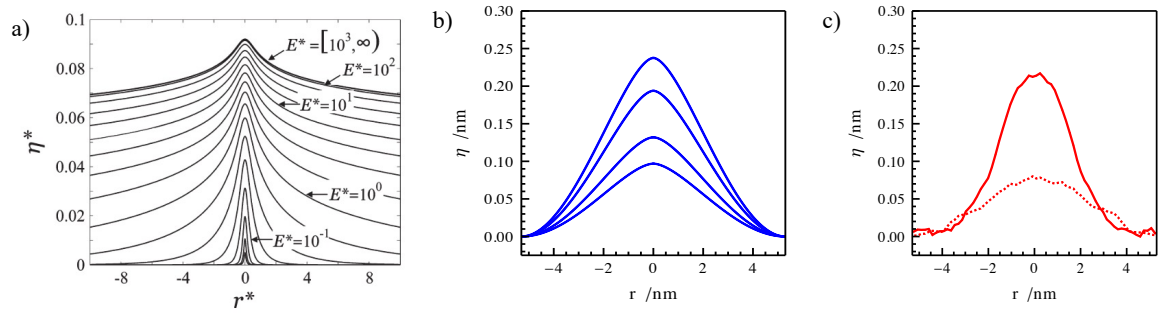


FIGURE 2.3 – Profils de déformation obtenus par : a) le modèle en géométrie infinie[6], b) le modèle en géométrie cylindrique confinée, c) dynamique moléculaire.

surface et potentiellement de gravité. Dans notre configuration, il existe des forces de dispersion, d'une part, entre le liquide et le substrat et, d'autre part, entre la pointe et le liquide. Les expressions de ces deux forces dérivent des équations de Hamaker[127] et sont premièrement évaluées dans le cas d'une interface non déformée. Pour obtenir l'expression de la force de Hamaker entre le substrat et le liquide, nous considérons l'interaction entre un point quelconque M du substrat et un point quelconque O du liquide. Nous appliquons la même méthode pour obtenir l'expression de la force de Hamaker entre la pointe et le liquide. Les systèmes sont représentés sur la figure 2.4.

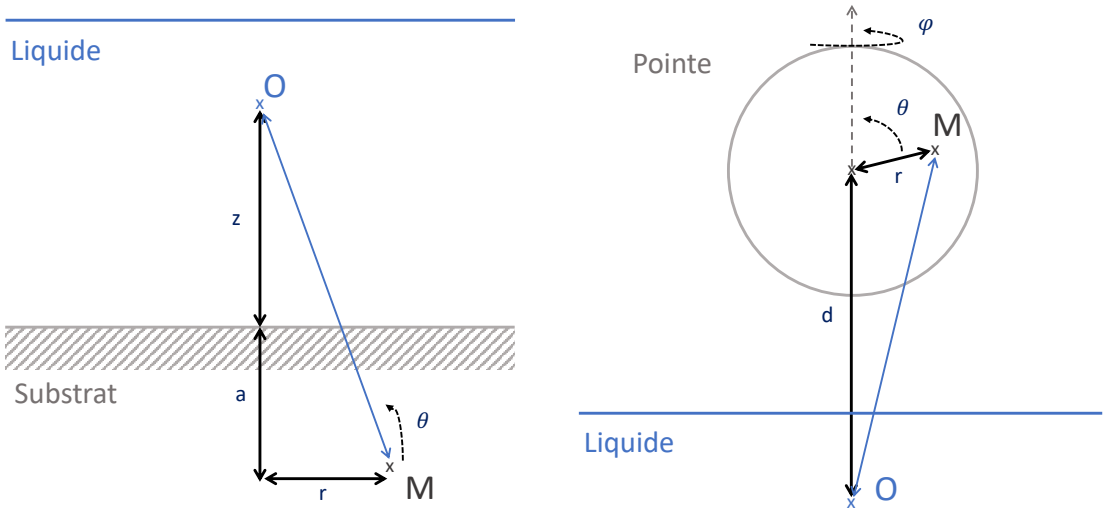


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de l'interaction entre un point du liquide et un substrat plat (gauche) et entre un point du liquide et une pointe sphérique (droite).

L'énergie d'interaction U_{ls} entre un point O du film liquide et le substrat de densité de particule ρ_{sub} est obtenue par intégration du potentiel de Hamaker en coordonnées

cylindriques :

$$U_{\mathrm{ls}} = -\int\int\int \frac{\lambda}{||\mathbf{OM}||^6}\rho_{\mathrm{sub}}\mathrm{d}\tau = -\int_0^{+\infty}\mathrm{d}a\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{+\infty}\mathrm{d}r\frac{\lambda r\rho_{\mathrm{sub}}}{\left((z+a)^2+r^2\right)^3} \tag{2.2}$$

où λ est la constante de London-van der Waals. L'intégration donne directement le potentiel U_{ls} :

$$U_{\mathrm{ls}} = -\frac{\pi\rho_{\mathrm{sub}}\lambda}{6z^3} \tag{2.3}$$

De même, l'énergie d'interaction U_{pl} entre un point O du film liquide et une sphère de rayon R et de densité de particule ρ_{pointe} est obtenue par intégration du potentiel de Hamaker en coordonnées sphériques :

$$U_{\mathrm{pl}} = \int\int\int \mathrm{d}\tau\frac{-\lambda}{||\mathbf{OM}||^6}\rho_{\mathrm{pointe}} = \int_0^{r}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\frac{-\lambda\rho_{\mathrm{pointe}}r^2\sin\theta}{(r^2+2rd\cos\theta+d^2)^3} \tag{2.4}$$

L'intégration donne alors le potentiel U_{pl} :

$$U_{\mathrm{pl}} = -\frac{4\pi r^3\rho_{\mathrm{pointe}}\lambda}{3(d^2-r^2)^3} \tag{2.5}$$

Dans cette section deux approches du calcul de ces potentiels sont comparées. La première est une approche continue basée sur une description macroscopique de l'hydrostatique (ou de la thermodynamique) du système. La seconde prend en compte la structure atomistique de la matière à travers des simulations de dynamique moléculaire.

2.2.2 Modèle continu

Dans le modèle continu[6], l'équation de Laplace est généralisée par l'ajout de l'effet des forces externes de van der Waals sur la pression hydrostatique. À l'équilibre hydrostatique, la pression dans le liquide P_{liq} est exprimée par :

$$-\mathbf{grad}P_{\mathrm{liq}} + \mathbf{f}_{\mathrm{ls}} + \mathbf{f}_{\mathrm{pl}} = \mathbf{0} \tag{2.6}$$

où $\mathbf{f}_{\mathrm{ls}}$ et $\mathbf{f}_{\mathrm{pl}}$ sont respectivement les densités de force externe du substrat et de la pointe. En considérant la densité de l'eau ρ_{w} constante, la contribution du substrat est :

$$\mathbf{f}_{\mathrm{ls}} = -\rho_{\mathrm{w}}\mathbf{grad}U_{\mathrm{ls}} = -\mathbf{grad}(\rho_{\mathrm{w}}U_{\mathrm{ls}}) \tag{2.7}$$

et celle de la pointe :

$$\mathbf{f}_{\mathrm{pl}} = -\rho_{\mathrm{w}}\mathbf{grad}U_{\mathrm{pl}} = -\mathbf{grad}(\rho_{\mathrm{w}}U_{\mathrm{pl}}) \tag{2.8}$$

La pression dans le liquide s'écrit ainsi :

$$P_{\mathrm{liq}} = P^0_{\mathrm{liq}} - \rho_{\mathrm{w}}U_{\mathrm{ls}} - \rho_{\mathrm{w}}U_{\mathrm{pl}} = P^0_{\mathrm{liq}} + \frac{\rho_{\mathrm{w}}\rho_{\mathrm{sub}}\pi\lambda}{6z^3} + \frac{4\pi R^3\lambda\rho_{\mathrm{pointe}}\rho_{\mathrm{w}}}{3(d^2-R^2)^3} \tag{2.9}$$

En introduisant la constante de Hamaker entre le liquide et le substrat :

$$H_{\mathrm{ls}} = \pi^2\lambda\rho_{\mathrm{w}}\rho_{\mathrm{sub}} \tag{2.10}$$

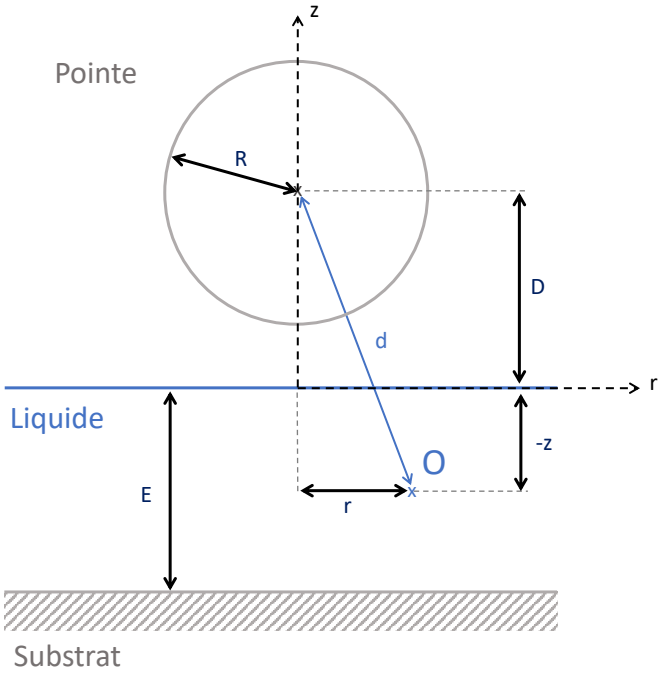


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de l'interaction entre une pointe AFM et un point O du liquide situé à une hauteur z et à une distance r de l'axe de symétrie. Notons que dans cette représentation $z < 0$.

et entre le liquide et la pointe :

$$H_{\mathrm{pl}} = \pi^2 \lambda \rho_{\mathrm{w}} \rho_{\mathrm{pointe}} \tag{2.11}$$

Nous obtenons l'expression suivante :

$$P_{\mathrm{liq}} = P^0_{\mathrm{liq}} + \frac{H_{\mathrm{ls}}}{6\pi z^3} + \frac{4R^3 H_{\mathrm{pl}}}{3\pi (d^2 - R^2)^3} \tag{2.12}$$

Considérons désormais les distances définies sur la figure 2.5 (notons qu'ici z est modifié), la pression locale dans le liquide s'exprime :

$$P_{\mathrm{liq}} = P^0_{\mathrm{liq}} + \frac{H_{\mathrm{ls}}}{6\pi \left(E + z\right)^3} + \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{3\pi} \frac{1}{\left[(D - z)^2 + r^2 - R^2\right]^3} \tag{2.13}$$

Une expression similaire peut-être obtenue pour la pression locale dans le gaz P_{gaz}, mais du fait de la très faible densité, l'effet des forces de van der Waals peut être négligé. La pression est considérée comme homogène et $P_{\mathrm{gaz}} = P^0_{\mathrm{gaz}}$.

Considérons désormais l'interface gaz/liquide située à la hauteur $z = \eta(r)$. L'équation de Laplace donne :

$$2\kappa\gamma = P_{\mathrm{liq}} - P_{\mathrm{gaz}} \tag{2.14}$$

où κ est la courbure locale de la surface liquide, exprimée positivement lorsque la courbure est du côté du liquide, et γ la tension de surface. Nous obtenons finalement :

$$2\kappa\gamma = -\frac{\gamma}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{r\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}r}}{\sqrt{1+\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}r}\right)^2}}\right) = \Delta P^0 + \frac{H_{\mathrm{ls}}}{6\pi\left(\eta+E\right)^3} + \frac{4H_{\mathrm{pl}}R^3}{3\pi\left[\left(D-\eta\right)^2+r^2-R^2\right]^3} \quad (2.15)$$

où $\Delta P^0 = P^0_{\mathrm{liq}} - P^0_{\mathrm{gaz}}$. La solution de cette équation différentielle $\eta(r)$ correspond au profil d'équilibre de la surface du film d'eau. Ce profil n'est pas plat du fait des interactions de van der Waals prédominantes de la pointe AFM.

L'équation (2.15) est résolue dans deux géométries différentes :

- Dans le cas d'une surface infinie, le terme de pression ΔP^0 peut être obtenu pour $r \to +\infty$. En effet, à une distance infinie de la pointe, la surface est plane ($\kappa = 0$) et $\eta = 0$. L'expression du terme de pression est alors :

$$\Delta P^0 = -\frac{H_{\mathrm{ls}}}{6\pi\left(E\right)^3} \quad (2.16)$$

  Nous retrouvons alors l'équation du modèle géométrie infinie[6].
- Dans le cas d'un volume cylindrique confiné de rayon $r_{\max}$, l'équation est résolue jusqu'en $r = r_{\max}$. Les conditions aux limites doivent être $\eta(r_{\max}) = 0$ et $\eta'(r_{\max}) = 0$ pour s'assurer que le profil soit plat et à hauteur de l'interface non déformée en $r_{\max}$. Quand plusieurs profils sont solutions, le terme de pression ΔP^0 correspond à celui qui est continu en $r = 0$.

La résolution de l'équation de Laplace dans un volume cylindrique confiné est considérée comme mimant le mieux les simulations de dynamique moléculaire. En effet, en dynamique moléculaire les boîtes de simulations sont périodiques dans toutes les directions de l'espace et ne peuvent donc pas être considérées comme des surfaces infinies. Le profil est donc dans un espace confiné et la comparaison avec la résolution en géométrie cylindrique est adaptée, bien que la section horizontale des boites de simulation soit carrée. Le paramètre $r_{\max}$ a été choisi pour que la surface du cylindre $\pi r^2_{\max}$ coïncide avec celle de la boîte de simulation L^2 soit que $r_{\max} = L/\sqrt{\pi}$. Avec une boîte de simulation de $L = 7,5$ nm, nous obtenons $r_{\max} = 4,23$ nm.

Lorsqu'un terme gravitationnel $-\rho_{\mathrm{w}} g\eta$ est ajouté dans le terme de droite de l'équation (2.15), trois régimes distincts sont obtenus par la résolution en surface infinie[6]. Ces régimes dépendent de l'épaisseur du film E et sont délimités par deux épaisseurs de film caractéristiques, E_γ et E_{g}, reliées aux longueurs caractéristiques λ_{F} et λ_{C}. La longueur caractéristique d'épaisseur de film λ_{F} est le ratio entre la tension de surface et les forces de Hamaker et λ_{C} est la longueur capillaire :

$$\lambda_{\mathrm{F}} = \left(\frac{2\pi\gamma E^4}{H_{\mathrm{ls}}}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \lambda_{\mathrm{C}} = \left(\frac{\gamma}{\Delta\rho g}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

Les expressions de E_γ et E_g proposées par le modèle semi-analytique sont[6] :

$$E_\gamma = \left(\frac{R^2 H_\mathrm{ls}}{2\pi\gamma}\right)^{1/4} \quad \text{et} \quad E_\mathrm{g} = \left(\frac{H_\mathrm{ls}}{2\pi\Delta\rho g}\right)^{1/4} \tag{2.18}$$

Les trois tendances suivantes sont observées :

- Un régime dit *film mince* est obtenu pour $E < E_\gamma$. Dans ce régime $\lambda_\mathrm{F} << \lambda_\mathrm{C}$, l'interaction du substrat est dominante. Le liquide se comporte comme une petite goutte ou un petit film suivant le type de mouillage. Les effets de pression de disjonction sont importants[128]. L'action du substrat sur l'interface domine et compense l'action exercée par la pointe. D_min et η_max sont indépendants du diamètre de la pointe, mais corrélés à l'épaisseur du film. La déformation de l'interface est limitée à une petite zone de très grande courbure.

- Un régime dit *bulk* est obtenu pour $E > E_\mathrm{g}$. Dans ce régime $\lambda_\mathrm{F} >> \lambda_\mathrm{C}$, les forces gravitationnelles sont prédominantes et tendent à aplatir la surface. L'interface n'est plus sujette à l'action du substrat, la déformation est moins localisée et d'une moindre courbure. η_max et D_min sont tout deux dépendants du rayon de la pointe et indépendant de l'épaisseur du film.

- Pour $E_\gamma \leq E \leq E_\mathrm{g}$, un comportement intermédiaire est prédit. η_max et D_min sont des fonctions croissantes de l'épaisseur du film et tendent vers une valeur plateau dépendant du rayon de la pointe.

Des mesures AFM ont été réalisées pour tester le modèle et ont été concluantes pour les régimes *bulk* et intermédiaire. Les études du régime *film mince* sont toutefois limitées du fait de la difficulté de mener des mesures AFM sur des films ayant des épaisseurs de quelques nanomètres. Le but de cette étude est de fournir une meilleure description du régime *film mince* en utilisant une approche moléculaire.

2.2.3 Méthode : dynamique moléculaire

Il a déjà été démontré grâce à des simulations de dynamique moléculaire que l'équation de Laplace restait valide à l'échelle nanométrique[129]. Le modèle continu ainsi valide à l'échelle moléculaire peut être comparé à des simulations de dynamique moléculaire du phénomène. Ici, les simulations modélisant la déformation de l'interface et le saut sont réalisées avec le code LAMMPS[100]. Le domaine de simulation illustré sur la figure 2.2 comprend une pointe AFM de rayon R et un film liquide d'épaisseur E déposé sur un substrat plat. Le centre de la pointe est situé à une distance D de la surface liquide non-déformée.

De la même manière que dans l'approche continue, les interactions pointe/liquide et liquide/substrat sont considérées pour décrire le système. Toutefois, du fait de sa nature discrète, une troisième interaction, qui est celle d'une molécule d'eau avec une autre doit être considérée en dynamique moléculaire. Cette interaction eau/eau est modélisée avec le modèle d'eau *Extended Simple Point Charge* (SPC/E). Dans ce modèle, les atomes d'oxygène sont considérés comme des particules de Lennard-Jones (LJ) chargées et les atomes d'hydrogène comme des particules chargées dépourvues d'interactions LJ[130]. Le modèle SPC/E impose des contraintes sur la longueur de la liaison O-H et la valeur de l'angle H-O-H qui sont fixés à 1Å et 109,47° respectivement[131]. Ces contraintes sont appliquées avec l'algorithme SHAKE[102].

L'énergie potentielle U_{ij} entre deux atomes i et j séparés par une distance r_{ij} correspond à un potentiel LJ 12/6 associé à une interaction électrostatique :

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{2.19}$$

où (ϵ, d) sont les coefficients LJ des atomes correspondants, q_i et q_j leurs charges, et r est la distance entre le site i et le site j. Pour diminuer le temps de calcul, un rayon de coupure r_c est attribué au potentiel LJ. Au-delà de ce rayon de coupure, le potentiel est égal à 0. Le potentiel est alors décalé pour éviter une discontinuité en r_c. Au delà du rayon de coupure, le terme électrostatique est calculé par la méthode *particle-particle-particle mesh* (P3M)[105].

Pour simuler l'interaction entre un atome du liquide et le substrat situé à une distance z, le potentiel U_ls est considéré :

$$U_\mathrm{ls} = -\frac{\pi\rho_\mathrm{sub}\lambda}{6z^3} = -\frac{H_\mathrm{ls}}{6\pi\rho_\mathrm{w} z^3} \tag{2.20}$$

Il est approché par un potentiel LJ 9/3 qui est attribué à un mur non chargé. En dynamique moléculaire, un mur est une surface fictive à laquelle est attribué un potentiel. Le potentiel LJ 9/3 prend la forme suivante :

$$U_\mathrm{mur}(z_i) = \epsilon_\mathrm{sub} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{d_\mathrm{sub}}{z_i} \right)^{9} - \left(\frac{d_\mathrm{sub}}{z_i} \right)^{3} \right] \tag{2.21}$$

où z_i est la distance entre le i-ème atome du mur et l'atome qui lui est perpendiculaire. Une distance de coupure z_c est attribuée au potentiel selon l'axe z. Le premier terme du potentiel 9/3 correspond à la répulsion du mur à courte distance, et le second à l'attraction de van der Waals à longue distance. Les coefficients LJ (ϵ_sub, d_sub) sont choisis de sorte à s'adapter au potentiel U_ls. Ce dernier est attractif jusqu'à atteindre une distance critique à laquelle la force devient répulsive. Le paramètre correspondant est pris tel que $d_\mathrm{sub} = 3$Å,

ce qui correspond à la taille d'une molécule d'eau. Ainsi :

$$U(z_i \to \infty) = -\frac{\epsilon d_{\text{sub}}^3}{z_i^3} = -\frac{H_{\text{ls}}}{6\pi\rho_{\text{w}} z_i^3} \tag{2.22}$$

ce qui donne :

$$\epsilon = \frac{H_{\text{ls}}}{6\pi\rho_{\text{w}} d_{\text{sub}}^3} \tag{2.23}$$

Avec $H_{\text{ls}} = 4 \times 10^{-20}$ J, nous obtenons :

$$\epsilon_{ls} = 2,35 \times 10^{-21} \text{ J} = 1,47 \times 10^{-2} \text{ eV} = 0,57 \ k_{\text{B}}T \tag{2.24}$$

Le potentiel U_{pl} est utilisé pour simuler l'interaction entre un atome du liquide et la pointe :

$$U_{\text{pl}}(d_i) = -\frac{4\pi R^3 \rho_{\text{pointe}} \lambda}{3(d_i^2 - R^2)^3} \tag{2.25}$$

Toutefois, le potentiel d'interaction entre l'atome dans le liquide et le centre de la pointe ne peut pas être utilisé en dynamique moléculaire parce que les rayons de pointe considérés sont grands. Cela nécessiterait alors de calculer le potentiel pour des distances très élevées ce qui serait extrêmement coûteux en temps de simulation. Nous choisissons alors de modéliser la pointe AFM par une sphère de rayon R dont la surface est non chargée et dotée d'un potentiel LJ. Dans ce cas, les molécules d'eau interagissent avec la surface de la pointe et non plus avec son centre. Il faut donc modifier le potentiel pour qu'il corresponde à la distance entre la molécule et la surface et non plus à celle entre la molécule et le centre. Dans cette configuration, le potentiel $U(r_i)$ est utilisé à la place de $U(d_i)$ et comme $d_i^2 - R^2 = (r_i + R)^2 - R^2 = r_i^2 + 2r_i R$, nous avons :

$$U_{\text{pl}}(r_i) = -\frac{4R^3 H_{\text{pl}}}{3\pi\rho_{\text{w}}(r_i^2 + 2r_i R)^3} \tag{2.26}$$

Ce potentiel est approché par un potentiel LJ 9/3 attribué à la surface sphérique de la pointe :

$$U_{\text{pointe}}(r_i) = \epsilon_{\text{pl}} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{d_{\text{pl}}}{r_i} \right)^9 - \left(\frac{d_{\text{pl}}}{r_i} \right)^3 \right] \tag{2.27}$$

Les coefficients LJ (ϵ_{pl}, d_{pl}) sont choisis de manière à s'adapter au potentiel U_{pl}. En considérant que $r_i << R$ alors :

$$U(r_i) \approx -\frac{4R^3 H_{\text{pl}}}{3\pi\rho_{\text{w}}(2r_i R)^3} = -\frac{2H_{\text{pl}}}{3\pi\rho_{\text{w}}} \frac{1}{d_{\text{pl}}^3} \tag{2.28}$$

Nous obtenons que :

$$\frac{2H_{\text{pl}}}{3\pi\rho_{\text{w}}} = \epsilon_{\text{pl}} d_{\text{pl}}^3 \tag{2.29}$$

En prenant $d_{\text{pl}} = 3$Å :

$$\epsilon_{\text{pl}} = 2,35 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,0147 \text{ eV} = 0,57 \ k_{\text{B}}T \tag{2.30}$$

Table 2.1 – Paramètres de Lennard-Jones (ϵ_{pl}, d_{pl}) du potentiel $U(r_i)$ après correction pour les différents rayons R étudiés.

R **(nm)**	**Facteur de correction**	ϵ_{pl} **(eV)**	d_{pl} **(Å)**
10	0,82	0,0062	2,80
20	0,90	0,0124	2,89
25	0,92	0,0125	2,90
40	0,95	0,0125	2,94
50	0,96	0,0125	2,95

Un rayon de coupure r_{c} est aussi attribué au potentiel. En fonction du rayon de pointe considéré, des facteurs correctifs sont appliqués aux paramètres LJ de sorte que le potentiel $U(r_i)$ s'approche au mieux du potentiel $U_{\mathrm{pl}}(r_i)$. En effet, plus le rayon R est petit, plus l'écart entre ces deux potentiels s'accroît. Le tableau 2.1 liste les paramètres LJ adaptés et les facteurs de correction correspondants.

Les valeurs numériques des paramètres LJ des potentiels de l'eau et du substrat sont listées dans le tableau 2.2 avec les charges, constantes de Hamaker et valeurs de rayon de coupure (cut-offs) utilisées. Les constantes de Hamaker ont été choisies pour correspondre aux matériaux couramment utilisés dans les composantes de l'AFM. En particulier, les valeurs de H_{pl} et H_{ls} correspondent respectivement à une pointe et un substrat en silicium.

Table 2.2 – Coefficients de Lennard-Jones (ϵ, d), charges q, constantes de Hamaker (H_{pl}, H_{ls}) et cut off (z_{c}, r_{c}) utilisés pour les différents potentiels.

Éléments	ϵ **(eV)**	d **(Å)**	q **(e)**
O_w[131]	$6{,}76208\times10^{-3}$	3,16556	-0,8476
H_w[131]	0,0	0,0	0,4238
ϵ_{ls}	0,0147	3,0	0,0
Constantes de Hamaker		**Valeurs cut-off**	
H_{pl} (J) [6]	4×10^{-20}	z_{c} (nm)	2,5
H_{ls} (J)[6]	4×10^{-20}	r_{c} (nm)	3,0

Toutes les simulations ont été réalisées dans l'ensemble NVT à 298K en absence de champs gravitationnels. Du fait de la petite taille du domaine de simulation, les effets d'évaporation ont été ignorés[132]. Le pas de temps choisi est la femtoseconde. Dans

toutes les simulations, la pointe est approchée de la surface liquide à une vitesse de 0,1 nm chaque 2 ns jusqu'à ce que, selon la distance D, le saut se produise ou que la surface se déforme.

L'étude est divisée en trois parties distinctes mais complémentaires. Dans la première partie, les effets de l'épaisseur du film et du rayon de la pointe sur la hauteur de déformation de l'interface liquide et sur la distance du saut, à laquelle le liquide entre en contact direct avec la pointe, sont étudiés. Dans la deuxième partie, la déformation de la surface est analysée en détail. En particulier, les profils obtenus en dynamique moléculaire sont comparés à ceux prédits par le modèle continu. L'instabilité de la déformation, due aux oscillations de l'interface, est mise en évidence. À la lumière de ces résultats, la troisième partie de l'étude accorde une attention particulière aux fluctuations thermiques et l'effet qu'ont le substrat et la déformation mécanique de l'interface sur celles-ci.

2.3 Étude paramétrique

Dans cette section, nous nous intéressons aux paramètres du système qui influent sur la déformation de la surface et sur le saut. L'étude paramétrique est réalisée dans un premier temps à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Les résultats sont ensuite comparés aux prédictions issues du modèle continu.

2.3.1 Données d'entrée

L'étude paramétrique a pour but d'évaluer l'influence du rayon de la pointe R et de l'épaisseur du film E sur la valeur critique du saut $D_{\min}$ et la hauteur maximale de déformation $\eta_{\max}$. Pour cela, plusieurs systèmes sont construits dans une boîte de simulation de $7,5 \times 7,5 \times 150$ nm^3. Le rayon de la pointe est défini dans le potentiel attribué à cette dernière, le changement de rayon est ainsi fait en changeant la valeur du potentiel. Le champ de pression exercé sur le film liquide du fait de l'interaction avec la pointe a été représenté pour différents rayons. Nous avons observé que l'extension radiale du champ de pression n'était pas affectée de manière notable par le changement de rayon ou de géométrie de la pointe. En comparaison aux différents régimes décrits par le modèle semi-analytique[6], le domaine de simulation appartient au régime du film mince ou au début du régime intermédiaire. Les limites du régime film mince en termes de E_γ et la longueur caractéristique λ_{F} correspondante ont été évaluées pour chaque système et reportées dans le tableau 2.3 avec les caractéristiques de ceux-ci. De même, les valeurs de l'épaisseur caractéristique délimitant le début du régime *bulk* E_{g} et la longueur capillaire λ_{C} ont été considérées pour tous les systèmes et prennent les valeurs $E_{\mathrm{g}} = 898$ nm et $\lambda_{\mathrm{C}} = 2,55$ mm.

Table 2.3 – Paramètres et épaisseurs caractéristiques des différents systèmes modélisés.

E **(nm)**	R **(nm)**	E_γ **(nm)**	λ_F **(nm)**	**Régime**	**Nb H_2O**
1,2	40	3,5	4,92	Film mince	2523
1,6	40	3,5	8,79	Film mince	3364
2,2	40	3,5	15,2	Film mince	4205
2,5	40	3,5	19,7	Film mince	4852
2,9	40	3,5	26,5	Film mince	5887
3,5	40	3,5	38,6	Film mince	6728
4,0	40	3,5	50,4	Intermédiaire	7569
4,5	40	3,5	63,8	Intermédiaire	8410
5,0	40	3,5	78,8	Intermédiaire	9251
2,2	10	1,78	15,2	Intermédiaire	4205
2,2	20	2,5	15,2	Film mince	4205
2,2	25	2,8	15,2	Film mince	4205
2,2	40	3,5	15,2	Film mince	4205
2,2	50	3,9	15,2	Film mince	4205

R : Rayon de la pointe ; E : Épaisseur du film ; N_{H_2O} : Nombre de molécules d'eau dans le film ; E_γ : Épaisseur caractéristique délimitant le régime du film mince ; λ_F : Longueur caractéristique d'épaisseur de film ;

L'influence de l'épaisseur du film E et du rayon de la pointe R sur $D_{\min}$ et $\eta_{\max}$ ont été étudiées en deux étapes. Dans un premier temps, les simulations sont menées pour différentes épaisseurs de film à rayon de pointe constant. Dans un second temps, les simulations sont menées à épaisseur de film constante pour différents rayons de pointe. L'objectif est d'obtenir la distance critique $D_{\min}$ du saut et la hauteur de déformation maximale correspondante $\eta_{\max}$ pour chaque système.

Comme l'étude paramétrique se concentre sur l'évolution de la distance du saut en fonction du rayon de la pointe, nous avons considéré la distance $D_{\min} - R$ au lieu de $D_{\min}$. En faisant ce choix, l'influence de E et R peuvent être comparées. En effet, cette distance relative permet de comparer les résultats obtenus pour différents rayons et différentes épaisseurs. La déformation maximale de l'interface, quant à elle, ne fait pas intervenir la valeur du rayon, elle peut donc être étudiée directement. La valeur de référence de l'interface non déformée est évaluée au début de chaque simulation par la méthode de Gibbs[133]. Les simulations sont réalisées dans les conditions décrites dans la section 2.2.3. Les positions des atomes d'oxygène et de la surface de la pointe sont exportées toutes les 2 ps, c'est-à-dire chaque 2000 pas de temps, pour obtenir les valeurs de $\eta_{\max}$ et $D_{\min} - R$

au moment du saut.

2.3.2 Évolution de la distance du saut et de la déformation de la surface avec l'épaisseur du film

L'écart entre l'extrémité de la pointe et la hauteur de la surface non-déformée au moment du saut, $D_{\min} - R$, et la hauteur de déformation de l'interface correspondante, $\eta_{\max}$, sont évalués pour des films d'épaisseurs variées à taille de pointe constante. Les valeurs obtenues par dynamique moléculaire et à partir du modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour chaque système sont listées dans le tableau 2.4.

Table 2.4 – Valeurs obtenues pour $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ en dynamique moléculaire et par le modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour des systèmes d'épaisseurs de film différentes.

E **(nm)**	R **(nm)**	$D_{\min}^{\mathrm{DM}} - R$ **(nm)**	$\eta_{\max}^{\mathrm{DM}}$ **(nm)**	$D_{\min}^{\mathrm{cont}} - R$ **(nm)**	$\eta_{\max}^{\mathrm{cont}}$ **(nm)**
1,2	40	0,98	0,19	0,716	0,16
1,6	40	1,03	0,20	0,72	0,175
2,2	40	1,10	0,22	0,722	0,18
2,5	40	1,32	0,24	0,724	0,19
2,9	40	1,38	0,28	0,7245	0,195
3,5	40	1,41	0,31	0,7245	0,2
4,0	40	1,40	0,32	0,7245	0,2
4,5	40	1,42	0,30	0,7245	0,2
5,0	40	1,43	0,32	0,7245	0,2

Sur la figure 2.6 sont représentés l'évolution de $D_{\min} - R$ et de $\eta_{\max}$ avec l'épaisseur du film. Les résultats issus des simulations de dynamique moléculaire sont représentés en bleu pour $D_{\min} - R$ et en rouge pour $\eta_{\max}$ et les résultats issus du modèle continu sont représentés avec des losanges noirs pour la résolution en géométrie infinie et avec des cercles noirs pour la résolution en géométrie cylindrique confinée. Les barres d'erreur pour les résultats de dynamique moléculaire correspondent à l'amplitude des fluctuations de l'interface.

Quel que soit le modèle, continu ou moléculaire, les résultats montrent que dans le régime du film mince, c'est-à-dire pour $E < E_\gamma$, $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ augmentent avec l'épaisseur du film. La croissance de $D_{\min} - R$ avec E dépend toutefois du volume du système, donc des conditions limites. Elle est plus prononcée en géométrie infinie que dans les configurations confinées, *i.e.* en boîte périodique de dynamique moléculaire et dans

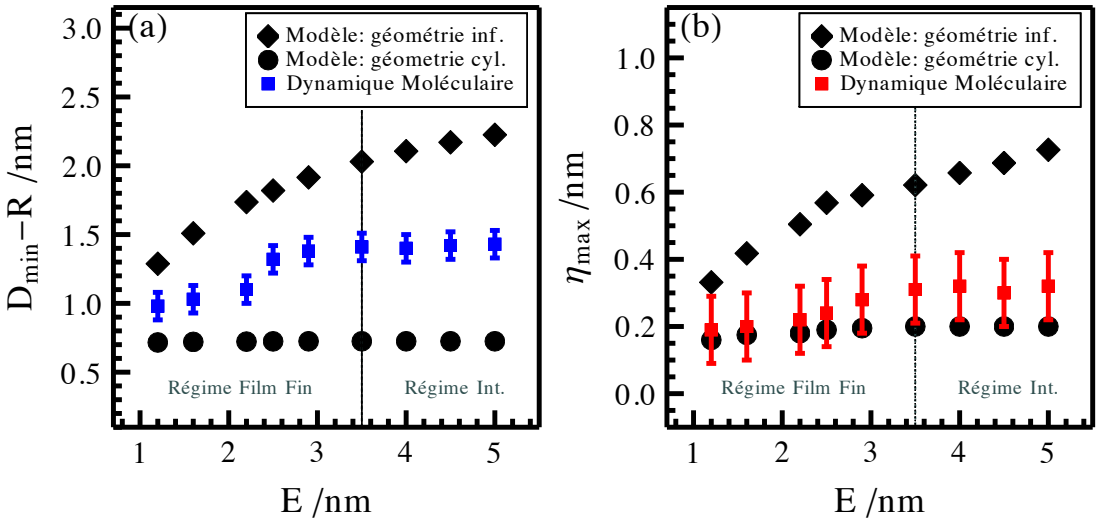


FIGURE 2.6 – Influence de l'épaisseur du film E sur $D_{\min} - R$ (a) et sur $\eta_{\max}$ (b) au moment du saut pour un système composé d'une pointe de $R = 40$ nm.

le domaine continu cylindrique confiné. L'effet est légèrement moins important pour la dynamique moléculaire et à peine visible pour la configuration cylindrique confinée. Pour cette dernière configuration, la tendance croissante n'est pas évidente sur la figure 2.6, mais se voit dans les valeurs numériques données dans le tableau 2.4. La croissance de $\eta_{\max}$ avec l'épaisseur du film E est, quant à elle, bien observée dans les modèles continu et moléculaire. Cela s'explique par le fait que plus l'épaisseur du film est petite, plus l'interaction entre l'interface et le substrat est forte. En effet, pour que le saut se produise, la pointe doit être approchée jusqu'à ce que son action contrebalance celle du substrat. La force de l'interaction substrat/interface diminue avec une épaisseur de film croissante, le saut se produira donc pour des valeurs plus élevées de $D_{\min} - R$. De même, l'attraction entre le substrat et l'interface tend à aplatir les déformations, de plus faibles valeurs de $\eta_{\max}$ sont donc obtenues pour des films fins.

