



université
PARIS
PARIS 7
DIDEROT



Département
de Physique
École normale
supérieure

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ

Préparée à l'Université Paris Diderot

Spécialité: PHYSIQUE

ÉCOLE DOCTORALE: Physique en Île-de-France (E.D. 564)

Présentée par

Hugo PERRIN

Lignes de contact dynamiques à l'échelle microscopique

Dynamic contact lines at microscopic scale

Thèse soutenue le 22 novembre 2017 à l'ESPCI

Composition du jury:

Bruno ANDREOTTI	<i>Directeur de thèse</i>
Catherine BARENTIN	<i>Rapportrice</i>
Lionel BUREAU	<i>Rapporteur</i>
Pascal DAMMAN	<i>Examinateur</i>
Antonin EDDI	<i>Invité</i>
Yoël FORTERRE	<i>Examinateur</i>
Jean-François JOANNY	<i>Président du jury</i>

Cette thèse a été effectuée au sein des laboratoires

Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes
(UMR 7636 CNRS/ESPCI/Paris 6/Paris 7) de l'ESPCI à Paris
Laboratoire de Physique Statistique
(UMR 8550 CNRS/PSL/Paris 6/Paris 7) de l'ENS à Paris

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les membres de mon jury. Merci à mes rapporteurs, Catherine Barentin et Lionel Bureau, de l'intérêt qu'ils ont témoigné à mon travail. Merci à Pascal Damman pour sa présence et son exigence pendant les questions. Merci à Jean-François Joanny d'avoir accepté de présider mon jury, sa connaissance du sujet et son enseignement furent cruciaux à ma thèse. Yöel Forterre, merci pour ton intérêt. Tes questions et remarques ont confirmé ma grande estime en ton travail et mon choix d'étudier la physique avec ton équipe en post-doc. Antonin Eddi, un grand merci à toi, tu fus présent littéralement du premier jour jusqu'au dernier, c'est grâce à toi que j'ai effectué cette thèse. Ton accompagnement pendant mes premiers pas m'a beaucoup apporté. Je remercie vivement mon cher directeur de thèse, Bruno. Tes commentaires sur mon travail m'ont touché, j'estime avoir eu beaucoup de chance d'apprendre de toi. Tu m'as enseigné une rigueur profonde et l'ambition de comprendre la physique entièrement, de fournir les efforts nécessaires, expérimentaux, numériques et théoriques pour avancer.

Merci à Jacco Snoeijer pour son accueil à l'université de Twente pendant une semaine et sa disponibilité pour répondre à mes questionnements.

Merci à Daniele Belardinelli et Mauro Sbraglia pour la collaboration fructueuse.

Merci à Frédéric Restagno, pour son cours de Master 2, ma thèse ne serait pas la même sans sa présentation de l'article de 1984 de Joanny et de Gennes que j'ai disséqué tout au long de ma thèse, merci encore pour les discussions quand nous nous croisâmes à différentes conférences et GDR.

Je souhaite remercier tout l'environnement scientifique du PMMH, son directeur, Philippe Petitjeans, qui permet une très bonne atmosphère professionnelle. Merci à Damien Vandembroucq, Anke Lindner, Sylvain Patinet, les Mecawets : Benoit Roman, José Bico et Etienne Reyssat, chez qui on peut toujours discuter de science et emprunter du bon matériel. Je remercie mes co-bureaux, collègues de discussions scientifiques, camarades de soirées et de manifs : Jean, Thibault, Martin, Daniel, Salomé, Benoit, Vincent, Eliot, Lukasz, Hadrien, la R4 : Adrien, Pan et Adeline ainsi que Marine, Lucie, Gaspard, Armelle, Manon, Yacine, Pierre, Joachim, Charles. Alexandre et Gabriel pour m'avoir remis au judo, Menghua pour nos échanges scientifiques à l'écart des chefs. Merci à Frédéric Auger et Claudette Barez de nous permettre de travailler dans de bonnes conditions, les bonjours matinaux et les chants que je percevais de l'autre côté du mur participent pleinement à l'ambiance sereine.

Merci à l'équipe de l'ENS, Kristina, Etienne et Romain pour la collaboration constante tout au long de ma thèse. Sans toi Romain, j'aurai encore passé plus de temps sur la manip de dip-coating, notre collaboration m'a été d'une grande aide, c'est toujours un plaisir de discuter avec toi même si nous ne sommes jamais d'accord sur quasiment tous les autres sujets que scientifiques. Merci aussi à Frédéric et Sebastien pour leur accueil dans leur laboratoire pendant ma dernière année de thèse. Merci aux doctorants de l'équipe pour la bonne humeur, les repas et les soirées partagés : Samuel, Nariaki et Théo. Nariaki, notre

soutient mutuel pendant nos rédactions de manuscrits de thèse, avec le partage de doutes et questionnements a beaucoup compté. En arrivant à l'ENS j'ai eu le plaisir de retrouver et de discuter plus longuement avec Jean Comtet et Joshua McGraw.

Je souhaite vivement remercier Thomas Salez pour toutes les discussions scientifiques ainsi que Elie Raphaël pour son intérêt et le suivi de mon travail.

Merci aux machines à café qui permettent de rencontrer les gens et de discuter, il ne faut pas sous-estimer l'apport des pauses pendant ces trois années à mes réflexions.

"Mes amis, mes amours, mes amants, vous êtes tous là". Philippe, Marc, Emma, et tout particulièrement Paul et Eva pour leur relectures et corrections inestimables, merci à vous ; Estelle et Joachim, vous êtes présents aux moments importants, la fine équipe ! Je sais que je peux toujours compter sur vous tous.

Pour finir, je souhaite profondément remercier l'ensemble de ma famille, entité très présente et cruciale à ces trois années, plus particulièrement ma soeur Louisiane, à qui je souhaite une belle thèse, et mes parents pour leur fierté sans faille en mon travail. Merci à Lena, Anaëlle, Florence et Fabien pour votre présence le jour de ma soutenance.

Résumé

Ce travail de thèse met en évidence deux phénomènes microscopiques dissipatifs au voisinage de la ligne de contact dans les phénomènes de capillarité et d'adhésion. L'étude s'appuie sur des expériences dynamiques et des modélisations théoriques. La mesure expérimentale de quantités macroscopiques et la théorie hydrodynamique permettent d'extraire les informations dynamiques localisées au voisinage de la ligne de contact. Les différents phénomènes dissipatifs localisés au voisinage de la ligne de contact ont pour origines les propriétés des substrats sur lesquels se déplace la ligne de contact. Pour une surface rigide hétérogène, nous avons développé un modèle rhéologique de la ligne de contact fondé sur l'hydrodynamique, permettant d'établir théoriquement l'évolution temporelle de la ligne de contact et de ses déformations. Une décomposition modale fondée sur la réduction de l'énergie par la théorie du chemin de réaction fournit une prédiction quantitative de la dynamique thermiquement activée de la ligne de contact, en accord avec l'expérience réalisée. Pour un substrat déformable, à partir de l'analyse de deux expériences différentes de mouillage dynamique et de l'estimation de la dissipation dans le substrat, fondée sur sa viscoélasticité, nous avons développé une compréhension générale du comportement dynamique d'une ligne de contact sur un substrat viscoélastique. Pour finir, ce modèle de dissipation viscoélastique est appliqué au cas de l'adhésion réversible, où expérimentalement nous mesurons la dynamique de pelage et de recollement sur un substrat viscoélastique. Cette extension à l'adhésion permet de relier les phénomènes interfaciaux en une compréhension générale.

Mots-clés – mouillage, hydrodynamique, lubrification, défauts, hystérésis, activation thermique, rhéologie, solide viscoélastique, adhésion, mécanique.

Abstract

This thesis reveals two dissipative microscopic phenomena close to the contact line in the fields of capillarity and adhesion. The study is based on dynamic experiments and theoretical predictions. Experimental measurement of macroscopic quantities and the hydrodynamic theory give access to dynamic information located close to the contact line. The different dissipative phenomena, located close to the contact line, originate from the properties of the substrates on which the contact line moves. For a heterogeneous rigid surface, we have developed a rheological model of the contact line based on hydrodynamics, in order to theoretically establish the temporal evolution of the contact line and its deformations. A modal decomposition based on the reduction of the energy by the reaction path theory allows a quantitative prediction of the thermally activated dynamics of the contact line, in agreement with the experiment carried out. For a deformable substrate, based on the analysis of two different experiments of wetting dynamics and on the estimation of the dissipation in the substrate founded on its viscoelasticity, a general understanding of the dynamical behavior of contact lines on viscoelastic substrates is achieved. Finally, this viscoelastic model is applied to the case of weak adhesion, where experimentally we measured the peeling dynamics from a viscoelastic substrate. This extension to adhesion bridges the gap between different interfacial phenomena into a general understanding.

Keywords – Wetting, hydrodynamics, lubrication, defects, hysteresis, thermal activation, rheology, viscoelastic solid, adhesion, mechanics.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé - Abstract	5
Table des matières	10
1 Introduction	11
1.1 Généralités	11
1.2 Dynamique visqueuse	15
1.3 Structure du manuscrit	20
2 Mouillage d'une surface rigide	21
2.1 Introduction	22
2.2 Protocole expérimental de <i>dip-coating</i>	25
2.3 Hydrodynamique de l'écoulement moyen et extraction de l'angle à la ligne de contact	40
2.4 Processus dynamique localisé au voisinage la ligne de contact pour une surface rigide	46
2.5 Hydrodynamique modale et rhéologie de la ligne de contact	57
2.6 Décomposition modale et réduction énergétique par la théorie du chemin de réaction	75
2.7 Défauts aléatoires	108
2.8 Conclusion	111
3 Mouillage d'un substrat déformable	115
3.1 Introduction	115
3.2 Dynamique et rhéologie	117
3.3 Conclusion	127
4 Adhésion	129
4.1 Protocoles expérimentaux et mesures	130
4.2 Force de pelage	134
4.3 Caractéristiques géométriques de la déformation	135
4.4 Réversibilité de l'adhésion	140
4.5 Energies libérées et dissipées	141
5 Conclusion	145

A Annexes	147
A.1 Annexes de la partie 2.5	147
A.2 Annexes de la partie 2.6	150
A.3 Annexe du chapitre 4	154
B Résumés des articles publiés	157
B.1 Droplets move over viscoelastic substrates by surfing a ridge [69]	157
B.2 Solid Capillarity : When and How does Surface Tension Deform Soft Solids? [4]	157
B.3 A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers [79]	157
B.4 Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales [100]	158
B.5 A one dimensional modal approach for flows controlled by contact line motion [101]	158
Bibliographie	159

Chapitre 1

Introduction

[↑ Table des matières](#)

1.1	Généralités	11
1.1.1	Interface, énergie surfacique	11
1.1.2	Ligne de contact, angle de Young	13
1.2	Dynamique visqueuse	15
1.2.1	Généralités	15
1.3	Structure du manuscrit	20

1.1 Généralités

1.1.1 Interface, énergie surfacique

La vie courante fournit de nombreux exemples où l'interface entre un liquide et un solide joue un rôle primordial dans l'appréhension et la compréhension de certains phénomènes [33].

Un liquide est une phase condensée de la matière, où l'énergie thermique des molécules qui constituent le liquide est du même ordre de grandeur que leur énergie d'interaction [33]. Pour un solide atomique cristallin, l'énergie d'interaction domine l'énergie thermique. Il existe également toute une classe de matériaux se situant entre ces deux cas limites, classe de matériaux appelée de manière commune la matière molle.

Les molécules qui constituent la matière s'attirent mutuellement par des forces à moyenne portée et se repoussent à très courte portée. Si l'on sépare un matériau en deux, en formant deux nouvelles surfaces, on doit casser les liaisons moléculaires attractives. Il y a donc un coût énergétique associé au travail de ces interactions pour séparer le volume en deux et créer une interface. Les molécules qui se retrouvent en surface présentent un déficit de liaison par rapport aux molécules au sein du volume. La définition thermodynamique du coût énergétique de création d'une surface, γ , est la variation de l'énergie libre par unité de surface, à nombre de molécules, volume et température constants [1, 20, 33, 122] :

$$\gamma \equiv \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} \right|_{N,V,T} \quad (1.1)$$

On peut estimer en ordre de grandeur la valeur de l'énergie surfacique notée γ . Pour un liquide, en notant E_{VdW} l'énergie d'interaction de Van der Waals entre molécules, qui est

de l'ordre de l'énergie thermique ($k_B T \simeq 4 \times 10^{-21}$ J à température ambiante, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température), et $S \simeq 10^{-19}$ m² la surface occupée par une molécule, la variation d'énergie associée à l'augmentation d'un élément de surface est de l'ordre de $\gamma \simeq E_{vdW}/S \simeq 0.02$ N.m⁻¹[33]. Ce calcul en ordre de grandeur est une bonne estimation des valeurs de l'énergie surfacique des liquides usuels – par exemple, l'énergie surfacique de l'interface huile silicone/air est $\gamma \simeq 0.023$ N.m⁻¹.