Concernant le régime intermédiaire, c'est-à-dire pour $E > E_\gamma$, les modèles continus comme le modèle moléculaire montrent que l'évolution de $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ ne dépendent plus de l'épaisseur du film. Cela s'explique par le fait que l'épaisseur du film est suffisante pour que l'interface ne soit plus soumise à l'action du substrat. L'épaisseur n'a donc plus d'influence sur la hauteur de déformation de la surface ou la distance du saut.

Globalement, sur la figure 2.6, les prédictions de la dynamique moléculaire se situent entre les courbes des modèles en géométrie infinie et en géométrie cylindrique. Cela est probablement dû aux effets de confinement. Les conditions limites périodiques utilisées en dynamique moléculaire ne correspondent pas à un système réellement confiné, elles sont intermédiaires entre la géométrie infinie non confinée et la géométrie cylindrique confi-

née. L'accord entre les simulations de dynamique moléculaire et le modèle en géométrie cylindrique confinée est très bon pour $\eta_{\max}$, mais moins satisfaisant pour $D_{\min} - R$. Cela est dû à la nature moléculaire de l'eau. En effet, $\eta_{\max}$ représente la différence entre deux niveaux de surface d'eau donc sa valeur ne dépend pas directement de la description moléculaire du moment que le même critère est utilisé pour définir les deux niveaux de la surface. En revanche, la valeur de $D_{\min} - R$ correspond à la distance entre la surface de l'eau et la surface de la pointe. Une définition précise de cette quantité n'est pas possible en considérant la nature du potentiel d'interaction au niveau moléculaire. Une différence d'un ou deux diamètres moléculaires peut être attendue entre l'approche mésoscopique continue et les simulations moléculaires et c'est ce qui est obtenu.

2.3.3 Évolution de la distance du saut et de la déformation de la surface avec le rayon de la pointe

L'écart entre l'extrémité de la pointe et la hauteur de la surface non-déformée au moment du saut, $D_{\min} - R$, et la hauteur de déformation de l'interface correspondante, $\eta_{\max}$, sont ici évalués pour des pointes de différents rayons avec une épaisseur de film constante. Les valeurs obtenues par dynamique moléculaire et à partir du modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour chaque système sont listées dans le tableau 2.5.

Table 2.5 – Valeurs obtenues pour $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ en dynamique moléculaire et par le modèle continu en géométrie cylindrique confinée pour des systèmes de taille de pointe différentes.

E (nm)	R (nm)	$D_{\min}^{\mathrm{MD}} - R$ (nm)	$\eta_{\max}^{\mathrm{MD}}$ (nm)	$D_{\min}^{\mathrm{cont}} - R$ (nm)	$\eta_{\max}^{\mathrm{cont}}$ (nm)
2,2	10	1,08	0,24	0,715	0,2
2,2	20	1,09	0,22	0,728	0,2
2,2	25	1,06	0,20	0,728	0,19
2,2	40	1,10	0,22	0,722	0,18
2,2	50	1,10	0,24	0,720	0,195

La figure 2.7 représente respectivement l'évolution de $D_{\min} - R$ et de $\eta_{\max}$ avec le rayon de la pointe. Comme précédemment, les résultats issus de simulations de dynamique moléculaire sont représentés en bleu pour $D_{\min} - R$ et en rouge pour $\eta_{\max}$. Les résultats issus du modèle continu sont représentés avec des losanges noirs pour la résolution en géométrie infinie et avec des cercles noirs pour la résolution en géométrie cylindrique confinée.

Pour le modèle continu, comme pour le modèle moléculaire, les résultats montrent que, dans le régime du film mince, les valeurs de $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ restent quasiment constantes

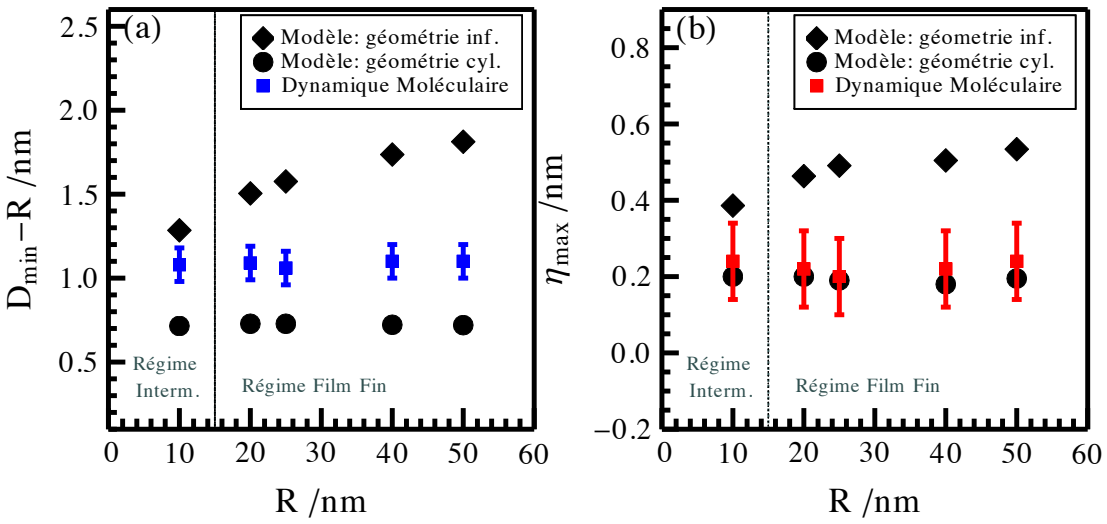


FIGURE 2.7 – Influence de la taille de la pointe sur $D_{\min} - R$ (a) et sur $\eta_{\max}$ (b) au moment du saut pour un système d'épaisseur de film $E = 2{,}2$ nm.

quel que soit le rayon de la pointe. Le modèle continu en géométrie infinie prédit que ce manque d'influence de R sur $D_{\min} - R$ et $\eta_{\max}$ est uniquement valable dans le régime du film mince. Dans nos simulations, seule la pointe à $R = 10$ nm appartient au régime intermédiaire ce qui est insuffisant pour conduire à des conclusions. Les données sont difficiles à obtenir pour ce régime particulier parce qu'il correspond à de faibles rayons de pointe ($R < 15$ nm) qui ne peuvent pas être modélisés précisément avec le potentiel utilisé pour l'interaction pointe/liquide. En effet, l'approximation de l'interaction entre la pointe et le liquide par un potentiel LJ 9/3 n'est correcte que si la surface de la pointe peut être considérée quasi-plane à l'échelle moléculaire. Cela n'est plus le cas pour des pointes dont le rayon est inférieur à 10 nm.

2.4 Déformation de l'interface

Dans cette section, nous nous intéressons à la déformation de la surface du film sous l'effet de l'interaction avec la pointe. La déformation de l'interface est modélisée à l'aide de la dynamique moléculaire. Les profils obtenus sont ensuite comparés à ceux prédits par le modèle continu.

2.4.1 Méthodes de simulation

Sous l'effet de l'interaction avec la pointe, la surface du film liquide peut se déformer. La déformation de la surface doit être prise en compte dans les mesures AFM afin de pouvoir les ajuster. Il est donc nécessaire de connaître le profil de la déformation de l'interface. Le système est soumis à un temps de relaxation τ qui correspond au temps que met l'interface

pour se déformer et atteindre le profil d'équilibre. Le temps de relaxation introduit dans le modèle continu[134] prend l'expression suivante :

$$\tau = \frac{3\mu R^4}{\gamma E^3} \tag{2.31}$$

où μ est la viscosité et γ la tension de surface du liquide considéré (pour l'eau SPC/E à 300K : μ = 8,2×10^{-4} Pa.s [135] et γ = 63,2 mN/m[136]). Pour les rayons de pointe considérés, nous attendons un temps de relaxation qui se situe dans l'intervalle $[10^{-9}, 10^{-7}]$ s. Les simulations de dynamique moléculaire effectuées sont cohérentes avec ce temps et montrent que quelques centaines de picosecondes suffisent pour observer une déformation. Toutefois, la déformation n'atteint jamais un état d'équilibre puisqu'elle oscille constamment du fait des fluctuations thermiques. Ainsi, à fins de comparaison avec le modèle continu, les profils obtenus en dynamique moléculaire doivent être moyennés pour atténuer l'effet des fluctuations.

Tout d'abord, les déformations sont étudiées à l'aide de cartes 2D en moyennant, à l'équilibre, les positions des atomes d'oxygène sur 200 ps pour des systèmes de rayon de pointe $R = 40$ nm et d'épaisseur de film $E = 1,6$ nm ; $E = 2,2$ nm ; $E = 2,9$ nm et $E = 3,5$ nm. La méthodologie proposée est la suivante : la boîte de simulation est découpée en cubes de $0,5 \times 0,5 \times 8$ nm^3 dans lesquels les molécules sont comptées. La valeur de l'interface non déformée est obtenue par la méthode de Gibbs. La hauteur est déterminée à partir du nombre de molécules dans chaque cube multiplié par le volume d'une molécule et divisé par la surface d'une case. Les profils sont obtenus pour des distances proches de $D_{\min}$, à savoir juste avant que le saut ne se produise. Les profils de dynamique moléculaire sont ensuite comparés aux profils continus issus de la résolution de l'équation de Laplace en géométrie cylindrique confinée.

2.4.2 Comparaison des profils moléculaires et continus

La déformation de la surface est causée par l'interaction de van der Waals entre la pointe et le liquide. Cette déformation précède le saut, qui se produit lorsque l'attraction de la pointe n'est plus compensée par la tension de surface et l'action du substrat. Les molécules situées en haut de la déformation sont plus sujettes à l'attraction de la pointe et sont plus promptes à sauter. Des snapshots de la déformation et du saut sont représentés sur la figure 2.8.

La déformation de la surface d'un système composé d'une pointe de $R = 40$ nm et de films d'eau d'épaisseurs $E = 1,6$ nm ; $E = 2,2$ nm ; $E = 2,9$ nm et $E = 3,5$ nm sont représentés sur la figure 2.9 sous la forme de cartes de densité. La carte de gauche est obtenue en moyennant les positions des molécules sur 200 ps. Le bruit observé est typique du traitement de données issues de dynamique moléculaire. La carte de droite correspond

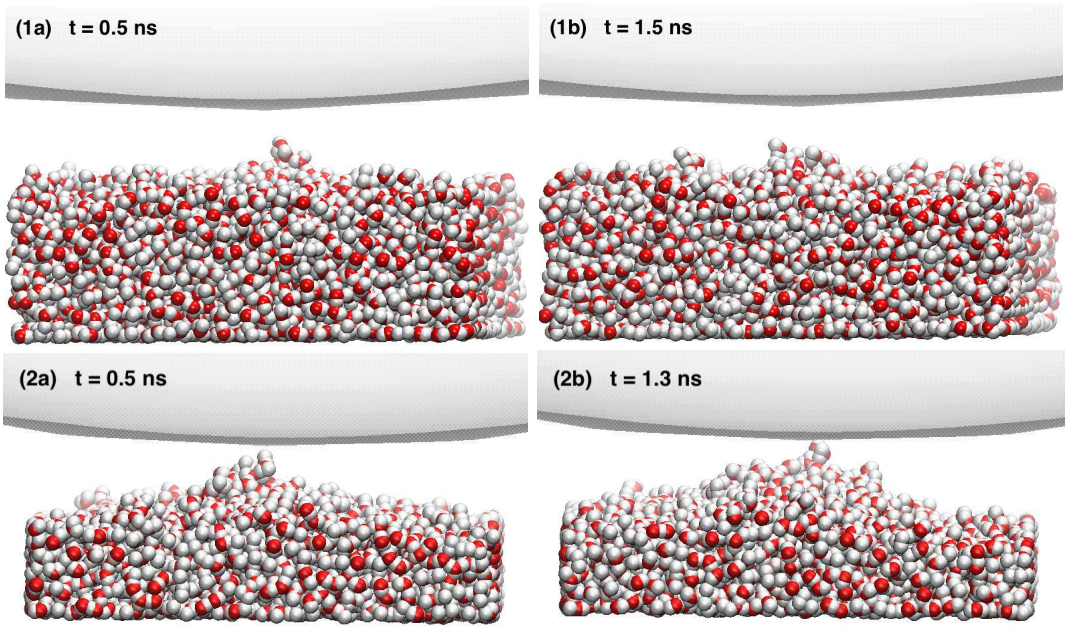


FIGURE 2.8 – Snapshots de : (1a, 1b) la déformation de la surface pour un film d'eau d'épaisseur $E = 2{,}5$ nm et un rayon de pointe de $R = 40$ nm et (2a, 2b) du saut pour un film d'eau d'épaisseur $E = 1{,}6$ nm et une pointe de rayon $R = 40$ nm.

à la carte de densité brute ayant été radialement moyennée pour une meilleure comparaison avec le modèle continu.

Les résultats représentés sur la figure 2.9 indiquent que la déformation est localisée sous l'extrémité de la pointe et qu'elle est d'une hauteur de quelques molécules d'eau. Cela est cohérent avec "l'effet de pointe localisée" prédit par le modèle continu dans le cas du régime du film mince. Nous remarquons également que la hauteur maximale de déformation augmente avec l'épaisseur du film liquide. Cela est cohérent avec les résultats de la section précédente. Cependant, les profils de dynamique moléculaire ne peuvent pas être moyennés sur une grande période du fait de l'instabilité liée aux fluctuations de l'interface.

Les déformations de surface obtenues par dynamique moléculaire ont été comparées avec les profils résultant du modèle continu. Pour cela, l'équation de Laplace a été résolue numériquement dans une géométrie cylindrique confinée, en considérant que la pente de la surface liquide et sa hauteur sont égales à 0 à la limite du domaine, *i.e.* pour $r = r_{\max}$, pour correspondre aux caractéristiques des simulations de dynamique moléculaire. Les systèmes considérés sont composés de pointes de rayon $R = 40$ nm et de films d'épaisseur $E = 2{,}2$ nm et $E = 2{,}5$ nm respectivement. Les déformations ont été obtenues pour des distances proches du saut.

Les résultats de la figure 2.10 montrent que l'allure des profils obtenus en dynamique moléculaire correspond bien à celle prédite par le modèle continu en géométrie cylindrique

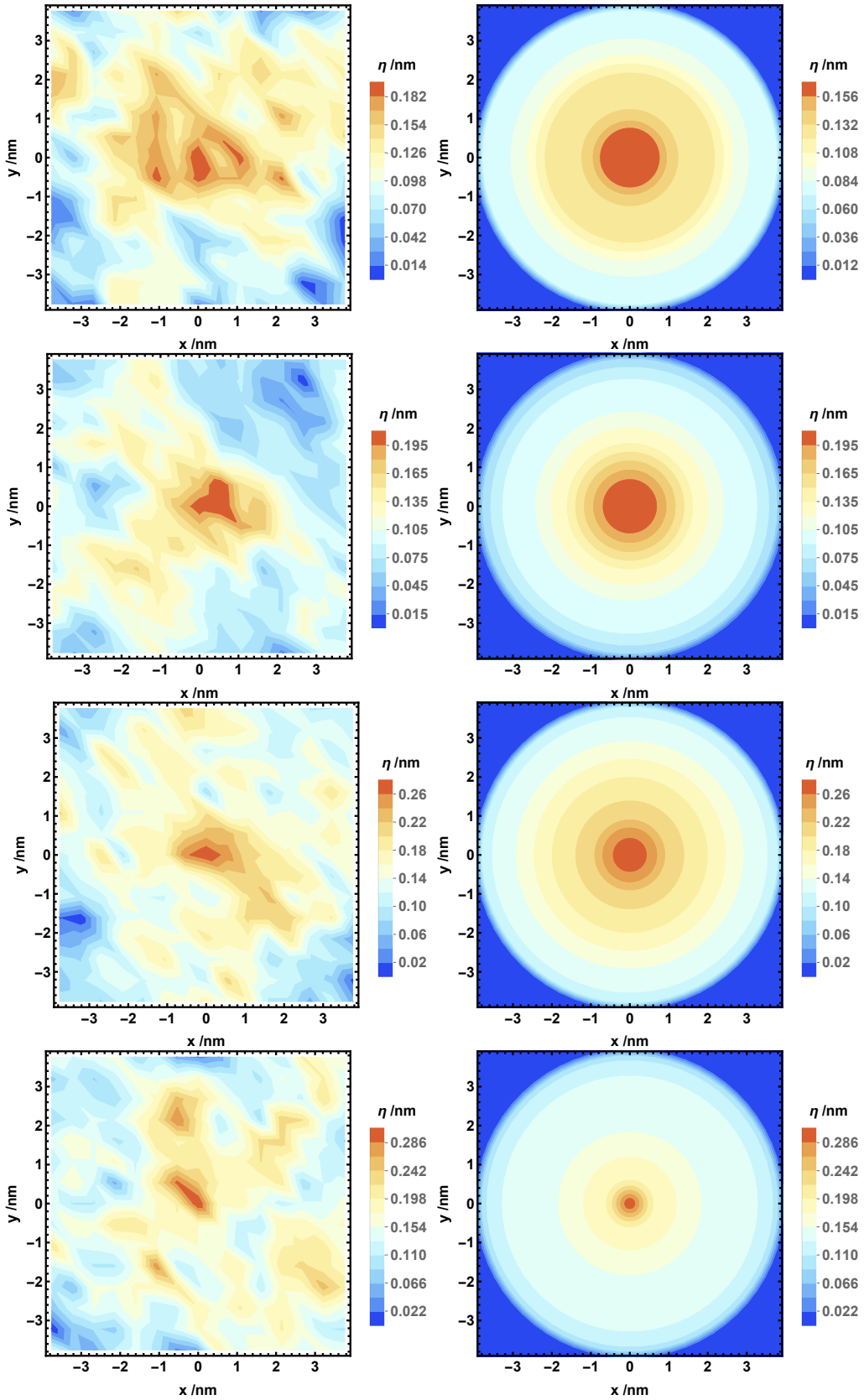


FIGURE 2.9 – Représentations brute (gauche) et moyennée (droite) de la déformation de la surface pour des systèmes composés d'une pointe d'un rayon $R = 40$ nm et de films d'eau d'épaisseurs $E = 1,6$ nm ; $E = 2,2$ nm ; $E = 2,9$ nm et $E = 3,5$ nm juste avant le saut.

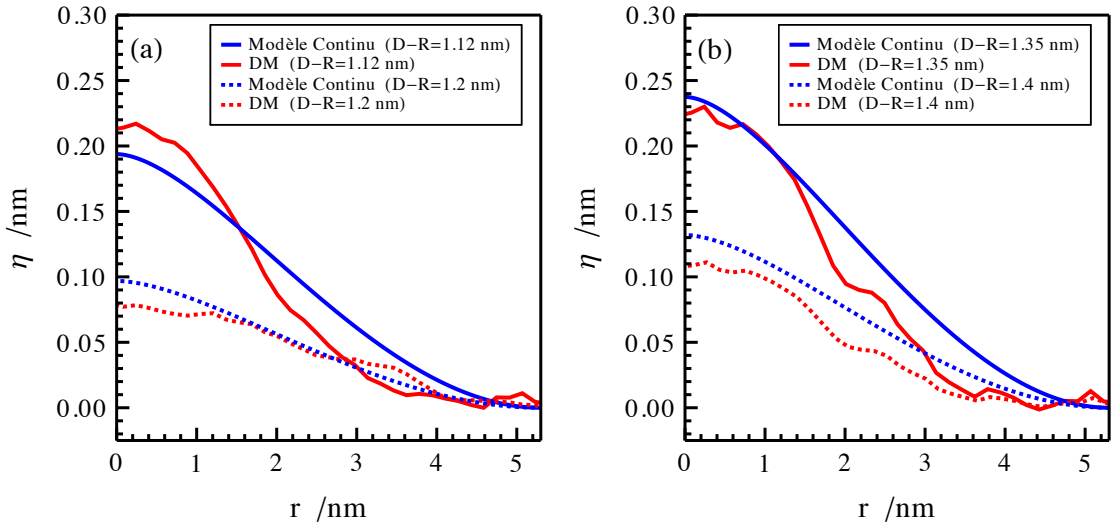


FIGURE 2.10 – Comparaison des profils résultant des simulations DM (courbes rouges) et de la résolution de l'équation de Laplace en géométrie cylindrique confinée (courbes bleues) pour les systèmes de : (a) rayon de pointe $R = 40$ nm et épaisseur de film $E = 2,2$ nm et (b) $R = 40$ nm et $E = 2,5$ nm.

confinée. Les hauteurs maximales de déformation $\eta(r = 0)$ sont proches pour les deux systèmes et les profils sont de courbures similaires. Les profils de dynamique moléculaire sont néanmoins plus bruités du fait des fluctuations thermiques. Cela souligne encore la pertinence du modèle en géométrie confinée pour les comparaisons avec les simulations de dynamique moléculaire dans des boîtes périodiques.

2.5 Fluctuations de l'interface

Dans cette section, nous nous intéressons au calcul de l'amplitude des fluctuations thermiques de l'interface liquide. L'impact de la présence du substrat et de la déformation mécanique sur l'amplitude des fluctuations de l'interface est également discuté.

2.5.1 Théorie et méthode

2.5.1.1 Théorie des ondes capillaires

L'importance des fluctuations thermiques sur le comportement des films minces a déjà été soulignée dans plusieurs études[85, 137]. Pour quantifier les oscillations de l'interface des films étudiés ici, la théorie des ondes capillaires a été adoptée. La théorie des ondes capillaires repose sur le fait que les oscillations de l'interface résultent de la compétition entre l'agitation thermique, qui tend à augmenter l'aire de la surface, et la tension de surface, qui tend à la réduire. L'énergie libre associée aux fluctuations est exprimée

par[128] :

$$H_{\text{cap}} = \gamma \int \int \mathrm{d}^2 A \tag{2.32}$$

où $\mathrm{d}^2 A$ est le changement d'aire de la surface qui inclut une correction de non-planéité. Le champ de déformation résultant peut être exprimé dans l'espace de Fourier dans lequel les ondes capillaires sont représentées par une somme de modes caractérisés par le nombre d'onde q. À l'aide d'une analyse de Fourier et en sommant tout les modes, l'écart-type des fluctuations de surface est obtenu :

$$\sigma_{\text{cap}} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}} T}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}}\right)} \tag{2.33}$$

où k_{B} est la constante de Boltzmann, T la température, $q_{\max} = 2\pi \ / \ \xi$ où ξ est la taille d'une molécule typique, choisie comme le diamètre moyen d'une molécule d'eau $\xi = 0,3$ nm , et $q_{\min} = 2\pi \ / \ L$ où L est la dimension latérale de la boîte, ici $L = 7,5$ nm. L'amplitude de fluctuation alors obtenue est $\sigma_{\text{cap}} = 1,8 \times 10^{-1}$ nm. L'amplitude des fluctuations dépend bien entendu du choix de $q_{\max}$. Toutefois, du fait de la présence du logarithme, l'amplitude n'est pas grandement affectée par les changements de bornes. L'écart-type des fluctuations de surface a également été déterminé par dynamique moléculaire pour évaluer la validité de cette description à l'échelle moléculaire et ses possibles applications à une interface déformée. Les changements de fluctuations liés à la présence d'un substrat et à la déformation de la surface ont également été étudiés.

2.5.2 Méthode adoptée en dynamique moléculaire

Cette étude vise à évaluer l'influence des fluctuations d'interface sur le saut et la déformation de surface. En effet, du fait de l'activité thermique, l'eau est en constant mouvement. Les fluctuations de sa surface peuvent générer des incertitudes sur l'évaluation de $D_{\min}$ et $\eta_{\max}$ qui sont définis à partir de la valeur de l'interface non-déformée. Par conséquent, une évaluation des fluctuations de l'interface, qu'elle soit déformée ou non, est faite à partir des données obtenues par dynamique moléculaire. Dans le cas de *films minces*, il a été démontré que le substrat a un effet sur les fluctuations de l'interface[138]. Le rôle du substrat a donc été évalué en étudiant les fluctuations de surface en fonction de l'épaisseur du film.

Pour chaque système, nous étudions le cas de la surface plane et de la surface déformée. Les positions des atomes d'oxygène sont exportées toutes les 2 ps lors d'une simulation de 2 ns. La méthode adoptée pour quantifier les fluctuations de l'interface est la suivante : la boîte de simulation est découpée en cubes de $0,5 \times 0,5 \times 8$ nm^3 puis les atomes d'oxygène sont comptés dans chaque cube. Suivant cette méthode, une valeur de la hauteur d'interface en différents points peut être obtenue chaque 2 ps. Pour chaque cube, l'écart-type de la hauteur locale de l'interface donne l'amplitude locale des fluctuations. L'amplitude de

fluctuation de l'interface entière peut être obtenue en moyennant les amplitudes obtenues dans chaque cube.

2.5.3 Effet de la déformation et du substrat sur les fluctuations de l'interface

La hauteur de fluctuation de la surface liquide a été évaluée par traitement des simulations de dynamique moléculaire selon la méthode décrite précédemment. Des cartes des fluctuations de l'interface non-déformée et de l'interface déformée ont été réalisées pour différents systèmes composés d'une pointe de rayon $R = 40$ nm. L'épaisseur de film est de $E = 1{,}6$ nm ; $E = 2{,}2$ nm ; $E = 2{,}9$ nm ou $E = 3{,}5$ nm selon le système considéré. Chaque carte représentée sur la figure 2.11 est moyennée sur 2 ns.

Nous remarquons que pour les épaisseurs E= 1,6 nm et $E = 2{,}2$ nm, les cartes de fluctuations de l'interface non-déformée sont semblables à celles de l'interface déformée. Les fluctuations sont homogènes sur l'ensemble de la surface. Toutefois pour les épaisseurs $E = 2{,}9$ nm et $E = 3{,}5$ nm, nous observons une légère augmentation de l'amplitude des fluctuations au centre de la carte. Cela correspond à la position de la déformation, ce qui suggère que la déformation de la surface amplifie les fluctuations pour ces épaisseurs. L'amplitude des oscillations est indépendante de la déformation de la surface pour de faibles épaisseurs, car l'action du substrat est importante. Toutefois, pour les systèmes avec les films les plus épais, le substrat n'a plus d'action notable sur l'interface et la déformation mécanique de la surface amplifie alors les fluctuations.

Les amplitudes de fluctuations moyennes de l'interface de tous les systèmes étudiés sont résumées dans le tableau 2.6 et comparées aux amplitudes moyennes σ_{plat} et σ_{def} correspondant respectivement à une interface plane et à l'interface déformée.

La théorie des ondes capillaires prédit une amplitude de fluctuation de $\sigma_{\text{cap}} = 0,18$ nm. Pour chaque système, nous remarquons que $\sigma_{\text{plat}} < \sigma_{\text{cap}}$, et $\sigma_{\text{def}} < \sigma_{\text{cap}}$. Cela s'explique par la présence du substrat qui, par une pression de disjonction, augmente la tension de surface du film réduisant ainsi l'amplitude de fluctuation[139]. De plus, l'amplitude moyenne de fluctuation augmente avec l'épaisseur du film, ce qui confirme cette affirmation. Plus l'interface est éloignée du substrat, moins elle subit son attraction, d'où l'augmentation de l'amplitude de fluctuation avec l'épaisseur. Cela explique également l'effet observé de la déformation de la surface sur l'amplitude de fluctuation pour les systèmes dont les films ont une épaisseur importante dans la limite du film mince. L'interface doit être suffisamment loin du substrat pour que son influence diminue et que l'effet de la déformation soit visible.

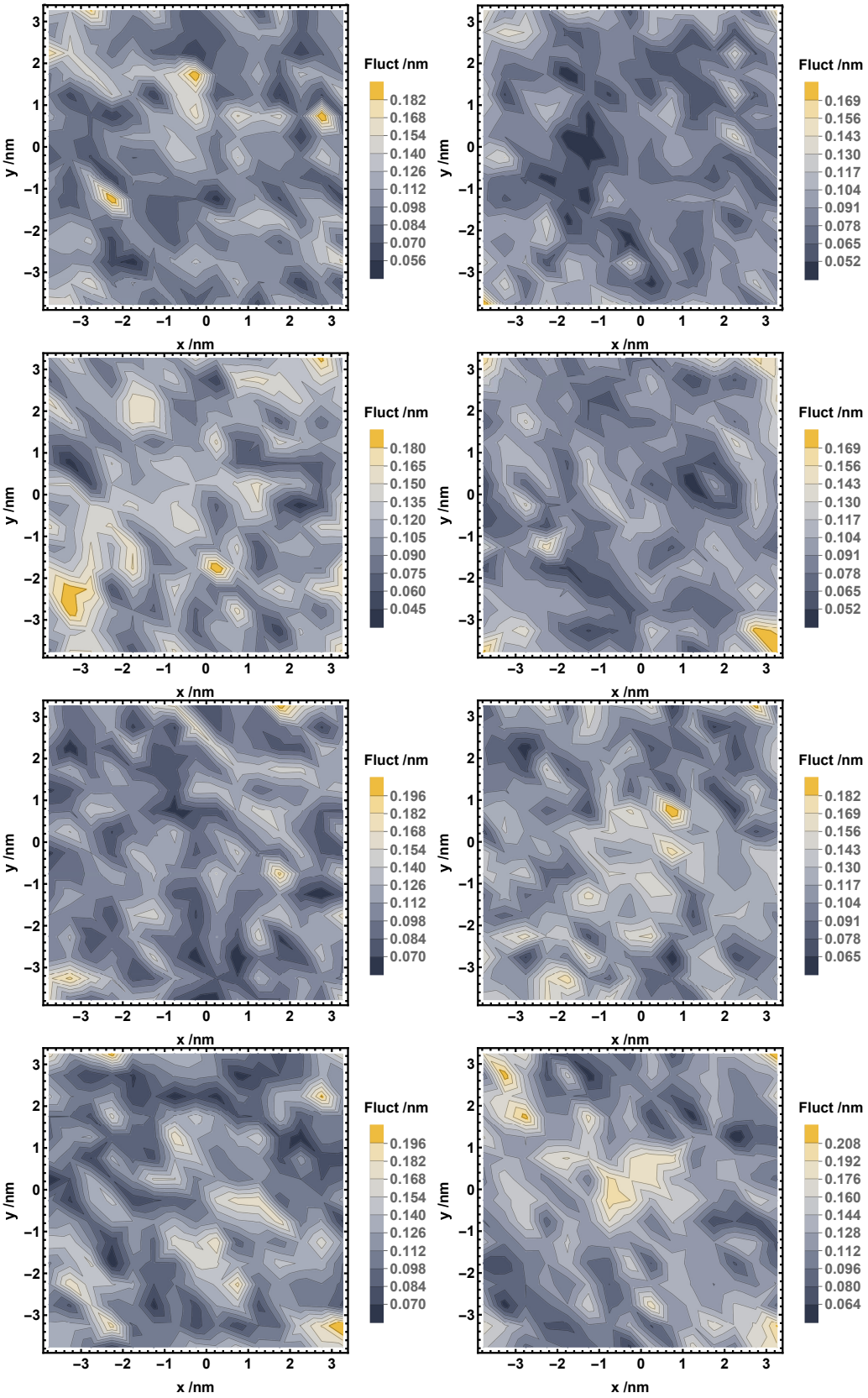


FIGURE 2.11 – Cartes de fluctuations d'une surface non déformée (gauche) et d'une interface déformée (droite) pour des systèmes avec $R = 40$ nm et $E = 1{,}6$ nm ; $E = 2{,}2$ nm ; $E = 2{,}9$ nm et $E = 3{,}5$ nm, moyennées sur une durée de 2 ns.

Table 2.6 – Amplitudes de fluctuations moyennes des interfaces plane et déformée pour différents systèmes.

E **(nm)**	R **(nm)**	σ_{plat} **(nm)**	σ_{def} **(nm)**
1,6	40	0,10	0,09
2,2	40	0,11	0,09
2,9	40	0,11	0,11
3,5	40	0,12	0,12

E : Épaisseur du film ; R : Rayon de la pointe ; σ_{plat} : Amplitude de fluctuation moyenne pour une interface plane ; σ_{def} : Amplitude de fluctuation moyenne pour une interface déformée ;

Les résultats précédent nous montrent que l'amplitude de fluctuation moyenne est de l'ordre de 0,1 nm, et varie localement de 0,05 à 0,2 nm. Une telle amplitude de fluctuation explique le comportement observé dans les simulations de dynamique moléculaire. La surface est déformée puis aplatie de façon périodique par les fluctuations. Ces oscillations thermiques étant du même ordre de grandeur que ϵ_{min} , elles sont à l'origine du saut.

2.6 Conclusions

Les résultats de l'étude paramétrique, issus des simulations de dynamique moléculaire, sont cohérents avec ceux du modèle continu et montrent les mêmes tendances. Qualitativement, nous remarquons que pour les systèmes appartenant au régime du film mince, η_{max} et $D_{\text{min}} - R$ augmentent de manière monotone lorsque l'épaisseur du film grandit et sont indépendants du rayon de la pointe. Cette tendance est moins visible au début du régime intermédiaire. De manière quantitative, nous pouvons voir sur les figures 2.6 et 2.7 que les valeurs obtenues pour $D_{\text{min}} - R$ et η_{max} en dynamique moléculaire sont intermédiaires entre celles prédites par le modèle continu en géométrie infinie et en géométrie confinée. Les différences de valeurs pour $D_{\text{min}} - R$ sont d'environ une taille de molécule d'eau, ce qui est très acceptable pour la comparaison entre modèle continu et moléculaire. Notamment car la forte influence des fluctuations thermiques, qui est observée en dynamique moléculaire, n'est pas considérée dans le modèle continu. En ce qui concerne η_{max} , les valeurs obtenues en dynamique moléculaire sont très proches de celles prédites par le modèle continu en géométrie cylindrique. Ce dernier semble donc être le plus adapté pour la comparaison. En conclusion, l'approche moléculaire retrouve bien les prédictions du modèle continu, auquel elle apporte des informations complémentaires, permettant ainsi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. La perspective de simulations de dynamique moléculaire dans une plus grande boîte de simulation est considérée pour

élargir la comparaison entre les deux modèles.

Des cartes de déformation de la surface liquide ont été obtenues en moyennant les positions des molécules d'eau au cours du temps. Une petite déformation très localisée est observée, ce qui est cohérent avec le modèle continu. Néanmoins, la comparaison entre les profils issus de dynamique moléculaire et ceux obtenus par résolution de l'équation de Laplace était délicate du fait de la différence d'échelle. Pour remédier à ce problème, une modification du modèle continu a été proposée. L'intervalle de résolution a été réduit pour correspondre à la taille de la boîte de simulation et une condition a été ajoutée pour garantir la conservation de la masse. Les profils résultant de la résolution de l'équation de Laplace dans ces nouvelles conditions sont cohérents avec ceux obtenus en dynamique moléculaire. Pour une meilleure comparaison, il faudrait que l'intégralité de la déformation de la surface soit située dans le domaine de simulation, ce qui nécessite une boîte suffisamment grande pour atteindre λ_{F}. Nous pensons qu'une meilleure correspondance entre les profils continus et moléculaires serait alors obtenue. En particulier, la résolution de l'équation de Laplace en géométrie infinie périodique serait plus pertinente. Une comparaison des modèles dans ce cas serait intéressante.

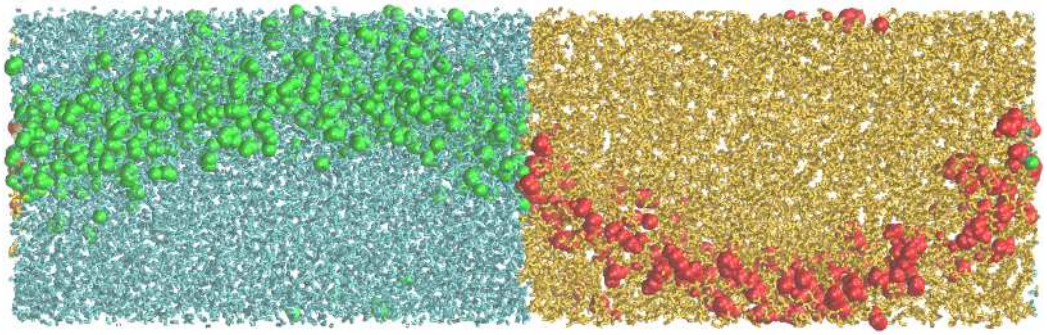
Il a été démontré que la déformation est sujette à une instabilité due aux fluctuations de la surface liquide. Une étude plus approfondie des fluctuations montre que les oscillations de l'interface sont accentuées par la déformation de la surface quand l'épaisseur du film est suffisante pour compenser l'effet du substrat. En effet, il a été montré que la présence du substrat réduisait les fluctuations de l'interface. Cet effet est d'autant plus important que l'épaisseur du film est petite. Malgré cela, l'amplitude moyenne de fluctuation de la surface peut être décrite de manière adéquate par la théorie des ondes capillaires. Pour les films très fins, cette amplitude de fluctuation de l'interface est telle qu'elle est responsable du saut.

En conclusion, l'approche moléculaire retrouve bien le comportement prédit par le modèle continu, en dépit des différences de domaine de simulation et de conditions limites existant entre les deux modèles. Les résultats montrent que la dynamique des films fins est très particulière et fortement sujette aux oscillations de l'interface. De plus, ces fluctuations sont amplifiées par la présence d'une déformation mécanique de la surface. De ce fait, pour une description complète des phénomènes ayant lieu à l'échelle nanométrique, les modèles doivent prendre en compte les fluctuations. De récentes études théoriques[4] montrent que l'initiation de la coalescence est contrôlée par les fluctuations thermiques de l'interface. Dans ce chapitre, nous montrons que la courbure de l'interface modifie l'amplitude de fluctuation. La prise en compte de l'effet de ces fluctuations, intervenant aux échelles nanoscopiques de temps et d'espace, est indispensable à l'établissement d'une théorie macroscopique prédictive de la coalescence. Au chapitre 4, nous généralisons ces si-

mulations à deux gouttes liquides de rayons finis en milieu liquide et discutons au chapitre 5 d'une méthodologie permettant de connecter ces échelles.

Chapitre 3

Écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique : glissement et hydrodynamique



Dans ce chapitre, nous étudions la pertinence de l'hydrodynamique pour décrire le glissement et l'écoulement dans des liquides confinés. Les liquides considérés, l'heptane et l'eau, sont d'abord confinés indépendamment dans des nanocanaux solides et soumis à une force externe. Ensuite, un empilement de couches liquides d'eau et d'heptane, séparées par des interfaces planes, est construit. Dans cette configuration, chaque liquide est piégé entre deux couches de l'autre liquide auquel il est non miscible. Dans ce cas, les forces sur l'eau et l'heptane sont appliquées dans des directions opposées. L'objectif est ici d'étudier l'écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique dans le but d'améliorer les modèles de drainage dans la coalescence. Cette étude met tout particulièrement en évidence le phénomène de glissement à l'interface liquide-liquide. Ce glissement peut avoir un effet considérable sur la vitesse de drainage et sur la coalescence de gouttes en milieu liquide.

3.1 Introduction

Parmi les étapes du processus de coalescence décrit dans cette thèse, ce chapitre se focalise sur l'étape du drainage du film interfacial. L'étude du comportement d'un li-

quide confiné présente un grand intérêt dans de nombreux domaines, tant du point de vue théorique qu'industriel. Dans notre cas, il est important de décrire l'écoulement et l'amincissement du film fin piégé entre les deux gouttes. Les équations de Navier-Stokes sont couramment utilisées pour décrire le mouvement des fluides. Elles couplent les relations vectorielles de conservation de la quantité de mouvement à l'incompressibilité du fluide et permettent, pour des conditions initiales et aux limites données, le calcul de la vitesse et de la pression en tout point du domaine fluide et à chaque instant. Dans notre étude, l'épaisseur du film est très faible par rapport aux diamètres des gouttes, les interfaces des ces dernières apparaissent donc planes à l'échelle moléculaire. Dans ce cas, il est possible d'utiliser l'approximation de lubrification pour simplifier les équations de Navier-Stokes. La théorie de la lubrification nous dit alors que : *i)* la composante de la vitesse perpendiculaire aux parois peut être négligée devant la composante parallèle, *ii)* les dérivées de la vitesse par rapport aux composantes parallèles sont négligeables devant celles par rapport aux composantes perpendiculaires et *iii)* perpendiculairement aux parois la pression est considérée comme étant constante. A partir de ces conditions, nous retrouvons une équation de Stokes simplifiée. Dans le cas où les interfaces des gouttes sont immobiles et dans le cas où le liquide s'écoule à faible vitesse dans le film, l'écoulement lors du drainage sera de nature parabolique (voir chapitre 1). L'objectif de ce chapitre est de voir comment l'équation de Stokes peut être transposée à l'échelle moléculaire dans le cas d'un film liquide piégé entre deux surfaces planes (voir figure 3.1).

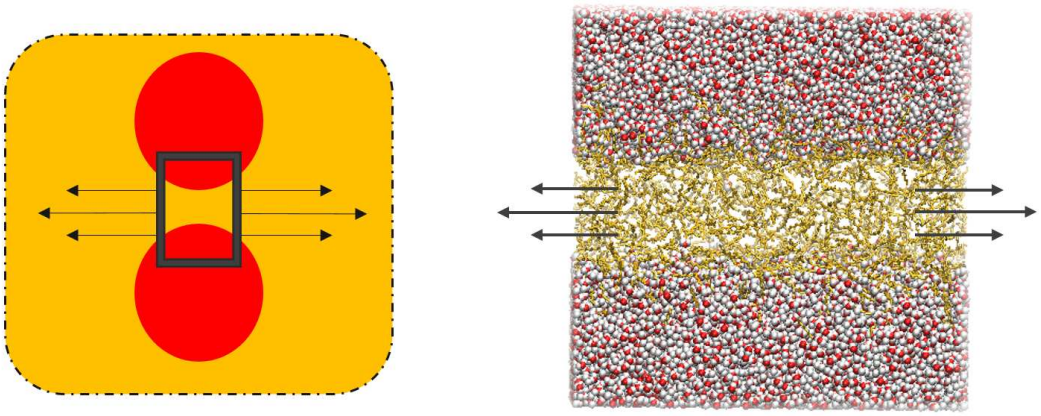


FIGURE 3.1 – Modélisation moléculaire du drainage du film piégé entre deux gouttes.

La résolution de l'équation de Stokes dépend des conditions aux limites adoptées. Pendant longtemps, la condition de non glissement a été adoptée pour décrire les écoulements aux échelles macroscopique et mésoscopique. Cependant, au cours des dernières décennies, de nombreux résultats issus d'expériences et de simulations ont mis en évidence la présence de glissement, en particulier à l'échelle nanométrique[140]. Par exemple, lorsqu'un fluide est confiné dans un nanocanal, ses propriétés d'écoulement diffèrent de celles des échelles macroscopique et microscopique car l'interaction entre le fluide et la paroi joue

un rôle important. En effet, le fluide est stratifié au voisinage de la paroi en raison de sa structure moléculaire, ce qui peut être un facteur de glissement. En conséquence, de nombreuses études ont été menées pour évaluer la pertinence de l'équation de Navier-Stokes pour décrire l'hydrodynamique d'un fluide dans un nanocanal. L'un des meilleurs outils utilisé pour décrire le comportement d'un fluide confiné est la simulation numérique[141]. En particulier, les simulations de Dynamique Moléculaire Hors Équilibre (DMHE) ont été largement utilisées pour la simulation d'écoulements de fluides homogènes visqueux[142]. Simonnin *et al.* ont utilisé la dynamique moléculaire pour étudier les phénomènes de diffusion et l'hydrodynamique en milieu confiné[143, 144]. Avec cette technique, il a également été démontré que l'écoulement suivait l'équation de Stokes si la largeur du canal dépassait dix fois la taille des molécules du fluide[145, 146]. Le comportement de l'eau dans un domaine confiné de quelques nanomètres s'est avéré être bien prédit par l'équation de Stokes en utilisant les propriétés globales du fluide[147, 148]. Les profils de vitesse obtenus présentent toutefois un écart avec ceux prédits par l'équation de Stokes aux abords des parois. Un glissement est également observé à l'interface solide-liquide. Le glissement est un saut apparent de la vitesse à l'interface et peut être modélisé de manière efficace par la condition de glissement de Navier[149, 150]. Bocquet et Barrat ont été les pionniers de l'étude de glissement à l'échelle nanométrique[151]. Marry, Dufrêche *et al.* ont également montré, par des modèles continus et moléculaires, que le glissement devait être pris en compte dans l'écoulement électro-osmotique dans des matériaux poreux[152, 153]. Les simulations de DMHE, utilisées à cet effet, présentent néanmoins des limites lorsqu'il s'agit de quantifier de très grandes longueurs de glissement (de l'ordre du micromètre) d'un liquide sur une paroi solide[154], même si des longueurs de glissement géantes ont été obtenues et bien modélisées par dynamique moléculaire avec l'utilisation de roulements à billes hydrophobes[155]. Dans tous les cas, il est indéniable que l'existence du glissement a été mise en évidence. La longueur de glissement dépend cependant de nombreux paramètres tels que la température du fluide[156, 157], la rugosité de la surface et sa polarité[158]. Le glissement est fortement influencé par les surfaces chargées qui modifient la structure de la double couche électrique et contribuent ainsi aux frottements[159, 160, 161].

Étonnamment, il existe très peu d'études sur le glissement aux interfaces liquide-liquide. Or, de nombreux procédés industriels impliquent le mélange ou la démixtion de deux phases liquides. Parmi eux, le procédé d'extraction par solvant, qui nous intéresse, fait intervenir des étapes de coalescence de gouttes[9, 10], d'amincissement de film[48, 49], ou de transfert de matière[162] qui sont contrôlés par le comportement et les propriétés de l'interface liquide-liquide. Cependant, la compréhension de sa dynamique reste encore un défi majeur car elle manque de description à l'échelle nanométrique. A l'échelle macroscopique, les conditions aux limites classiques sont l'égalité de la vitesse tangentielle à l'interface liquide-liquide, sauf pour certains systèmes de polymères (thermoplastiques) où un glissement est considéré pour justifier la réduction de la viscosité dans les mélanges[163].

Tout comme elle a conduit à une grande amélioration dans les interactions fluide-solide en nanofluidique, une meilleure compréhension du glissement aux interfaces liquide-liquide pourrait conduire à des améliorations significatives des processus susmentionnés.

Plusieurs travaux ont mis en évidence la présence de glissement à l'interface fluide-fluide par des simulations de dynamique moléculaire pour des systèmes Lennard-Jones[164, 165, 166]. Cependant, une explication complète du glissement dans le cas de fluides possédant une architecture moléculaire complexe n'est pas donnée. Récemment, Zhan *et al.* ont étudié le comportement d'un écoulement laminaire diphasique dans des nanocanaux de quartz et ont souligné que le glissement liquide-liquide avait une forte influence sur l'écoulement des fluides non mouillants. Ils proposent un nouveau modèle d'écoulement tenant compte des propriétés des différents fluides, de l'interaction liquide-paroi et du glissement liquide-liquide. Ce modèle issu de simulations de dynamique moléculaire améliore la description et la compréhension des mécanismes se produisant dans un écoulement multiphasique confiné[167].

Dans ce chapitre, nous construisons des systèmes composés d'eau et d'heptane en géométrie plane, c'est-à-dire séparés par des interfaces planes. Nous étudions, dans un premier temps, le cas où un composé est solide et le second liquide. Cela revient à étudier l'écoulement d'un liquide dans un canal. Dans un second temps, les deux composés sont rendus liquides, chaque composé étant piégé entre deux couches de l'autre. Cette configuration s'approche au mieux du drainage d'un film liquide entre deux gouttes liquides que nous souhaitons étudier pour la coalescence. Nous nous concentrons tout particulièrement sur le glissement aux interfaces.

3.2 Méthodes et modèles

Dans ce chapitre, nous utilisons les équations de l'hydrodynamique et des simulations de DMHE pour étudier l'écoulement de liquides confinés et le glissement aux interfaces, qu'elles soient solide-liquide ou liquide-liquide. Les liquides sont confinés soit dans un canal solide, soit entre deux couches d'un liquide non miscible.

3.2.1 Traitement hydrodynamique

Dans les modèles continus, les écoulements sont décrits par :

1. Les équations de Navier-Stokes à grande vitesse d'écoulement (nombre de Reynolds élevé)
2. L'équation de Stokes à faible vitesse d'écoulement (faible nombre de Reynolds)

Dans le cas de la coalescence liquide-liquide que nous étudions, le phénomène est à petite échelle de vitesse et de distance. L'écoulement est donc à faible nombre de Reynolds et

est décrit par l'équation de Stokes :

$$\eta\Delta\mathbf{v} - \nabla P + \mathbf{f_v} = \mathbf{0} \tag{3.1}$$

où η est la viscosité du fluide, $\mathbf{v}$ le champ de vitesse dans l'écoulement, P la pression, et $\mathbf{f_v}$ la force par unité de volume exercée sur le fluide. Compte tenu des faibles vitesses d'écoulement (quelques $\mathrm{m.s^{-1}}$), le nombre de Mach est très inférieur à 1, nous pouvons donc supposer le fluide incompressible. D'où :

$$\mathrm{div}(\mathbf{v}) = 0 \tag{3.2}$$

Pour obtenir l'expression du champ de vitesse dans le liquide dans les deux configurations étudiées, solide-liquide et liquide-liquide, nous allons résoudre l'équation (3.1) pour un, puis deux liquides en interaction l'un avec l'autre.

3.2.1.1 Cas d'un liquide confiné

Dans le cas d'un liquide confiné dans un canal (voir figure 3.2), l'écoulement est décrit par l'équation (3.1).

Concernant les conditions aux limites de vitesse au niveau de l'interface, nous considérons

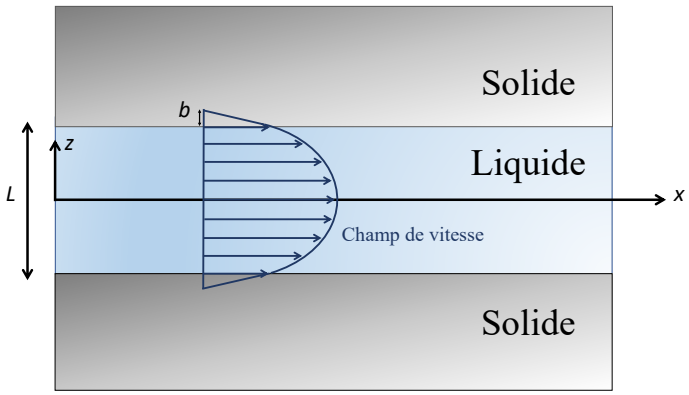


Figure 3.2 – Écoulement de Poiseuille dans un solide confiné avec des conditions aux limites de glissement

qu'il y a possiblement un glissement. Dans ce cas, la vitesse relative des deux fluides à l'interface n'est pas nécessairement nulle. Elle est donnée par la condition de Navier :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}z} = -\frac{v}{b} \tag{3.3}$$

où b est la longueur de glissement. Dans le cas d'un écoulement selon la direction x, nous avons $\mathbf{v} = v(x,z)\mathbf{e_x}$. De plus, les liquides étant incompressibles, $\mathrm{div}(\mathbf{v}) = \mathrm{d}\mathbf{v}/\mathrm{d}x = 0$ d'où $\mathbf{v} = v(z)\mathbf{e_x}$. L'équation de Stokes devient alors :

$$\eta\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}z^2} - \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x} + f_v = 0 \tag{3.4}$$

La vitesse est donc directement dépendante du gradient de pression $\mathrm{d}P/\mathrm{d}x$ et de la force volumique f_v. A l'échelle nanométrique, toutes les forces volumiques (telles que la gravité) sont négligeables. De plus, à basse vitesse, comme c'est ici le cas, l'action de la pression est strictement équivalente à celle d'une force volumique d'intensité $-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x}$. Pour cette raison, compte tenu de l'impossibilité de simuler directement les gradients de pression dans des systèmes aux conditions aux limites périodiques, les simulations moléculaires hydrodynamiques hors équilibre (DMHE) remplacent généralement le gradient de pression $-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x}$ par une simple force volumique f_v de même intensité. C'est ce que nous avons fait. Nous allons donc chercher des solutions de la forme :

$$\eta \frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}z^2} = -f_v \tag{3.5}$$

Nous faisons une double intégration pour obtenir l'expression de la vitesse, d'où :

$$v = \frac{-f_v}{2\eta} z^2 + Az + B \tag{3.6}$$

Il est nécessaire alors de déterminer l'expression des paramètres A et B. La symétrie du système nous donne $A = 0$. B dépend des conditions aux limites. S'il y a un glissement, la condition de Navier nous donne :

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} = \frac{v}{b} \tag{3.7}$$

En dérivant l'équation (3.6) par rapport à z à gauche et en remplaçant v par son expression donnée par l'équation (3.6) à droite, nous obtenons :

$$-\frac{f_v}{\eta} z = -\frac{f_v}{2\eta b} z^2 + \frac{B}{b} \tag{3.8}$$

Le glissement étant en $z = L/2$, nous obtenons :

$$-\frac{f_v L}{2\eta} = -\frac{f_v L^2}{8\eta b} + \frac{B}{b} \tag{3.9}$$

Ce qui donne :

$$B = -\frac{f_v L b}{2\eta} + \frac{f_v L^2}{8\eta} = \frac{f_v}{2\eta}\left(\frac{L^2}{4} - Lb\right) \tag{3.10}$$

L'expression de la vitesse du fluide dans un canal de largeur L est alors celle d'une parabole :

$$v = -\frac{f_v}{2\eta}\left(z^2 + Lb - \frac{L^2}{4}\right) \tag{3.11}$$

L'équation (3.11) correspond à la loi de Poiseuille, qui caractérise l'écoulement laminaire d'un liquide visqueux dans un canal, dans le cas où la force volumique f_v décrit le gradient de pression uniforme $-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x}$.

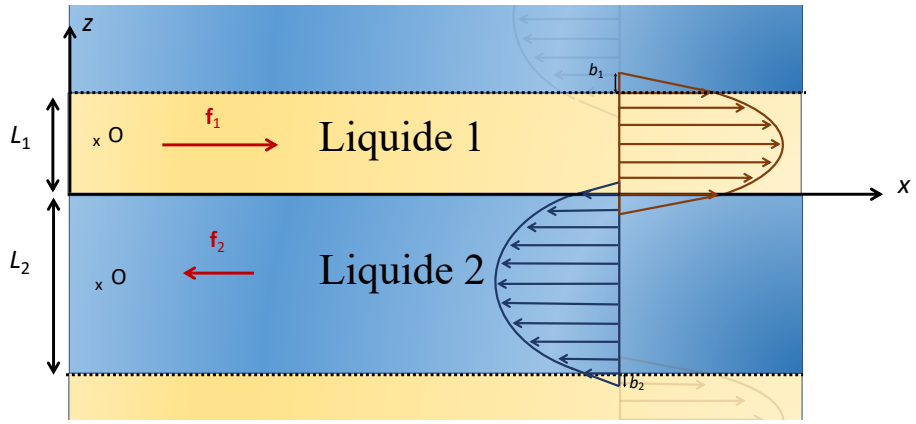


FIGURE 3.3 – Écoulements de Poiseuille en direction opposée dans des fluides en géométrie plane.

3.2.1.2 Cas de deux liquides avec des forces de directions opposées

Considérons maintenant deux couches liquides non miscibles en conditions périodiques. La situation correspond à la configuration décrite par la figure 3.3.

Comme précédemment, le mouvement de chaque fluide est calculé en appliquant une force volumique extérieure uniforme. Celle-ci est notée f_1 pour le fluide 1 et f_2 pour le fluide 2. Ces forces sont équivalentes à deux gradients de pression uniformes de même intensité et de direction opposée.
Pour garantir la stabilité dans les simulations de DMHE il est nécessaire que les forces volumiques appliquées à chaque liquide se compensent. Il faut en effet imposer dans la boîte de simulation une force totale de résultante nulle pour assurer la conservation de la quantité de mouvement, condition nécessaire pour obtenir un écoulement permanent. Nous devons alors avoir :

$$\int_{L_1} f_1 \mathrm{d}z + \int_{L_2} f_2 \mathrm{d}z = 0 \tag{3.12}$$

Les écoulements dans les deux liquides considérés vérifient également l'équation de Stokes, la solution est alors un système de deux équations :

$$\begin{cases} v_1 &= -\frac{f_1}{2\eta_1} z^2 + A_1 z + B_1 \\ v_2 &= \frac{f_2}{2\eta_2} z^2 + A_2 z + B_2 \end{cases} \tag{3.13}$$

Nous étudions la configuration avec glissement, les conditions aux limites donnent donc (si z est orienté de l'interface vers le liquide) :

$$\frac{\delta v}{\delta z} = \frac{v}{b} \tag{3.14}$$

où v est la vitesse par rapport à l'interface et b la longueur de glissement du liquide. Les deux liquides sont différents et possèdent donc leurs propres longueurs de glissement b_1

et b_2. Pour le système considéré, nous avons à l'interface liquide-liquide, située au milieu sur la figure 3.3 :

$$\frac{\delta v_1}{\delta z} = \frac{v_1 - v_2}{b_1} \quad \text{et} \quad -\frac{\delta v_2}{\delta z} = \frac{v_2 - v_1}{b_2} \tag{3.15}$$

Ces conditions limites de glissement donnent pour le liquide 1 :

$$-\frac{f_1}{\eta_1} z_1 + A_1 = -\frac{f_1}{2b_1\eta_1} z_1^2 + \frac{A_1}{b_1} z_1 + \frac{B_1}{b_1} - \frac{f_2}{2\eta_2 b_1} z_2^2 - \frac{A_2}{b_1} z_2 - \frac{B_2}{b_1} \tag{3.16}$$

Nous avons alors à l'interface entre le liquide 1 et le liquide 2, c'est-à-dire en $z_1 = -L_1/2$ et $z_2 = L_2/2$:

$$\frac{f_1 L_1}{2\eta_1} + A_1 = -\frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1 b_1} - \frac{A_1 L_1}{2b_1} + \frac{B_1}{b_1} - \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2 b_1} - \frac{A_2 L_2}{2b_1} - \frac{B_2}{b_1} \tag{3.17}$$

De même, les conditions aux limites de glissement donnent pour le liquide 2 :

$$-\frac{f_2}{\eta_2} z_2 - A_2 = \frac{f_2}{2\eta_2 b_2} z_2^2 + \frac{A_2}{b_2} z_2 + \frac{B_2}{b_2} + \frac{f_1}{2\eta_1 b_2} z_1^2 - \frac{A_1}{b_2} z_1 - \frac{B_1}{b_2} \tag{3.18}$$

Ce qui donne en $z_1 = -L_1/2$ et $z_2 = L_2/2$:

$$-\frac{f_2 L_2}{2\eta_2} - A_2 = \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2 b_2} + \frac{A_2 L_2}{2b_2} + \frac{B_2}{b_2} + \frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1 b_2} + \frac{A_1 L_1}{2b_2} - \frac{B_1}{b_2} \tag{3.19}$$

Ces conditions aux limites peuvent également s'appliquer aux interfaces liquide-liquide, représentées en bas et en haut sur la figure 3.3, et donnent :

$$-\frac{\delta v_1}{\delta z} = \frac{v_1 - v_2}{b_1} \quad \text{et} \quad \frac{\delta v_2}{\delta z} = \frac{v_2 - v_1}{b_2} \tag{3.20}$$

Ces conditions aux limites donnent pour le liquide 1 :

$$\frac{f_1}{\eta_1} z_1 - A_1 = -\frac{f_1}{2b_1\eta_1} z_1^2 + \frac{A_1}{b_1} z_1 + \frac{B_1}{b_1} - \frac{f_2}{2\eta_2 b_1} z_2^2 - \frac{A_2}{b_1} z_2 - \frac{B_2}{b_1} \tag{3.21}$$

Nous avons alors à l'interface basse (ou haute) entre le liquide 1 et le liquide 2, c'est-à-dire en $z_1 = L_1/2$ et $z_2 = -L_2/2$:

$$\frac{f_1 L_1}{2\eta_1} - A_1 = -\frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1 b_1} + \frac{A_1 L_1}{2b_1} + \frac{B_1}{b_1} - \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2 b_1} + \frac{A_2 L_2}{2b_1} - \frac{B_2}{b_1} \tag{3.22}$$

De même, les conditions limites donnent pour le liquide 2 :

$$\frac{f_2}{\eta_2} z_2 + A_2 = \frac{f_2}{2\eta_2 b_2} z_2^2 + \frac{A_2}{b_2} z_2 + \frac{B_2}{b_2} + \frac{f_1}{2\eta_1 b_2} z_1^2 - \frac{A_1}{b_2} z_1 - \frac{B_1}{b_2} \tag{3.23}$$

Soit en $z_1 = L_1/2$ et $z_2 = -L_2/2$:

$$-\frac{f_2 L_2}{2\eta_2} + A_2 = \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2 b_2} - \frac{A_2 L_2}{2b_2} + \frac{B_2}{b_2} + \frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1 b_2} - \frac{A_1 L_1}{2b_2} - \frac{B_1}{b_2} \tag{3.24}$$

Pour la résolution, l'opération (3.17) − (3.22) donne :

$$-2A_1 = -\frac{A_1 L_1}{b_1} - \frac{A_2 L_2}{b_1} \tag{3.25}$$

De même, l'opération (3.24) − (3.19) donne :

$$2A_2 = -\frac{A_2 L_2}{b_2} - \frac{A_1 L_1}{b_2} \tag{3.26}$$

Nous en déduisons $A_1 = A_2 = 0$. L'appel aux symétries n'est pas nécessaire pour justifier ici cette égalité. Nous faisons ensuite l'opération : $b_1\times$ (3.22) + $b_2\times$ (3.24), et nous obtenons :

$$\frac{b_1 f_1 L_1}{2\eta_1} - \frac{b_2 f_2 L_2}{2\eta_2} = 0 \tag{3.27}$$

Nous remarquons que B_1 et B_2 n'apparaissent pas. De même, l'opération : $b_1\times$ (3.17) + $b_2\times$ (3.19) donne :

$$\frac{b_1 f_1 L_1}{2\eta_1} - \frac{b_2 f_2 L_2}{2\eta_2} = 0 \tag{3.28}$$

La même condition est trouvée. En présence de glissement, nous avons également montré qu'un régime stationnaire n'est atteint que si l'égalité donnée par l'équation (3.28) est vérifiée. Or, tant pour les simulations que pour l'hydrodynamique, les forces appliquées sur les liquides doivent se compenser pour assurer la stabilité : $f_1 L_1 = f_2 L_2$, nous obtenons alors la condition suivante :

$$\frac{b_1}{\eta_1} = \frac{b_2}{\eta_2} \tag{3.29}$$

Nous en déduisons que les équations (3.17) et (3.19) sont équivalentes et donnent :

$$\frac{f_1 L_1}{2\eta_1} = -\frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1 b_1} - \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2 b_1} + \frac{B_1 - B_2}{b_1} \tag{3.30}$$

Comme $f_1 L_1 = f_2 L_2 = fL$ et $b_1/\eta_1 = b_2/\eta_2 = b/\eta$, nous avons ensuite :

$$B_1 - B_2 = \frac{bfL}{2\eta} + \frac{fLL_1}{8\eta_1} + \frac{fLL_2}{8\eta_2} \tag{3.31}$$

D'où :

$$B_1 - B_2 = \left(\frac{b}{2\eta} + \frac{L_1}{8\eta_1} + \frac{L_2}{8\eta_2}\right) fL \tag{3.32}$$

En prenant $b = 0$, nous retrouvons le cas sans glissement. Nous obtenons la même équation à partir de l'équation (3.22) ou de l'équation (3.24). Nous introduisons alors une vitesse v_0 :

$$B_1 - \frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1} - \frac{bfL}{4\eta} = B_2 + \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2} + \frac{bfL}{4\eta} = v_0 \tag{3.33}$$

Nous pouvons ensuite écrire :

$$\left\{\begin{array}{rcl} v_1 &=& \frac{f_1}{2\eta_1}\left(\left(\frac{L_1}{2}\right)^2 - z^2\right) + \frac{bfL}{4\eta} + v_0 \\ v_2 &=& -\frac{f_2}{2\eta_2}\left(\left(\frac{L_2}{2}\right)^2 - z^2\right) - \frac{bfL}{4\eta} + v_0 \end{array}\right. \tag{3.34}$$

La vitesse v_0 n'est pas connue *a priori*. Dans le cas où la vitesse d'ensemble est nulle, nous avons :

$$\begin{array}{c} \int_{-L_1/2}^{L_1/2}\left(\frac{\rho_1 f_1}{2\eta_1}\left(\left(\frac{L_1}{2}\right)^2 - z^2\right) + \frac{b_1 f_1 L_1 \rho_1}{4\eta_1} + v_0\rho_1\right)\mathrm{d}z \\ + \int_{-L_2/2}^{L_2/2}\left(-\frac{\rho_2 f_2}{2\eta_2}\left(\left(\frac{L_2}{2}\right)^2 - z^2\right) - \frac{b_2 f_2 L_2 \rho_2}{4\eta_2} + v_0\rho_2\right)\mathrm{d}z = 0 \end{array} \tag{3.35}$$

Ce qui donne :

$$\frac{f_1 L_1^3 \rho_1}{12\eta_1} + \frac{\rho_1 b_1 f_1 L_1^2}{4\eta_1} + v_0 L_1 \rho_1 - \frac{f_2 L_2^3 \rho_2}{12\eta_2} - \frac{\rho_2 b_2 f_2 L_2^2}{4\eta_2} + v_0 L_2 \rho_2 = 0 \tag{3.36}$$

Finalement, l'expression de v_0 est :

$$v_0 = \left(\frac{\rho_2 L_2^2}{12\eta_2} - \frac{\rho_1 L_1^2}{12\eta_1} - \frac{bL_1\rho_1}{4\eta} + \frac{bL_2\rho_2}{4\eta} \right) \frac{fL}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \tag{3.37}$$

Nous pouvons ensuite expliciter v_1 et v_2 avec :

$$\bar{v} = \left(\frac{L_2^2 \rho_2}{12\eta_2} - \frac{L_1^2 \rho_1}{12\eta_1} \right) \frac{fL}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \tag{3.38}$$

Nous obtenons alors :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} v_1 & = & \frac{f_1}{2\eta_1} \left(\left(\frac{L_1}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} + \frac{bLf}{4\eta} \left(1 + \frac{L_2\rho_2 - L_1\rho_1}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \right) \\ v_2 & = & -\frac{f_2}{2\eta_2} \left(\left(\frac{L_2}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} - \frac{bLf}{4\eta} \left(1 + \frac{L_1\rho_1 - L_2\rho_2}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \right) \end{array} \right. \tag{3.39}$$

En ce qui concerne le glissement aux interfaces, nous avons :

$$v_1 - v_2 = \frac{f_1 L_1^2}{8\eta_1} + \frac{f_2 L_2^2}{8\eta_2} - \frac{f_1}{2\eta_1} z_1^2 - \frac{f_2}{2\eta_2} z_2^2 + \frac{bLf}{2\eta} \tag{3.40}$$

Ce qui donne, au niveau de l'interface du milieu en $z_1 = -L_1/2$ et $z_2 = L_2/2$:

$$v_1 - v_2 = \frac{bfL}{2\eta} \tag{3.41}$$

Nous retrouvons également cette expression à l'interface basse (ou haute) en $z_1 = L_1/2$ et $z_2 = -L_2/2$. Nous pouvons interpréter la différence $v_1 - v_2$ par une vitesse de glissement v_g :

$$v_g = v_1 - v_2 = \frac{b}{2\eta} fL \tag{3.42}$$

L'expression finale de l'écoulement dans chaque liquide est alors finalement :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} v_1 & = & \frac{f_1}{2\eta_1} \left(\left(\frac{L_1}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} + \left(1 + \frac{L_2\rho_2 - L_1\rho_1}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \right) \frac{v_g}{2} \\ v_2 & = & -\frac{f_2}{2\eta_2} \left(\left(\frac{L_2}{2} \right)^2 - z^2 \right) + \bar{v} - \left(1 + \frac{L_1\rho_1 - L_2\rho_2}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \right) \frac{v_g}{2} \end{array} \right. \tag{3.43}$$

avec :

$$\bar{v} = \left(\frac{\rho_2 L_2^2}{12\eta_2} - \frac{\rho_1 L_1^2}{12\eta_1} \right) \frac{fL}{\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2} \tag{3.44}$$

Le système d'équations (3.43) est caractéristique de deux écoulements de Poiseuille de sens opposés dans chacun des deux fluides.

3.2.2 Dynamique moléculaire

3.2.2.1 Systèmes construits et forces appliquées

Écoulement d'un liquide dans un nanocanal solide La première partie de l'étude porte sur l'écoulement d'un liquide dans un nanocanal solide. En particulier, nous étudions l'écoulement d'heptane liquide confiné dans un canal d'eau solide, et l'écoulement d'eau liquide confinée dans un canal d'heptane solide. Par solide, nous entendons ici que les molécules sont rendues rigides et immobiles pendant la simulation. Nous choisissons d'étudier ces deux systèmes particuliers pour pouvoir comparer les résultats au cas liquide-liquide dans lequel l'heptane et l'eau sont tout deux liquides. Dans le deux cas considérés, nous modélisons des canaux de 8 et 12 nm de largeur (selon z). Les dimensions de la boîte de simulation dans les directions x et y sont respectivement de 7 et 3,6 nm. Nous avons donc quatre systèmes différents, représentés sur la figure 3.4.

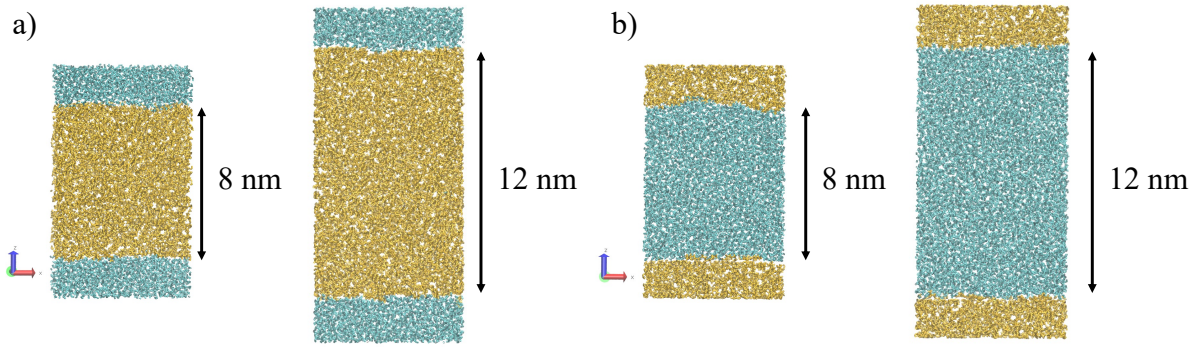


Figure 3.4 – Systèmes construits : a) Heptane liquide dans des canaux d'eau solide b) Eau liquide dans des canaux d'heptane solide.