Pour une interface entre un liquide et sa vapeur, la distance sur laquelle la densité varie entre celle du liquide et celle de la vapeur peut être estimée par la portée des interactions moléculaires, qui sont de l'ordre de la taille moléculaire [1, 20, 95, 118, 122]. Le temps nécessaire à une interface pour atteindre l'équilibre thermodynamique, où γ est défini de manière macroscopique par l'équation (1.1) peut être estimé comme le temps de diffusion nécessaire à une particule pour sonder l'épaisseur de l'interface : $\tau \simeq a^2/D$, où $D \sim k_B T/6\pi\eta a$ est le coefficient de diffusion, η étant la viscosité dynamique du liquide et a la taille moléculaire. On obtient en ordre de grandeur $\tau \simeq 10^{-10}$ s, qui est un temps très court comparé au temps passé par une molécule issue de la phase vapeur, sur la surface – de l'ordre de la microseconde [1, 20].

L'énergie surfacique γ définie d'un point de vue macroscopique par la thermodynamique – par la définition de l'équation (1.1) – est donc valable pour les échelles spatiales plus grandes que la taille moléculaire, ainsi que pour des temps considérés plus longs que les temps de diffusion moléculaire. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre suivant : l'énergie surfacique et les phénomènes capillaires associés sont décrits de manière macroscopique. Les interfaces sont donc à l'équilibre thermodynamique et l'énergie surfacique est localisée sur l'interface que l'on considère infiniment fine. Nous notons que pour décrire les interactions microscopiques aux échelles inférieures, où la portée des interactions moléculaires doit être prise en compte, on peut introduire un terme supplémentaire dans l'énergie libre, associé au travail de la pression de disjonction [28, 33]. Le modèle d'interface diffuse [62, 111, 159] a également pour but de prendre en compte les échelles moléculaires temporelles et spatiales.

L'énergie surfacique γ est l'excès d'énergie libre par unité de surface de l'interface. Pour chaque interface d'aire A est donc associée une énergie γA . Par une variation virtuelle infinitésimale δA de la surface, on déduit l'excès de force par unité de longueur noté Υ , qui représente la force attractive qu'une moitié d'interface exerce sur l'autre.

Pour une interface liquide cela s'accompagne d'une augmentation d'énergie libre de $\gamma \delta A$. En égalisant la variation d'énergie et le travail mécanique effectué par Υ , on obtient l'identité $\gamma = \Upsilon$. La force linéique est simplement identique à l'énergie surfacique. Pour une interface courbée, cette force est équilibrée par un saut de pression de part et d'autre de l'interface. Le saut de pression s'exprime par la formule de Laplace $\Delta P = \gamma \kappa$ [33, 122], où κ est la courbure de l'interface.

A la surface d'un solide élastique, la situation est fondamentalement différente. On peut augmenter la surface sans ajout de nouvelles molécules à la surface mais par une déformation de l'interface. L'excès d'énergie libre γ dépend donc de la déformation élastique de la surface. La variation de l'énergie libre de l'interface vaut $\delta(\gamma A) = (\gamma + A d\gamma/dA) \delta A = (\gamma + d\gamma/d\epsilon) \delta A$, où ϵ est le taux de déformation selon l'interface. En égalisant la variation de l'énergie libre et le travail de la force, on obtient $\Upsilon = \gamma + d\gamma/d\epsilon$. Cette relation a reçu le nom de Shuttleworth [130]. L'estimation expérimentale de $d\gamma/d\epsilon$ pour les solides mous est un sujet actuel de recherche. La partie 3, dont l'introduction détaille les conséquences de l'élasticité d'un solide, porte sur les substrats déformables.

La diversité des phénomènes capillaires naît de l'équilibre et des combinaisons entre

l'énergie surfacique et d'autres formes d'énergies. Le premier exemple de phénomène physique auquel on peut comparer l'énergie surfacique est la pesanteur. Si l'on considère, en guise d'illustration, l'exemple courant d'une quantité de liquide en contact avec une surface solide, l'interface du liquide adopte la géométrie qui minimise l'énergie totale : cette énergie comporte l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie de l'interface. L'énergie de l'interface tend à diminuer la surface, et donc à former une calotte sphérique. Par contre la pesanteur tend à abaisser le centre de gravité, par conséquent à aplatir le volume de liquide. En comparant ces deux énergies, une longueur caractéristique du liquide émerge, appelée longueur capillaire et notée ℓ_γ :

$$\ell_\gamma = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \simeq 1 \text{ mm}, \quad (1.2)$$

où γ est l'énergie surfacique de l'interface liquide/vapeur, ρ la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. Cette longueur – de l'ordre du millimètre pour la plupart des liquides – permet d'estimer sous quelle échelle les effets capillaires dominent les effets de pesanteur. Pour une quantité de liquide dont la taille caractéristique est plus petite que la longueur capillaire, la gravité est négligeable et le liquide adopte une forme sphérique, formant ce qu'on appelle une goutte ; à l'inverse, pour une quantité de liquide dont la taille caractéristique est plus grande que la longueur capillaire, la gravité l'emporte et les effets capillaires sont négligeables : le liquide s'aplatit sous son poids et forme ce qu'on appelle communément une flaque. Plus particulièrement et en lien avec les protocoles expérimentaux de ce travail de recherche, où une plaque est plongée dans un bain liquide, la longueur capillaire est également la taille caractéristique du ménisque formé par le liquide sur la plaque. Dans ce travail de thèse, la pesanteur est l'énergie dominante aux grandes échelles. ℓ_γ est donc la longueur caractéristique externe pour les phénomènes capillaires au-delà de laquelle les phénomènes de surfaces sont négligeables.

1.1.2 Ligne de contact, angle de Young

Le système qui nous intéresse plus particulièrement dans cette thèse est composé d'une phase solide en contact avec une phase liquide et sa vapeur. Aux échelles inférieures à la longueur externe – la longueur capillaire ℓ_γ – et aux échelles supérieures à la taille moléculaire, le système composé des trois phases peut être représenté par un coin de liquide invariant dans la direction transverse, comme illustré par la figure 1.1. L'intersection de ces trois phases, considérée ici comme étant de taille nulle, est appelée : ligne triple ou ligne de contact.

Dans cette partie, le solide est considéré comme rigide, indéformable – cette hypothèse sera détaillée dans l'introduction spécifique de la partie 3.1, ainsi que les conséquences de la déformation du solide. De plus, la surface du solide est considérée, dans un premier temps, comme homogène. On considère la situation de l'équilibre statique. L'énergie totale du système est la somme des énergies de surface des trois interfaces, dont les énergies surfaciques sont notées γ , γ_{SL} et γ_{SV} , respectivement pour les interfaces liquide/vapeur, solide/liquide et solide/vapeur. En appliquant un principe variationnel pour le déplacement virtuel de la ligne de contact, on obtient par minimisation de l'énergie totale, l'angle d'équilibre du coin de liquide, donné par la formule de Young-Dupré [33] :

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \quad (1.3)$$

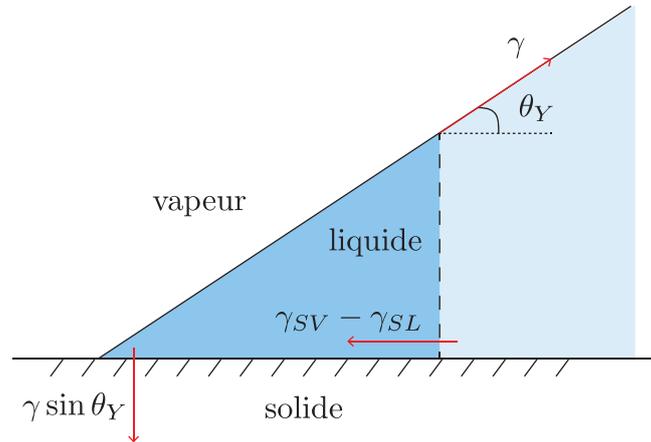


FIGURE 1.1 – Représentation d’un coin de liquide, en contact avec sa vapeur et sur un solide rigide et homogène, aux échelles inférieures à ℓ_γ et supérieures à l’échelle moléculaire. Le système composé des trois phases est à l’équilibre pour un angle égal à θ_Y . La minimisation de l’énergie totale du système et la condition d’équilibre peuvent se traduire par un équilibre des forces qui s’appliquent sur le coin de liquide bleu foncé, ces forces sont représentées par les flèches rouges. La force en $\gamma \sin \theta_Y$ est la réaction du solide rigide qui s’oppose à la composante normale de la force selon l’interface liquide/vapeur. Cette force de réaction sera détaillée dans le cas d’un solide élastique, voir l’introduction 3.1.

Dans l’ensemble de ce travail de recherche, nous considérons le cas du mouillage partiel, où l’angle de contact est défini entre 0 et π , c’est-à-dire que $-\gamma < \gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma$.

La sélection de cet angle d’équilibre est valable jusqu’à quelques tailles moléculaires et en dessous de la longueur externe – la longueur capillaire ℓ_γ .

Dans le cas où la surface du solide est hétérogène et que les échelles de variation des hétérogénéités sont grandes comparées à la taille moléculaire, on peut encore définir, d’un point de vue macroscopique, l’énergie surfacique locale du solide par la définition thermodynamique présentée plus haut. Le solide est défini par les champs d’énergie surfacique $\gamma_{SL}(x, y)$ et $\gamma_{SV}(x, y)$, où (x, y) sont les coordonnées d’un point de la surface. On peut donc définir une loi de Young locale, soit un angle d’équilibre local dépendant de la position de la ligne de contact. Les propriétés d’un substrat hétérogène sont abordées à la partie 2.

1.2 Dynamique visqueuse

La première extension de la capillarité à laquelle nous nous intéressons est la prise en compte d'un écoulement : la ligne de contact n'est plus statique. Nous allons rappeler la phénoménologie et la compréhension qualitative des conséquences d'un écoulement visqueux proche d'une ligne de contact. Comme cela est détaillé à la fin de cette introduction, la théorie hydrodynamique est utilisée de manière quantitative dans ce travail de recherche comme un outil pour relier l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique – au voisinage microscopique de la ligne de contact. La méthode est présentée et utilisée à la partie 2.3.

Le fluide est caractérisé par sa viscosité dynamique η , l'énergie surfacique de son interface en contact avec sa vapeur γ et sa vitesse caractéristique V . Nous considérons le cas d'un ménisque sur une plaque. La contrainte visqueuse s'exprime par la viscosité et le taux de cisaillement caractéristique V/h où h est l'épaisseur de fluide cisailée : $\sigma \propto \eta V/h$. La pression de Laplace est estimée en ordre de grandeur par γ/h . En égalisant les deux contraintes, on obtient la quantité sans dimension appelée nombre capillaire et noté Ca :

$$\text{Ca} = \frac{\eta V}{\gamma}. \quad (1.4)$$

Pour de petits nombres capillaires – et aux grandes échelles – la viscosité est négligeable et l'interface est proche de l'interface statique. Cependant, comme présenté dans la suite, ce raisonnement en loi d'échelles n'est valable que si l'épaisseur de fluide cisailée h est du même ordre de grandeur que l'inverse de la courbure, ce qui se révèle faux, proche de la ligne de contact.

1.2.1 Généralités

Dans cette première partie nous allons rappeler l'argument semi-quantitatif de de Gennes pour décrire la modification de l'interface due à un écoulement. Ce raisonnement semi-quantitatif permet d'obtenir des premières conclusions importantes pour l'écoulement visqueux proche d'une ligne de contact.

Nous considérons le cas le plus simple : un fluide Newtonien dans un régime d'écoulement incompressible et stationnaire. L'hydrodynamique est décrite par un écoulement dans un coin [60], qui a la particularité de ne présenter aucune échelle caractéristique. Cela impose de définir un nombre de Reynolds local, où la longueur caractéristique qui intervient est la distance à la ligne de contact. Il existe donc toujours une gamme d'échelles proche de la ligne de contact où le nombre de Reynolds est petit et donc, où l'inertie est négligeable. Selon ces hypothèses, l'équation de Navier-Stokes se linéarise en l'équation de Stokes [55]. Cette équation, pour des écoulements quasi-parallèles se simplifie par ce qu'on appelle l'approximation de lubrification. L'écoulement est alors localement celui d'un demi-Poiseuille sur l'épaisseur du fluide [33, 55].

A partir de cela, on peut reproduire l'argument de de Gennes, qui est un équilibre des forces sur un coin de liquide de taille X , en écoulement à vitesse constante V et invariant par translation dans la direction de la ligne de contact, comme la figure 1.2 le représente.

Les forces externes participant à l'équilibre sont les forces de tension de surface agissant sur le coin de liquide et qui s'opposent à la force visqueuse. La résultante des forces capillaires – par unité de longueur transverse – projetée selon la surface du solide est donnée par :

$$F = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma \cos \theta = \gamma (\cos \theta_Y - \cos \theta), \quad (1.5)$$

où nous avons utilisé la relation de Young. Il y a une résultante non nulle des forces de tension de surface si l'angle n'est pas à la valeur d'équilibre θ_Y .

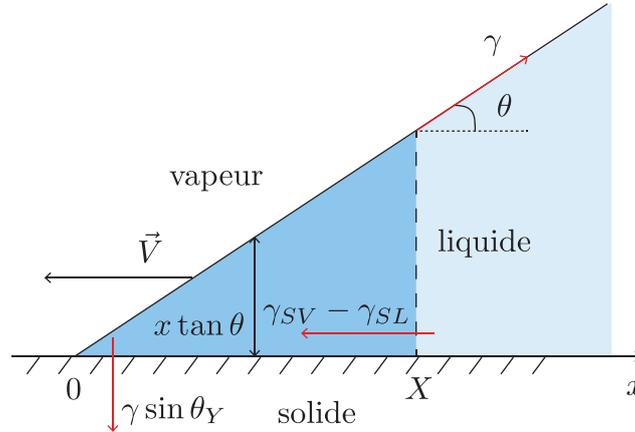


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un coin de liquide, en contact avec sa vapeur, en translation à vitesse constante sur un solide rigide et homogène, représenté aux échelles inférieures à ℓ_γ et supérieures à la taille moléculaire. Le système considéré pour la démonstration est le coin de liquide de la ligne de contact jusqu'à l'échelle X , représenté en bleu foncé.

Le calcul de la résultante des contraintes visqueuses nécessite plusieurs étapes. Le raisonnement s'effectue en loi d'échelles. La contrainte visqueuse – par unité de longueur transverse – à la position x s'exprime par la viscosité dynamique η et le taux de cisaillement caractéristique V/h où $h = x \tan \theta$ est l'épaisseur de fluide cisailée [55] :

$$\sigma \propto \frac{\eta V}{x \tan \theta}. \quad (1.6)$$

On remarque, ce qui correspond au paradoxe de Huh-Scriven [41, 60], que la contrainte diverge à la ligne de contact ($x \rightarrow 0$), ce qui empêcherait tout mouvement de la ligne de contact. Or, on sait qu'une goutte sur un plan incliné se déplace et dévale la pente. À l'échelle moléculaire, les molécules "glissent" sur la surface du solide [14, 77]. Il faut donc compléter la théorie hydrodynamique par la réalité physique à l'échelle moléculaire. Cette nécessité absolue de décrire, modéliser, le comportement aux échelles moléculaires, pour obtenir un comportement cohérent avec les observations à l'échelle macroscopique, illustre le caractère multi-échelles de l'écoulement hydrodynamique près d'une ligne de contact [133]. On ne peut pas s'affranchir de la physique à l'échelle moléculaire. Dans la littérature, il existe plusieurs modèles, méthodes dites de régularisation de la divergence de la contrainte à la ligne de contact : conditions aux limites de glissement de Navier, description non continue du fluide ou longueur de coupure [7, 16, 24, 29, 46, 47, 60, 103, 115, 133]. Des études d'écoulements aux petites échelles dans des canaux – basées sur l'hydrodynamique et en considérant une conditions aux limites de glissement de Navier pour modéliser la réalité physique à l'échelle moléculaire proche d'une paroi – permettent de mesurer les longueurs de glissement de la condition aux limites de Navier. Parmi les conclusions de la littérature [14], dans le cas du mouillage partiel et pour des angles d'équilibres inférieurs à $\pi/2$, les longueurs de glissement mesurées sont de l'ordre de la taille moléculaire du liquide, comme illustré par la figure 1.3.

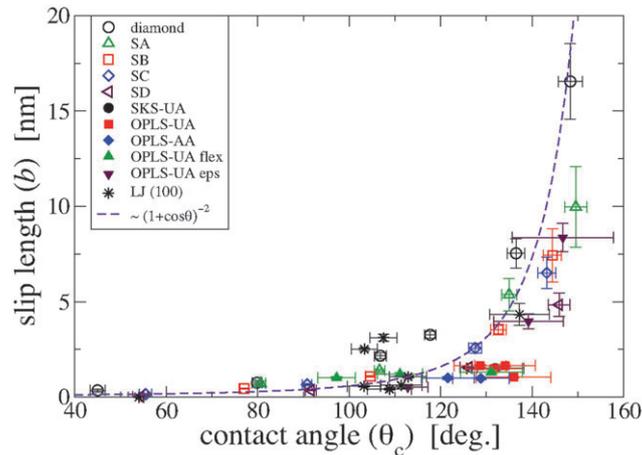


FIGURE 1.3 – Figure reprise de [14]. Données expérimentales de longueurs de glissement de Navier pour différents liquides et surfaces, en fonction de la condition de mouillage, représentée par l’angle de Young ; noté θ_c sur la figure.

Le deuxième caractère multi-échelles de l’écoulement proche d’une ligne de contact est le suivant : même aux petits nombres capillaires, c’est-à-dire aux petites vitesses pour un liquide donné, il existe toujours une échelle suffisamment proche de la ligne de contact où la viscosité n’est pas négligeable, comme le montre le facteur $\propto 1/x$ de la contrainte [133]. Aussi, on observe le phénomène de pincement géométrique dû à l’angle θ , qui amplifie l’effet de la viscosité.

En suivant l’argument de de Gennes, on impose une longueur de coupure, notée ℓ_μ , de taille moléculaire. La réalité physique des processus à l’échelle moléculaire est alors encodée dans le choix de cette condition aux limites. La force visqueuse résultante se calcule en intégrant la contrainte, jusqu’à la taille du système X :

$$F_{\text{visq}} \propto \int_{\ell_\mu}^X \frac{\eta V}{x \tan \theta} dx = \frac{\eta V}{\tan \theta} \ln \frac{X}{\ell_\mu}. \quad (1.7)$$

L’équilibre des forces – par unité de longueur transverse – nous donne donc :

$$\tan \theta(X) (\cos \theta_Y - \cos \theta(X)) \simeq \text{Ca} \ln \frac{X}{\ell_\mu}, \quad (1.8)$$

où $\eta V/\gamma$ est remplacé par le nombre capillaire. Cette relation semi-quantitative permet de mettre en valeur la phénoménologie et l’origine physique de la modification d’une interface par un écoulement visqueux. L’interface dynamique, par rapport à l’interface statique, se courbe à cause de l’écoulement et du terme de pression dynamique. La troisième évidence du caractère multi-échelles de l’écoulement hydrodynamique proche d’une ligne de contact est la présence du facteur logarithmique où intervient l’échelle d’observation X . Aussi, cette relation permet une dernière remarque sur le caractère multi-échelles : toutes les décades d’échelle, de la ligne de contact jusqu’à l’échelle macroscopique, participent de la même manière à la dynamique comme l’exprime le terme $\ln(X/\ell_\mu)$ (le logarithme vaut la même quantité, de la dizaine de nanomètres au micromètre, ou bien du dixième de millimètre au centimètre : $\ln 10^2$). Enfin, la valeur numérique exacte de la longueur de coupure ou de glissement, ℓ_μ , a très peu d’influence sur la dynamique, puisqu’elle apparaît dans un logarithme. L’équation (1.8) est représentée à la figure 1.4 : l’angle dynamique à

l'échelle macroscopique – ℓ_γ – en fonction du nombre capillaire. On remarque que la courbe admet un extremum, témoignage d'une instabilité. Cette relation prédit donc aussi, mais qualitativement, l'existence d'une vitesse limite pour la ligne de contact et donc d'une transition d'entraînement. On tient à remarquer que cette démonstration donnant l'angle de l'interface liquide/vapeur à une échelle X en fonction de la vitesse n'est pas cohérente avec la description, car elle conclue que l'angle varie continûment avec la distance à la ligne de contact alors que pour l'intégration de la contrainte, on a considéré un coin de liquide à angle fixé. En réalité, l'interface est courbée et un coin de liquide à angle constant n'est pas solution de l'hydrodynamique aux échelles où la viscosité compte. Ce raisonnement n'est pas valable non plus pour des angles supérieurs à $\pi/2$.

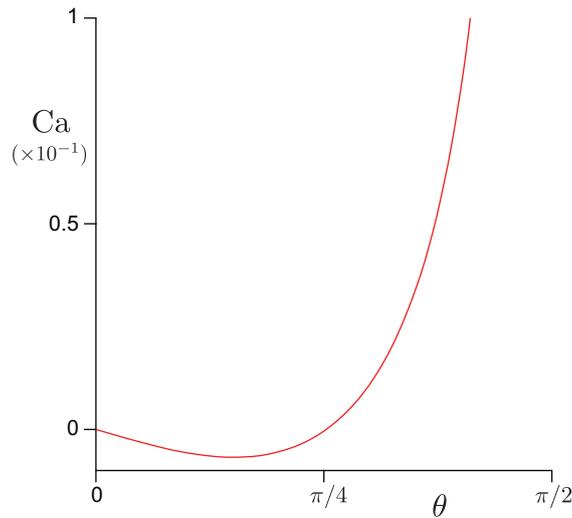


FIGURE 1.4 – Représentation de la relation (1.8), du nombre capillaire Ca en fonction de l'angle dynamique θ à l'échelle macroscopique $\ell_\gamma = 1$ mm, pour $\ell_\mu = 1$ nm et $\theta_Y = \pi/4$. L'équation de la courbe est $Ca = \tan \theta (\cos \theta_Y - \cos \theta) / \ln(\ell_\gamma / \ell_\mu)$.

Angle macroscopique - Angle microscopique

Dans le domaine de la capillarité, la définition de l'angle – dont on donne la valeur numérique – est un point crucial pour l'interprétation de ses variations en fonction de divers paramètres. Comme indiqué précédemment par l'équation semi-quantitative donnant le profil de l'interface (1.8), l'angle dépend de la position, de l'échelle à laquelle la mesure est réalisée. Il est possible toutefois de définir des angles de manière objective.

L'angle microscopique, noté θ_μ , est l'angle formé par l'interface – moyenne – par rapport à la surface du solide, à la ligne de contact : il constitue la condition aux limites sur l'angle de l'écoulement hydrodynamique – moyen – défini à l'échelle microscopique. La description continue de l'hydrodynamique étant valable jusqu'au nanomètre [14].

Le concept d'angle macroscopique, noté θ_M , a longtemps été une source de confusion dans la littérature. La manière univoque de le définir se fait à partir de l'interface asymptotique, loin de la ligne de contact, qui correspond exactement à une interface d'équilibre statique. Cette interface externe peut être prolongée jusqu'à la surface du solide, l'angle formé est alors par définition, l'angle macroscopique. L'angle macroscopique n'est donc pas un angle de la véritable interface dynamique, mais il est défini par prolongement

asymptotique de la solution externe. La position où l'interface asymptotique rejoint la surface du solide est quasiment la même que la véritable position de la ligne de contact. Bien sûr, dans le cas statique, les angles microscopique et macroscopique sont équivalents.

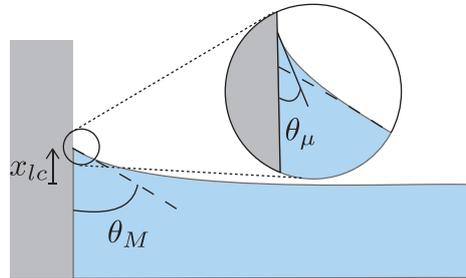


FIGURE 1.5 – Schéma d'un ménisque dynamique vu de profil, représenté aux échelles macroscopique et microscopique. Définition des angles macroscopique et microscopique.

Dans le cas d'un ménisque sur une plaque (représenté à la figure 1.5), le profil externe – donné par une solution statique – est équivalent à une exponentielle décroissante loin de la plaque, pour les faibles angles [33]. Dans le cas général, pour le profil statique, la hauteur du ménisque x_{lc} est donnée par l'équilibre entre l'énergie de pesanteur et les énergies de surfaces [33] :

$$x_{lc} = \ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_e)} \quad (1.9)$$

où ℓ_γ est la longueur capillaire et θ_e l'angle microscopique – à la ligne de contact – d'équilibre statique. Dans le cas dynamique, le profil de l'interface proche de la ligne de contact est modifié par le terme de pression dynamique, ce qui a pour conséquence de décaler l'altitude de la ligne de contact – par rapport à l'altitude d'équilibre statique (1.9). Au niveau du bain – à l'échelle de la longueur capillaire ℓ_γ – le profil dynamique coïncide avec un profil statique. On définit donc l'angle macroscopique par la relation du profil statique :

$$x_{lc}(\text{Ca}) = \ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_M(\text{Ca}))}, \quad (1.10)$$

où l'on insiste sur la dépendance de l'angle macroscopique avec la dynamique de l'écoulement. Remarque : si on réalise deux expériences de mouillage dynamique sur la même surface, une par un étalement de goutte et l'autre par une plaque tirée hors d'un bain, les relations dynamiques de l'angle macroscopique en fonction de la vitesse, $\theta_M(\text{Ca})$, seront différentes car l'angle macroscopique dépend du profil externe, loin de la ligne de contact. Seules les relations $\theta_\mu(\text{Ca})$ seront identiques dans la mesure où les géométries de l'écoulement au niveau de la ligne de contact sont identiques.