Il est nécessaire qu'une force extérieure soit appliquée sur chaque molécule du liquide pour induire un écoulement. Afin d'étudier l'influence de cette force, nous considérons pour chaque système, quatre valeurs différentes, appliquées dans quatre simulations indépendantes. L'idée est ici de garantir que la simulation, malgré une intensité importante des forces appliquées (pour avoir un bon signal), est bien dans la limite de la réponse linéaire, ce qui ne sera pas le cas si la force appliquée est trop grande. La force totale appliquée sur le liquide est obtenue par :

$$F_j = \sum_i N_i f_i \tag{3.45}$$

où i est le nombre de types d'atomes dans le liquide considéré, N le nombre d'atomes du i-ème type et f_i la force appliquée sur chaque atome du i-ème type. Comme nous considérons quatre champs de force différents, $j \in [1, 4]$. Le tableau 3.1 rapporte les quatre forces totales exercées sur les couches d'heptane et d'eau pour assurer l'écoulement dans

les deux largeurs de canal considérées, ainsi que les forces appliquées sur les atomes de carbone f_C et d'hydrogène f_H de la molécule d'heptane et sur les atomes d'oxygène f_{O_w} et d'hydrogène f_{H_w} de la molécule d'eau. Les rapports f_{O_w}/f_{H_w} et f_C/f_H sont fixés par le rapport des masses atomiques de sorte que tous les atomes aient la même accélération. Cette méthode est appliquée pour éviter de perturber la rotation des molécules.

Table 3.1 – Forces totales sur l'heptane et l'eau (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) dans le cas solide-liquide ; Heptane : forces appliquées sur les carbones f_C et les hydrogènes f_H (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) ; Eau : forces appliquées les oxygènes f_{O_w} et les hydrogènes f_{H_w} (kcal.(mol.Å)$^{-1}$).

Force totale Heptane	**Couche**	f_C	f_H
$F_1 = -0,37924$	8 nm	-5,50×10^{-5}	-4,61×10^{-6}
$F_1 = -0,37924$	12 nm	-3,66×10^{-5}	-3,07×10^{-6}
$F_2 = -0,75848$	8 nm	-1,10×10^{-4}	-9,21×10^{-6}
$F_2 = -0,75848$	12 nm	-7,30×10^{-5}	-6,14×10^{-6}
$F_3 = -1,8962$	8 nm	-2,75×10^{-4}	-2,30×10^{-5}
$F_3 = -1,8962$	12 nm	-1,80×10^{-4}	-1,53×10^{-5}
$F_4 = -2,8443$	8 nm	-4,12×10^{-4}	-3,50×10^{-5}
$F_4 = -2,8443$	12 nm	-2,70×10^{-4}	-2,30×10^{-5}
Force totale Eau	**Couche**	f_{O_w}	f_{H_w}
$F_1 = 0,37924$	8 nm	5,00×10^{-5}	3,15×10^{-6}
$F_1 = 0,37924$	12 nm	3,30×10^{-5}	2,10×10^{-6}
$F_2 = 0,75848$	8 nm	1,00×10^{-4}	6,30×10^{-6}
$F_2 = 0,75848$	12 nm	6,64×10^{-5}	4,20×10^{-6}
$F_3 = 1,8962$	8 nm	2,50×10^{-4}	1,60×10^{-5}
$F_3 = 1,8962$	12 nm	1,66×10^{-4}	1,05×10^{-5}
$F_4 = 2,8443$	8 nm	3,75×10^{-4}	2,36×10^{-5}
$F_4 = 2,8443$	12 nm	2,49×10^{-4}	1,57×10^{-5}

Écoulement biphasique avec interface liquide-liquide plane. La seconde partie de l'étude porte sur l'écoulement d'un liquide confiné entre deux couches d'un autre liquide non miscible. Cette configuration est obtenue à l'aide des conditions aux limites périodiques rencontrées en dynamique moléculaire. Nous considérons également l'heptane et l'eau pour comparaison avec le cas solide-liquide. L'eau est donc piégée entre deux couches d'heptane liquide et *vice versa*. Nous construisons deux systèmes : le premier est composé de couches d'heptane et d'eau de 8 nm et le second de couches de 12 nm (voir figure 3.5).

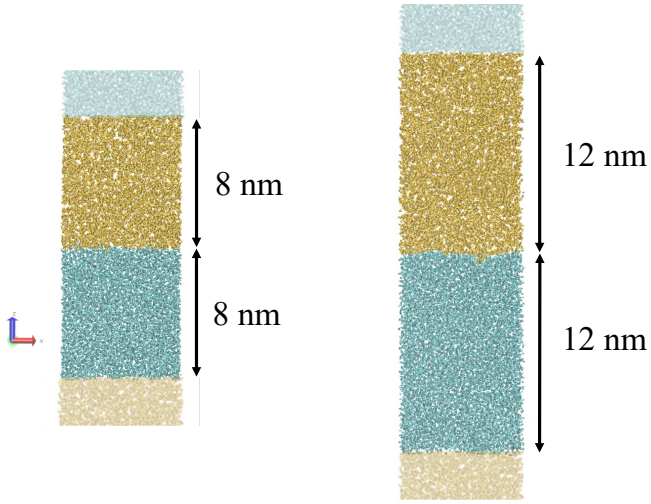


FIGURE 3.5 – Systèmes composés de couches d'heptane et d'eau séparées par des interfaces planes en conditions périodiques.

Les dimensions de la boite de calcul ont été choisies de façon à obtenir à l'équilibre, compte tenu du rôle de la tension superficielle, des interfaces planes entre les deux liquides. En effet, selon le rapport d'aspect de la boîte, l'interface obtenue sera sphérique, cylindrique ou plane[90]. Nous choisissons ainsi des dimensions de boîte de 7 et 3,6 nm dans les directions x et y. Nous réalisons des simulations de DMHE pour étudier l'écoulement des liquides. Toutefois, nous rappelons que ces simulations ne sont stables que si la force totale appliquée dans la boîte est nulle. Si ce n'est pas le cas, le liquide en écoulement entraînera les couches de liquide au repos. Il y aura alors une constante accélération du centre de masse qui résultera en chaleur dissipée par le thermostat. Pour pallier cela, les forces appliquées dans les deux liquides doivent se compenser exactement. Les forces totales appliquées sur l'heptane et sur l'eau doivent donc être égales en valeur absolue. Pour simplifier, nous désignons donc la force totale appliquée sur chaque liquide par :

$$F_j = \sum_i N_i |f_i| \tag{3.46}$$

où i est le nombre de types d'atomes dans le liquide considéré, N le nombre d'atomes du i-ème type et f_i la force appliquée sur chaque atome du i-ème type. Comme précédemment, nous testons, pour chaque configuration, quatre forces différentes. Les quatre champs de force correspondants : $j \in [1, 4]$ sont regroupés dans le tableau 3.2.

3.2.2.2 Paramètres de simulation

Nous étudions l'écoulement de l'heptane liquide et de l'eau liquide confinés à l'aide de simulations de DMHE. Les champs de force utilisés sont *Simple Point Charge - Extended* (SPC/E)[131] rigide pour l'eau et *Optimised Potential for Liquid Simulations* (OPLS)[168,

Table 3.2 – Forces totales sur l'heptane et l'eau F_j (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) dans le cas liquide-liquide ; Heptane : forces appliquées sur les atomes de carbone f_{C} et les atomes d'hydrogène f_{H} (kcal.(mol.Å)$^{-1}$) ; Eau : forces appliquées les atomes d'oxygène $f_{\mathrm{O_w}}$ et les atomes d'hydrogène $f_{\mathrm{H_w}}$ (kcal.(mol.Å)$^{-1}$).

Force totale	**Couche**	f_{C}	f_{H}	$f_{\mathrm{O_w}}$	$f_{\mathrm{H_w}}$
$F_1 = 0,37924$	8 nm	-5,50×10^{-5}	-4,60×10^{-6}	5,00×10^{-5}	3,15×10^{-6}
$F_1 = 0,37924$	12 nm	-3,66×10^{-5}	-3,10×10^{-6}	3,30×10^{-5}	2,10×10^{-6}
$F_2 = 0,75848$	8 nm	-1,10×10^{-4}	-9,20×10^{-6}	1,00×10^{-4}	6,30×10^{-6}
$F_2 = 0,75848$	12 nm	-7,30×10^{-5}	-6,14×10^{-6}	6,64×10^{-5}	4,20×10^{-6}
$F_3 = 1,8962$	8 nm	-2,75×10^{-4}	-2,30×10^{-5}	2,50×10^{-4}	1,60×10^{-5}
$F_3 = 1.8962$	12 nm	-1,.80×10^{-4}	-1,50×10^{-5}	1,66×10^{-4}	1,05×10^{-5}
$F_4 = 2,8443$	8 nm	-4,12×10^{-4}	-3,50×10^{-5}	3,75×10^{-4}	2,36×10^{-5}
$F_4 = 2,8443$	12 nm	-2,70×10^{-4}	-2,30×10^{-5}	2,49×10^{-4}	1,57×10^{-5}

169] pour le *n*-heptane. Les particules interagissent par le biais de potentiels de Lennard-Jones (LJ) et de Coulomb. Un rayon de coupure de 12 Å est utilisé pour les interactions LJ et un solveur *particle particle particle mesh* (PPPM)[105] est utilisé pour calculer les interactions coulombiennes à longue portée. L'algorithme SHAKE[102] est utilisé dans l'intégration de l'équation du mouvement pour rendre rigide les liaisons O-H et angles H-O-H du modèle d'eau. Ceci est une condition requise par le modèle rigide SPC/E.

L'étude est réalisée en deux temps. Dans une première étape, seul un des composants est liquide et l'autre est rendu rigide par les paramètres de simulation. Ceci est équivalent à la simulation d'un écoulement liquide dans un nanocanal. Dans un second temps, les deux composants sont liquides et sont soumis à des écoulements en sens inverse. Après la construction de chaque système, nous effectuons une minimisation d'énergie. Les systèmes sont ensuite équilibrés dans l'ensemble NPT à 298 K et 1 atm pendant 2 ns. Toutes les simulations sont effectuées avec le code de dynamique moléculaire LAMMPS[100]. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat de Nosé-Hoover[96].

Les simulations de DMHE sont ensuite réalisées pour étudier l'hydrodynamique dans les couches d'heptane et d'eau. L'écoulement de Poiseuille est induit en appliquant des forces externes constantes sur les atomes du liquide selon l'axe x. Dans le cas liquide-liquide, les forces et les écoulements dans chaque liquide sont de sens opposés. Pour chaque simulation de DMHE, les trajectoires des atomes sont collectées toutes les 0,5 ps pendant 10 ns. Les vitesses des particules dans la direction x sont échantillonnées chaque femtoseconde dans des tranches de 0,2 Å sur l'axe z. Elles sont ensuite moyennées sur l'ensemble de la simulation de 10 ns pour obtenir le profil de vitesse moyen. Les profils de densité sont obtenus par la même méthode.

3.2.2.3 Viscosités de l'eau SPC/E et du n-heptane OPLS

Les champs de vitesse dans les liquides sont donnés par l'équation (3.11) pour le cas solide-liquide et par le système d'équations (3.43) pour le cas liquide-liquide. Ces équations font intervenir les forces extérieures appliquées, la viscosité des liquides, les longueurs caractéristiques et les longueurs de glissement. Pour obtenir la longueur de glissement, les profils de vitesse obtenus par dynamique moléculaire doivent être comparés et ajustés à ceux prédits par les modèles hydrodynamiques. La viscosité des liquides pourrait s'obtenir par la même méthode. Cependant, il est aussi possible de calculer exactement la viscosité d'un liquide par dynamique moléculaire. Nous préférons, afin de mieux vérifier la validité de l'équation de Stokes, calculer préalablement les viscosités par des simulations à l'équilibre pour ne pas ensuite les ajuster lors du calcul du profil hydrodynamique. Les viscosités de l'eau SPC/E et du n-heptane OPLS sont obtenues à l'aide de la méthode de Green-Kubo[170, 171]. La formule de Green-Kubo relie la viscosité η_{GK} à la fonction d'auto-corrélation des composantes transversales du tenseur des contraintes $P_{\alpha\beta}$[172] :

$$\eta_{\mathrm{GK}} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle \mathrm{d}t \tag{3.47}$$

Eau SPC/E Nous construisons une boîte composée de 6736 molécules d'eau à l'équilibre. Nous collectons les cinq composantes transversales du tenseur des contraintes (P_{xy},P_{xz},P_{yz},1/2(P_{xx} - Pyy),1/2(P_{yy} − P_{zz})) chaque femtoseconde. La fonction d'auto-corrélation (ACF) est moyennée sur toutes les composantes du tenseur des contraintes. La viscosité est ensuite obtenue à partir de l'intégrale de l'ACF sur 5 ps. L'ACF et l'intégrale correspondante sont représentées sur la figure 3.6.

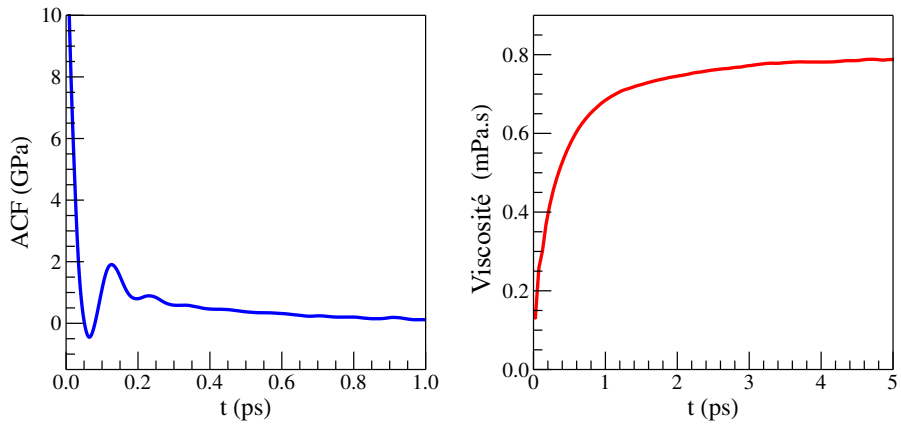


Figure 3.6 – Fonction d'auto-corrélation (en bleu) et intégrale de l'ACF donnant la viscosité (en rouge) pour l'eau SPC/E.

L'ACF est intégrée pour 5 ps mais représentée pour 1 ps sur la figure 3.6 pour plus de lisibilité aux temps courts. Il est nécessaire que l'ACF décroisse jusqu'à une valeur nulle

pour que son intégrale atteigne un plateau. La valeur de ce plateau donne la viscosité du liquide. Nous obtenons une viscosité de $\eta_w = 0,787$ mPa.s pour l'eau SPC/E à 298 K et 1 atm. Cette valeur est cohérente avec les valeurs disponibles dans la littérature pour le même modèle[173, 174]. Par comparaison, la viscosité expérimentale de l'eau à 298 K est 0,8891 mPa.s[175].

Heptane OPLS Pour le calcul de la viscosité du n-heptane OPLS nous utilisons une boîte composée de 826 molécules d'heptane à l'équilibre. Comme précédemment, nous collectons les 5 composantes du tenseur des contraintes toutes les femtosecondes et moyennons l'ACF sur toutes les composantes. La viscosité est alors obtenue en intégrant l'ACF sur 5 ps. L'ACF et l'intégrale sont représentées sur la figure 3.7.

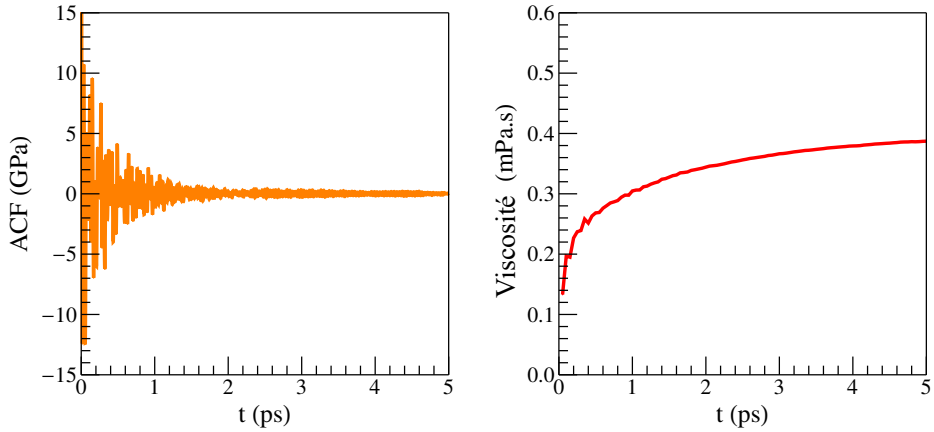


FIGURE 3.7 – Fonction d'auto-corrélation (en orange) et intégrale sur 5 ps (en rouge) pour le n-heptane OPLS.

Nous remarquons que l'ACF présente des fluctuations rapides et périodiques. Ces fluctuations sont dues aux oscillations internes de la molécule d'heptane qui, contrairement à la molécule d'eau, n'est pas rigide. En intégrant l'ACF sur 5 ps, nous obtenons une viscosité de $\eta_h = 0,387$ mPa.s à 298 K et 1 atm. Des calculs de viscosité par Green-Kubo sont disponibles dans la littérature pour certains n-alcanes[176, 177] mais il n'existe pas de calcul pour le n-heptane spécifiquement. La valeur que nous avons calculée est cependant cohérente avec la viscosité obtenue pour des mélanges d'alcanes avec des fractions molaires de n-heptane élevées[178, 179]. Par comparaison, la valeur expérimentale de l'heptane à 298 K et 0,98 atm est 0,3875 mPa.s[180].

3.3 Écoulement d'un liquide dans un nanocanal solide

Dans cette section, nous étudions l'écoulement de l'eau et de l'heptane liquides dans des nanocanaux composés respectivement d'heptane et d'eau rigides. Pour induire l'écoulement nous appliquons quatre forces différentes sur les liquides.

3.3.1 Vérification de la linéarité

Pour vérifier que les simulations réalisées se trouvent dans le régime linéaire, nous divisons chaque profil de vitesse obtenu par la force appliquée sur le liquide. Si les quatre profils normalisés se superposent, alors la linéarité est vérifiée. La figure 3.8 représente les profils de vitesse normalisés par la force, obtenus pour l'heptane et l'eau. Nous pouvons voir que la réponse du système est linéaire et que la vitesse des particules dans le liquide est proportionnelle à la force qui leur est appliquée. Nous pouvons également voir que l'heptane et l'eau s'écoulent dans des directions opposées, ceci par souci de cohérence avec la configuration liquide-liquide qui sera abordée ensuite. Les valeurs des forces F_1, F_2, F_3 et F_4 sont listées dans le tableau 3.3. Plus la force appliquée est faible, plus le profil est bruité. Nous avons ainsi intérêt à simuler des forces suffisamment grandes pour qu'il y ait peu de bruit mais suffisamment faibles pour que être en régime linéaire. Mais en dehors de ce bruit, surtout notable pour F_1, les profils sont bien identiques.

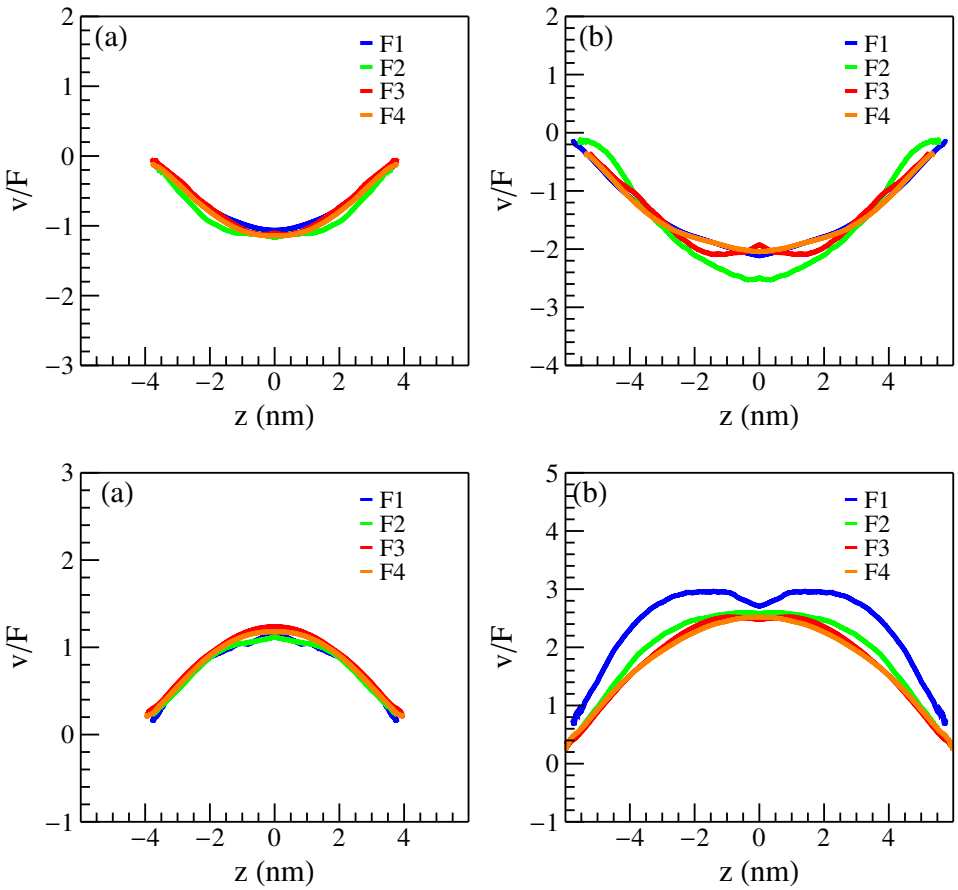


Figure 3.8 – Profils de vitesse normalisés par la force obtenus pour : (en haut) l'heptane s'écoulant à travers un canal d'eau gelée de largeur (a) 8 nm et (b) 12 nm, et (en bas) l'eau s'écoulant à travers un canal d'heptane gelé de largeur (a) 8 nm et (b) 12 nm. Notons que $F_1 < F_2 < F_3 < F_4$.

3.3.2 Profils de vitesse et de densité

Dans cette section, nous évaluons la pertinence de la mécanique des fluides continus et des modèles hydrodynamiques correspondants, pour décrire l'écoulement dans un nanocanal. Dans la cas d'un liquide en écoulement laminaire dans un canal, le modèle prédit un profil de vitesse parabolique (écoulement de Poiseuille) décrit par l'équation (3.11). Nous utilisons la DMHE pour simuler l'écoulement d'heptane liquide dans des canaux d'eau gelée et réciproquement, l'écoulement d'eau liquide dans des canaux d'heptane gelé. La figure 3.9 représente des snapshots de simulations dans lesquelles des atomes ont été colorés pour permettre le suivi de la trajectoire. Nous observons pour les deux liquides, un profil de vitesse parabolique, tel que prédit par l'hydrodynamique. Les profils obtenus pour F_1 sont très bruités alors que ceux obtenus pour F_4 sont nets. Les forces choisies sont donc bien adaptées pour l'étude.

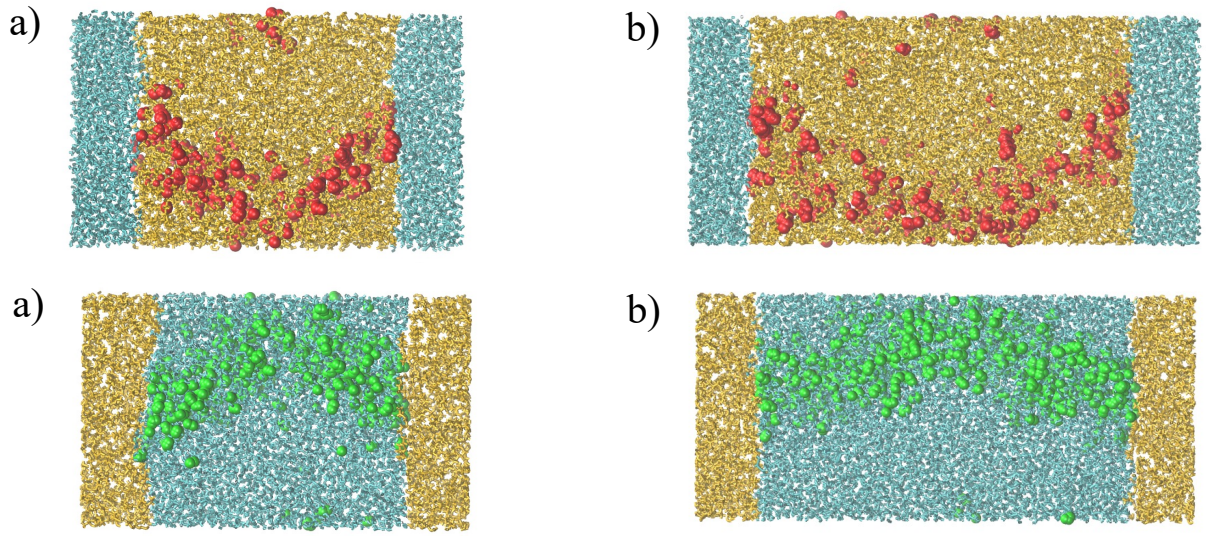


Figure 3.9 – Snapshots de (en haut) : l'écoulement d'heptane dans un canal de a) 8 nm et b) 12 nm et (en bas) : l'écoulement d'eau dans un canal de a) 8 nm et b) 12 nm. Des molécules d'heptane et d'eau ont été colorées respectivement en rouge et en vert pour visualiser l'écoulement.

Les figures 3.10 et 3.11 rapportent les profils de densité et les profils de vitesse obtenus dans le cas de l'heptane. Les profils de vitesse obtenus sont paraboliques et leurs courbures correspondent à celle prédite par la loi de Stokes, pour toutes les valeurs de forces appliquées considérées. Cela signifie que la viscosité du liquide dans le canal est égale à celle en milieu non confiné (obtenue par la méthode de Green-Kubo), et que son comportement peut être prédit par l'équation de Stokes avec des conditions limites de glissement. Nous observons toutefois un "décollement" aux abords de la paroi (en pointillés sur les courbes). Dans ce cas la viscosité du liquide change le long de l'épaisseur du canal et n'est plus égale à celle du coeur de l'écoulement. Cela est dû à la nature moléculaire du liquide.

En effet, les molécules en contact avec la paroi solide ne se comportent pas comme dans le liquide, d'où un changement apparent de viscosité locale. Nous remarquons également, comme noté précédemment, que pour les forces les plus faibles, en particulier pour F_1, les profils de vitesse sont plus bruités. Ce bruit est typique de la dynamique moléculaire. En effet, si la force appliquée est faible, la vitesse des molécules sera faible par rapport à leur mouvement thermique ce qui résulte en un profil bruité. Il faudrait une très grande durée d'échantillonnage pour avoir un profil aussi lisse que pour les forces les plus élevées. Un point d'inflexion peu marqué au centre (en $x = 0$) est observé sur certains profils de vitesse. Ce phénomène n'est pas physique car il est directement dû à la procédure qui rend les profils symétriques autour de 0. Nous remarquons enfin que les profils de densité donnent une densité de 0,68 g/cm^3 au centre, ce qui correspond bien à la valeur attendue pour l'heptane à 298 K. Le décollement observé pour le profil de vitesse concorde avec le début des oscillations du profil de densité, typique de l'effet de bord. Ce dernier correspondant à une modification du comportement des molécules du fait de la proximité avec une paroi solide.

Les figures 3.12 et 3.13 représentent les profils de densité et de vitesse obtenus pour l'écoulement d'eau dans des canaux d'heptane gelé de 8 nm et 12 nm respectivement pour les quatre forces considérées. Nous obtenons ici également des profils de vitesse paraboliques et de même courbure que les profils prédits par l'équation de Stokes. Les conclusions sont donc les mêmes que pour l'écoulement d'heptane dans un nanocanal. Un "décollement" du profil de vitesse est également observé aux abords des parois et concordent avec les effets de bords visibles sur les profils de densité. Nous remarquons d'ailleurs que les profils de densité donnent une densité de 1,0 g/cm^3, ce qui correspond bien à la valeur attendue pour l'eau à 298 K.

3.3.3 Glissement à l'interface solide-liquide

Les profils de vitesse issus des simulations de DMHE sont ajustés pour correspondre à ceux prédits par l'équation (3.11). Pour cela, il suffit d'ajuster la valeur de la longueur de glissement de l'heptane sur l'eau gelée $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{h/w}}$ ou de l'eau sur l'heptane gelé $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{w/h}}$ selon le cas. Nous utilisons pour cela une fonction d'optimisation qui minimise la différence entre le profil moléculaire et celui prédit par l'equation (3.11) en ajustant la longueur de glissement. La procédure est réalisée en excluant 1 nm de chaque côté, car cet intervalle correspond au décollement observé et une comparaison à ce niveau ne serait pas pertinente. Les valeurs de $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{h/w}}$ et de $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{w/h}}$ obtenues dans chaque cas sont reportées dans le tableau 3.3. Les valeurs des forces sont indiquées dans le tableau 3.1.

Les profils obtenus pour la force la plus faible F_1 étant bruités, nous choisissons de ne pas les inclure dans les calculs de moyenne. La longueur de glissement moyenne de l'heptane liquide sur l'eau gelée alors obtenue est $b^{\mathrm{s}}_{\mathrm{h/w}} = 1,4$ Å, et la longueur de glis-

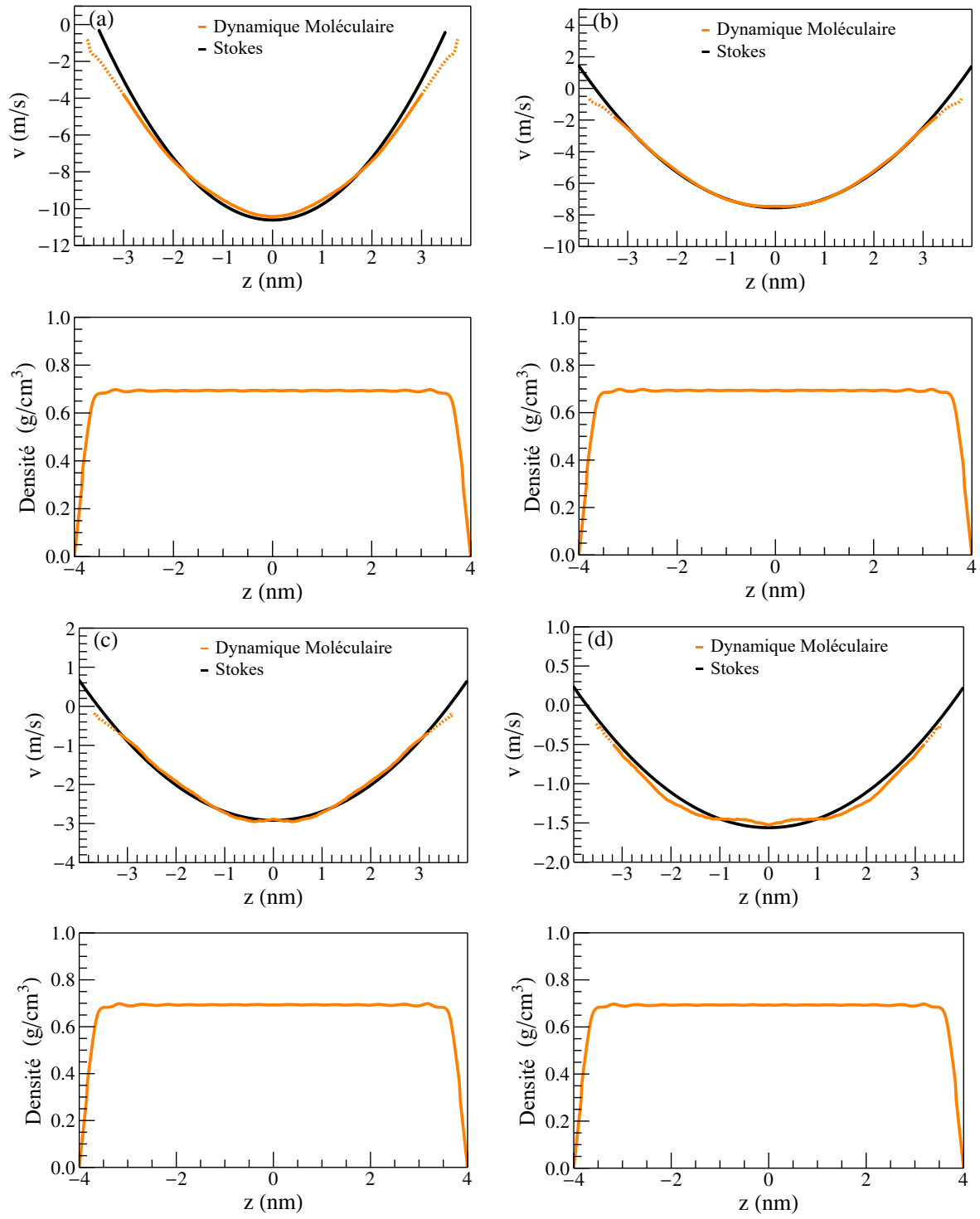


FIGURE 3.10 – Heptane : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en orange) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1.

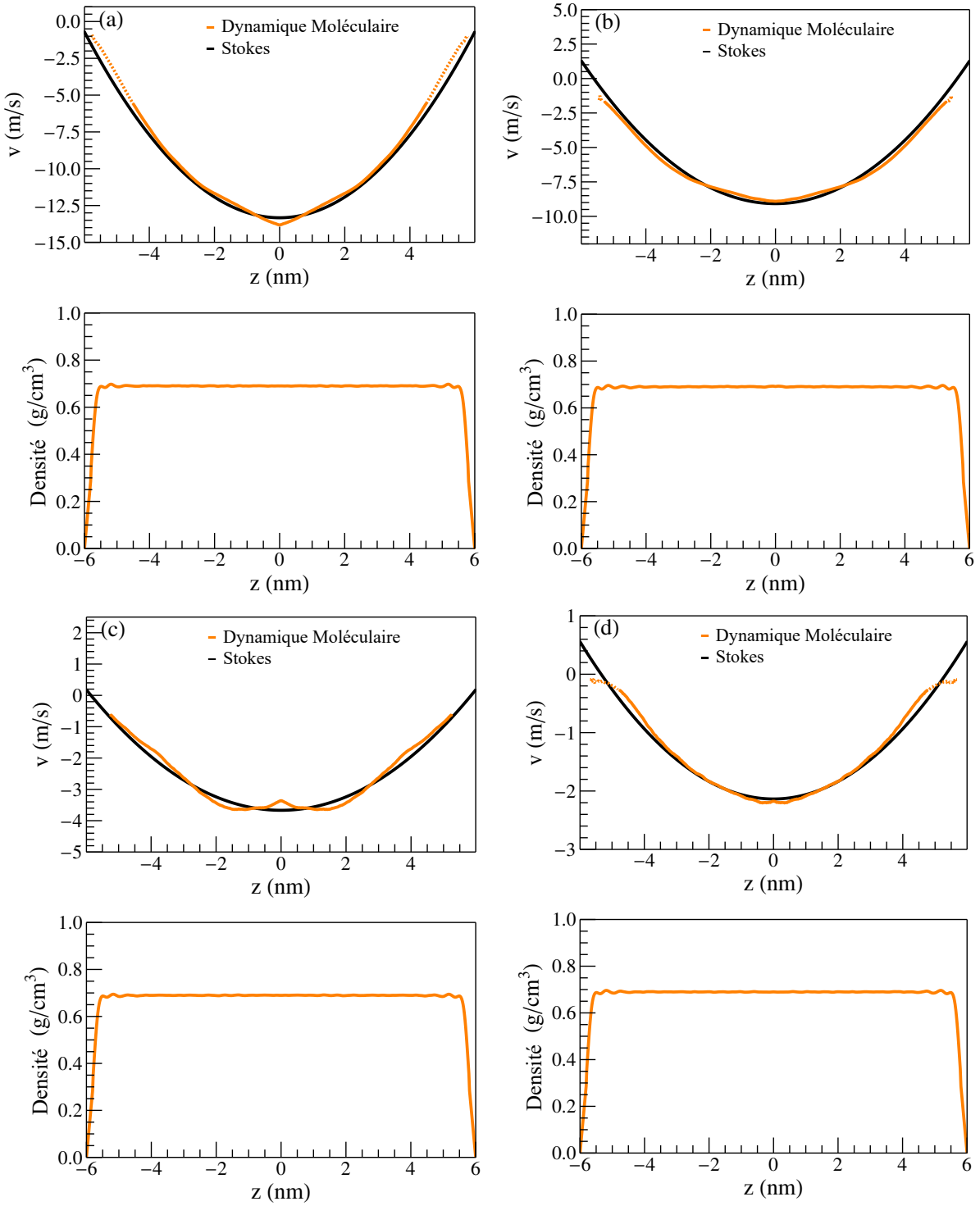


FIGURE 3.11 – Heptane : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en orange) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1.