Angle microscopique - Angle de Young

Nous avons pris soin de distinguer l'angle microscopique – angle de l'interface à la ligne de contact – de l'angle de Young. Ce dernier étant l'angle d'équilibre, il n'est pas forcément l'angle microscopique formé par l'interface à la ligne de contact. Comme nous le verrons par la suite, l'angle microscopique dépend des processus dynamiques localisés au voisinage microscopique de la ligne de contact.

Angle microscopique moyen - Angle microscopique local

La dernière distinction nécessaire au sujet des différents angles porte sur la moyenne et les fluctuations. Tous les angles définis dans cette partie sont des angles moyens le long de la ligne de contact. Nous verrons par la suite que l'interface peut se déformer par rapport à sa position moyenne à cause d'hétérogénéités présentes sur la surface du solide et à cause de l'agitation thermique.

1.3 Structure du manuscrit

L'approche moderne de la résolution de l'écoulement hydrodynamique se fait de manière quantitative – numériquement – à partir des équations de lubrification, comme la partie 2.3 le présente, et permet de relier l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

L'objet de ma thèse et de mon travail porte sur la mesure et la compréhension des phénomènes dissipatifs localisés au voisinage de la ligne de contact.

Dans une première partie – voir le chapitre 2 – nous étudions la dynamique *a priori* simple d'une ligne de contact sur une surface rigide. Afin d'accéder expérimentalement aux processus dissipatifs à l'échelle de la ligne de contact, des mesures expérimentales très précises sont nécessaires ainsi que leurs modélisations.

Dans une deuxième partie – voir le chapitre 3 – nous posons la question de l'effet d'un substrat déformable sur la sélection de l'angle de contact et des processus dynamiques localisés au voisinage microscopique de la ligne de contact. Deux expériences de mouillage dynamique, d'un matériau viscoélastique épais et d'une surface recouverte d'une brosse de polymères sont étudiées.

Ce qui nous mènera vers l'étude de la déformation d'un solide viscoélastique en absence de liquide, réalisée par une expérience d'adhésion, où la déformation est imposée par un ruban que l'on pèle à partir d'un substrat déformable – voir le chapitre 4.

Les questions spécifiques liées à chacun des processus particuliers sont abordées dans l'introduction de chaque partie.

Chapitre 2

Mouillage d'une surface rigide

[↑ Table des matières](#)

2.1	Introduction	22
2.2	Protocole expérimental de <i>dip-coating</i>	25
2.2.1	Synthèse de la surface et choix du liquide	26
2.2.2	Méthode de mesure de la hauteur du ménisque	28
2.2.3	Mesure de la vitesse	32
2.2.4	Données expérimentales macroscopiques finales	38
2.3	Hydrodynamique de l'écoulement moyen et extraction de l'angle à la ligne de contact	40
2.3.1	Résolution numérique	41
2.4	Processus dynamique localisé au voisinage la ligne de contact pour une surface rigide	46
2.4.1	Modèle quantitatif du processus localisé au voisinage de la ligne de contact	49
2.4.2	Conclusion et questions ouvertes	55
2.5	Hydrodynamique modale et rhéologie de la ligne de contact	57
2.5.1	Solution dynamique de référence	60
2.5.2	Perturbation de l'interface	63
2.5.3	Fonction réponse de la ligne de contact	67
2.5.4	Conclusion	73
2.6	Décomposition modale et réduction énergétique par la théorie du chemin de réaction	75
2.6.1	Dynamique de la ligne de contact réduite	76
2.6.2	Equations de Langevin	85
2.6.3	Réduction à un seul degrés de liberté	87
2.6.4	Pilotage à force constante <i>versus</i> vitesse constante	92
2.6.5	Etude paramétrique de la solution force/vitesse moyenne	94
2.6.6	Retour à l'expérience	103
2.6.7	Conclusion	106
2.7	Défauts aléatoires	108
2.8	Conclusion	111

2.1 Introduction

La mesure et la modélisation des phénomènes liés aux hétérogénéités présentes sur une surface rigide constitue le travail original de cette thèse qui, par ailleurs, a fait l'objet d'une publication dans la revue PRL en 2016 [100], d'un article en soumission à la revue Soft Matter et d'un article en soumission à la revue PRFluid disponible sur arXiv [101].

Une goutte liquide en mouvement sur une surface rigide est un phénomène omniprésent dans la vie courante ; pourtant, une description théorique complète décrivant les observations expérimentales fait toujours défaut. Les ingrédients élémentaires nécessaires à la compréhension du déplacement de la ligne de contact sont connus [16, 33, 133] : la dissipation visqueuse de l'écoulement moyen du liquide à toutes les échelles et un processus dissipatif à l'échelle de la ligne de contact. Le premier est entièrement décrit par la théorie hydrodynamique. La partie 2.3 présente l'utilisation de l'hydrodynamique de manière quantitative pour relier les mesures expérimentales – à l'échelle macroscopique – de mouillage d'une surface rigide, aux comportements dynamiques de la ligne de contact à l'échelle microscopique.

Pour le second processus, localisé au voisinage de la ligne de contact, plusieurs études dynamiques montrent qu'à faibles vitesses, le cosinus de l'angle varie de manière logarithmique avec la vitesse de la ligne de contact [11, 13, 27, 34, 42, 104, 106, 106, 108, 109, 110, 113, 117, 126]. Blake a, le premier, suggéré que la description discrète moléculaire de la surface du solide pouvait générer un paysage énergétique rugueux et que la dynamique de la ligne de contact serait soumise à l'activation thermique [12].

La théorie de transition de Kramers [57, 73], pour la ligne de contact vue comme une particule effective dans un paysage énergétique rugueux et mise en mouvement par la force externe d'origine capillaire, prédit le flux de transition entre les puits du potentiel. Cette théorie relie les taux de transitions et la probabilité de franchissement des barrières énergétiques à la force externe, dans le régime où les barrières sont hautes devant l'agitation thermique. La vitesse moyenne s'exprime en fonction de l'angle à la ligne de contact θ_μ , par une relation – dite d'Arrhenius – de la forme suivante :

$$|\text{Ca}| \propto \exp \left[\frac{\gamma \ell^2 |\cos \theta_\mu - \cos \theta_e|}{k_B T} \right], \quad (2.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, ℓ une longueur caractéristique d'activation [11] et $\cos \theta_e$ la valeur du cosinus d'équilibre. Etienne Rolley et coll. ont confirmé expérimentalement cette dépendance avec la température par la mesure de la dynamique d'une ligne de contact, sur une surface comportant des défauts nanoscopiques [108]. Le paysage énergétique rugueux a pour origine la présence d'hétérogénéités sur la surface rigide, sans que soit proposée dans la littérature, une théorie complète. Un des objectifs de ce travail de recherche est de proposer une explication cohérente – au-delà de la loi phénoménologique d'Arrhenius – des liens entre les hétérogénéités et le paysage énergétique permettant de prédire quantitativement les mesures dynamiques effectuées.

Défauts, hystérésis et dynamique thermiquement activée

Le besoin de clarifier les différentes notions apparaîtra au fur et à mesure de la thèse, conduisant à un travail d'explication. Trois notions différentes sont à distinguer a priori.

Hystérésis De manière stricte, on parle d’hystérésis lorsqu’une observable présente deux valeurs différentes à paramètre identique, les valeurs étant dépendantes de l’historique. Cette quantité bi-valuée peut être représentée graphiquement : il apparaît alors un cycle, dit d’hystérésis. Il est crucial d’être scrupuleux sur la définition de la quantité observée et du paramètre de contrôle. Les mesures expérimentales réalisées, de mouillage d’une surface de fluoro-polymères par de l’huile silicone, de l’angle en fonction de la vitesse, ne présentent pas de cycle d’hystérésis – voir dans la suite la figure 2.14 de gauche. On ne peut donc pas parler d’hystérésis simplement à partir des mesures de l’angle en fonction de la vitesse. Une hystérésis peut être observée comme par exemple dans le cas d’une fibre nanométrique plongée dans un bain liquide [35]. Comme l’illustre la figure 2.1 de droite, les données expérimentales présentent plusieurs cycles d’hystérésis de la force – déflexion du cantilever auquel est fixée la fibre – en fonction de la position du cantilever par rapport au bain, entre l’avancée et le recul.

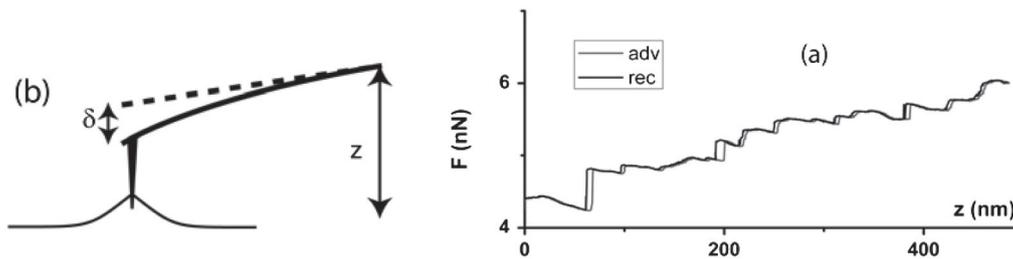


FIGURE 2.1 – Figure reprise de [35]. A gauche, illustration du protocole expérimental : une fibre fixée à un cantilever est plongée dans un bain liquide. A droite, données expérimentales de la force (déflexion du cantilever) en fonction de la position du cantilever par rapport au bain, à l’avancée et au recul.

Angles de dé-piégeage (*depinning* en anglais) Ces angles théoriques sont définis comme les angles limites d’équilibre statique de la ligne de contact, à température nulle.

Angles d’avancée et de recul Ces angles sont les plus facilement accessibles expérimentalement. Ils sont utilisés pour caractériser une surface et sont mesurés avec un protocole dynamique, à une certaine vitesse de résolution.

Le premier protocole, très largement utilisé, est celui du gonflement/dégonflement d’une goutte sur une surface horizontale; il est illustré et rapidement détaillé à la figure 2.2. Un autre protocole est celui du plan incliné : on dépose une goutte sur une surface que l’on incline jusqu’à l’observation du mouvement de la goutte. Ces protocoles sont dynamiques et permettent de mesurer les angles d’avancée et de recul à la vitesse de résolution expérimentale. On peut citer en exemple les travaux de Hayes et coll. qui de manière rare dans la littérature exposent précisément leur protocole de mesure de l’angle d’avancée qu’ils appellent ‘statique’ [58] : "Static contact angle was measured after a relaxation period of 100 s subsequent to forced liquid movement at a velocity of 0.010 cm/s".

On comprend immédiatement que pour interpréter les angles d’avancée et de recul expérimentaux comme des angles de dé-piégeage se pose la question de la vitesse de la ligne de contact au moment de la mesure, et donc, celle de la compréhension de la dynamique. D’un point de vue théorique, sous l’influence de l’agitation thermique, la

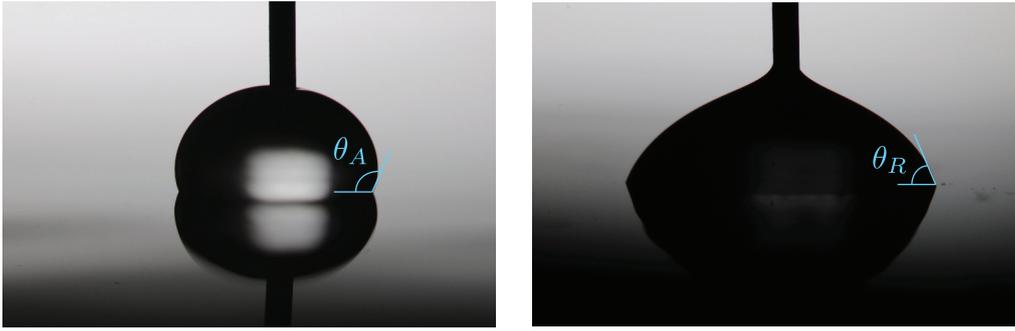


FIGURE 2.2 – Exemple de protocole de mesure d'angles d'avancée par gonflement (image de gauche) et de recul par dégonflement (image de droite) d'une goutte sur une surface horizontale. La goutte est gonflée et dégonflée avec une seringue. Les images ont été prises après une phase de relaxation de quelques minutes. Ce protocole est un protocole dynamique par essence, les angles d'avancée θ_A et de recul θ_R obtenus doivent être interprétés dans ce cadre. La vitesse typique de résolution à laquelle la mesure est réalisée est de l'ordre du $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (\simeq déplacement de un pixel sur une minute).

situation d'équilibre minimale du système est atteinte à l'équilibre thermodynamique, il n'y a donc pas d'angles de dé-piégeage à température ambiante. Mais si l'on effectue une mesure par gonflement/dégonflement, on trouve deux angles différents pour l'avancée et le recul, définis à la vitesse de résolution expérimentale. Dans la littérature, on trouve comme dénomination de la différence entre ces angles d'avancée et de recul dynamiques expérimentaux, l'expression "hystérésis de l'angle de contact" sans que cela soit relié a priori à une quelconque hystérésis.

L'un des objectifs de ce travail de recherche est de comprendre les liens existants entre les défauts, la véritable hystérésis, les angles de dé-piégeage, les angles d'avancée et de recul mesurés expérimentalement et la dynamique de la ligne de contact.

Approche utilisée

Afin de répondre aux questions évoquées, nous avons mis en place des mesures expérimentales dynamiques fines sur une large gamme de vitesses, à l'avancée et au recul. La partie 2.2 présente le protocole de *dip-coating* utilisé pendant mon travail de recherche. La partie 2.3 présente l'utilisation de la théorie hydrodynamique pour relier les mesures à l'échelle macroscopique au comportement de la ligne de contact à l'échelle microscopique. La partie 2.4 porte sur les interprétations du comportement extrait à la ligne de contact et l'analyse des données expérimentales par un modèle prédictif développé au cours de ce travail de recherche. La partie 2.5 présente une description théorique de la ligne de contact en tenant compte de ses fluctuations temporelles et spatiales par rapport à sa position moyenne. Pour cela, nous déterminons la réponse rhéologique de la ligne de contact. La partie 2.6 présente une décomposition modale et une réduction énergétique par l'approche du chemin de réaction dans le but d'expliquer et de reproduire quantitativement le comportement dynamique mesuré expérimentalement d'une ligne de contact sur une plaque comportant des défauts. Enfin, la partie 2.7 aborde la question des défauts aléatoires.

2.2 Protocole expérimental de *dip-coating*

Le protocole de *dip-coating* est un dispositif classique [27, 36, 44, 45, 58, 88, 108, 109, 117, 127, 134, 135, 151] pour réaliser des mesures précises de la montée capillaire sur une large gamme de vitesse, à l'avancée et au recul, dans des conditions d'application quantitative de la théorie hydrodynamique.

Le protocole de l'expérience – illustré figure 2.3 – est le suivant : on trempe verticalement une plaque dans un bain, à laquelle on impose une vitesse constante et on mesure la hauteur du ménisque.

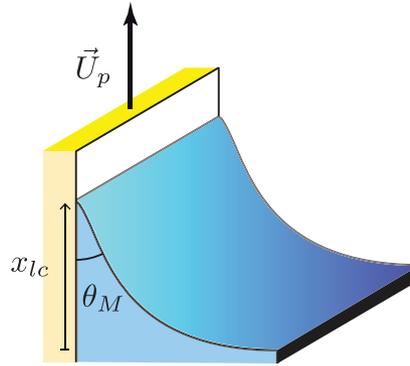


FIGURE 2.3 – Schéma du protocole de *dip-coating*. Une plaque est tirée à vitesse constante U_p hors d'un bain de liquide et on mesure x_{lc} , la hauteur de la ligne de contact par rapport au bain.

Dans le cas où la plaque est immobile, un ménisque statique s'établit dont la hauteur est donnée par l'équilibre entre la pesanteur et les tensions de surfaces [33] :

$$x_{lc} = \ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_e)}, \quad (2.2)$$

où x_{lc} est l'altitude du ménisque, θ_e est l'angle d'équilibre à la ligne de contact et ℓ_γ la longueur capillaire.

Lorsque la plaque est plongée à vitesse constante dans le liquide, le ménisque dynamique atteint un régime stationnaire, dont la hauteur est inférieure à celle de l'équilibre statique, la ligne de contact est en situation d'avancée. De même lorsque la plaque est retirée à vitesse constante hors du liquide, le ménisque atteint un régime stationnaire, dont la hauteur est supérieure, la ligne de contact est en situation de recul et la plaque sort sèche. Si la vitesse de la plaque dépasse une vitesse critique – d'avancée ou de recul – le régime stationnaire n'existe plus. Dans le cas où la plaque est plongée dans le liquide au-delà de la vitesse critique d'avancée, un film d'air est entraîné sur la plaque. Dans le cas où la plaque est tirée hors du bain au-delà de la vitesse critique de recul, un film de liquide est entraîné sur la plaque. La vitesse critique d'avancée peut être estimée à partir d'une relation semi-quantitative de l'angle en fonction de la vitesse, où la transition de mouillage correspond à un angle macroscopique nul. On trouve [44, 45] :

$$V_c \propto \frac{\gamma}{\eta} \frac{\theta_\mu^3}{\ln(\ell_\gamma/\ell_\mu)}, \quad (2.3)$$

où l'angle θ_μ est l'angle microscopique à l'avant du film et peut dépendre implicitement de la vitesse critique V_c .

Cette expérience dynamique permet l'application de la théorie hydrodynamique de manière quantitative pour les raisons suivantes : la géométrie du système impose un écoulement moyen à deux dimensions, avec une invariance selon la troisième direction, le long de la ligne de contact. Dans cette géométrie, la résolution de l'équation de Stokes est beaucoup plus aisée (que pour une goutte sur un plan incliné par exemple) et l'approximation de lubrification peut être étendue à de larges pentes. Ensuite, le protocole de *dip-coating* permet de contrôler directement un paramètre clef de la dynamique : la vitesse de la ligne de contact. Alors que pour une goutte, on impose une variation de volume avec une seringue dans le cas du protocole de gonflement/dégonflement ou l'inclinaison de la plaque dans le protocole de dévalement de goutte. Troisièmement, avec une plaque suffisamment longue, on peut atteindre le régime stationnaire, cadre dans lequel la résolution de l'hydrodynamique est plus aisée. Dernièrement, la mesure de la hauteur du ménisque, qui est de l'ordre de la longueur capillaire ($\sim 1\text{mm}$), est une mesure réalisable de manière optique.

Dans cette partie, nous allons décrire et motiver les choix du protocole qui ont été effectués. Les objectifs principaux sont de réaliser des mesures les plus précises possibles tout en gardant un système simple pour pouvoir appliquer la théorie hydrodynamique de manière quantitative. Le protocole expérimental que nous avons développé au cours de mon travail de recherche permet de mesurer la hauteur du ménisque jusqu'à plusieurs millimètres avec une précision de l'ordre du micromètre, sur six décades de vitesse de quelques mm.s^{-1} à quelques nm.s^{-1} , à l'avancée et au recul.

2.2.1 Synthèse de la surface et choix du liquide

L'angle de contact dépend des énergies de surface du liquide et du substrat, le choix de la surface doit donc se faire en lien avec le choix du liquide.

Le choix du liquide doit respecter les critères suivants :

Le liquide doit être suffisamment visqueux pour pouvoir négliger les effets inertiels aux grandes échelles, ainsi l'équation non linéaire de Navier-Stokes se simplifie en celle de Stokes. Le choix de la viscosité du liquide permet donc de se placer dans un cadre où les équations qui régissent la dynamique sont linéaires, et par conséquent plus aisées à résoudre. Le nombre de Reynolds – qui compare les effets inertiels aux effets visqueux [55] – vaut ici $Re = \rho U \ell_\gamma / \eta \simeq 10^{-2}$ pour les grandes échelles (taille du ménisque) et les vitesses les plus grandes (à la plaque). Toujours dans une volonté de décrire les mesures avec une théorie la plus simple possible, le liquide ne doit pas s'évaporer. Pour une raison pratique, le liquide doit être stable dans le temps, le choix d'un liquide de faible tension de surface permet de minimiser les contaminations chimiques et les poussières. Les huiles silicones calibrées permettent de concilier tous ces critères. Le choix que nous avons fait est d'une huile Rhodorsil V100 ($\eta = 116 \text{ mPa.s}$, $\rho = 1.1 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $\gamma = 23 \text{ mN.m}^{-1}$, $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g} = 1.44 \text{ mm}$). Si on utilise une huile encore plus visqueuse, la vitesse critique d'entraînement du liquide diminue – voir l'équation (2.3) – et donc réduit la gamme de vitesse que l'on peut étudier. Le moteur de translation utilisé permettant d'atteindre quelques mm.s^{-1} , la vitesse critique d'entraînement de film liquide doit être de cet ordre de grandeur ($V_c \simeq 4 \text{ mm.s}^{-1}$ sur la plaque utilisée).

Le choix de la surface doit respecter les critères suivants :

La paire liquide/solide doit conduire à une condition de mouillage partiel, pour que la vitesse d'entraînement du liquide soit de l'ordre du mm.s^{-1} – voir l'équation (2.3). La surface doit être la plus homogène et plane possible. L'énergie surfacique des solides cristallins étant trop élevée, cela implique des conditions de mouillage total pour la plupart des liquides. Nous sommes donc contraint d'utiliser un revêtement, pour des raisons pratiques et établies dans la littérature : un bon candidat est un *wafer* de silicium (fourni par Sil'tronix Silicon Technologies) avec un revêtement de fluoro-polymères (FC725). La méthode de *dip-coating* est une méthode très fiable pour le dépôt d'une couche contrôlée en épaisseur. D'un bain d'acétate d'éthyle à 5% de fluoro-polymères, on tire un *wafer* de silicium à une vitesse de 0.5 mm.s^{-1} (qui est par avance nettoyé dans une cuve à ultrasons pendant 10 minutes dans un mélange "piranha" ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ dans un rapport approximatif 1:1), puis rincé pendant quelques minutes avec de l'eau dé-ionisée Milli-Q et enfin séché au diazote). A cette vitesse, un film liquide d'épaisseur constante est entraîné sur le *wafer*, l'acétate d'éthyle s'évapore et laisse un revêtement de fluoro-polymères, de l'ordre de 0.1 mm. Point important : il faut découper au préalable les *wafers* de silicium en rectangles – voir la figure 2.4 – pour qu'ils soient invariants selon la direction de tirage. Avec des *wafers* circulaires, les effets de bords ont pour conséquences de créer un gradient de mouillage, c'est-à-dire que pour les mesures dynamiques ultérieures avec l'huile V100, la hauteur du ménisque – ou l'angle de contact macroscopique – dépend de la zone du *wafer* sur laquelle se trouve la ligne de contact. Le gradient de mouillage, pour la variation de hauteur du ménisque entre les différentes zones de la plaque, a pu être abaissé de $100 \mu\text{m}$ par millimètre de plaque pour un *wafer* circulaire à $1 \mu\text{m}$ par millimètre de plaque pour un *wafer* rectangulaire. Pour l'angle macroscopique, cela correspond à un gradient de 4° par millimètre de plaque dans le cas des *wafers* circulaires et à un gradient de 0.01° par millimètre de plaque pour les rectangulaires. Nous pouvons remarquer que dans les deux cas – *wafers* avec un fort et faible gradient de mouillage – optiquement, on observe une seule teinte de Newton sur la surface des *wafers*. Les mesures de mouillage dynamique, étant très fines, peuvent donc révéler les propriétés physico-chimiques de la surface, difficilement accessibles optiquement.



FIGURE 2.4 – Plaque : *wafer* de silicium découpé en rectangle avec revêtement de fluoro-polymères (FC725).

2.2.2 Méthode de mesure de la hauteur du ménisque

Mesure optique

On effectue la mesure de la hauteur du ménisque optiquement. Cela permet tout à la fois d'observer les régimes transitoires où un film est entraîné sur la plaque jusqu'à plusieurs millimètres de hauteur et de réaliser une mesure avec une résolution du micromètre sur la hauteur du ménisque. On utilise une caméra CCD avec un objectif Macro. Ce qui permet d'obtenir un grand champ d'observation et une bonne résolution.