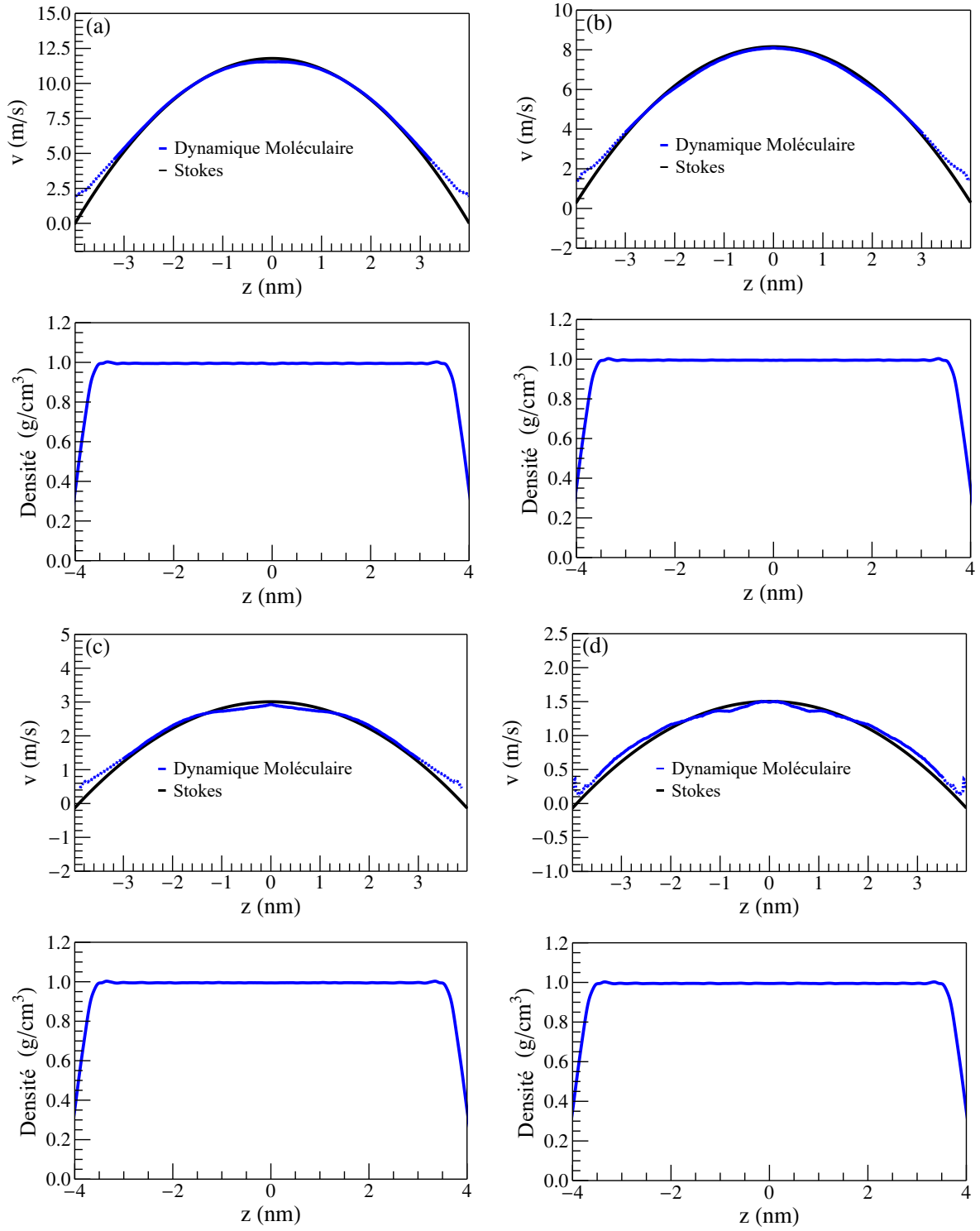


FIGURE 3.12 – Eau : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1.

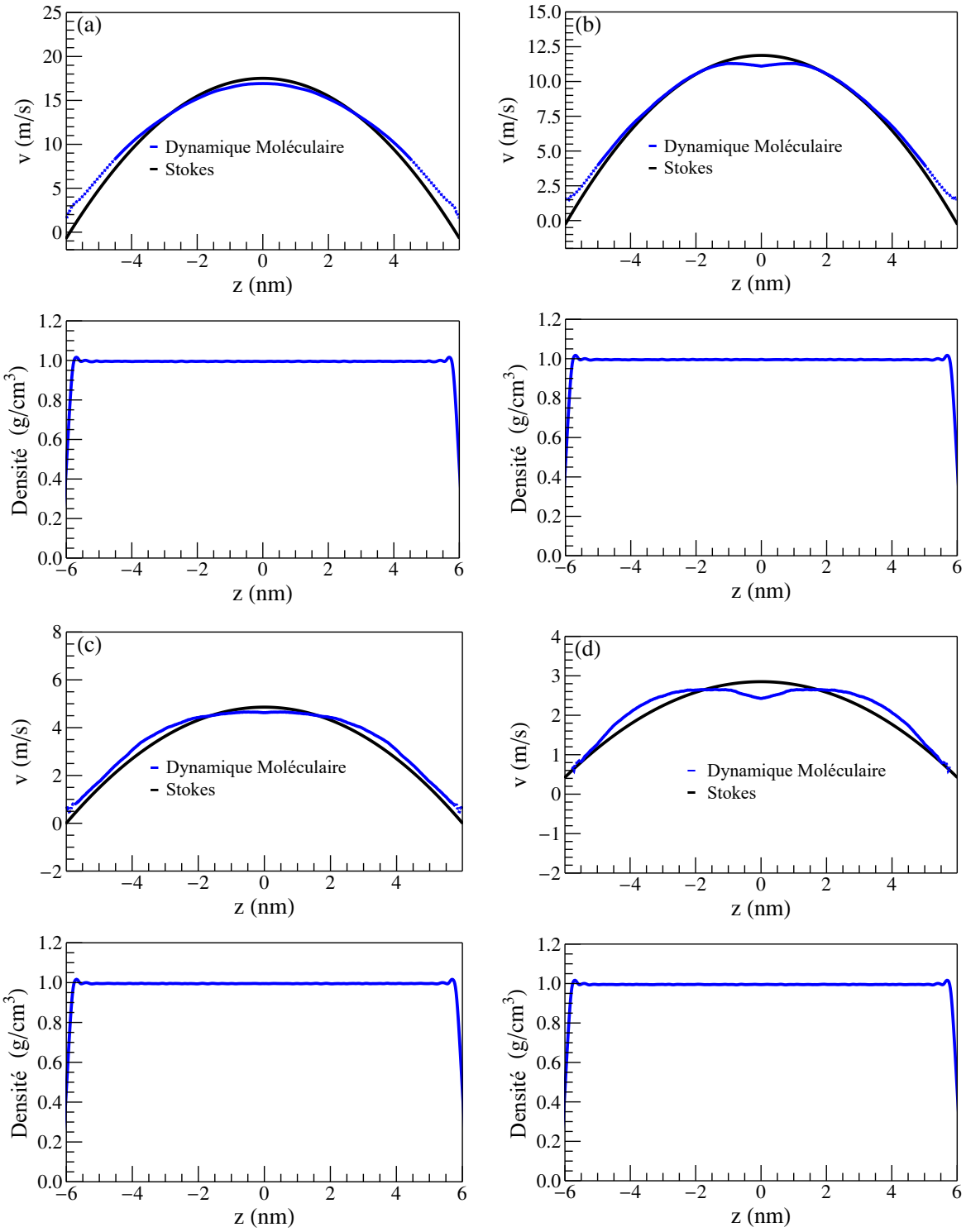


Figure 3.13 – Eau : Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour l'écoulement dans un canal de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.1.

Table 3.3 – Longueurs de glissement de l'heptane liquide sur l'eau gelée $b^{s}_{h/w}$ et de l'eau liquide sur l'heptane gelé $b^{s}_{w/h}$ obtenus pour différentes forces et largeurs de canal. Moy : moyenne totale, Moy* : moyenne sans F_1.

Canal	**8 nm**				**12 nm**					
Force	F_4	F_3	F_2	F_1	F_4	F_3	F_2	F_1	**Moy**	**Moy***
$b^{s}_{h/w}$ (nm)	0,22	0,10	0,18	0,15	0,13	0,11	0,08	0,19	0,15	0,14
$b^{s}_{w/h}$ (nm)	0,24	0,13	0,19	0,19	0,13	0,17	0,19	0,25	0,19	0,18

sement moyenne de l'eau liquide sur l'heptane gelé est $b^{s}_{w/h} = 1,8$ Å. Pour l'eau comme pour l'heptane, le glissement à l'interface solide-liquide est donc très faible mais non négligeable car il est issu de la condition de glissement de Navier. La faiblesse des longueurs de glissement explique pourquoi sa valeur semble dépendre un peu des simulations. Le négliger, en considérant une condition de non-glissement à l'interface, modifierait les équations tirées de l'hydrodynamique. Le glissement à l'interface solide-liquide est connu pour être affecté par la charge de surface, et peut être augmenté sur une surface chargée de manière homogène[160]. Il est également influencé par la température et peut augmenter considérablement dans le cas de fluides en surfusion[156]. Par conséquent, le faible glissement obtenu dans notre configuration n'est pas très surprenant puisque nos systèmes sont composés de molécules non chargées et que les simulations sont effectuées à température ambiante. Néanmoins, notre intérêt n'est pas d'améliorer le glissement à l'interface solide-liquide mais plutôt de voir comment il évolue lorsque nous passons à une interface liquide-liquide.

3.4 Écoulement biphasique avec interface liquide-liquide plane

Ici, l'eau et l'heptane sont tous deux liquides et sont superposés par couches avec des interfaces liquide-liquide planes du fait des conditions aux limites périodiques. L'objectif est d'évaluer la pertinence du modèle hydrodynamique pour décrire le comportement à l'échelle moléculaire d'un film liquide piégé entre deux couches d'un liquide non miscible. Nous étudions également les différences de glissement à l'interface liquide-liquide par rapport à l'interface solide-liquide.

3.4.1 Vérification de la linéarité

Comme dans le cas solide-liquide, nous devons nous assurer que les systèmes considérés se trouvent bien dans le régime linéaire. La figure 3.14 représente les quatre profils de vitesse normalisés par les forces correspondantes pour les configurations 8 nm/8 nm et 12 nm/12 nm. Nous pouvons voir, dans les deux configurations, que la vitesse dans les

liquides est proportionnelle à la force appliquée. La réponse du système est donc linéaire dans la gamme des forces considérées. Les valeurs des forces F_1, F_2, F_3 et F_4 sont données dans le tableau 3.2.

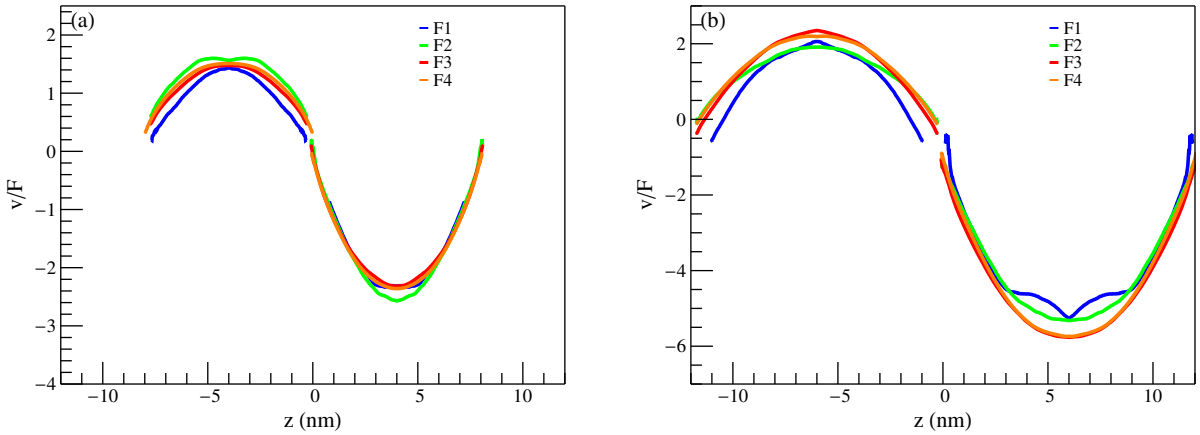


FIGURE 3.14 – Profils de vitesse normalisés par la force obtenus pour : (a) la configuration 8 nm/8 nm et (b) la configuration 12 nm/12 nm.

3.4.2 Profils de vitesse et de densité

Dans ce paragraphe, nous décrivons les profils de vitesse et de densité pour les systèmes décrit dans le paragraphe 3.4.1. La figure 3.15 représente des snapshots de simulations dans lesquelles des atomes ont été colorés pour visualiser l'écoulement. Nous observons bien les écoulements paraboliques en sens opposés prédits.

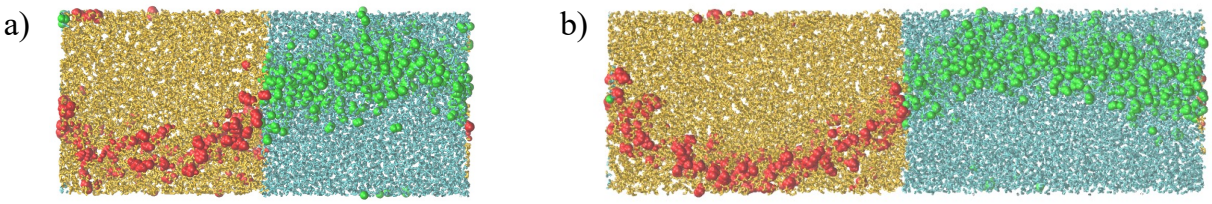


FIGURE 3.15 – Snapshots de l'écoulement d'heptane et d'eau pour : a) des couches de 8 nm, b) des couches de 12 nm. Des molécules d'heptane et d'eau ont été colorées respectivement en rouge et en vert pour suivre leur trajectoires.

Les figures 3.16 et 3.17 représentent les profils de vitesse et de densité obtenus pour l'eau et l'heptane, respectivement. Nous observons pour chaque liquide, et dans chaque cas considérés, des profils de vitesse paraboliques de même courbure que les profils prédits par l'hydrodynamique. Les profils de densité donnent pour l'heptane et pour l'eau les bonnes densités. De plus, le croisement des profils de densité aux alentours de $z = 0$ nm

donne la position de l'interface. Nous remarquons une discontinuité des profils de vitesse au niveau de l'interface caractéristique du glissement. Nous observons également que, pour une même force appliquée, la vitesse maximale de l'heptane est, en valeur absolue, plus élevée que celle de l'eau. Cela est dû à la plus faible viscosité de l'heptane comparé à l'eau. En effet, comme l'exprime l'équation (3.43), la vitesse dans le liquide est inversement proportionnelle à sa viscosité. Notons qu'ici également les profils sont plus bruités pour les faibles forces et qu'un point d'inflexion non physique peu marqué peut apparaître au centre des profils de vitesse du fait de leur symétrisation.

3.4.3 Glissement à l'interface liquide-liquide

Dans tous les cas considérés, les profils de l'heptane et de l'eau sont paraboliques et de directions opposées, les courbures obtenues suivent les prédictions de l'hydrodynamique. Cependant, dans le cas liquide-liquide, l'hydrodynamique nous donne une condition supplémentaire sur les longueurs de glissement. En effet, à partir de la résolution de l'équation de Stokes dans le cas de deux liquides non miscibles dans des conditions limites périodiques, nous avons :

$$r_{\mathrm{h}} = \frac{b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}}}{\eta_{\mathrm{h}}} = \frac{b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}}{\eta_{\mathrm{w}}} = r_{\mathrm{w}} \tag{3.48}$$

Pour vérifier cette relation, les profils de vitesse issus des simulations de DMHE sont ajustés pour correspondre aux profils prédits par l'équation (3.43). En particulier, les longueurs de glissement de l'eau sur l'heptane liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et de l'heptane sur l'eau liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}}$ sont ajustées de manière à ce que l'écart entre les profils résultant de l'équation (3.43) et les profils moléculaires soit minimal. La méthode adoptée fait appel à une fonction de minimisation dont le principe est le même que dans le cas solide-liquide. Le rapport $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ est ensuite calculé. Si ce rapport est proche de 1, cela signifie que la condition donnée par l'équation (3.48) est exacte. Le tableau 3.4 liste les longueurs de glissement $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}}$ obtenues dans chaque configuration pour toutes les forces appliquées ainsi que les rapports $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ correspondants.

Comme dans le cas solide-liquide, nous ne prenons pas en compte les résultats correspondants à F_1 dans la moyenne du fait du fort bruit des profils de vitesse. Nous remarquons que la taille du canal n'a aucune influence sur les valeurs des longueurs de glissement. Par conséquent, tous les résultats (hormis F_1) peuvent être moyennés pour améliorer la précision de la valeur des paramètres d'intérêt. Globalement, les longueurs de glissement sont plus grandes que dans le cas des interfaces solide-liquide et il y a ainsi moins de variation dans ces calculs de longueurs de glissement, le phénomène étant plus marqué dans les profils hydrodynamiques. La longueur de glissement moyenne de l'eau sur l'heptane liquide est $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}} = 1,055$ nm ce qui est 5 à 6 fois plus élevé que celle de l'eau sur l'heptane gelé. De même, la longueur de glissement moyenne de l'heptane sur l'eau liquide est $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}} = 0,465$ nm, ce qui est 3 fois plus élevé que celle de l'heptane sur l'eau

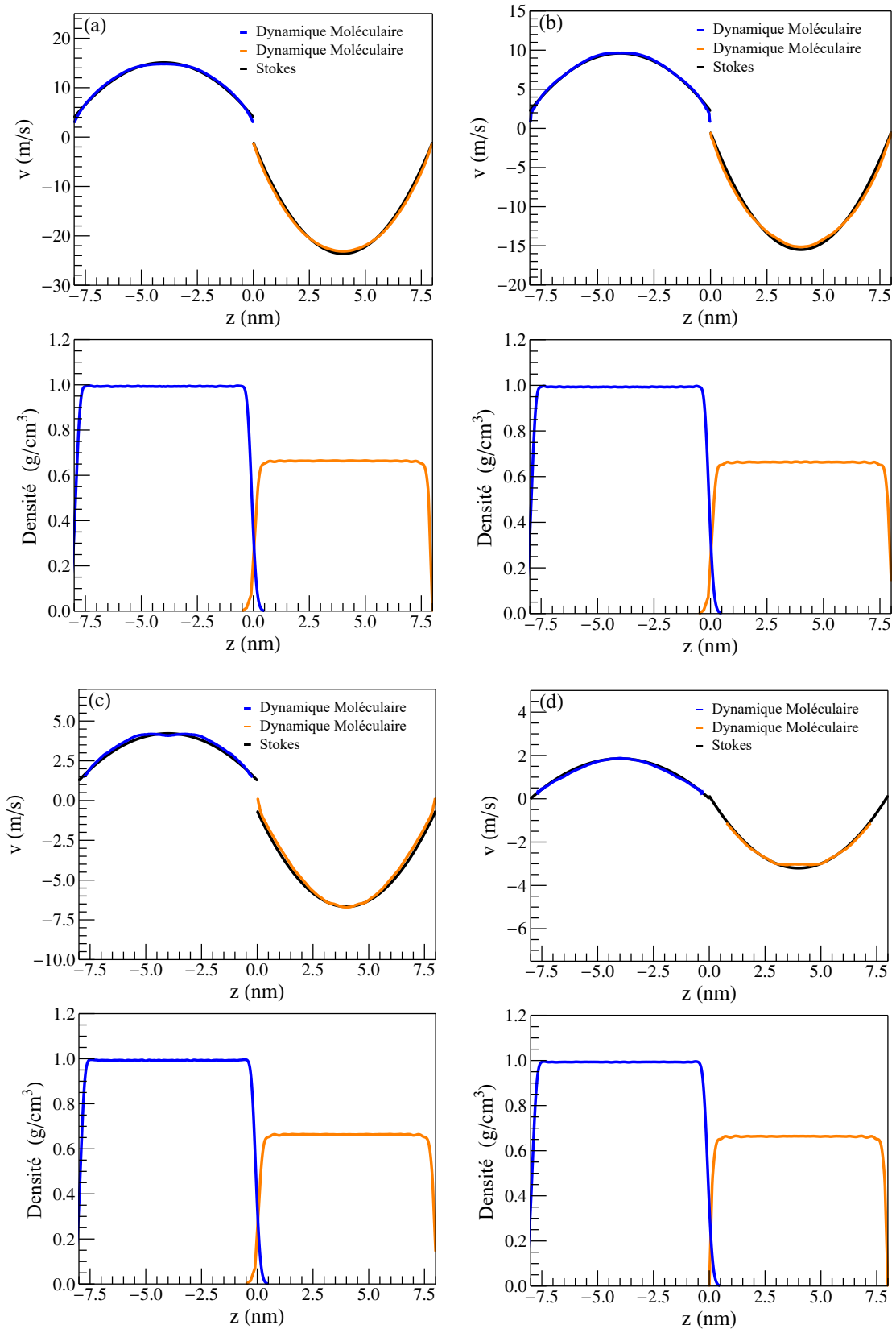


FIGURE 3.16 – Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE pour l'heptane (en orange) et pour l'eau (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour un système avec des couches de 8 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.2.

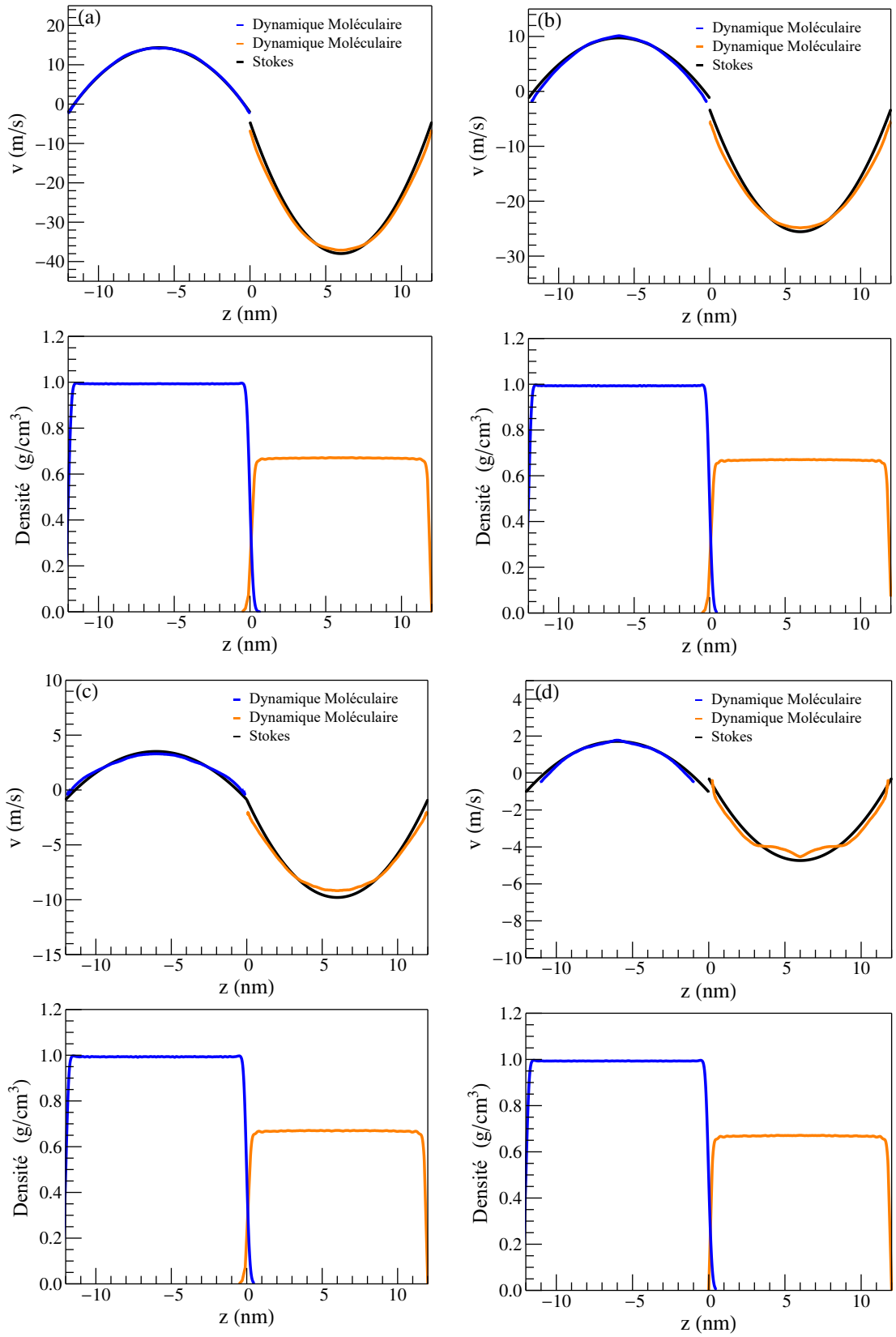


FIGURE 3.17 – Profils de vitesse et de densité obtenus à partir des simulations de DMHE pour l'heptane (en orange) et pour l'eau (en bleu) et profils de vitesse prédits par l'équation de Stokes (en noir) pour un système avec des couches de 12 nm pour les forces F_4 (a), F_3 (b), F_2 (c) et F_1 (d) données dans le tableau 3.2.

Table 3.4 – Longueurs de glissement de l'eau sur l'heptane liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et de l'heptane sur l'eau liquide $b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ et rapports $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ correspondants obtenus dans les deux configurations étudiées pour toutes les forces considérées. Moy : moyenne totale, Moy* : moyenne sans F_1.

Couches	**8 nm**					
Force	F_4	F_3	F_2	F_1	**Moy**	**Moy***
$b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ (nm)	1,1	1,05	1,01	0,96	1,03	1,05
$b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}}$ (nm)	0,45	0,52	0,45	0,34	0,44	0,46
$r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$	1,2	0,99	1,1	1,37	1,17	1,09
Couches	**12 nm**					
Force	F_4	F_3	F_2	F_1	**Moy**	**Moy***
$b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{w/h}}$ (nm)	1,05	1,12	1,02	0,84	1,01	1,06
$b^{\mathrm{l}}_{\mathrm{h/w}}$ (nm)	0,53	0,44	0,44	0,23	0,41	0,47
$r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$	0,97	1,25	1,14	1,8	1,29	1,12

gelée. Les longueurs de glissement augmentent de manière significative lors du passage d'une configuration solide-liquide à une configuration liquide-liquide.

En connaissant les viscosités et longueurs de glissement respectives des deux liquides considérés, le rapport $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ peut être calculé pour vérifier l'égalité donnée par l'équation (3.48). Nous obtenons un rapport moyen $r_{\mathrm{w}}/r_{\mathrm{h}}$ de 1,11. Ceci est proche de la valeur 1 correspondant à l'équation (3.48). Nos résultats proviennent de simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles il y a inévitablement du bruit et nous pouvons ainsi considérer que l'égalité donnée par l'équation (3.48) est vérifiée. Ceci confirme que l'équation de Stokes est pertinente dans le cas d'un écoulement liquide-liquide à l'échelle nanométrique. De plus, la mise en évidence de glissement à l'interface liquide-liquide est importante pour l'amélioration du mécanisme de drainage dans la coalescence. Park *et al.* (2003) montrent d'ailleurs que l'analyse du drainage pour un système constitué de gouttes de polybutadiène dans du polydiméthylsiloxane laissait apparaitre un glissement[181]. De même, Ramachandran et Leal (2016) montrent que le glissement accélère le drainage d'un film fin piégé entre deux gouttes[182]. Ils montrent également qu'en présence de glissement, la goutte et le film interfacial tendent à rester sphériques durant le drainage et ne forment pas de *dimple*, ce qui conduit à un drainage encore plus rapide.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons premièrement montré que les modèles hydrodynamiques dérivés de l'équation de Stokes résolue avec la condition de Navier sont pertinents pour décrire l'écoulement d'heptane et d'eau dans des canaux solides de 8 nm et 12 nm de

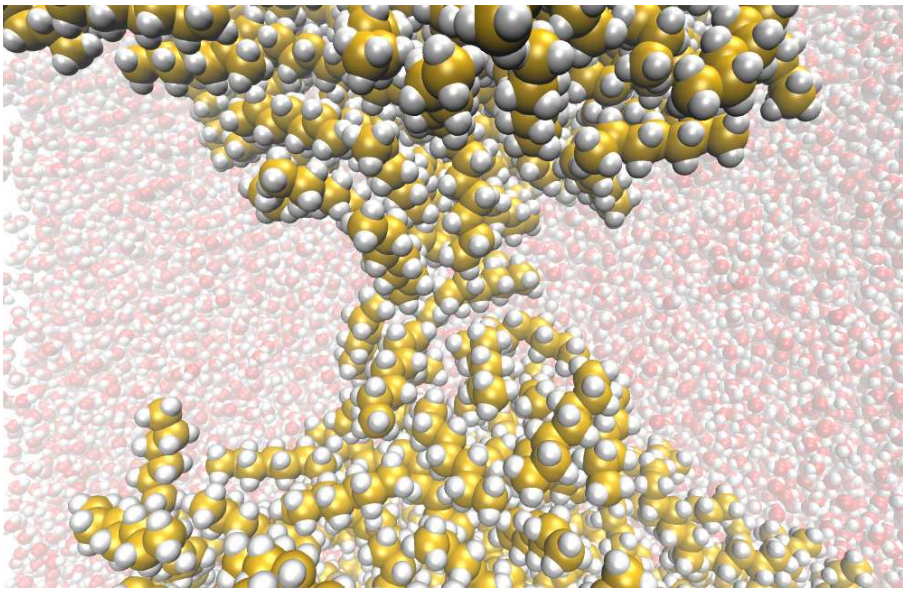
largeur. Nous avons également déduit les longueurs de glissement en ajustant les profils de vitesse issus des simulations de DMHE et ceux prédits par l'équation de Stokes. Ces longueurs de glissement sont comprises entre 1 et 2 Å, le glissement à l'interface solide-liquide est donc faible mais non négligeable.

Nous avons également modélisé les écoulements dans des couches nanométriques d'heptane et d'eau en écoulement à contre courant, dans des conditions limites périodiques. Cette configuration mime le drainage d'un film liquide piégé entre deux gouttes lors de la coalescence. Dans ce cas également, le comportement des liquides peut être décrit par le modèle hydrodynamique résultant de l'équation de Stokes résolue avec des conditions aux limites de glissement. Les longueurs de glissement sont déduites de l'ajustement des profils de vitesse issus des simulations de DMHE avec ceux prédits par l'équation de Stokes. Les longueurs de glissement de l'heptane sur l'eau liquide obtenues ont une valeur moyenne de 0,465 nm contre 1,055 nm pour les longueurs de glissement de l'eau sur l'heptane liquide. Chaque liquide a donc bien sa propre longueur de glissement mais le rapport b/η est le même et quantifie dynamiquement l'interface liquide-liquide. De plus, pour des mêmes composants, le glissement est significativement plus élevé à l'interface liquide-liquide qu'à l'interface solide-liquide. La présence de ce glissement interfacial conduit notamment à un drainage plus rapide lors de la coalescence. Il est donc nécessaire de prendre en compte le glissement dans les modèles de drainage du film pour mieux comprendre et modéliser sa dynamique. L'amélioration des modèles de drainage est capital pour une meilleure compréhension du phénomène de coalescence.

Enfin, nous avons démontré que, dans le cas liquide-liquide, les longueurs de glissement des liquides étaient reliées par leur viscosité respective. Cette relation, prédite par le modèle hydrodynamique a également été retrouvée dans les résultats des simulations de DMHE. Ces résultats permettant de relier une étude moléculaire à un modèle continu sont très prometteurs pour l'établissement d'un modèle multi-échelle de la coalescence. En effet, nous avons vu dans ce chapitre qu'il est possible de modéliser le drainage du film liquide et de le relier aux équations hydrodynamiques. Le drainage peut donc être modélisé jusqu'à ce que la rupture du film se produise. Pour compléter ce modèle, il est donc nécessaire de prédire où et à quel moment le film va se rompre. Cette rupture du film correspond, à l'échelle moléculaire, à la formation d'un pont liquide entre les deux gouttes. Cette étape correspond à l'initiation de la coalescence à l'échelle moléculaire. L'étude détaillée de l'initiation de la coalescence fait l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4

Étude stochastique de la coalescence liquide-liquide



Nous abordons finalement directement, dans ce chapitre, la coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau afin d'établir un modèle probabiliste du temps de coalescence. Nous étudions les effets stochastiques par le biais de plusieurs dizaines de simulations de coalescence et utilisons des méthodes d'estimation de vraisemblance pour relier les résultats de dynamique moléculaire à une loi de probabilité. Nous pouvons alors, pour ce système précis, prédire la probabilité de rupture du film interfacial, et donc la formation du pont qui conduit irréversiblement à la coalescence, en fonction du temps.

4.1 Introduction

4.1.1 Contexte

La compréhension de la dynamique de coalescence de gouttes est d'un intérêt capital pour de nombreuses applications industrielles. Nous avons vu dans les chapitres précédents que le drainage et la rupture du film interfacial sont deux étapes clés de la coalescence. Nous avons également montré lors du chapitre 1, dans un cas simple de coalescence, l'importance des fluctuations interfaciales sur le phénomène de saut (*jump-to-contact*). L'instabilité de l'interface et du profil de déformation sont, dans ce cas, à l'origine du contact entre le film liquide et la goutte rigide (pointe AFM). Ce phénomène est étendu à la coalescence de gouttes d'eau dans l'air par Perumanath *et al.* qui montrent, dans leur étude par dynamique moléculaire, que l'initiation de la coalescence se fait par le même phénomène[4]. Les molécules de surface sautent d'une goutte à l'autre jusqu'à former un pont liquide entre elles. Le pont liquide formé croît ensuite sous l'effet des forces hydrodynamiques. Le contact entre les gouttes liquides (comme dans le cas pointe AFM/film liquide de notre étude du chapitre 1) est donc un phénomène aléatoire lié au mouvement thermique des molécules. Ces études portaient sur des cas de coalescence dans l'air, mais dans le cas de coalescence en milieu liquide, le comportement du film fin est également à prendre en considération.

Nous avons vu, notamment au chapitre 3, que le drainage du film à l'échelle moléculaire peut être décrit par un modèle hydrodynamique. Toutefois, le mécanisme de rupture (et donc la façon dont les gouttes entrent en contact) est, quant à lui, encore à ce jour mal compris. Sheludko et Vrij montrent pour des films fins comment les fluctuations d'épaisseur, dues à des perturbations thermiques ou mécaniques, conduisent à deux effets opposés. L'augmentation de la surface et de la courbure conduit à une diminution de la pression capillaire locale, tandis que les modifications de l'épaisseur locale affectent la pression de disjonction[59, 61, 60]. Il faut attendre une quarantaine d'année pour que Aarts *et al.* observent directement ces ondes capillaires à l'aide de la microscopie confocale[183]. Il apparaît alors que les fluctuations jouent un rôle important dans la rupture des films fins et donc lors de la coalescence liquide-liquide.