La difficulté du montage optique est de visualiser la ligne de contact, c'est-à-dire de distinguer la plaque sèche par rapport au ménisque. Le liquide étant transparent et la plaque réfléchissante, il faut que l'éclairage et la visualisation permettent d'observer la ligne de contact par contraste. Le montage – illustré par le schéma 2.5 – permet d'observer la plaque réfléchissante en blanc sur l'image puisqu'elle renvoie la lumière et le ménisque en noir puisqu'étant courbé, il ne renvoie pas la lumière vers l'objectif. Pour obtenir ces conditions, nous avons utilisé un éclairage diffus (plaque DEL) et observé seulement les rayons proches de l'axe optique en fermant le diaphragme de l'objectif, ce qui augmente le contraste.

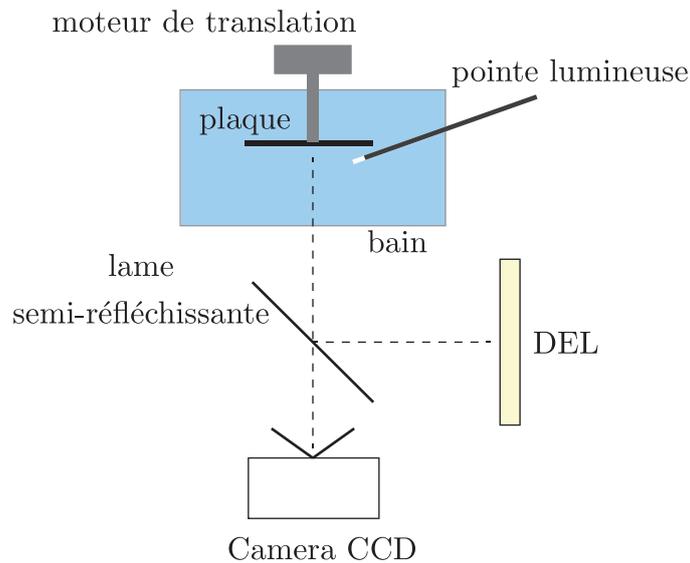


FIGURE 2.5 – Montage optique vu du dessus. La plaque est maintenue verticalement et reliée au moteur de translation. Le moteur de translation (Newport M-MTM) est une vis sans fin, sa gamme de vitesse s'étend du $\mu\text{m.s}^{-1}$ à quelques mm.s^{-1} . L'éclairage et la prise de vue se font orthogonalement à la plaque à l'aide d'une lame semi-réfléchissante inclinée à 45° . La caméra CCD (modèle evo1050MFHCPC de SVS-VISTEK) possède un champ de 1024×1024 pixels, l'acquisition est réalisée à une fréquence de 10Hz. Une pointe lumineuse est rajoutée dans le champ de la caméra au niveau du bain pour mesurer son niveau instantané. La pointe lumineuse est une pipette Pasteur en verre, dans laquelle est insérée une fibre optique. La luminosité du bout de la pipette est assurée par un point de colle suffisamment diffusant. L'ensemble est placé sur une table optique pour minimiser les vibrations et dans une boîte pour éviter les poussières et les courants d'air.

La figure 2.6 présente une image typique à partir de laquelle nous réalisons les mesures. La prise de vue est effectuée face à la plaque.

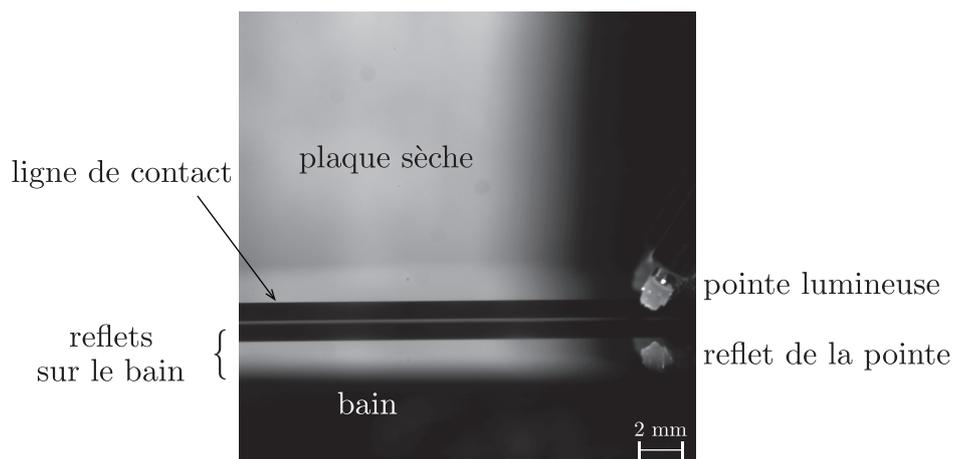


FIGURE 2.6 – Image de la plaque, du ménisque et de la pointe lumineuse. Prise de vue face à la plaque. Grossissement de l'ordre de $20\mu\text{m}/\text{pixel}$ avec un champ de 1024×1024 pixels. Les conditions d'éclairage et d'observation permettent de faire apparaître le ménisque courbé en noir et la plaque réfléchissante en blanc. A droite de l'image, on distingue la pointe lumineuse et son reflet par le bain, aucune lumière n'a été envoyée dans cette zone pour que le fond soit noir.

Analyse d'image

Le but de l'analyse de l'image est de mesurer la position de la ligne de contact à une résolution de l'ordre du micromètre à partir d'une image ayant une résolution de $20\mu\text{m}/\text{pixel}$, voir la figure 2.7 du haut. Pour cela, on utilise le grand contraste entre la plaque (blanche) et le ménisque (noir) et le fait qu'on connaisse des informations sur les 800 pixels de large, le long de la ligne de contact. Le principe de la détection sub-pixellaire de la position du contraste maximal s'effectue par une convolution du niveau de gris avec une fonction analysatrice choisie d'après la forme typique du changement de contraste observée sur les images – voir la figure 2.7 du bas à gauche. Le principe de la détection sub-pixellaire est très bien détaillé dans l'annexe C.3 de la thèse d'Antonin Marchand [88]. Pour chaque colonne de pixel de l'image, la détection sub-pixellaire permet de déterminer la position du contraste maximal et donc la position de la ligne de contact, à cette colonne de pixel, voir la figure 2.7 du bas à gauche.

Une fois la détection sub-pixellaire effectuée, on procède de la manière suivante pour mesurer la hauteur de la ligne de contact sur chaque image : à l'échelle de visualisation, la ligne de contact forme une droite le long de la plaque avec une légère inclinaison causée par l'inclinaison de la caméra. Le fait que la caméra soit légèrement inclinée, que la ligne de contact ne soit pas parallèle aux rangées horizontales des pixels, permet d'améliorer encore la détection. Pour chaque image, on ajuste les données – de la position de la ligne de contact pour chaque colonne de pixel – par une droite, on en extrait sa pente et sa valeur à l'origine. Sur toutes les images prises pendant la dynamique, quelle que soit la vitesse de la plaque, l'inclinaison de la ligne de contact doit être constante au bruit près, ce qui est vérifié, puisque son origine n'est que l'inclinaison de la caméra. On peut donc mesurer l'inclinaison moyenne et ensuite réajuster pour chaque image, les données – de la position de la ligne de contact pour chaque colonne de pixel – par une droite dont on connaît la pente, ce qui réduit l'incertitude sur la mesure de la valeur à l'origine, puisque l'ajustement ne comporte plus qu'un seul degré de liberté.

Cette méthode générale d'extraction à partir des données brutes, en utilisant l'ensemble des informations – forme typique du niveau de gris et forme de la ligne de contact – permet d'améliorer de manière significative la résolution. De chaque image de 1024×1024 pixels avec une résolution optique de $20 \mu\text{m}/\text{pixel}$, on extrait une unique valeur, la hauteur de la ligne de contact avec une précision en deçà du micromètre. La même méthode est appliquée pour mesurer les positions de la pointe et de son reflet. A la place d'une droite, c'est un coin de la forme de la pointe qui est choisi pour l'ajustement comme illustré par la figure 2.7 du bas à droite.

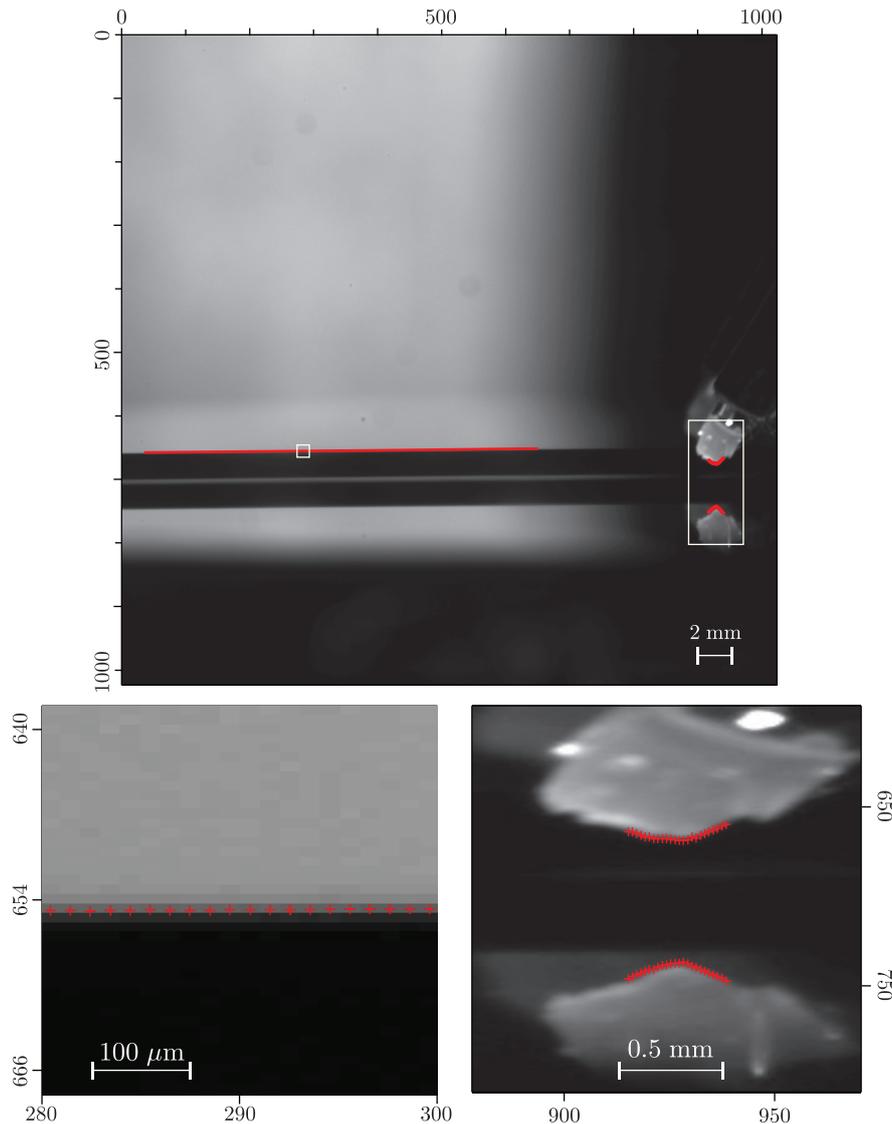


FIGURE 2.7 – Image du ménisque et de la pointe lumineuse. En bas à gauche : zoom sur la ligne de contact. En bas à droite : zoom sur la pointe lumineuse et son reflet. Les points rouges sont les résultats de la méthode de détection sub-pixellaire.

Correction de la variation du bain

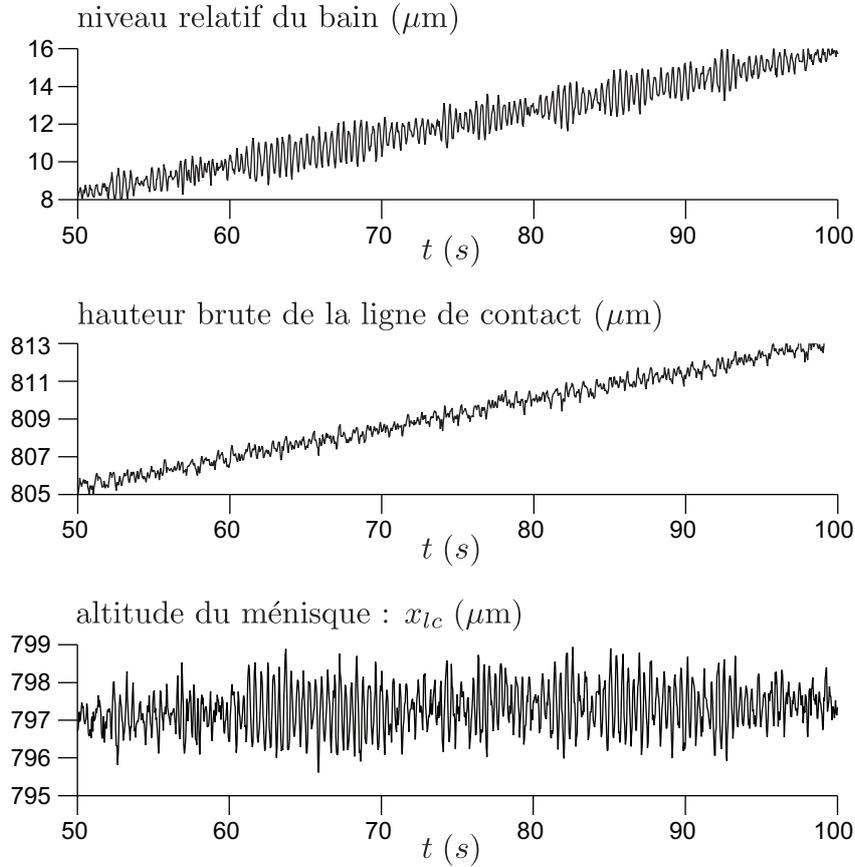


FIGURE 2.8 – Graphique du haut : Mesure expérimentale de la variation du bain relative (relative au niveau du bain au début de l’expérience). Graphique du milieu : hauteur de la ligne de contact mesurée sur les images avant la correction par la variation du bain. Graphique du bas : hauteur de la ligne de contact après correction, par rapport au bain. Pour les données représentées, la plaque est plongée dans le bain à la vitesse de $U_p = -50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, le niveau du bain s’élève au cours de la dynamique, la hauteur brute de la ligne de contact s’élève aussi. Après la correction, on observe une altitude du ménisque constante sur une longueur de plaque balayée de 2.5 mm, ce qui montre la qualité du contrôle de l’éventuel gradient de mouillage. A partir de ces données, on peut déterminer l’origine de la variation du bain. Au cours de la plongée de la plaque, un volume $leU_p\Delta t \simeq 6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ de *wafer* est immergé, où $\Delta t \simeq 50 \text{ s}$ est la durée des mesures, $l \simeq 5 \text{ cm}$ est la largeur du *wafer* et $e \simeq 0.5 \text{ mm}$ son épaisseur. A partir des variations du niveau du bain, la variation de volume du bain est estimée à $S\Delta h \simeq 8 \times 10^{-8} \text{ m}^3$, où $S \simeq 0.01 \text{ m}^2$ est la surface du bain et $\Delta h \simeq 8 \mu\text{m}$ est l’élévation du niveau bain. Bien que le rapport entre la surface du bain et la section du *wafer* soit de 10^3 , la précision du protocole expérimental permet de mesurer les variations du niveau du bain et impose de les corriger pour mesurer la hauteur du ménisque au micromètre près.

Lorsque la plaque s’enfonce ou sort du bain, le niveau du bain varie. Cette variation peut être causée par le volume exclu du *wafer*, par le liquide qui pénètre dans le ménisque pendant la formation d’un film sur la plaque ou par des éventuelles fuites du bain. La grandeur pertinente que l’on souhaite mesurer est la position de la ligne de contact par rapport au niveau du bain. Il faut donc tenir compte des variations du bain pour obtenir

la véritable hauteur du ménisque. C'est pour cela qu'une pointe lumineuse est placée dans le champ d'observation, en avant de la plaque, dans une zone où le ménisque correspond à l'interface plane du bain – quelques longueurs capillaires au devant la plaque, soit quelques millimètres. Ainsi, avec la pointe et son reflet – par la surface plane du bain – on peut déterminer la hauteur du bain instantanée au cours de la dynamique. La figure 2.8 illustre le principe général de la correction de la variation du bain par un exemple : la figure du haut représente le niveau relatif mesuré du bain ; la figure du milieu représente la hauteur brute de la ligne de contact mesurée directement sur les images ; la figure du bas représente la véritable hauteur du ménisque, calculée par différence.

2.2.3 Mesure de la vitesse

La vitesse pertinente pour la dynamique est la vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque, notée V , qui par composition des vitesses s'exprime simplement par :

$$V = U_p - \frac{dx_{lc}}{dt}, \quad (2.4)$$

où U_p est la vitesse de la plaque – par rapport au bain – que l'on impose. dx_{lc}/dt est la vitesse de la ligne de contact par rapport au bain, calculée numériquement par différenciation de la hauteur de la ligne de contact en fonction du temps. La convention de signe choisie pour la vitesse implique que la vitesse est positive lorsque la plaque sort du bain (la ligne de contact recule) et négative lorsque la plaque plonge dans le bain (la ligne de contact avance).

Pour atteindre six décades de vitesses, il faut se placer dans différents régimes dynamiques.

Un régime de vitesses intermédiaires, de l'ordre du mm.s^{-1} au $\mu\text{m.s}^{-1}$, qui correspond à la gamme de vitesses accessibles par le moteur de translation. Dans ce régime, la vitesse U_p de la plaque est imposée, le régime stationnaire est atteint ($dx_{lc}/dt = 0$), la hauteur de la ligne de contact est statique par rapport au bain et $V = U_p$.

Un régime de basses vitesses, au-dessous du $\mu\text{m.s}^{-1}$. On impose la vitesse de la plaque à la plus faible vitesse permise par le moteur de translation, la ligne de contact atteint un régime stationnaire, puis on arrête le moteur, la plaque est immobile ($U_p = 0$), la ligne de contact relaxe jusqu'à sa position d'équilibre statique et $V = -dx_{lc}/dt$.

Un régime de hautes vitesses : dans ce régime, la vitesse de la plaque est au-delà de la vitesse critique d'entraînement du film liquide. La plaque sort du bain à vitesse constante et un film de liquide est entraîné. La ligne de contact s'élève et diverge au dessus du bain au fur et à mesure que le film se forme. La vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque est $V = U_p - dx_{lc}/dt$.

La suite reprend en détails les mesures pour chaque régime.

Régime de vitesses intermédiaires Pour le régime des vitesses accessibles par le moteur de translation (du mm.s^{-1} au $\mu\text{m.s}^{-1}$) et en deçà du régime transitoire d'entraînement de film, le protocole de mesure est le plus simple. La finalité est d'atteindre le régime stationnaire où la plaque défile à vitesse constante et la ligne de contact est immobile par rapport au bain. La seule subtilité est de préparer la ligne de contact avant d'imposer la vitesse de contrôle. Pour une mesure au recul, c'est-à-dire que la plaque sort du bain, il faut que la ligne de contact soit déjà en situation de recul. La procédure est la suivante : on impose une grande vitesse à la plaque, la ligne de contact atteint rapidement

la situation de recul, puis on immobilise la plaque, la ligne de contact relaxe vers sa position statique et reste en recul, la ligne de contact se trouve dans la bonne "polarisation" pour effectuer une mesure dynamique au recul. On impose, ensuite, la vitesse de contrôle souhaitée pour la mesure. La même procédure est effectuée dans le cas de l'avancée, où la plaque s'enfonce dans le bain. La vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque est simplement :

$$V = U_p.$$

La figure suivante 2.9 représente la hauteur de la ligne de contact en fonction du temps, avec un exemple au recul et à l'avancée, après les procédures de préparation de la ligne de contact.

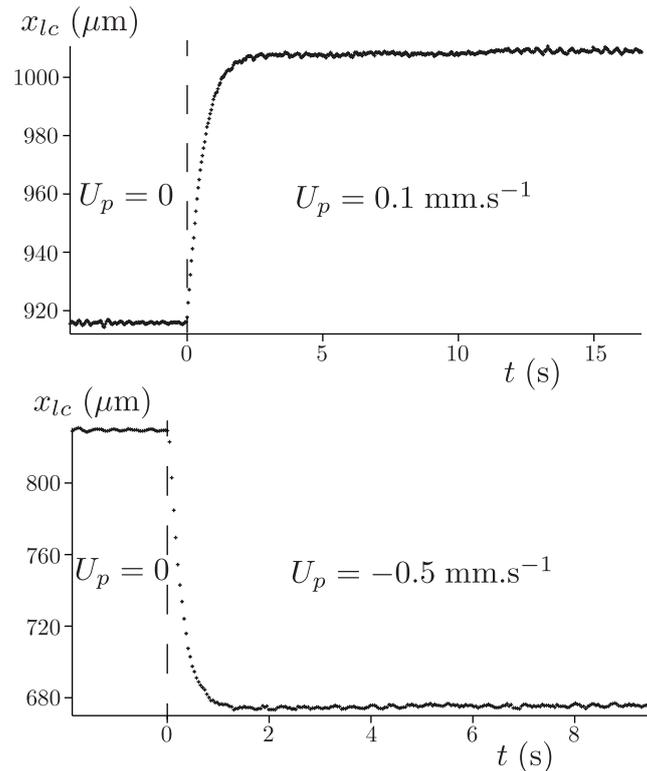


FIGURE 2.9 – Hauteur de la ligne de contact par rapport au bain en fonction du temps dans le régime des vitesses intermédiaires. Graphique du haut : le début de la mesure présentée correspond à la fin de la procédure de préparation, la plaque est immobile, $U_p = 0$, et la ligne de contact est en situation de recul, puis (à $t = 0$ sur le graphique) on impose une vitesse constante positive à la plaque, ici $U_p = 0.1 \text{ mm.s}^{-1}$, la plaque sort du bain. Par entrainement visqueux, le ménisque s'élève. Après un régime de relaxation, le ménisque atteint une hauteur stationnaire que l'on mesure directement. Graphique du bas : le début de la mesure présentée correspond à la fin de la procédure de préparation, la plaque est immobile, $U_p = 0$, et la ligne de contact est en situation d'avancée, puis (à $t = 0$ sur le graphique) on impose une vitesse constante négative à la plaque, ici $U_p = -0.5 \text{ mm.s}^{-1}$, la plaque plonge dans le bain. Par entrainement visqueux, le ménisque s'abaisse. Après un régime de relaxation, le ménisque atteint une hauteur stationnaire que l'on mesure directement.

Régime de vitesses basses Pour mesurer les hauteurs de ménisques aux vitesses inférieures à la plus basse vitesse accessible par le moteur de translation, nous utilisons les régimes transitoires de relaxation. Cette méthode est valable si l'on peut se placer dans l'approximation de quasi-stationnarité. Hypothèse que l'on vérifie expérimentalement comme détaillé dans la suite et présenté par la figure 2.11. Le principe est le suivant et est illustrée par la figure 2.10 : on place la ligne de contact dans un régime stationnaire à basse vitesse, ici la plaque plonge dans le bain, le ménisque est plus bas que sa position d'équilibre statique, puis on immobilise la plaque, la ligne de contact s'élève pour relaxer vers sa position d'équilibre statique. On mesure simultanément la hauteur de la ligne de contact et sa vitesse par différence finie. La vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque est donc

$$V = -\frac{dx_{lc}}{dt}.$$

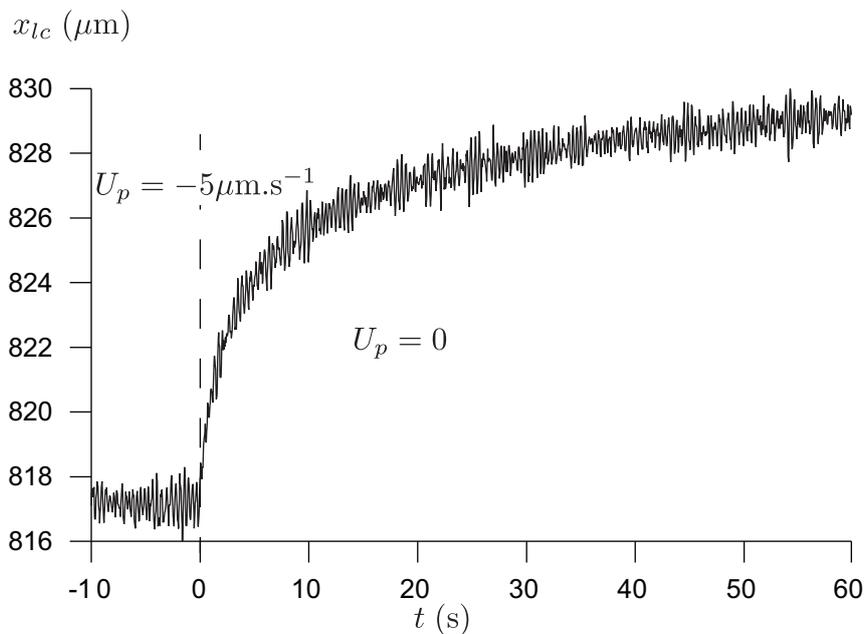


FIGURE 2.10 – Hauteur de la ligne de contact en fonction du temps dans un régime de relaxation vers l'équilibre statique. Au début de la mesure présentée, la plaque est à vitesse constante en plongée à $U_p = -5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la ligne de contact est à la position stationnaire correspondant à cette vitesse, puis à $t = 0$ on impose $U_p = 0$, la plaque est alors immobile et la ligne de contact remonte en relaxant vers la position d'équilibre statique.