La durée de vie d'un film liquide piégé entre deux gouttes dépend de la compétition entre les temps de drainage et de rupture. Des études récentes soutiennent l'hypothèse d'une rupture stochastique du film. Dans leur étude statistique des évènements de coalescence dans les mousses, Forel *et al.* remarquent que la probabilité de coalescence augmente linéairement avec la surface du film séparant les deux bulles, ce qui en fait un scénario purement statistique.[11]. Chatzigiannakis *et al.* montrent enfin à l'aide de la méthode du *Thin Film Balance* que la rupture du film peut apparaître comme stochastique ou déterministe selon le nombre capillaire Ca, qui caractérise le rapport entre les forces visqueuses et la tension interfaciale. En particulier, la rupture est stochastique pour les drainages lents

(*i.e.* pour de faibles forces d'écoulement dans le film). Lorsque le drainage est rapide, les fluctuations sont amorties et l'effet stochastique s'estompe[12].

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur la coalescence de gouttes pour de faibles forces d'écoulement dans le film. Nous sommes donc dans le cas où la rupture du film est de nature stochastique. Afin de mieux décrire la coalescence dans ce cas et d'améliorer les modèles aux échelles mésoscopique et macroscopique (compatibles avec la simulation de configurations industrielles), il est nécessaire de comprendre la façon dont le film se rompt et dont le pont liquide se forme entre les gouttes à l'échelle moléculaire. Cela passe par l'identification du mécanisme de formation du pont et par la prédiction de l'initiation de la coalescence à l'aide d'un modèle probabiliste.

4.1.2 Influence de la nature de la phase continue

La formation du pont liquide s'observe également lors de la coalescence de gouttes dans l'air lorsque celle-ci se trouvent dans un régime de coalescence spontanée. En effet, selon leur vitesse d'approche et le ratio de leurs tailles, les gouttes qui entrent en collision peuvent soient rebondir, coalescer définitivement ou se séparer après une coalescence[184, 185, 186, 187]. Nous nous trouvons dans le cas où les gouttes ont une vitesse d'approche faible voir nulle et sont de même taille. Dans ce cas, la coalescence est spontanée et le pont liquide est stable aussitôt qu'il est formé. Les aspects stochastiques concernant l'initiation de la coalescence sont plus prononcés en présence d'un film liquide. Nous pouvons, par ailleurs, expliciter les différences entre ces deux processus par dynamique moléculaire.

4.1.2.1 Coalescence de gouttes dans l'air

Nous considérons dans un premier temps des systèmes composés de gouttes d'un liquide pur, c'est-à-dire qu'il n'y a présence d'aucune autre molécule dans la boîte de simulation. Nous étudions tout d'abord la coalescence de deux gouttes d'eau puis celle de deux gouttes d'heptane. Les gouttes sont construites et équilibrées à très grande distance dans l'ensemble NVT pendant 1 ns. Elles sont ensuite suffisamment approchées pour être dans la zone d'interaction de l'autre (environ 2 nm) puis mises en conditions statiques, c'est-à-dire sans vitesse relative. Nous remarquons que les gouttes s'approchent du fait des interactions à longues distances. Lorsqu'elles sont suffisamment proches, un pont liquide stable se forme. Il faut pour cela environ 100 ps. L'initiation de la coalescence est donc ici très rapide et un unique contact entre les deux gouttes suffit à engendrer un pont liquide stable. Nous observons cela aussi bien dans le cas de gouttes d'eau que dans le cas de gouttes d'heptane (voir figure 4.1). La nature du composant n'a donc aucune influence, la seule condition de coalescence dans ce cas est la proximité des gouttes. Cela soutient l'étude menée lors du chapitre 1, qui montre que lorsque deux surfaces sont suffisamment proches (même dans le cas où seule l'une d'entre elle est "fluide"), un phénomène de saut engendre le contact irréversible entre ces dernières. La présence d'une phase liquide entre

les deux gouttes a toutefois avoir une influence, puisqu'il faudrait drainer celle-ci pour qu'un contact puisse s'établir.

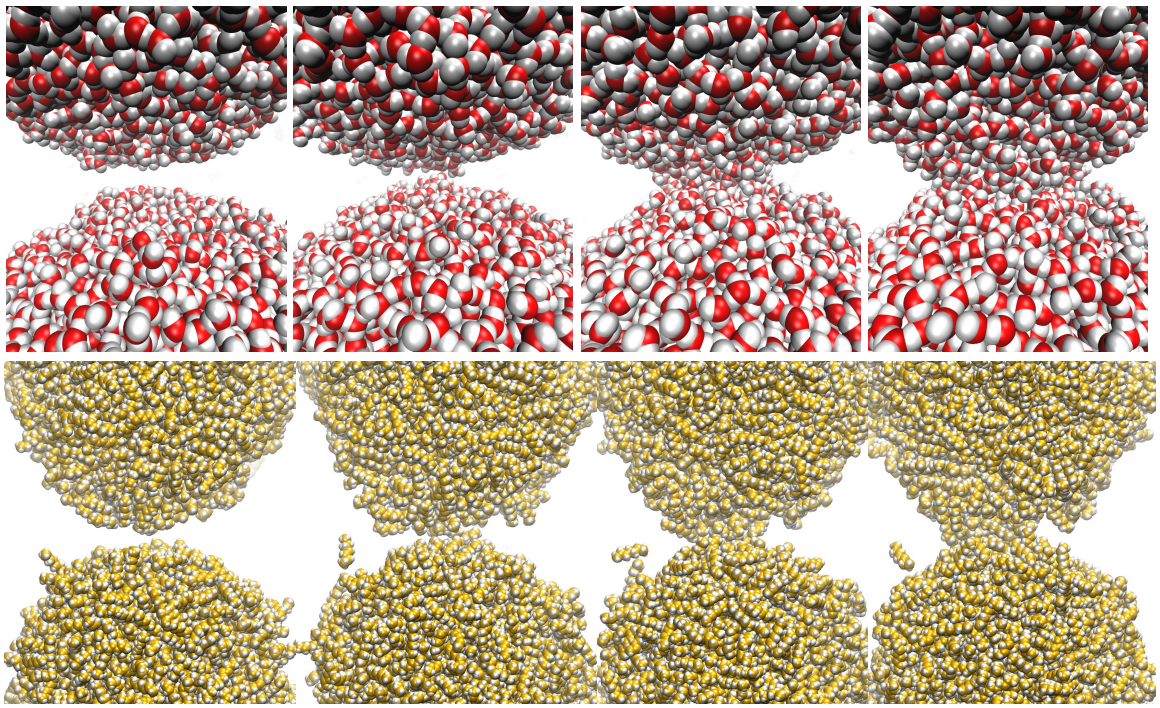


FIGURE 4.1 – Initiation de la coalescence de gouttes d'eau (haut) et d'heptane (bas) dans l'air. L'intervalle entre les snapshots est de 50 ps.

4.1.2.2 Coalescence de gouttes dans un liquide

Nous avons étudié au chapitre 1 un cas simple de coalescence dans l'air (pointe AFM/film liquide). Les simulations du paragraphe précédent et les études de la littérature nous montrent que nos observations peuvent s'étendre au cas de deux gouttes liquides dans l'air. Nous souhaitons, toutefois, nous concentrer sur la coalescence en milieu liquide. Pour l'étudier, nous construisons un système composé de deux gouttes d'heptane dans une boîte remplie d'eau. Comme précédemment, les gouttes sont équilibrées à grande distance l'une de l'autre puis rapprochées et mises en conditions statiques. Nous construisons plusieurs systèmes dans lesquels les gouttes sont séparées par des films d'eau d'épaisseur variable. Nous considérons des couches d'eau de 1,6 nm, 1,3 nm et 1,0 nm. Pour chaque système, nous lançons des simulations de dynamique moléculaire d'une durée de 9,5 ns. Nous remarquons qu'il n'y a pas de coalescence au bout de 9,5 ns pour les gouttes séparées par des films d'épaisseur allant de 1,6 et 1,3 nm. En revanche, pour les gouttes séparées de 1,0 nm, nous observons l'initiation de la coalescence. Contrairement à la coalescence dans l'air, où la coalescence s'observe pour une distance intergouttes de 2 nm, les gouttes en milieu liquide doivent être beaucoup plus proches pour que le coalescence ait lieu. Les gouttes n'ayant pas de vitesse relative, la coalescence ne peut s'effectuer que si les fluctuations de leur interface sont suffisantes pour rompre le film interfacial et former un pont

liquide entre elles. Nous remarquons sur la figure 4.2 que le pont liquide est formé par quelques molécules d'heptane perpendiculaires à l'interface des gouttes. Nous avons vu dans le chapitre 1, que la déformation du film liquide en interaction avec une pointe AFM avait une hauteur de quelques molécules d'eau. La fluctuation thermique de cette déformation, également de la taille d'une molécule d'eau, est à l'origine du saut. Dans le cas, où les deux interfaces sont fluctuantes, la distance à laquelle le saut se produit est donc plus grande, à moins qu'une phase liquide entre les deux gouttes n'impacte leur amplitude de fluctuation. Dans le cas liquide-liquide, nous nous retrouvons avec un contact (pont) entre les gouttes d'une longueur d'environ 1 nm soit la taille d'une molécule d'heptane. Dans le cas de gouttes d'heptane dans l'air cette distance est deux fois plus élevée, ce qui montre l'impact de la présence du film liquide. Le saut se faisant pour de plus petites distances en milieu liquide, il est nécessaire que le film liquide s'amincisse pour l'observer. Cela justifie l'importance accordée à la modélisation de du drainage à l'échelle moléculaire dans le chapitre 3.

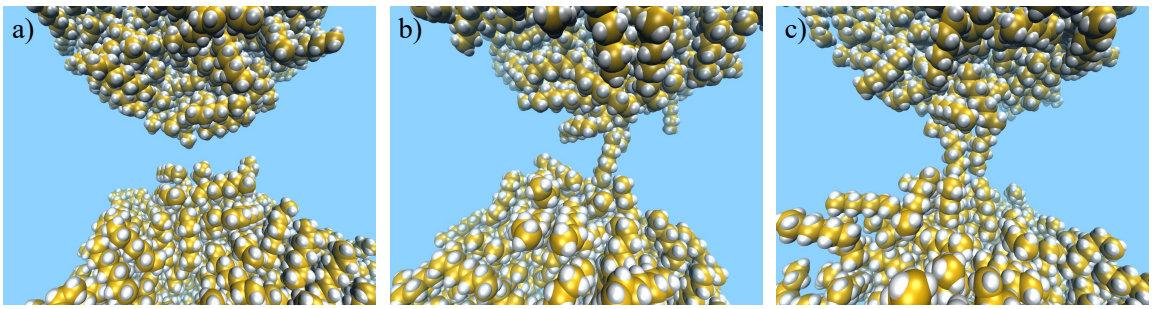


Figure 4.2 – Formation d'un pont liquide entre deux gouttes d'heptane (atome de carbone en jaune et atome hydrogène en blanc) dans l'eau. L'eau est modélisée explicitement en tout-atome mais représentée ici par un fond bleu pour plus de visibilité.

Nous avons étudié au chapitre 3, le drainage dans des films liquides de 8 nm et 12 nm. La présence d'un important glissement à l'interface contribue à l'accélération du drainage et l'amincissement du film. Ce film doit atteindre une épaisseur d'environ 1 nm pour qu'un pont liquide puisse se former entre les gouttes. La formation du pont correspond à la rupture du film à l'échelle mésoscopique et il est à l'origine de l'aspect stochastique de la coalescence de gouttes en milieu liquide. L'objet de ce chapitre est donc de décrire la formation du pont liquide, qui fait suite à l'étape de drainage, à l'échelle moléculaire. En particulier, nous souhaitons établir un modèle donnant la probabilité de coalescence en fonction du temps. Pour cela, il est d'abord nécessaire de construire une méthode permettant d'étudier les effets stochastiques en dynamique moléculaire puis de définir un critère de coalescence, c'est-à-dire à quel moment nous pouvons considérer la mono-goutte fille comme formée.

4.2 Étude des effets stochastiques par dynamique moléculaire

Pour étudier les effets stochastiques, nous réalisons une série de simulations de coalescence sur des systèmes *a priori* identiques. Leurs trajectoires sont analysées en détail afin d'identifier les paramètres qui font de l'initiation de la coalescence liquide-liquide un évènement stochastique.

4.2.1 Stratégie et méthodes

4.2.1.1 Construction des systèmes et paramètres de simulation

Nous utilisons comme précedémment le champ de force *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS)[168, 169] pour le *n*-heptane et *Simple Point Charge - Extended* (SPC/E)[131] pour l'eau. Les liaisons H-O et angles H-O-H des molécules d'eau sont rendues rigides à l'aide de l'algorithme SHAKE[102]. Les interactions entre les atomes sont caractérisées par des potentiels de Lennard-Jones (LJ) et de Coulomb. Nous utilisons un rayon de coupure de 15 Å pour les interactions LJ et un solveur *particle particle particle mesh* (PPPM)[105] pour calculer les interactions de Coulomb à longue portée. Les simulations sont réalisées à l'aide du code de dynamique moléculaire LAMMPS[100]. La température est gardée constante grâce à un thermostat de Nosé-Hoover[96].

Les deux gouttes d'heptane ont un rayon moyen de 3 nm et sont composées de 465 molécules chacune. Elles se trouvent dans une boite de simulation dont les dimensions sont 17,4 nm selon x, et 14,6 nm selon y et z. Le reste de la boite est rempli avec 127 819 molécules d'eau. À cet instant, les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir et coalescer durant l'équilibration. Nous réalisons une minimisation d'énergie et une équilibration de 2 ns en NPT à 298 K et 1 atm. Les gouttes à l'équilibre sont ensuite rapprochées jusqu'à ce que le film interfacial ne mesure plus que 1,0 nm et sont mises en conditions statiques, c'est-à-dire sans vitesse relative (voir figure 4.3). Ce système servira de base pour l'étude statistique des temps de coalescence.

4.2.1.2 Introduction d'un aléatoire

Pour étudier les effets stochastiques par dynamique moléculaire, il est nécessaire d'avoir des systèmes d'états initiaux très proches, mais distincts. Nous considérons le système représenté sur la figure 4.3. Nous réalisons une dynamique de 15 ps en exportant des fichiers de redémarrage (*restart*) chaque 0,5 ps. Un *restart* est une opération qui permet de continuer une dynamique à partir d'un fichier contenant la plupart des informations de la simulation. En effet, le fichier *restart* contient certains paramètres globaux de la simulation, tels que les champs de force utilisés, ainsi que les positions et attributs de tous

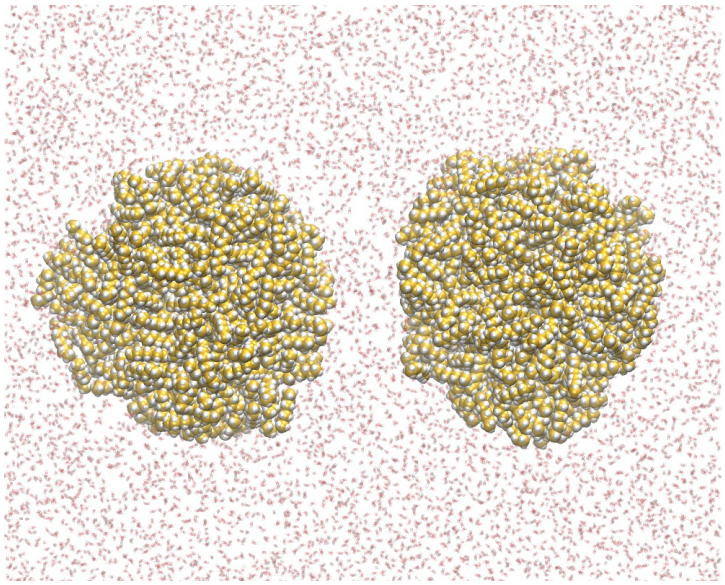


Figure 4.3 – Snapshot du système composé de deux gouttes d'heptane de 3 nm de rayon dans l'eau séparées par un film liquide de 1,0 nm.

les atomes au moment où le fichier de redémarrage est exporté. En exportant ces fichiers chaque 0,5 ps lors d'une simulation de 15 ps, nous obtenons 30 fichiers de redémarrage dans lesquels les positions et vitesses des atomes sont très proches. Néanmoins, pour obtenir des trajectoires différentes il est nécessaire de s'affranchir du côté déterministe de la simulation de dynamique moléculaire. En effet, les 30 fichiers de redémarrage étant issus d'une même simulation mère, ils permettent tous sa reprise à un certain instant. Par conséquent, chaque redémarrage devrait donner le même résultat à moins qu'un aléatoire soit introduit.

L'introduction de cet aléatoire se fait à l'aide de l'algorithme de contrainte SHAKE[102]. Cet algorithme nécessite quelques itérations pour converger. Dans la simulation mère, il avait convergé avant que les fichiers de redémarrage ne soient exportés. Or, ces fichiers ne stockent aucune donnée concernant l'algorithme SHAKE qui doit reprendre de zéro à chaque redémarrage. Par conséquent, les positions et vitesses des atomes lors des premières itérations des nouvelles simulations sont légèrement différentes de celles qu'elles auraient été si la simulation mère avait continué sans redémarrage (l'algorithme SHAKE ayant déjà convergé).

L'instabilité de Lyapunov rend compte de l'extrême sensibilité des trajectoires aux petites différences dans les conditions initiales (effet papillon). C'est sur ce principe que repose notre étude stochastique. Considérons la position $\mathbf{r}(t)$ d'un des N atomes à un instant t, cette position est fonction des positions et vitesses initiales, $\mathbf{r}^N(0)$ et $\mathbf{v}^N(0)$, du dit atome[96] :

$$\mathbf{r}(t) = f[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{v}^N(0); t] \tag{4.1}$$

Considérons maintenant les positions à un instant t qui résulteraient de vitesses initiales

légèrement modifiées d'une valeur ϵ. Dans ce cas nous obtiendrions différentes valeurs de $\mathbf{r}$ à l'instant t :

$$\mathbf{r}'(t) = f[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{v}^N(0) + \epsilon; t] \tag{4.2}$$

Nous désignons la différence entre $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{r}'(t)$ par $\Delta\mathbf{r}(t)$. Pour des temps suffisamment courts, $\Delta\mathbf{r}(t)$ évolue linéairement avec ϵ. Toutefois, l'instabilité de Lyapunov nous dit que le coefficient de dépendance linéaire diverge exponentiellement :

$$|\Delta\mathbf{r}(t)| \sim \epsilon \exp(\lambda t) \tag{4.3}$$

λ est appelé exposant de Lyapunov. Si nous souhaitons garder une limite $\Delta_{\max}$ sur $|\Delta\mathbf{r}(t)|$ sur l'intervalle $0 < t < t_{\max}$ nous pouvons nous autoriser une erreur maximale de :

$$\epsilon \sim \Delta_{\max} \exp(-\lambda t_{\max}) \tag{4.4}$$

L'erreur acceptable sur les conditions initiales décroît donc exponentiellement avec $t_{\max}$. Du fait de cette hypersensibilité des trajectoires nous ne pouvons prédire précisément une trajectoire que pour des simulations très courtes, ce qui n'est pas le cas de nos simulations. Nous nous affranchissons ainsi de l'aspect déterministe de la dynamique moléculaire.

4.2.2 Simulations de dynamique moléculaire

4.2.2.1 Description des trajectoires

Nous avons vu dans la section 4.2.1 qu'une légère différence dans les systèmes initiaux conduit, sur des temps longs, à une grande divergence de trajectoire. A partir des 30 fichiers de redémarrage exportés nous lançons donc 30 simulations de coalescence dans l'ensemble NVT à 298 K sur une durée de 9,5 ns avec un pas de temps de 1 fs. Comme prédit par l'instabilité de Lyapunov, nous obtenons des trajectoires très différentes d'une simulation à l'autre malgré les états initiaux très proches. La seule observation des trajectoires permet d'identifier le caractère stochastique de la coalescence. Nous pouvons en effet observer que certaines gouttes forment immédiatement un pont liquide alors que d'autres restent plusieurs nanosecondes sans entrer en contact. Nous observons également que, dans certaines simulations, le pont formé sous l'effet de l'agitation thermique des molécules se stabilise et croît rapidement alors qu'il se brise plusieurs fois dans d'autres. Il est aussi possible d'observer, au cours de certaines simulations, le saut d'une molécule d'une goutte à l'autre sans qu'il n'y ait de pont formé. Les simulations de dynamique moléculaire réalisées nous montrent donc, que pour des systèmes mésoscopiquement identiques, différents comportements de coalescence sont observés. L'initiation de la coalescence, quant à elle, se remarque sur chaque simulation et suit dans chaque cas le même mécanisme (voir figure 4.4). Tout d'abord, quelques molécules forment un pont entre les différentes gouttes. Ce pont est ensuite alimenté par les molécules de surface des gouttes jusqu'à ce qu'il devienne suffisamment large pour que la coalescence soit inévitable.

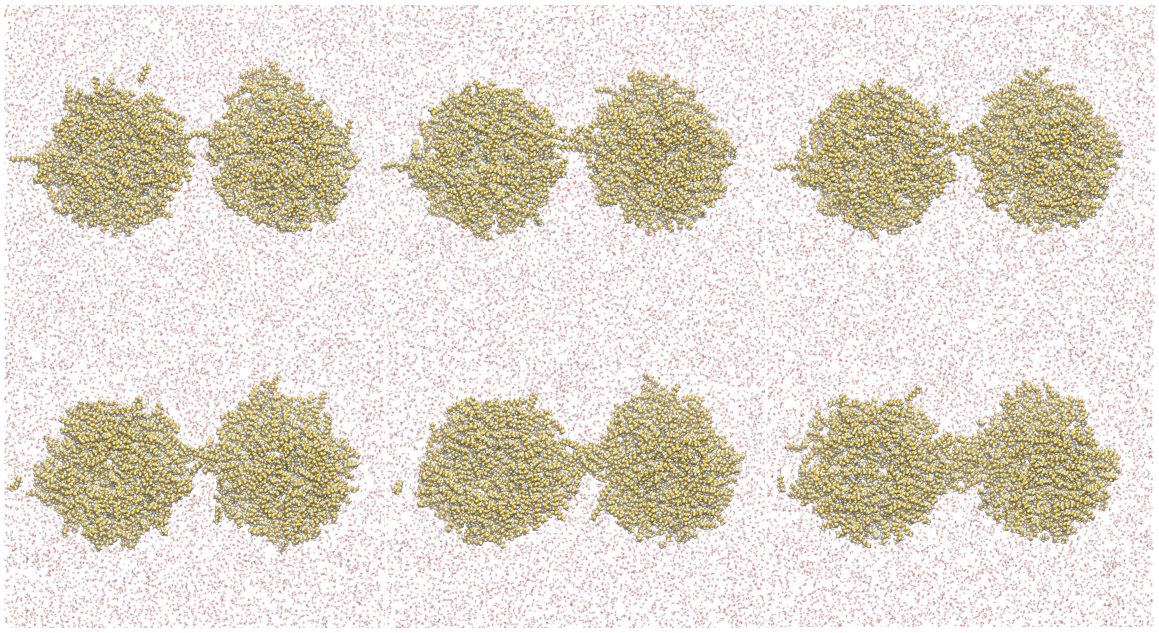


Figure 4.4 – Snapshots représentant l'initiation de la coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau.

4.2.2.2 Initiation de la coalescence

Pour un même système, nous obtenons des dynamiques de coalescence très différentes d'une simulation à l'autre. Il est donc impossible de prédire de manière déterministe le temps que mettra la coalescence à s'initier. L'analyse des trajectoires nous permet néanmoins de déduire les conditions nécessaires à l'initiation de la coalescence. Il est tout d'abord nécessaire que les gouttes entrent en contact. Pour cela, il faut d'abord que le film interfacial soit drainé et s'amincisse pour atteindre une épaisseur critique à laquelle la rupture est observable. Il faut ensuite que les interfaces des gouttes fluctuent en opposition de phase de telle sorte que la distance inter-goutte diminue. Lorsque les molécules sont en contact, il faut ensuite qu'elles s'alignent pour former un pont entre les gouttes. Si leur orientation ne le permet pas, le contact se rompt. Si des molécules parviennent à s'aligner et former un pont liquide, alors il est nécessaire qu'elles restent en contact suffisamment longtemps pour que des molécules de surface adjacentes viennent à leur tour alimenter le pont. Si cette condition n'est pas remplie, le pont se brisera sous l'effet de l'agitation thermique. *A contrario*, si suffisamment de molécules de surface viennent alimenter le pont, alors celui-ci deviendra stable vis-à-vis des fluctuations thermiques. La coalescence est alors considérée comme initiée. La mono-goutte formée tendra alors vers une forme sphérique pour minimiser sa tension de surface. Cela résultera en un flux au sein de la goutte et du pont liquide qui continuera ensuite de croître sous l'effet de l'hydrodynamique[188, 4, 189].

Du fait du mouvement aléatoire des molécules, nous ne pouvons prédire exactement à quel moment les conditions favorables à la coalescence seront remplies. Nous pouvons néanmoins, à partir de notre base de données de simulations, établir une statistique sur le

temps de coalescence. Cette distribution de temps de coalescence peut ensuite servir de base à la construction d'un modèle probabiliste.

4.3 Modèle probabiliste de coalescence

Dans cette section, nous nous consacrons à la construction d'un modèle permettant d'établir une probabilité de coalescence en fonction du temps pour le système de gouttes d'heptane dans l'eau considéré précédemment. Ce modèle se base sur un échantillon de temps de coalescence pour établir une loi de probabilité.

4.3.1 Temps de coalescence

4.3.1.1 Critère de coalescence

Nous avons réalisé dans la section précédente une série de 30 simulations de coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau. L'étude des trajectoires montre que l'initiation de la coalescence peut se faire à différents instants de la simulation. Toutefois, pour mener une étude statistique, il est nécessaire de définir un critère pour l'initiation de la coalescence. Ce critère doit être physique, quantifiable et identique pour chaque simulation. Nous considérons que la coalescence est initiée lorsque suffisamment de molécules forment le pont liquide pour que ce dernier ne puisse plus se briser sous l'effet des fluctuations thermiques. Il faut donc qu'il y ait suffisamment d'atomes de chaque gouttes en contact les uns avec les autres. Il existe donc un nombre de contacts minimum entre les deux gouttes tel que la formation du pont est irréversible.

A partir des simulations de dynamique moléculaire, nous pouvons mesurer au cours du temps le nombre de contacts entre les deux gouttes. Nous estimons qu'il y a contact entre deux atomes de gouttes opposées lorsqu'ils se trouvent dans un rayon inférieur à 4,5 Å. La figure 4.5 représente le nombre de contacts entre les deux gouttes en fonction du temps pour les 30 simulations réalisées. Les courbes ont été lissées pour être rendue plus lisibles. Nous remarquons que l'évolution du nombre de contacts est aléatoire et différente pour chaque simulation, ce qui est cohérent avec les observations de la section précédente. Dans certains cas, le nombre de contacts augmente rapidement et sans grandes fluctuations, alors que dans d'autres cas la croissance est oscillante. Nous observons également que dans certains cas le nombre de contacts est quasiment nul sur une grande partie de la simulation. Dans ce cas, les fluctuations des interfaces des gouttes ne permettent pas le contact qui initiera la coalescence.

Nous souhaitons définir un critère permettant d'identifier le moment à partir duquel la coalescence est initiée. Au vu des résultats présentés sur la figure 4.5, nous choisissons comme critère de coalescence le palier des 100 contacts. En effet, nous pouvons voir qu'une fois ce critère dépassé, aucune courbe ne voit son nombre de contacts diminuer

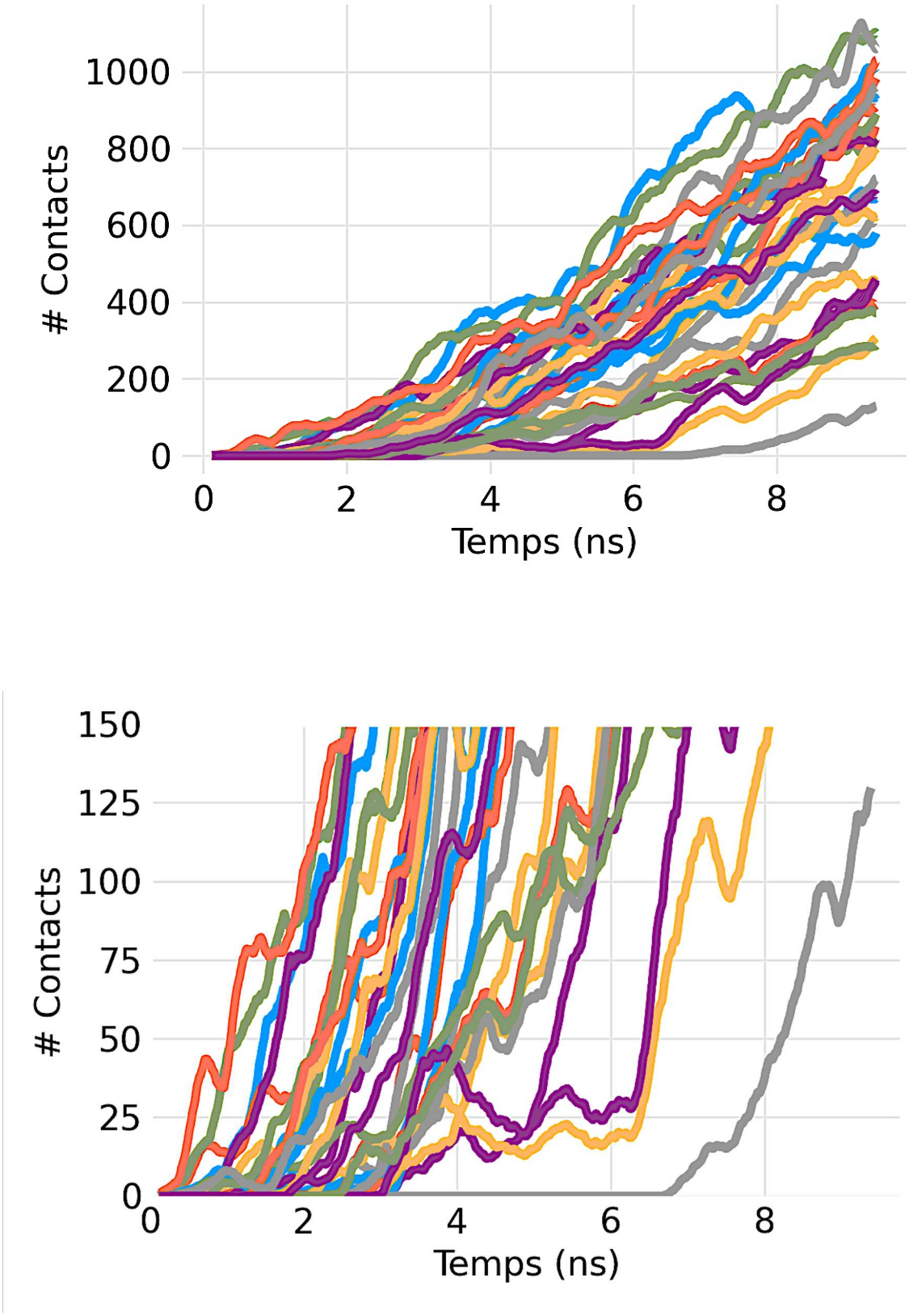


Figure 4.5 – Évolution du nombre de contacts entre les deux gouttes au cours de la simulation pour les 30 dynamiques de coalescence.

drastiquement au cours du temps. Cela signifie que le pont liquide est bien établi et ne se rompt pas. La mono-goutte tendant vers une forme sphérique, le nombre de contact augmente alors du fait de la croissance hydrodynamique du pont. Une molécule d'heptane étant composée de 23 atomes, le pont est stable et la coalescence initiée, selon notre critère, lorsque plus de 4 molécules d'heptane sont en contact. Cela est cohérent avec les trajectoires des simulations dans lesquels nous pouvons apercevoir des ponts composés de deux molécules d'heptane se rompre alors que des ponts composés de quatre molécules permettent d'affirmer que la coalescence est initiée (voir figure 4.4).

4.3.1.2 Calcul des temps de coalescence

A partir du critère des 100 contacts, il est possible d'obtenir, à partir des courbes précédentes, un temps de coalescence pour chaque simulation. Le temps de coalescence correspond à l'instant à partir duquel la coalescence est considérée comme initiée. Le tableau 4.1 liste les temps de coalescence obtenus pour les 30 simulations réalisées.

Table 4.1 – Temps de coalescence (en nanosecondes) obtenus avec le critère de 100 contacts entre les deux gouttes pour les 30 simulations réalisées.

2,02	3,23	5,46	2,64	4,29	5,93	4,28	3,83	6,94	1,66
3,51	2,03	3,83	5,14	2,59	2,63	8,76	3,25	3,37	1,82
5,04	5,02	5,39	6,65	2,84	3,12	3,43	5,04	3,53	3,58

La durée des dynamiques étant de 9,5 ns, nous concluons que la coalescence s'est initiée dans chacune des simulations. Nous remarquons que les temps de coalescence sont différents pour chaque simulation et qu'ils s'étendent sur un intervalle allant de 1,66 ns à 8,76 ns, à savoir sur presque l'ensemble de la durée des simulations menées. Nous rappelons que les systèmes initiaux étaient issus d'une même simulation mère et que les fichiers de redémarrage étaient exportés chaque 0,5 ps. Nous obtenons donc des temps de coalescence différents de plusieurs nanosecondes à partir de systèmes de gouttes ayant des trajectoires initialement séparées de quelques picosecondes. Nous ne pouvons donc pas, pour ce système, prévoir à quel moment la coalescence s'initiera mais il est néanmoins possible, à partir d'un échantillon de simulations et d'une distribution de temps de coalescence, d'établir une probabilité de coalescence au cours du temps.

4.3.2 Probabilité de coalescence

4.3.2.1 Processus de Poisson

Plusieurs lois de probabilités existent pour décrire le comportement du nombre d'évènements dans un intervalle de temps. Dans leur étude de l'effet des micropaticules sur la

coalescence de gouttes d'eau millimétriques avec une interface huile/eau, De Malmazet *et al.* montrent que les temps de coalescence sont distribués aléatoirement s'il n'y pas d'ajout de microparticules lors du vieillissement de l'interface. Ces temps de coalescence ne dépendent ni du diamètre des gouttes ni de la tension interfaciale[190]. Calvo *et al.* étudient ce processus de coalescence aléatoire qui intervient lorsque des surfactants stabilisent l'interface eau-huile et s'adsorbent sur les microparticules. Dans ce cas, les forces moléculaires entre les interfaces de films opposés ne sont pas attractives et des fluctuations thermiques sont nécessaires pour initier la formation d'un trou dans la couche de surfactants adsorbés. Ils montrent que, dans cette configuration, la coalescence est retardée d'un intervalle de temps stochastique et qu'elle devient un processus de Poisson[191]. Le cas que nous étudions dans ce chapitre peut s'apparenter à celui traité dans ces travaux car ce sont les fluctuations thermiques des interfaces des gouttes qui vont initier la coalescence. Nous tentons donc de modéliser l'intervalle de temps de coalescence par un processus de Poisson en considérant que la probabilité de coalescence est à tout moment la même.

4.3.2.2 Modèle de probabilité de coalescence

On dit que X suit la loi de Poisson si la probabilité qu'il existe exactement x occurrences dans un intervalle de temps où le nombre moyen d'occurrences est λ est :

$$p(x) = \frac{\lambda^x}{x!} \exp(-\lambda) \tag{4.5}$$

Pour obtenir le paramètre de Poisson λ décrivant le plus vraisemblablement notre distribution de temps de coalescence listée dans le tableau 4.1, nous utilisons la méthode de l'estimateur de vraisemblance (EMV) présente dans la référence[192]. Nous obtenons grâce à l'EMV, un paramètre $\lambda = 3,9$. Cela signifie que le processus de Poisson de paramètre $\lambda = 3,9$ est la plus vraisemblable pour décrire le comportement de notre échantillon sur la durée de la simulation. La probabilité que l'initiation de la coalescence se fasse à un temps x est donc :

$$p(x) = \frac{3,9^x}{x!} \exp^{-3,9} \tag{4.6}$$

où $x \in]0,\ 9.5]$ ns correspond à l'intervalle du temps des simulations effectuées. Sur la figure 4.6, nous représentons l'histogramme de probabilité des temps de coalescence avec des tranches de 0,5 ns et le processus de type Poisson pour $\lambda = 3,9$ donnée par l'équation (4.6). La probabilité du temps de coalescence sur l'histogramme est obtenu en faisant le rapport du nombre d'échantillons dans l'intervalle donné par le nombre d'échantillons total.

Malgré le nombre d'échantillons limité, nous pouvons voir que la coalescence de gouttes d'heptane dans l'eau est cohérente avec un processus de Poisson. Ce qui est en accord avec les travaux cités dans le paragraphe 4.3.2.1. Nos résultats pour ce système rejoignent donc les observations expérimentales réalisées sur des systèmes microscopiques. L'effet des fluctuations thermiques sur la coalescence est clairement mis en évidence par les

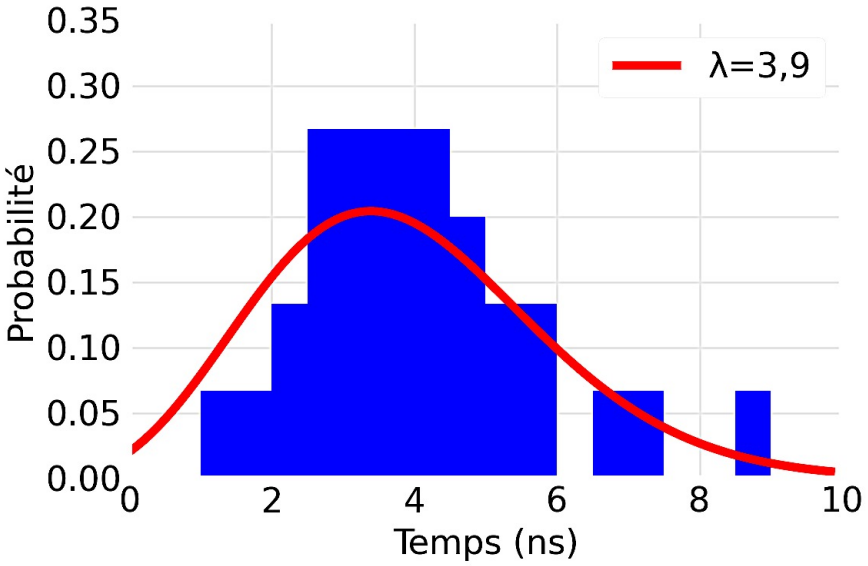


FIGURE 4.6 – Distribution de la probabilité des temps de coalescence (en bleu) et loi de Poisson pour le paramètre $\lambda = 3,9$ (en rouge).

simulations moléculaires et peut être quantifié. La probabilité tirée de l'échantillonnage est légèrement surestimée autour de $\lambda = 3,9$ parce qu'il est difficile d'obtenir des temps de coalescence très longs ou très courts car il s'agit d'évènements rares. En augmentant le nombre de simulations, nous pourrions avoir une distribution plus précise. Néanmoins, nous sommes pour ces travaux, limités par le temps de calcul alloué sur le supercalculateur. Ces simulations de coalescence liquide-liquide sont, en effet, très coûteuses en temps de calcul du fait du grand nombre d'atomes modélisés. L'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre ont en effet nécessité 2 millions d'heures de calcul.processeurs.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons confirmé les aspects stochastiques de la coalescence liquide-liquide à l'aide d'une série de simulations de dynamique moléculaire réalisée sur des gouttes d'heptane séparées de 1,0 nm dans l'eau. Grâce à une analyse détaillée des trajectoires nous avons mis en évidence les conditions nécessaires à l'initiation de la coalescence. Nous avons également pu définir un critère physique et quantifiable permettant de rendre compte de l'initiation de la coalescence, à savoir lorsque 100 atomes de deux gouttes d'heptane sont en contact.

A l'aide du critère de coalescence, nous avons utilisé les simulations de dynamique moléculaire pour obtenir un échantillonage des temps de coalescence pour ce système. Par la méthode de l'estimateur du maximum de vraisemblance, nous avons pu modéliser cette distribution de temps de coalescence par un processus de Poisson de paramètre $\lambda = 3,9$.

Ces résultats obtenus pour un système eau-huile nanométrique, rejoignent les conclusions de travaux réalisés sur des systèmes de gouttes microscopiques dans des conditions où la coalescence est de nature aléatoire. Notre étude à l'échelle moléculaire permet donc de confirmer les observations expérimentales et apportent plus d'informations quant au rôle des fluctuations thermiques sur l'initiation de la coalescence. En effet, l'observation directe des trajectoires permet d'identifier le mécanisme de formation du pont à l'échelle moléculaire.

Ces résultats sont néanmoins préliminaires car ils sont spécifiques à un système mais sont très prometteurs pour l'établissement d'un modèle probabiliste de la coalescence liquide-liquide. Nous avons confirmé la présence d'effets stochastiques dues aux fluctuations thermiques des interfaces. Ces résultats approfondissent ceux obtenus dans le chapitre 1 puisqu'ils s'étendent à la coalescence. Un modèle de type Poissonnien peut être proposé pour les quantifier. Il reste, toutefois, beaucoup de paramètres à prendre en compte pour établir un modèle stochastique général de la coalescence liquide-liquide. Ces perspectives d'études sont abordées dans le chapitre 5.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

5.1 Conclusions générales

Cette thèse avait pour objet d'améliorer les modèles de coalescence à travers la prise en compte des processus agissant à l'échelle moléculaire. Nous avons tout d'abord fourni une étude approfondie de la littérature existante sur la coalescence et les modèles employés pour la description de ce processus, que ce soit dans une approche en milieu continu ou moléculaire. La coalescence en milieu liquide est le résultat de l'enchaînement de quatre étapes : l'approche des gouttes, le drainage du film, la rupture de l'interface et enfin la formation d'une mono-goutte. La coalescence dans les décanteurs est généralement basée sur la séparation gravitationnelle, où les gouttes les plus denses se déposent, s'agrègent et finissent par s'unir. Néanmoins, la rupture de l'interface est difficilement observable aux échelles macroscopique et mésoscopique et peu de modèles existent pour la décrire. Les récentes études par dynamique moléculaire montrent que cet évènement est de nature stochastique et que l'initiation de la coalescence est due aux fluctuations thermiques des interfaces.

Nous avons premièrement étudié un cas simple de coalescence : l'interaction entre une pointe AFM rigide (*i.e.* goutte rigide) et un film liquide fin déposé sur un substrat plat (*i.e.* goutte de rayon infinie). Lorsque la pointe AFM est suffisamment proche du liquide, un phénomène de saut (*jump-to-contact*) s'observe et il y a mouillage de la pointe par le liquide. Cette étude est réalisée en amont pour mettre au point une méthode sur un cas connu décrit expérimentalement et théoriquement. Nous avons montré, dans le cas des films fins, que le saut était induit par les fluctuations thermiques de l'interface liquide. L'influence des fluctuations, sur la déformation de la surface, comme sur le saut, a clairement été mise en évidence. Nous avons également montré l'influence du substrat sur ces fluctuations. En effet, par une pression de disjonction, le substrat à tendance à aplatir les fluctuations de surface et la déformation de l'interface. Il est nécessaire que le film atteigne une épaisseur suffisante pour s'affranchir de cet effet. Le rayon de la pointe, n'a quant à lui aucun effet, car à cette échelle sa surface apparaît comme plane. L'étude de ce cas

simple permet, en couplant modèle continu et approche moléculaire, de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la coalescence dans l'air. Il faut noter, cependant, que dans la coalescence de gouttes dans l'air, les deux surfaces sont fluctuantes. Nous avons établi que le phénomène de saut, lié aux fluctuations thermiques des interfaces, était un point clé à prendre en compte dans l'étude de la coalescence. Toutefois, cette approche ne permet pas d'étudier le drainage du film liquide, rencontré lors de la coalescence en milieu liquide, qui précède le contact moléculaire entre les gouttes.

Pour approfondir notre étude de la coalescence, nous nous sommes donc intéressés au drainage du film liquide. En effet, dans le cas de la coalescence liquide-liquide, le film doit s'amincir suffisamment pour que le phénomène de saut entre les deux gouttes puisse se produire. Nous avons étudié l'écoulement dans un film liquide de quelques nanomètres d'épaisseurs. Cette étude ayant pour but de faire le lien entre l'hydrodynamique, couramment utilisée pour décrire le drainage, et les phénomènes rencontrés à l'échelle moléculaire. Nous avons comparé le cas solide-liquide (*i.e.* film liquide s'écoulant dans un canal) et le cas liquide-liquide (*i.e.* film liquide piégé entre deux couches d'un autre liquide non-miscible). C'est ce second cas qui s'approche le plus du drainage qui a lieu lors de la coalescence liquide-liquide. Nous avons étudié le drainage à l'échelle moléculaire en induisant un écoulement dans les liquides à travers des simulations de dynamique moléculaire. Nous avons obtenu les profils de vitesse d'écoulement au sein du film à l'aide des résultats des simulations ainsi que par une analyse hydrodynamique en résolvant l'équation de Stokes en considérant un glissement à l'interface, qu'elle soit solide ou liquide. Nous avons pu déduire des longueurs de glissement en ajustant les profils de dynamique moléculaire à ceux prédits par l'hydrodynamique. Nous avons remarqué que le glissement de l'eau sur l'heptane liquide était bien plus important que celui de l'eau sur l'heptane solide. Les observations sont les mêmes dans le cas opposé. Ces résultats mettent en évidence la présence d'un important glissement à l'interface liquide-liquide lorsque les composés sont soumis à un écoulement. Ce glissement accélère le drainage et joue ainsi un rôle important dans la coalescence en milieu liquide. Un modèle hydrodynamique aux conditions limites de glissement permet donc la description du drainage jusqu'à ce que le film atteigne des épaisseurs de quelques nanomètres seulement. Une fois cette épaisseur atteinte, le film est suffisamment fin pour que la rupture des interfaces (*i.e.* le phénomène de saut) puisse s'observer.

Au vu des résultats du chapitre 2 sur le phénomène de saut, engendré par l'agitation thermique des molécules, et du chapitre 3 sur le drainage du film, nous avons enfin étudié l'initiation de la coalescence en milieu liquide. Nous nous sommes intéressés notamment à la façon dont la formation du pont liquide entre les gouttes, due aux fluctuations thermiques, se déroulait en présence d'un film liquide. Nous avons étudié les effets stochastiques mis en jeu dans la coalescence à travers une série de simulations de dynamique

moléculaire sur un système composé de gouttes d'heptane dans l'eau. Les systèmes initiaux étaient très proches et équivalents d'un point de vue macroscopique. Néanmoins, les vitesses individuelles des molécules étant différentes, ces systèmes étaient distincts au niveau moléculaire. Nous avons observé diverses trajectoires et divers comportement pour chaque simulation, ce qui confirme l'aspect stochastique de l'initiation de la coalescence. Nous avons pu, grâce à l'échantillonnage des temps de coalescence établir un modèle probabiliste pour ce système précis et montré que le temps de coalescence peut être décrit par un processus de Poisson. Cette description des temps de coalescence par un processus de Poisson avait été adoptée suite à des études expérimentales de coalescence à l'échelle microscopique. Nos résultats obtenus à l'échelle moléculaire démontrent la validité de ce modèle pour décrire l'aspect stochastique de la coalescence.

Nos études sur les fluctuations interfaciales, le drainage du film et sur la formation stochastique du pont liquide ont permis d'améliorer grandement la compréhension du processus de coalescence liquide-liquide. Néanmoins, de nombreux paramètres sont encore à prendre en compte pour en établir un modèle prédictif multi-échelle complet. Nos résultats sont toutefois très prometteurs et offrent de nombreuses perspectives d'études.

5.2 Perspectives

Nous détaillons ici les perspectives qu'offre cette thèse, que ce soit pour améliorer la compréhension de phénomènes hydrodynamiques, conduire à l'établissement d'un modèle multi-échelle de la coalescence ou contribuer de manière plus générale au développement de processus industriels.

5.2.1 Phénomènes hydrodynamiques

Notre étude de l'hydrodynamique à l'échelle nanométrique se réduit à l'écoulement dans l'eau ou le n-heptane. Dans chaque cas le liquide est confiné dans un canal ou entre deux couches de l'autre liquide. Les résultats obtenus pour ce cas fondamental offrent de nombreuses perspectives d'études dans le domaine de l'hydrodynamique.

5.2.1.1 Phénomène de glissement

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence la présence de glissement à l'interface liquide-liquide. Ce glissement contribue à l'accélération du drainage lors de la coalescence en milieu liquide et doit par conséquent être inclus dans les modèles d'amincissement du film. Pour cela il est nécessaire de s'intéresser à ce qui provoque le phénomène de glissement et les paramètres qui l'influencent. Nous savons notamment, grâce aux équations hydrodynamiques que la tension de surface a une influence. Cela laisse penser que la présence de surfactants ou la longueur de leurs chaînes peuvent jouer un rôle important. Des

études similaires à celles menées dans le chapitre 3 en présence de surfactants permettraient non seulement de connaître l'influence de la tension de surface mais également d'étudier le comportement moléculaire des surfactants soumis à un écoulement.

Lesnicki et Villeumier ont étudié l'écoulement autour d'une particule en mouvement dans un fluide. Ils montrent que les conditions aux limites de glissement pour l'équation de Stokes donnent un profil de vitesse ayant une courbure correspondant à la viscosité du fluide au delà de quelques couches atomiques. Toutefois, le fluide change de structure aux abords directs de la particule et un écart à la prédiction de l'hydrodynamique est observée[193]. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le chapitre 3 dans lequel nous observons un écart entre le profil dérivé de l'équation de Stokes et le profil moléculaire aux abords des interfaces. De manière analogue, l'hydrodynamique peut être étudiée dans le cas de gouttes dans une dispersion. Une meilleure description de l'écoulement aux abords directs des gouttes permettrait d'approfondir encore la connaissance du processus de coalescence. Une approche continue du glissement fluide-fluide dans le cas d'une goutte sphérique a d'ailleurs été réalisée par Legendre *et al.*[194]. Il serait intéressant d'aborder également ce phénomène par une approche moléculaire.

5.2.1.2 Hydrodynamique et mouvement thermique

Nous avons remarqué, lors de notre étude de l'écoulement dans les liquides, que pour les forces appliquées les plus faibles, les profils de vitesses étaient bruités. Cela soulève la question de l'effet de l'agitation thermique sur l'hydrodynamique. En effet, plus la vitesse d'écoulement est faible par rapport à la vitesse thermique de la molécule, plus les effets hydrodynamiques sont amortis. Les travaux de Chatzigiannakis *et al.* montrent également que l'effet des fluctuations sur la rupture du film est d'autant plus important que la force de drainage est faible[12]. Une étude approfondie du lien entre fluctuations thermiques et hydrodynamiques est donc capitale pour mieux comprendre la dynamique des films fins. Ces fluctuations ont été étudiées de manière expérimentale[195, 71] mais une approche moléculaire reste manquante, d'autant plus que les forces intermoléculaires sont à l'origine de ces fluctuations.

5.2.1.3 Films ultra-fins

Nous avons vu que l'hydrodynamique était adaptée pour décrire l'écoulement dans un liquide lorsque son épaisseur dépasse 10 fois le diamètre moléculaire[145, 146]. En deçà de cette épaisseur, la viscosité du fluide change en raison d'une structure moléculaire modifiée par rapport à celle du liquide. Étudier la modification de l'architecture moléculaire dans les films de quelques nanomètres d'épaisseur permettrait de mieux comprendre les phénomènes observés dans films utlra-fins. Il serait particulièrement intéressant de connaître le comportement de ce fluide lorsqu'il est soumis à un écoulement. Une étude des fluctua-

tions interfaciales serait également très pertinente dans le cas où l'interface du film est de type fluide-fluide. Ces données permettraient de mieux comprendre la stabilité des films fins que ce soit en milieu liquide ou dans l'air.

5.2.2 Amélioration du modèle stochastique

Notre étude des effets stochastiques mis en jeu dans l'initiation de la coalescence ne porte que sur des gouttes d'heptane dans l'eau séparées par un film de 1,0 nm d'épaisseur. Les résultats obtenus sont toutefois très prometteurs et ont conduit à l'établissement d'un modèle prédictif pour ce système. De nombreuses perspectives s'offrent à nous pour développer ce modèle et l'étendre à de nouveaux cas.

5.2.2.1 Vers un modèle multi-échelle

L'objectif principal de ces travaux étant d'établir un modèle multi-échelle de la coalescence, il faut s'interroger sur la façon d'intégrer notre approche dans des modèles continus. Une des possibilités et de coder les conditions de l'initiation de la coalescence au niveau moléculaire. Nous pouvons notamment décrire ces conditions à l'aide d'un algorithme impératif. En effet, pour que la coalescence s'initie, une séquence d'actions doit être effectuée. Le passage d'une action à l'autre nécessite qu'une certaine condition soit remplie. Si cela n'est pas le cas, l'action se répète jusqu'à ce que la condition soit satisfaite. L'exécution conditionnelle fait que le nombre d'actions nécessaires à l'atteinte de l'objectif de l'algorithme (l'initiation de la coalescence) est variable. La figure 5.1 propose une représentation schématique de la séquence d'action de cet algorithme.

Le modèle multi-échelle serait donc constitué d'un chaînage entre les approches continues et les résultats tirés de simulations de dynamique moléculaire. Les étapes d'approches et de drainage seraient (et sont déjà) décrites par des simulations de type VOF jusqu'à la limite de la fusion numérique des gouttes. Les résultats de la dynamique moléculaire et le modèle probabiliste établi prendraient ensuite le relais pour la simulation du drainage à l'échelle nanométrique, du glissement à l'interface liquide-liquide et du phénomène de saut (formation du pont liquide) conduisant à l'initiation de la coalescence à l'échelle moléculaire.

5.2.2.2 Influence de la distance inter-goutte

Une des premières pistes d'étude est l'influence de la distance entre les gouttes (voir figure 5.2). En effet en réalisant des séries de simulations pour plusieurs épaisseurs de film interfacial, nous pourrions tester l'influence de la distance sur le temps de coalescence. Plus particulièrement, nous pourrions observer l'évolution du paramètre λ de la loi de Poisson en fonction de la distance.

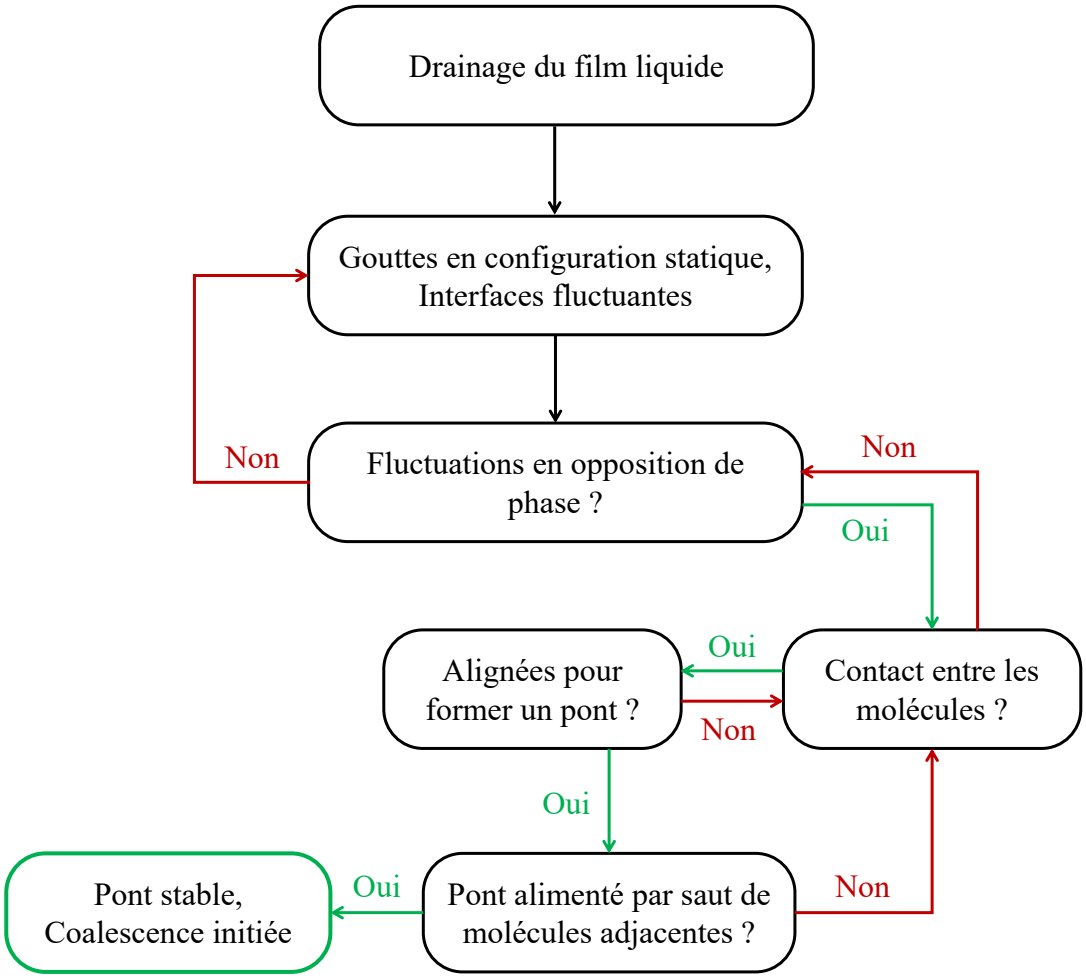


FIGURE 5.1 – Algorithme impératif décrivant l'initiation de la coalescence au niveau moléculaire.

Des premières simulations ont été réalisées sur des systèmes de gouttes séparées par des films de 1,3 nm et 1,7 nm. Pour de tels systèmes, l'initiation de la coalescence ne s'observe pas au bout de 9,5 ns. Il faudrait lancer des dynamiques plus longues pour voir si l'initiation de la coalescence se fait pour des temps plus grands. Il est également possible que le film soit trop épais pour que la coalescence ne s'initie sur ces systèmes.

Nous pouvons, également, construire des systèmes de gouttes séparées par un film de 0,7 nm. Cela revient à enlever une couche de molécules d'eau par rapport au système d'étude du chapitre 4. En appliquant la même méthode, nous obtiendrons une loi donnant la probabilité de coalescence en fonction du temps. Nous obtiendrons ainsi des données sur l'influence de la distance inter-goutte sur la probabilité de coalescence. Cette correspondance pourra également être étudiée en établissant une théorie des fluctuations thermodynamiques de la surface, pour tester si le concept de tension superficielle suffit pour l'interpréter[4].

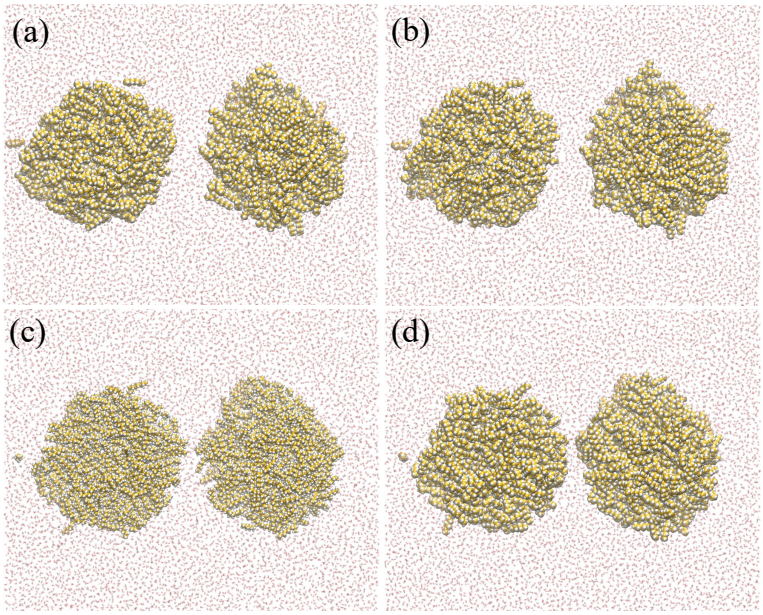


Figure 5.2 – Systèmes avec différences distances inter-gouttes : (a) 1,7 nm, (b) 1,3 nm, (c) 1,0 nm et (d) 0,7 nm.

5.2.2.3 Influence de la taille des gouttes

Nous avons établi, dans le chapitre 4, un modèle stochastique pour l'initiation de la coalescence de gouttes d'heptane de 3 nm de rayon dans l'eau. Outre la distance inter-goutte, la taille des gouttes peut, elle aussi, avoir une influence. En effet, plus les gouttes sont de tailles importantes, plus elles sont susceptibles de se déformer, ce qui influence fortement la dynamique de drainage et la coalescence. Il serait intéressant donc de réaliser des séries de simulations en faisant varier le rayon des gouttes. Il faut également traiter le cas de deux gouttes différentes, dans ce cas c'est la ratio des rayons qu'il faudra considérer. En réalisant des séries de simulations nous pourrons ainsi voir l'effet de la taille de goutte, et du ratio des rayons, sur le temps de coalescence. Nous pourrons également observer, au niveau moléculaire, les différences de comportement. En effet, dans le cas de grandes gouttes il faut non seulement étudier le temps nécessaire à la formation du pont liquide mais également à quel endroit ce pont va se former. Il peut y avoir notamment la formation de multiples ponts.

5.2.2.4 Nature des phases continue et dispersée

Pour établir un modèle complet de la coalescence liquide-liquide, il est nécessaire d'étudier l'effet de la nature du composant. Nous avons considéré, dans le chapitre 4, des gouttes d'heptane dans l'eau. Il faudrait premièrement considérer le cas inverse, c'est-à-dire des gouttes d'eau dans l'heptane et étudier la coalescence dans le cas où le drainage est peut être bien plus limitant (voir figure 5.3).

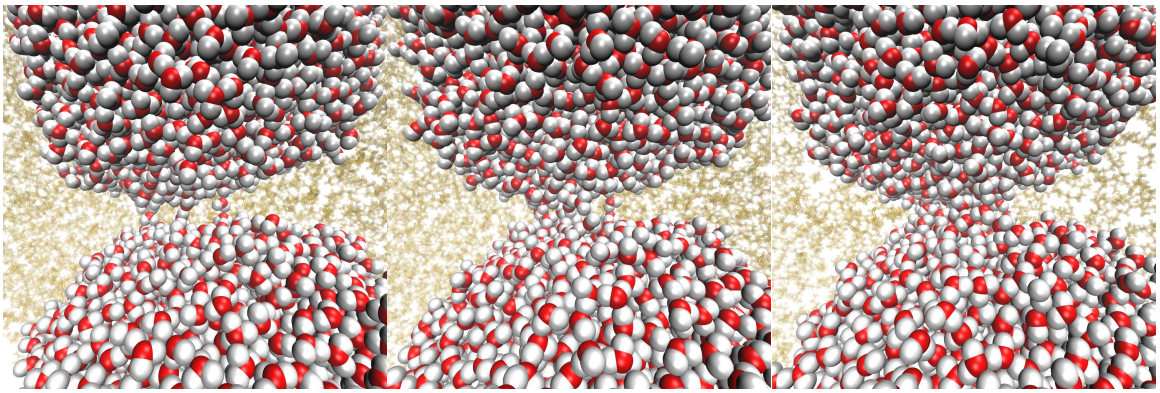


FIGURE 5.3 – Coalescence de gouttes d'eau de 3 nm de rayon dans l'heptane.

Il faudrait également s'intéresser à une phase organique autre que l'heptane, en considérant notamment les solvants utilisés dans les procédés industriels. Pour s'approcher au mieux des cas rencontrés dans les procédés, il faut également étudier l'influence de la présence d'ions dans la phase aqueuse, et le rôle qu'ils jouent dans le cas où l'eau est phase continue et dans le cas où elle est phase dispersée. Craig *et al.* ont notamment mis en évidence, dans le cas de la coalescence de bulles, que la nature des ions dans la phase liquide avait une influence importante. Ils montrent que la coalescence est inhibée pour certaines combinaisons d'anions et de cations, et qu'aucun effet n'est observé pour d'autres combinaisons[196]. Ces observations sont également reportées par Langevin[197]. Il serait intéressant de voir si ces résultats peuvent être étendus au cas de la coalescence liquide-liquide et si cet effet, probablement dû aux interactions entre gouttes modifiées par l'adsorbtion des ions à leur surface, s'observe également lorsque l'eau est la phase dispersée.

5.2.2.5 Présence de surfactants

Dans le chapitre 4, nous avons considéré des gouttes composées d'un liquide pur. Néanmoins, la présence d'impuretés à la surface des gouttes a une influence notable sur leur coalescence. En effet, nous avons étudié l'influence de la présence de molécules adsorbées sur la coalescence de gouttes d'eau dans l'air. Nous avons considéré des gouttes d'eau de 5 nm de rayon dont l'interface était saturée d'octanol. L'octanol est une molécule amphiphile simple pouvant s'assimiler à un surfactant. Elle s'adsorbe sur la goutte par la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau par l'intermédiaire de son groupement alcool. Ici, la construction de gouttes de 5 nm de rayon permet la comparaison avec les simulations réalisées dans le chapitre 4 pour des gouttes d'eau pure dans l'air. Nous observons que la coalescence des gouttes d'eau est ralentie par la présence d'octanol à sa surface. En effet, alors que la coalescence de gouttes d'eau pure s'initie en 100 ps, celles des gouttes saturées de molécules d'octanol s'initie en 500 ps. Nous remarquons sur les différentes trajectoires qu'il est nécessaire que les molécules d'octanol présentes entre les deux gouttes soient déplacées pour que le pont liquide se forme et croisse, ce qui ralen-

tit considérablement la coalescence (voir figure 5.4). La coalescence complète, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'une seule goutte sphérique, se fait en 2,5 ns lorsque que la goutte est saturée d'octanol contre 300 ps une goutte d'eau pure. Cet effet est particulièrement important pour l'extraction liquide-liquide car les extractants sont des surfactants et ils pourraient ainsi retarder la coalescence.

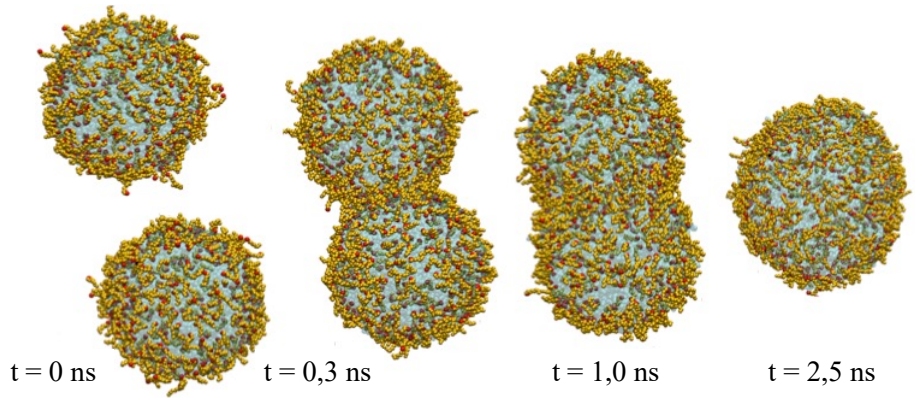


Figure 5.4 – Coalescence des gouttes d'eau avec molécules d'octanol adsorbées dans l'air. L'eau est représentée en bleu, et l'octanol en orange et rouge.

La coalescence de gouttes dans l'air, même en présence de molécules adsorbées reste rapide. Une fois le contact entre les gouttes établit, le pont liquide va se former et croître plus ou moins rapidement. En effet, la présence d'octanol à la surface des gouttes n'est pas suffisante pour déstabiliser le pont liquide. Néanmoins, elle altère l'amplitude de fluctuation de l'interface. Nous pouvons en effet voir sur la trajectoire, en rendant les molécules d'octanol invisible, que l'interface d'une goutte d'eau saturée fluctue beaucoup moins que celle d'une goutte d'eau pure. Cela est incohérent avec la théorie des ondes capillaires selon laquelle l'amplitude de fluctuations de l'interface σ_{cap} est inversement proportionnelle à la tension de surface γ ($\sigma_{\text{cap}} \propto \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{2\pi\gamma}}$) [128]. L'octanol agit en effet comme surfactant et diminue la tension de surface de la goutte ce qui devrait augmenter les fluctuations de son interface. Une analyse quantitative de l'effet des surfactants reste toutefois encore à faire. De même, il faut étendre cette étude au cas liquide-liquide.

5.2.3 Applications industrielles

Les travaux de cette thèse ont pour objectif l'amélioration des modèles utilisés en extraction liquide-liquide en offrant une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu à l'échelle moléculaire. Les résultats obtenus pour la coalescence liquide-liquide restent néanmoins très fondamentaux et de nombreux points sont encore à considérer pour une application à la modélisation des procédés.

5.2.3.1 Transfert de matière chimique

La modélisation de la coalescence a pour objectif notamment l'amélioration du procédé d'extraction liquide-liquide. L'extraction liquide-liquide est utilisée pour le recyclage ou la séparation de certains éléments d'intérêts, une phase de transfert se produit donc au cours du processus. L'ion d'intérêt doit en effet être transféré d'une phase à l'autre pour être séparé sélectivement des autres éléments auxquels il est susceptible d'être mélangé. La modélisation de l'adsorbtion des ions aux interfaces liquide-liquide et le transfert interphase reste aujourd'hui un défi. Une modélisation moléculaire de ce phénomène offrirait une meilleure compréhension du mécanisme d'extraction en permettant de visualiser le transfert de l'ion d'une phase à l'autre et l'organisation des ions et surfactants à l'interface.

5.2.3.2 Effet Marangoni

En considérant deux liquides non miscibles, Mackay et Mason montrent que le taux de coalescence augmente lorsqu'un troisième composant (généralement un surfactant) diffuse hors de la goutte[198]. Ils attribuent cela à l'effet Marangoni, à savoir un écoulement généré par un gradient de tension de surface. Dans ce cas, la vitesse d'amincissement du film est augmentée par le gradient de tension interfaciale due à une présence non-homogène de surfactants à l'interface. En adoptant une approche moléculaire, il est possible de suivre les trajectoires des molécules et d'identifier d'où viennent celles qui forment le pont liquide. Si ce sont les molécules de surface qui alimentent le pont liquide alors la présence de surfactants peut gêner cette étape et ralentir l'initiation de la coalescence. Des simulations de coalescence liquide-liquide en présence de surfactants permettraient également d'étudier le positionnement des molécules interfaciales et de conclure sur le rôle de l'effet Marangoni dans la coalescence.

5.2.3.3 Coalescence de bulles

Les émulsions et les mousses sont souvent considérées comme des types de systèmes différents, bien qu'il s'agisse dans les deux cas de dispersions, d'huile et d'eau dans le cas des émulsions et de gaz et de liquide dans le cas des mousses. Ces dispersions sont stabilisées par le même type de surfactants, de polymères, de protéines ou de particules. Dans les deux cas, le phénomène de coalescence est difficile à caractériser aux petites échelles. Toutefois, les mécanismes de rupture du film restent encore mal compris et sujet d'études dans le cas des mousses comme dans le cas des émulsions. La rupture du film implique notamment des contributions hydrodynamiques et des fluctuations thermiques. La démarche adoptée tout au long de cette thèse pour la coalescence en milieu liquide est donc transposable à la coalescence de bulles. Forel *et al.* ont d'ailleurs montré expérimentalement que la coalescence de bulles dans les mousses, et donc la rupture du film, est de nature stochastique[11]. Une étude par dynamique moléculaire de la coalescence de bulles en conditions statiques (comme dans les mousses), avec une méthode analogue à

celle du chapitre 4 permettrait de mieux rendre compte de ces effets et d'étudier en détail le comportement de rupture des films minces.

La coalescence de bulles se rencontre également dans de nombreux procédés industriels dans lesquels les bulles sont en mouvement dans une phase continue liquide[199]. Les méthodes d'études sont très proches de celles utilisées pour la coalescence de gouttes dans les procédés d'extraction liquide-liquide, nous pouvons citer par exemple la méthode VOF[200]. L'écoulement des bulles en milieu turbulent peut être également décrit par des simulations utilisant la méthode du *front-tracking*[201, 202]. Il serait intéressant de transposer notre étude d'écoulement réalisée au chapitre 3 dans le cas de bulles en mouvement pour étudier le comportement de la phase continue dans ce cas.

Bibliographie

[1] D. Y. Chan, E. Klaseboer, and R. Manica, "Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles," *Soft Matter*, vol. 7, no. 6, pp. 2235–2264, 2011.

[2] E. Chatzigiannakis, N. Jaensson, and J. Vermant, "Thin liquid films : Where hydrodynamics, capillarity, surface stresses and intermolecular forces meet," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 53, p. 101441, jun 2021.

[3] N. I. Politova, S. Tcholakova, S. Tsibranska, N. D. Denkov, and K. Muelheims, "Coalescence stability of water-in-oil drops : Effects of drop size and surfactant concentration," *Colloids and Surfaces A*, vol. 531, pp. 32–39, oct 2017.

[4] S. Perumanath, M. K. Borg, M. V. Chubynsky, J. E. Sprittles, and J. M. Reese, "Droplet Coalescence is Initiated by Thermal Motion," *Physical Review Letters*, vol. 122, p. 104501, 2019.

[5] L. Rekvig and D. Frenkel, "Molecular simulations of droplet coalescence in oil/water/surfactant systems," *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 13, 2007.

[6] R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, and P. Tordjeman, "AFM tip effect on a thin liquid film," *Langmuir*, vol. 29, no. 29, pp. 7749–7757, 2013.

[7] G. Jeffreys and G. Davies, "Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion," in *Recent Advances in Liquid–Liquid Extraction*, pp. 495–584, Elsevier, 1971.

[8] S. Vijayan and A. Ponter, "Drop/drop and drop/interface coalescence in primary liquid/liquid dispersion separators," *Chemie Ing. Techn.*, vol. 47, 1975.

[9] A. K. Chesters, "Modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. A review of current understanding," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 69, no. 4, pp. 259–227, 1991.

[10] J. Eggers, J. R. Lister, and H. A. Stone, "Coalescence of liquid drops," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 401, pp. 293–310, 1999.

[11] E. Forel, B. Dollet, D. Langevin, and E. Rio, "Coalescence in Two-Dimensional Foams : A Purely Statistical Process Dependent on Film Area," *Physical Review Letters*, vol. 122, p. 088002, 2019.

[12] E. Chatzigiannakis and J. Vermant, "Breakup of Thin Liquid Films : From Stochastic to Deterministic," *Physical Review Letters*, vol. 125, p. 158001, 2020.

[13] A. Ryon, F. Daley, and R. Lowrie, "Design and scaleup of mixer-settlers for the DAPEX solvent extraction process," tech. rep., Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN, oct 1960.

[14] A. D. Ryon and R. S. Lowrie, "Experimental basis for design of mixer-settlers for the AMEX solvent extraction process," tech. rep., 1963.

[15] T. Frising, C. Noïk, and C. Dalmazzone, "The liquid/liquid sedimentation process : From droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separators : A review," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 27, pp. 1035–1057, oct 2006.

[16] M. J. Prince and H. W. Blanch, "Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns," *AIChE Journal*, vol. 36, no. 10, pp. 1485–1499, 1990.

[17] M. Wegener, N. Paul, and M. Kraume, "Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 71, pp. 475–495, apr 2014.

[18] E. Barnea and J. Mizrahi, "A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems. Part 1. General correlation for fluidization and sedimentation in solid multiparticle systems," *The Chemical Engineering Journal*, vol. 5, pp. 171–189, 1973.

[19] E. Barnea and J. Mizrahi, "A generalised approach to the fluid dynamics of particulate systems part 2 : Sedimentation and fluidisation of clouds of spherical liquid drops," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 53, no. 5, pp. 461–468, 1975.

[20] M. Henschke, L. H. Schlieper, and A. Pfennig, "Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments," tech. rep., 2002.

[21] R. Shinnar and J. M. Church, "Statistical Theories of Turbulence in Predicting Particle Size in Agitated Dispersions," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 52, no. 3, pp. 253–257, 1960.

[22] C. A. Coulaloglou and L. L. Tavlarides, "Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions," *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 1289–1297, 1977.

[23] R. H. Davis, J. A. Schonberg, and J. M. Rallison, "The lubrication force between two viscous drops," *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, vol. 1, p. 77, 1989.

[24] G. D. M. Mackay and S. G. Mason, "The gravity approach and coalescence of fluid drops at liquid interfaces," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 41, no. 5, pp. 203–212, 1963.

[25] M. W. Vaughn and J. C. Slattery, "Effects of Viscous Normal Stresses in Thin Draining Films," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 34, pp. 3185–3186, oct 1995.

[26] H. Z. Li, "Bubbles in non-Newtonian fluids : formation, interactions and coalescence," *Chemical Engineering Science*, vol. 54, pp. 2247–2254, 1999.

[27] C. Tsouris and L. L. Tavlarides, "Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions," *AIChE Journal*, vol. 40, pp. 395–406, mar 1994.

[28] W. Podgórska and J. Bałdyga, "Scale-up effects on the drop size distribution of liquid–liquid dispersions in agitated vessels," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 741–746, feb 2001.

[29] T. Palermo, C. Noïk, and C. Dalmazzone, "Modeling of Liquid/Liquid Phase Separation : Application to Petroleum Emulsions Modeling of liquid/liquid phase separation : application to petroleum emulsions," *J. Dispersion Science and Technology*, vol. 1, 2013.

[30] E. G. Cockbain and T. S. McRoberts, "The stability of elementary emulsion drops and emulsions," *Journal of Colloid Science*, vol. 8, pp. 440–451, 1953.

[31] T. Gillespie and E. K. Rideal, "The coalescence of drops at an oil-water interface," *Royal Society of Chemistry*, p. 173, 1955.

[32] G. Charles and S. Mason, "The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces," *Journal of Colloid Science*, vol. 15, pp. 236–267, jun 1960.

[33] K. Burrill and D. Woods, "Film shapes for deformable drops at liquid-liquid interfaces. III. Drop rest-times," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, pp. 35–51, jan 1973.

[34] E. S. Basheva, T. D. Gurkov, I. B. Ivanov, G. B. Bantchev, B. Campbell, and R. P. Borwankar, "Size Dependence of the Stability of Emulsion Drops Pressed against a Large Interface," *Langmuir*, vol. 15, pp. 6764–6769, 1999.

[35] P. Ghosh, "Coalescence of air bubbles at air-water interface," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 82, no. 7, pp. 849–854, 2004.

[36] P. Ghosh, "A comparative study of the film-drainage models for coalescence of drops and bubbles at flat interface," *Chemical Engineering and Technology*, vol. 27, no. 11, pp. 1200–1205, 2004.

[37] Y. Zhang, Y. Liu, R. Ji, B. Cai, F. Wang, and R. Liu, "Discussion of the Drop Rest Phenomenon at Millimeter Scale and Coalescence of Droplets at Micrometer Scale," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 33, no. 12, pp. 1700–1707, 2012.

[38] O. Atasi, D. Legendre, B. Haut, R. Zenit, and B. Scheid, "Lifetime of Surface Bubbles in Surfactant Solutions," *Langmuir*, vol. 36, pp. 7749–7764, jul 2020.

[39] J. Kamp and M. Kraume, "Coalescence efficiency model including electrostatic interactions in liquid/liquid dispersions," *Chemical Engineering Science*, vol. 126, pp. 132–142, apr 2015.

[40] B. Chen, M. G. Martin, and J. I. Siepmann, "Thermodynamic Properties of the Williams, OPLS-AA, and MMFF94 All-Atom Force Fields for Normal Alkanes," tech. rep., 1998.

[41] B. Derjaguin and M. Kussakov, "Anomalous Properties of Thin Polymolecular Films," *Progress in Surface Science*, vol. 40, pp. 26–45, may 1992.

[42] S. P. Frankel and K. J. Myseis, "On the dimpling during the approach of two interfaces," *J. Phys. Chem*, vol. 66, no. 1, pp. 190–191, 1962.

[43] D. Platikanov, "Experimental Investigation on the Dimpling of Thin Liquid Films," *J . Phys. Chem*, vol. 68, no. 12, pp. 3619–3624, 1964.

[44] J. Israelachvili, P. McGuiggan, M. Gee, A. Homola, M. Robbins, and P. Thompson, "Liquid dynamics in molecularly thin films," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 2, pp. SA89–SA98, 1990.

[45] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force Measurements with the Atomic Force Microscope : Technique, Interpretation and Applications," *Surface Science Reports*, vol. 59, pp. 1–152, 2005.

[46] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.

[47] B. R. Bzdek, L. Collard, J. E. Sprittles, A. J. Hudson, and J. P. Reid, "Dynamic measurements and simulations of airborne picolitre-droplet coalescence in holographic optical tweezers," *Journal of Chemical Physics*, vol. 145, p. 054502, aug 2016.

[48] S. B. Lang and C. R. Wilke, "A Hydrodynamic Mechanism for the Coalescence of Liquid Drops. I. Theory of Coalescence at a Planar Interface," *Ind. Eng. Chem. Fundam*, vol. 10, no. 3, p. 22, 1971.

[49] S. B. Lang and C. R. Wilke, "A Hydrodynamic Mechanism for the Coalescence of Liquid Drops. II. Experimental Studies," *Ind. Eng. Chem. Fundam*, vol. 10, no. 3, p. 341, 1971.

[50] R. Aveyard, B. P. Binks, W.-G. Cho, L. R. Fisher, P. D. I. Fletcher, and F. Klinkhammer, "Investigation of the Force-Distance Relationship for a Small Liquid Drop Approaching a Liquid-Liquid Interface," *Langmuir*, vol. 12, no. 26, pp. 6561–6569, 1996.

[51] N. Jaensson and J. Vermant, "Tensiometry and rheology of complex interfaces," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 37, pp. 136–150, sep 2018.

[52] B. Liu, R. Manica, Q. Liu, E. Klaseboer, Z. Xu, and G. Xie, "Coalescence of bubbles with mobile interfaces in water," *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 19, 2019. cited By 40.

[53] S. C. Ozan and H. A. Jakobsen, "On the effect of the approach velocity on the coalescence of fluid particles," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 119, pp. 223–239, 2019.

[54] A. Sonin, A. Bonfillon, and D. Langevin, "Thinning of Soap Films : The Role of Surface Viscoelasticity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 162, pp. 323–330, feb 1994.

[55] R. Marquez, A. M. Forgiarini, D. Langevin, and J. L. Salager, "Instability of Emulsions Made with Surfactant-Oil-Water Systems at Optimum Formulation with Ultralow Interfacial Tension," *Langmuir*, vol. 34, no. 31, pp. 9252–9263, 2018.

[56] G. Charles and S. Mason, "The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces," *Journal of Colloid Science*, vol. 15, pp. 105–122, apr 1960.

[57] B. P. Radoev, A. D. Scheludko, and E. D. Manev, "Critical thickness of thin liquid films : Theory and experiment," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 95, no. 1, p. 254, 1983.

[58] A. J. de Vries, "Foam stability : Part V. Mechanism of film rupture," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 77, no. 5, pp. 441–461, 1958.

[59] A. Sheludko, "Thin liquid films," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 1, pp. 391–464, dec 1967.

[60] A. Vrij and J. T. G. Overbeek, "Rupture of Thin Liquid Films due to Spontaneous Fluctuations in Thickness," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 3074, 1968.

[61] A. Vrij, "Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin, Free Liquid Films," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 42, pp. 23–33, 1966.

[62] K. Burrill and D. Woods, "Film shapes for deformable drops at liquid-liquid interfaces. II. The mechanisms of film drainage," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, pp. 15–34, jan 1973.

[63] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. jan 1993.

[64] Y. Yoon, F. Baldessari, H. D. Ceniceros, and L. G. Leal, "Coalescence of two equal-sized deformable drops in an axisymmetric flow," *Physics of Fluids*, vol. 19, p. 102102, oct 2007.

[65] J. E. Sprittles and Y. D. Shikhmurzaev, "Coalescence of liquid drops : Different models versus experiment," *Applied Physics Letters*, vol. 24, p. 122105, 2012.

[66] M. Wu, T. Cubaud, and C.-M. Ho, "Scaling law in liquid drop coalescence driven by surface tension," *Physics of Fluids*, vol. 16, p. 72105, 2004.

[67] S. Reddy and P. Ghosh, "Adsorption and coalescence in mixed surfactant systems : Water hydrocarbon interface," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 4141–4153, jul 2010.

[68] P.-G. de Gennes, "Some remarks on coalescence in emulsions or foams," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 5449–5450, oct 2001.

[69] S. Hartland, "The approach of a rigid sphere to a deformable liquid/liquid interface," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 26, pp. 383–394, apr 1968.

[70] K. A. Burrill and D. R. Woods, "Change in interface and film shapes for a deformable drop at a deformable liquid-liquid interface. Part I. Film hydrodynamic pressure distribution and interface shapes," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 30, pp. 511–524, aug 1969.

[71] C. Clavaud, M. Maza-Cuello, C. Frétigny, L. Talini, and T. Bickel, "Modification of the Fluctuation Dynamics of Ultrathin Wetting Films," *Physical Review Letters*, vol. 126, no. 22, pp. 1–6, 2021.

[72] L. R. Mason, *Multi-scale interface-capturing methods for thin-film coalescence*. PhD thesis, 2016.

[73] L. R. Mason, D. Ciceri, D. J. Harvie, J. M. Perera, and G. W. Stevens, "Modelling of interfacial mass transfer in microfluidic solvent extraction : Part I. Heterogenous transport," *Microfluid Nanofluid*, vol. 14, pp. 197–212, jan 2013.

[74] D. Ciceri, L. R. Mason, D. J. Harvie, J. M. Perera, and G. W. Stevens, "Modelling of interfacial mass transfer in microfluidic solvent extraction : Part II. Heterogeneous transport with chemical reaction," *Microfluid Nanofluid*, vol. 14, pp. 213–224, jan 2013.

[75] A. Rachih, D. Legendre, E. Climent, and S. Charton, "Numerical study of conjugate mass transfer from a spherical droplet at moderate Reynolds number," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 157, p. 119958, 2020.

[76] J. Troconis, A. Blanco, D. Legendre, L. Trujillo, and L. Di G. Sigalotti, "Numerical Simulations of Freely Oscillating Drops," in *Computational and Experimental Fluid Mechanics with Applications to Physics, Engineering and the Environment*, pp. 325–334, 2014.

[77] C. W. Hirt and B. D. Nichols, "Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries," *Journal of Computational Physics*, vol. 39, no. 1, pp. 201–225, 1981.

[78] F. Pigeonneau and A. Sellier, "Low-Reynolds-number gravity-driven migration and deformation of bubbles near a free surface," *Physics of Fluids*, vol. 23, pp. 1–16, 2011.

[79] M. Febres and D. Legendre, "Enhancement of a 2D front-tracking algorithm with a non-uniform distribution of Lagrangian markers," *Journal of Computational Physics*, vol. 358, pp. 173–200, 2018.

[80] H. E. Van den Akker, "Lattice Boltzmann simulations for multi-scale chemical engineering," sep 2018.

[81] Y.-K. Wei, Z.-H. Li, and Y.-F. Zhang, "Simulations of coalescence of two colliding liquid drops using lattice Boltzmann method," *The Journal of Computational Multiphase Flows*, vol. 9, no. 4, pp. 147–156, 2017.

[82] S. Perumanath, M. K. Borg, M. V. Chubynsky, J. E. Sprittles, and J. M. Reese, "Droplet Coalescence is Initiated by Thermal Motion (Supplemental Material)," tech. rep., 2018.

[83] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. 2011.

[84] D. G. Aarts and H. N. W. Lekkerketker, "Droplet coalescence : drainage, film rupture and neck growth in ultralow interfacial tension systems," *J. Fluid Mech*, vol. 606, pp. 275–294, 2008.

[85] G. Grün, K. Mecke, and M. Rauscher, "Thin-film flow influenced by thermal noise," *Journal of Statistical Physics*, vol. 122, no. 6, pp. 1261–1291, 2006.

[86] M. S. Shah, V. Van Steijn, C. R. Kleijn, and M. T. Kreutzer, "Thermal fluctuations in capillary thinning of thin liquid films," *J. Fluid Mech*, vol. 876, pp. 1090–1107, 2019.

[87] J. Koplik and J. R. Banavar, "Molecular Structure of the Coalescence of Liquid Interfaces," *Science*, vol. 257, p. 1664, 1992.

[88] L. Zhao and P. Choi, "Molecular dynamics simulation of the coalescence of nanometer-sized water droplets in n-heptane," *J. Chem. Phys*, vol. 120, p. 1935, 2004.

[89] T. Kuznicki, J. H. Masliyah, and S. Bhattacharjee, "Stability and Disintegration of Ultrathin Heptane Films in Water : Molecular Dynamics Simulations," *Langmuir*, vol. 23, pp. 1792–1803, 2007.

[90] M. Vatin, M. Duvail, P. Guilbaud, and J. F. Dufrêche, "Liquid/liquid interface in periodic boundary condition," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 1178–1187, 2021.

[91] M.-L. Liao, S.-P. Ju, and S.-H. Yang, "Coalescence Behavior of Water Nanoclusters : Temperature and Size Effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 6927–6932, 2007.

[92] C. Y. Pak, W. Li, and Y.-L. S. Tse, "Free Energy and Dynamics of Water Droplet Coalescence," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 22975–22984, 2018.

[93] A. Kabalnov and H. Wennerström, "Macroemulsion Stability : The Oriented Wedge Theory Revisited," *Langmuir*, vol. 12, pp. 276–292, 1996.

[94] C. Jian, Q. Liu, H. Zeng, and T. Tang, "Effect of Model Polycyclic Aromatic Compounds on the Coalescence of Water-in-Oil Emulsion Droplets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 10382–10391, 2017.

[95] R. Bardia, Z. Liang, P. Keblinski, and M. F. Trujillo, "Continuum and molecular-dynamics simulation of nanodroplet collisions," *Physical Review E*, vol. 93, p. 053104, 2016.

[96] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations*. 2nd editio ed., 2009.

[97] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*.

[98] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.

[99] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*. 1976.

[100] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, pp. 1–19, 1995.

[101] W. L. Jorgensen, "The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimisations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin," Tech. Rep. 6, 1988.

[102] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen, "Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints : Molecular Dynamics of n-Alkanes," *Journal of Computational Physics*, vol. 23, pp. 321–341, 1977.

[103] L. Verlet, "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard -Jones Molecules," *Physical Review*, vol. 59, no. 5, 1967.

[104] P. P. Ewald, "Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials," *Ann. Phys. Leipzig*, vol. 64, pp. 253–287, 1921.

[105] J. Eastwood, R. Hockney, and D. Lawrence, "P3M3DP The three-dimensional periodic particle-particle/ particle-mesh program," *Computer Physics Communications*, vol. 19, pp. 215–261, apr 1980.

[106] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, p. 511, aug 1998.

[107] W. G. Hoover, "Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A*, vol. 31, p. 1695, mar 1985.

[108] W. G. Hoover and B. L. Holian, "Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution," Tech. Rep. 1, 1996.

[109] L. Hilaire, B. Siboulet, R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, P. Tordjeman, S. Charton, and J.-F. Dufrêche, "Deformation of a Liquid Near an AFM Tip : Molecular Dynamics Approach," *Langmuir*, vol. 36, pp. 8993–9004, 2020.

[110] T. Pompe and S. Herminghaus, "Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 1930–1933, aug 2000.

[111] A. Fery, T. Pompe, and S. Herminghaus, "Nanometer Resolution of Liquid Surface Topography by Scanning Force Microscopy," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 13, pp. 1071–1083, jan 1999.

[112] A. Checco, P. Guenoun, and J. Daillant, "Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 186101, oct 2003.

[113] T. Pompe, A. Fery, and S. Herminghaus, "Imaging Liquid Structures on Inhomogeneous Surfaces by Scanning Force Microscopy," *Langmuir*, vol. 14, no. 10, pp. 2585–2588, 1998.

[114] F. Dubreuil, N. Elsner, and A. Fery, "Elastic properties of polyelectrolyte capsules studied by atomic-force microscopy and RICM," *Eur. Phys. J. E*, vol. 12, pp. 215–221, 2003.

[115] J. K. Berg, C. M. Weber, and H. Riegler, "Impact of Negative Line Tension on the Shape of Nanometer-Size Sessile Droplets," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 076103, aug 2010.

[116] A. P. Sutton and T. N. Todorov, "Mechanical and Electrical Properties of Metallic Contacts at the Nanometer Scale," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, pp. 1169–1174, oct 1994.

[117] J.-J. Wu, "The Jump-to-Contact Distance in Atomic Force Microscopy Measurement," *The Journal of Adhesion*, vol. 86, pp. 1071–1085, nov 2010.

[118] L. Kuipers and J. W. M. Frenken, "Jump to contact, neck formation, and surface melting in the scanning tunneling microscope," *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 3907–3910, jun 1993.

[119] A. Checco, H. Schollmeyer, J. Daillant, P. Guenoun, and R. Boukherroub, "Nanoscale Wettability of Self-Assembled Monolayers Investigated by Noncontact Atomic Force Microscopy," *Langmuir*, vol. 22, pp. 116–126, 2006.

[120] B. Cappella and G. Dietler, "Force-distance curves by atomic force microscopy," *Surface Science Reports*, vol. 34, p. 104, 1999.

[121] R. Ledesma-Alonso, P. Tordjeman, and D. Legendre, "Multiscale Deformation of a Liquid Surface in Interaction with a Nanoprobe," *Physical Review E*, vol. 85, no. 6, pp. 1–10, 2012.

[122] J. Bowen and D. Cheneler, "A Dynamic Model of the Jump-To-Contact Phenomenon During AFM Analysis," *Langmuir*, vol. 28, pp. 17273–17286, 2012.

[123] R. Ledesma-Alonso, D. Legendre, and P. Tordjeman, "Nanoscale Deformation of a Liquid Surface," *Physical Review Letters*, vol. 108, pp. 1–5, 2012.

[124] G. C. Schatz, "Using theory and computation to model nanoscale properties," *PNAS*, vol. 104, no. 17, pp. 6885–6892, 2007.

[125] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton, "Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture," *Science*, vol. 248, p. 454, 1990.

[126] R. Ledesma-Alonso, *Study of the interaction between a liquid film and a local probe.* PhD thesis, 2013.

[127] H. C. Hamaker, "The London-Van der Waals attraction between spherical particles," *Physica IV*, vol. 10, p. 1058, 1937.

[128] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen, *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids.* 2003.

[129] H. Liu and G. Cao, "Effectiveness of the Young-Laplace equation at nanoscale," *Scientific Reports*, vol. 6, pp. 1–10, 2016.

[130] P. Mark and L. Nilsson, "Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K," *J. Phys. Chem A*, vol. 105, no. 43, p. 9955, 2001.

[131] H. J. C. Berendsen, "The Missing Term in Effective Pair Potentials," *J. Phys. Chem*, vol. 91, pp. 6269–6271, 1987.

[132] N. Musolino and B. L. Trout, "Insight into the molecular mechanism of water evaporation via the finite temperature string method," *J. Chem. Phys*, vol. 138, p. 134707, 2013.

[133] R. C. Tolman, "The superficial density of matter at a liquid-vapor boundary," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 118–127, 1949.

[134] R. Ledesma-Alonso, P. Tordjeman, and D. Legendre, "Dynamics of a thin liquid film interacting with an oscillating nano-probe," *Soft Matter*, vol. 10, no. 39, pp. 7736–7752, 2014.

[135] P. E. Smith and W. F. van Gunsteren, "The Viscosity of SPC and SPC/E Water at 277 and 300 K," *Chemical Physics Letters*, vol. 215, pp. 315–318, dec 1993.

[136] C. Vega, "Surface Tension of the Most Popular Models of Water by Using the Test-Area Simulation Method," *J. Chem. Phys*, vol. 126, p. 154707, 2007.

[137] R. Fetzer, M. Rauscher, R. Seemann, K. Jacobs, and K. Mecke, "Thermal Noise Influences Fluid Flow in Thin Films During Spinodal Dewetting," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 11, pp. 1–4, 2007.

[138] L. G. MacDowell, J. Benet, N. A. Katcho, and J. G. Palanco, "Disjoining Pressure and the Film-Height-Dependent Surface Tension of Thin Liquid Films : New Insight from Capillary Wave Fluctuations," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 206, p. 150, jun 2014.

[139] L. G. MacDowell, "Capillary wave theory of adsorbed liquid films and the structure of the liquid-vapor interface," *Physical Review E*, vol. 96, no. 2, 2017.

[140] J. S. Ellis and M. Thompson, "Slip and coupling phenomena at the liquid-solid interface," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 21, pp. 4928–4938, 2004.

[141] G. E. Karniadakis, A. Beskok, and N. R. Aluru, *Microflows and Nanoflows Fundamentals and Simulation*. 2005.

[142] B. D. Todd and P. J. Daivis, "Homogeneous non-equilibrium molecular dynamics simulations of viscous flow : Techniques and applications," *Molecular Simulation*, vol. 33, no. 3, pp. 189–229, 2007.

[143] P. Simonnin, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, V. Marry, and B. Rotenberg, "Diffusion under Confinement : Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 6, pp. 2881–2889, 2017.

[144] P. Simonnin, V. Marry, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, and B. Rotenberg, "Mineral- and Ion-Specific Effects at Clay-Water Interfaces : Structure, Diffusion, and Hydrodynamics," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 32, pp. 18484–18492, 2018.

[145] K. P. Travis, B. D. Todd, and D. J. Evans, "Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids," *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 55, pp. 4288–4295, apr 1997.

[146] J. M. Di Leo and J. Marañón, "Water flow through nanopore," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 108, pp. 1623–1628, aug 2008.

[147] A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, and B. Noetinger, "Hydrodynamics in Clay Nanopores," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 16109–16115, 2011.

[148] V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turq, "Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 4802–4813, aug 2008.

[149] P. Poesio, A. Damone, and O. K. Matar, "A multiscale approach to interpret and predict the apparent slip velocity at liquid-liquid interfaces," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 923, no. 1, p. 012003, 2017.

[150] P. Poesio, A. Damone, and O. K. Matar, "Slip at liquid-liquid interfaces," *Physical Review Fluids*, vol. 2, no. 4, pp. 1–9, 2017.

[151] L. Bocquet and J. L. Barrat, "Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids," *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 2726–2729, may 1993.

[152] V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat, and P. Turq, "Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite," *Molecular Physics*, vol. 101, no. 20, pp. 3111–3119, 2003.

[153] J. F. Dufrêche, V. Marry, N. Malíková, and P. Turq, "Molecular hydrodynamics for electro-osmosis in clays : From Kubo to Smoluchowski," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 118, pp. 145–153, 2005.

[154] S. Kumar Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, "Slip length of water on graphene : Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 1, p. 024705, 2012.

[155] Q. Ehlinger, L. Joly, and O. Pierre-Louis, "Giant slip at liquid-liquid interfaces using hydrophobic ball bearings," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 10, pp. 1–5, 2013.

[156] C. Herrero, G. Tocci, S. Merabia, and L. Joly, "Fast increase of nanofluidic slip in supercooled water : The key role of dynamics," *Nanoscale*, vol. 12, no. 39, pp. 20396–20403, 2020.

[157] N. Kuon, A. A. Milischuk, B. M. Ladanyi, and E. Flenner, "Self-intermediate scattering function analysis of supercooled water confined in hydrophilic silica nanopores," *Journal of Chemical Physics*, vol. 146, p. 214501, jun 2017.

[158] C. Sendner, D. Horinek, L. Bocquet, and R. R. Netz, "Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces : Slip, viscosity, and diffusion," *Langmuir*, vol. 25, no. 18, pp. 10768–10781, 2009.

[159] L. Joly, C. Ybert, E. Trizac, and L. Bocquet, "Liquid friction on charged surfaces : From hydrodynamic slippage to electrokinetics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 20, p. 20476, 2006.

[160] Y. Xie, L. Fu, T. Niehaus, and L. Joly, "Liquid-Solid Slip on Charged Walls : The Dramatic Impact of Charge Distribution," *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 1, pp. 1–7, 2020.

[161] D. M. Huang, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, and L. Bocquet, "Aqueous electrolytes near hydrophobic surfaces : Dynamic effects of ion specificity and hydrodynamic slip," *Langmuir*, vol. 24, no. 4, pp. 1442–1450, 2008.

[162] K. Kovalchuk, E. Riccardi, and B. A. Grimes, "Multiscale modeling of mass transfer and adsorption in liquid-liquid dispersions. 1. Molecular dynamics simulations and interfacial tension prediction for a mixed monolayer of mono- and tetracarboxylic acids," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 29, pp. 11691–11703, 2014.

[163] Y. C. Lam, L. Jiang, L. Li, C. Y. Yue, K. C. Tam, and X. Hu, "Interfacial Slip at the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer/Poly (Ethylene Naphthalate) Interface," *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, vol. 42, no. 2, pp. 302–315, 2004.

[164] P. Padilla and S. Toxvaerd, "Shear flow at liquid – liquid interfaces," *J. Chem. Phys*, vol. 103, no. 2, pp. 716–724, 1995.

[165] J. Koplik and J. R. Banavar, "Slip, immiscibility, and boundary conditions at the liquid-liquid interface," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 4, pp. 2–5, 2006.

[166] G. Galliero, "Lennard-Jones fluid-fluid interfaces under shear," *Physical Review E*, vol. 81, no. 5, pp. 1–7, 2010.

[167] S. Zhan, Y. Su, Z. Jin, M. Zhang, W. Wang, Y. Hao, and L. Li, "Study of liquid-liquid two-phase flow in hydrophilic nanochannels by molecular simulations and theoretical modeling," *Chemical Engineering Journal*, vol. 395, no. February, p. 125053, 2020.

[168] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 118, pp. 11225–11236, 1996.

[169] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Supporting Information : Developing and Testing of the OPLS All-Ato Force Field," 1996.

[170] R. Kubo, "Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems," *J. Phys. Soc. of Japan*, vol. 12, no. 6, pp. 570–586, 1957.

[171] M. S. Green, "Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 3, pp. 398–413, 1954.

[172] S. T. Cui, P. T. Cummings, and H. D. Cochran, "The calculation of the viscosity from the autocorrelation function using molecular and atomic stress tensors," *Molecular Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 1657–1664, 1996.

[173] S. Tazi, A. Boan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, and B. Rotenberg, "Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, p. 284117, 2012.

[174] M. A. González and J. L. Abascal, "The shear viscosity of rigid water models," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 096101, mar 2010.

[175] Engineering ToolBox, "Water - Dynamic (Absolute) and Kinematic Viscosity.."

[176] M. Mondello and G. S. Grest, "Viscosity calculations of n-alkanes by equilibrium molecular dynamics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 22, pp. 9327–9336, 1997.

[177] N. Kondratyuk, "Contributions of force field interaction forms to Green-Kubo viscosity integral in n -alkane case," *Journal of Chemical Physics*, vol. 151, p. 074502, 2019.

[178] S. Kouris and C. Panaylotou, "Dynamic Viscosity of Mixtures of Benzene, Ethanol, and n-Heptane at 298.15 K," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 34, pp. 200–203, apr 1989.

[179] A. M. Velásquez and B. A. Hoyos, "Viscosity of heptane-toluene mixtures. Comparison of molecular dynamics and group contribution methods," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 23, no. 58, pp. 1–9, 2017.

[180] E. K. Michailidou, M. J. Assael, M. L. Huber, I. M. Abdulagatov, and R. A. Perkins, "Reference Correlation of the Viscosity of n-Heptane from the Triple Point to 600 K and up to 248 MPa," *Citation : Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 43, p. 23103, 2014.

[181] C. C. Park, F. Baldessari, and L. G. Leal, "Study of molecular weight effects on coalescence : Interface slip layer," *Citation : Journal of Rheology*, vol. 47, p. 911, 2003.

[182] A. Ramachandran and L. G. Leal, "Effect of interfacial slip on the thin film drainage time for two equal-sized, surfactant-free drops undergoing a head-on collision : A scaling analysis," *Physical Review Fluids*, vol. 1, p. 064204, oct 2016.

[183] D. G. Aarts, M. Schmidt, and H. N. Lekkerkerker, "Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves," *Science*, vol. 304, pp. 847–850, may 2004.

[184] C. Tang, P. Zhang, and C. K. Law, "Bouncing, coalescence, and separation in head-on collision of unequal-size droplets," *Phys. Fluids*, vol. 24, p. 22101, 2012.

[185] M. Sommerfeld and M. Kuschel, "Modelling droplet collision outcomes for different substances and viscosities," *Experiments in Fluids*, vol. 57, pp. 187–188, 2016.

[186] J. Qian and C. K. Law, "Regimes of coalescence and separation in droplet collision," *J. Fluid Mech*, vol. 331, pp. 59–80, 1997.

[187] A. Acevedo-Malavé and M. García-Sucre, "Coalescence collision of liquid drops I : Off-center collisions of equal-size drops," *AIP Advances*, vol. 1, p. 32117, 2011.

[188] V. Chireux, D. Fabre, F. Risso, and P. Tordjeman, "Oscillations of a liquid bridge resulting from the coalescence of two droplets," *Citation : Physics of Fluids*, vol. 27, 2015.

[189] C. Shen, Y. Chen, C. Yu, and X. Liu, "Numerical Study on the Liquid-Liquid Interface Evolution during Droplet Coalescence," *Microgravity Science and Technology*, 2020.

[190] E. De Malmazet, F. Risso, O. Masbernat, and V. Pauchard, "Coalescence of contaminated water drops at an oil/water interface : Influence of micro-particles," *Aspects Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 482, no. 482, pp. 514–528, 2015.

[191] E. Calvo, E. De Malmazet, F. Risso, and O. Masbernat, "Coalescence of water drops at an oil-water interface loaded with microparticles and surfactants," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 34, pp. 15573–15587, 2019.

[192] M. Taboga, "Poisson distribution - Maximum Likelihood Estimation," in *Lectures on probability theory and mathematical statistics*, 2017.

[193] D. Lesnicki and R. Vuilleumier, "Microscopic flow around a diffusing particle," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, p. 094502, sep 2017.

[194] D. Legendre, A. Rachih, C. Souilliez, S. Charton, and E. Climent, "Basset-Boussinesq history force of a fluid sphere," *Physical Review Fluids*, vol. 4, no. 7, pp. 1–11, 2019.

[195] B. Pottier, C. Frétigny, and L. Talini, "Boundary Condition in Liquid Thin Films Revealed through the Thermal Fluctuations of Their Free Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 114, no. 22, pp. 1–5, 2015.

[196] V. S. J. Craig, B. W. Ninham, and R. M. Pashley, "Effect of electrolytes on bubble coalescence," *Nature*, vol. 364, pp. 317–319, 1993.

[197] D. Langevin, "Bubble coalescence in pure liquids and in surfactant solutions," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 20, pp. 92–97, apr 2015.

[198] G. D. M. Mackay and S. G. Mason, "The Marangoni Effect and Liquid/Liquid Coalescence," *Nature*, vol. 191, pp. 488–488, jul 1961.

[199] P. Chen, J. Sanyal, and M. P. Duduković, "Numerical simulation of bubble columns flows : Effect of different breakup and coalescence closures," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 1085–1101, 2005.

[200] S. Hardt, "An extended volume-of-fluid method for micro flows with short-range interactions between fluid interfaces," *Phys. Fluids*, vol. 17, p. 100601, 2005.

[201] A. Du Cluzeau, G. Bois, and A. Toutant, "Analysis and modelling of Reynolds stresses in turbulent bubbly up-flows from direct numerical simulations," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 866, pp. 132–168, 2019.

[202] G. Bois, "Direct numerical simulation of a turbulent bubbly flow in a vertical channel : Towards an improved second-order reynolds stress model," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 321, pp. 92–103, sep 2017.