La figure 2.11 présente les résultats expérimentaux de l'altitude du ménisque en fonction de la vitesse de la ligne de contact pour les basses vitesses en avancée. Sur cette figure, sont représentées les données obtenues dans le régime stationnaire et dans le régime de relaxation. Le fait que tous les points issus des deux méthodes se superposent en une courbe maîtresse valide l'hypothèse de quasi-stationnarité et le protocole de mesure par relaxation pour les faibles vitesses. Le régime de relaxation permet d'obtenir des données jusqu'à trois décades inférieures en vitesse.

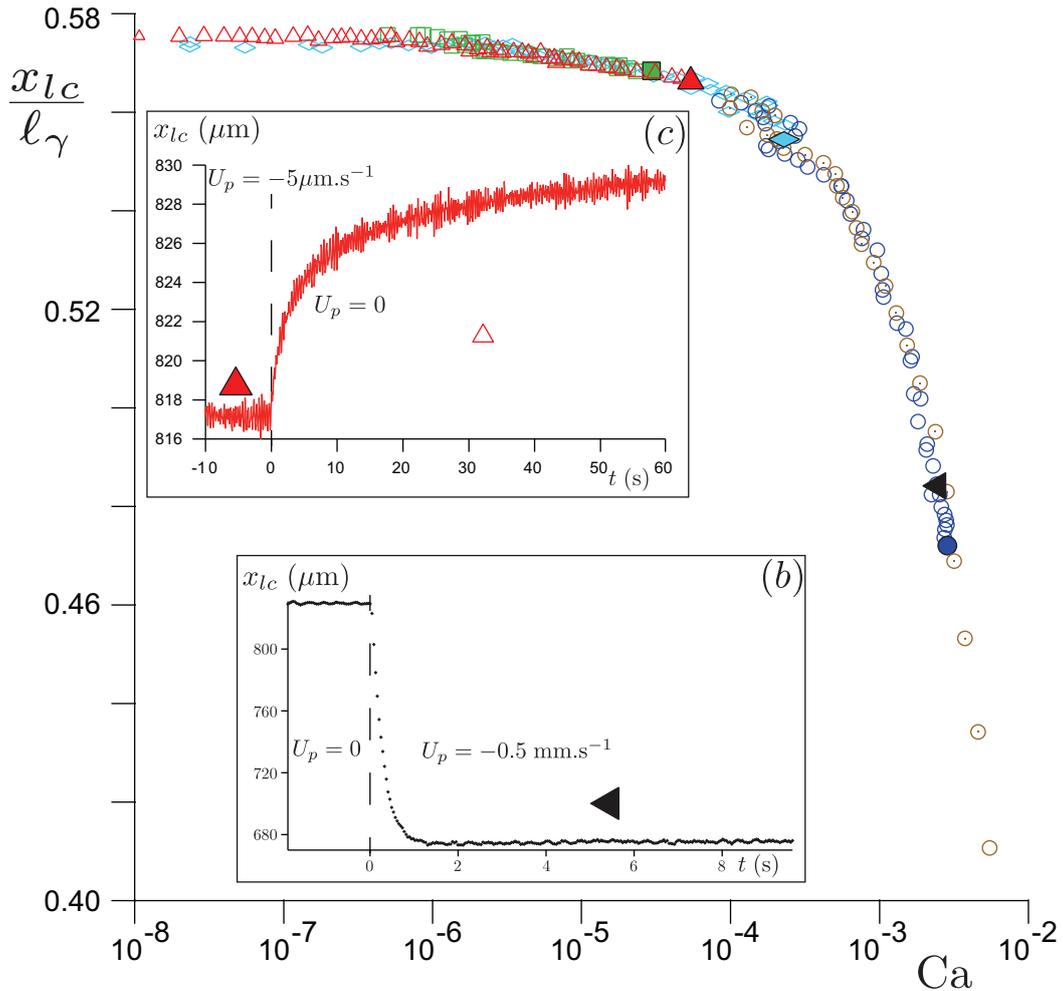


FIGURE 2.11 – Hauteur adimensionnée de la ligne de contact en fonction de la vitesse de la ligne de contact adimensionnée ($\ell_\gamma = 1.44$ mm, $Ca = \eta V / \gamma$ avec la vitesse caractéristique $\gamma / \eta = 0.198$ m.s $^{-1}$). Chaque couleur correspond à une mesure où la vitesse de la plaque est différente. Les points pleins sont obtenus à $U_p \neq 0$, avec la procédure des vitesses intermédiaires où la ligne de contact est statique dans le référentiel du bain. Le point ◀ correspond à la phase stationnaire présentée à la figure 2.9(b) et reprise en insert (b). Le point ▲ correspond à la phase stationnaire avant la relaxation présentée à la figure 2.10 et reprise en insert (c). Les points creux sont obtenus par les relaxations à faibles vitesses, c'est-à-dire pour $U_p = 0$ et la ligne de contact est mobile dans le référentiel du bain. Les points △ correspondent à la relaxation présentée à la figure 2.10 et reprise en insert (c).

Régime transitoire, hautes vitesses Pour le régime d'entraînement de film à hautes vitesses, qui présente une instabilité [23, 36, 133, 135, 160], le protocole nécessite une analyse des données pour extraire la mesure finale. De manière phénoménologique, lorsque la plaque est tirée à une vitesse constante au dessus de la vitesse critique, il n'y a plus de régime stationnaire et un film de liquide est entraîné, la ligne de contact s'élève et diverge comme montré par les courbes expérimentales de la figure 2.12.

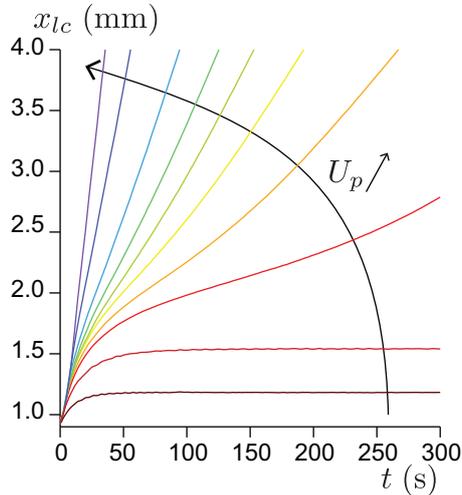


FIGURE 2.12 – Hauteur de la ligne de contact en fonction du temps. Pour différentes vitesses de plaque imposées, représentées par les couleurs du rouge au violet. Les deux courbes atteignant un régime stationnaire sont obtenues pour des vitesses de plaque inférieures à la vitesse critique d'entraînement. Au delà de la vitesse critique, la hauteur de la ligne de contact n'est plus stationnaire, un film est entraîné, la hauteur de la ligne de contact s'élève et diverge.

La vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque est :

$$V = U_p - \frac{dx_{lc}}{dt}. \quad (2.5)$$

Comme illustré à la figure 2.13, lorsque l'on trace la hauteur de la ligne de contact (adimensionné) en fonction de la vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque (x_{lc}/ℓ_γ versus $Ca = \eta V/\gamma$), on remarque que les courbes dynamiques dépendent de la vitesse de la ligne de contact par rapport au bain $Ca_{\text{bain}} = (\eta/\gamma)(dx_{lc}/dt)$, c'est-à-dire que l'hypothèse de quasi-stationnarité n'est pas vérifiée. Dans le régime des vitesses intermédiaires ($Ca < 5.10^{-3}$) on remarque que tous les points se superposent, ce qui valide l'hypothèse de quasi-stationnarité pour ces vitesses.

L'hydrodynamique étant résolue dans le cas stationnaire, il faut extrapoler les données dans la limite où la vitesse de la ligne de contact est nulle par rapport au bain. Comme le rectangle gris dans l'insert de la figure 2.13 du haut l'illustre, pour chaque hauteur de la ligne de contact, la vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque (Ca) varie avec la vitesse de la ligne de contact par rapport au bain, Ca_{bain} . On approxime cette variation par une dépendance affine comme illustrée par la figure 2.13 du bas à gauche. On peut ainsi extraire la vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque, Ca , dans la limite où la vitesse de la ligne de contact par rapport au bain tend vers zéro, ce qui correspond expérimentalement à la situation où la vitesse de la plaque serait juste au-dessus de la vitesse critique d'entraînement, le film mettrait un temps asymptotiquement long à se former.

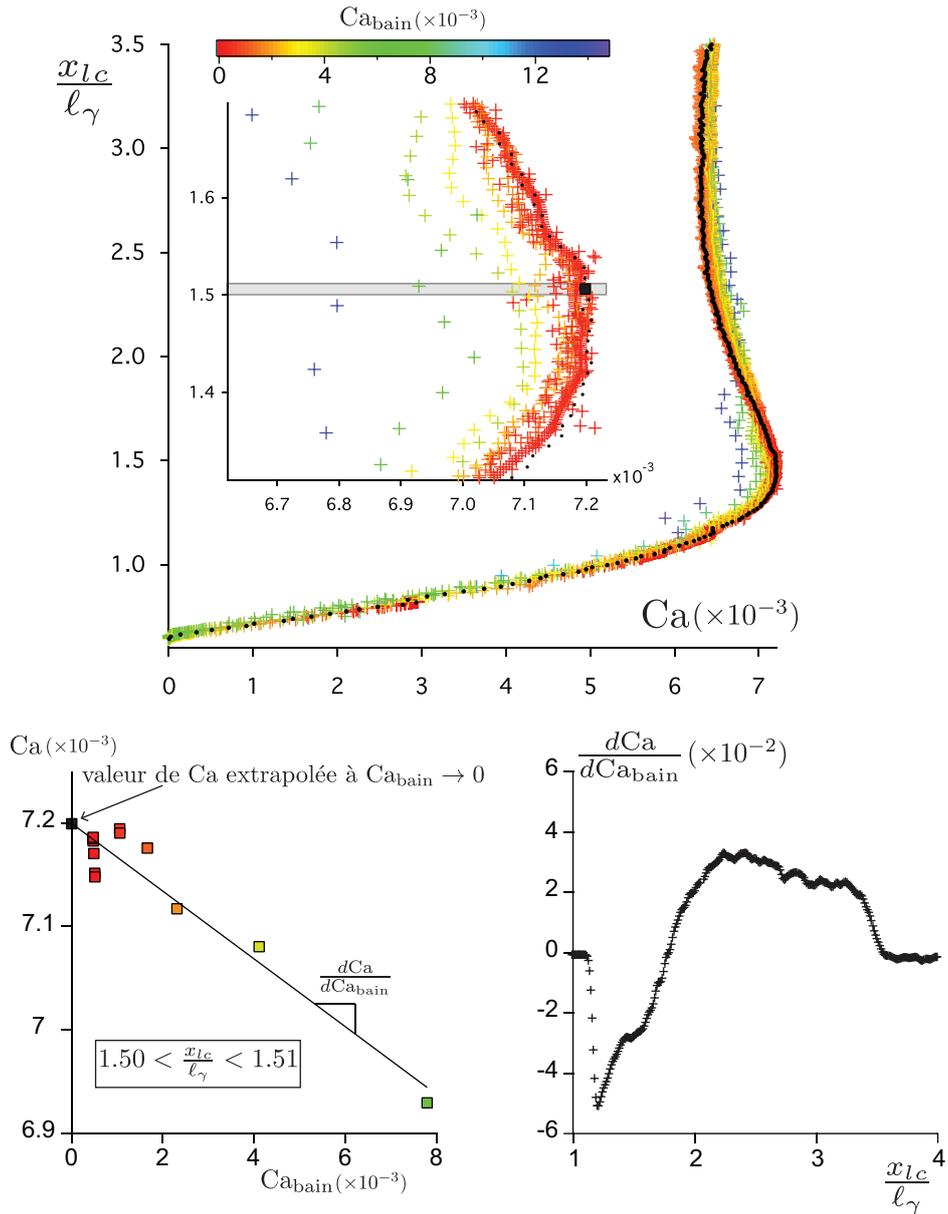


FIGURE 2.13 – Figure du haut : hauteur de la ligne de contact en fonction de Ca . Pour différentes vitesses de ligne de contact par rapport au bain en couleurs. Les points noirs représentent les données issues de l’extrapolation à $Ca_{bain} \rightarrow 0$. Le graphique en insert permet de mettre en évidence – à une altitude fixée, ici $1.50 < x_{lc}/l_{\gamma} < 1.51$ – l’évolution de la vitesse de la ligne de contact par rapport à la plaque (Ca) en fonction de la vitesse de la ligne de contact par rapport au bain Ca_{bain} . Le point noir mis en valeur correspond à la valeur extrapolée de Ca , expliqué et illustrée par les deux figures du bas.

Figures du bas : exemple d’extrapolation à $Ca_{bain} \rightarrow 0$. A gauche : Ca versus Ca_{bain} pour $1.50 < x_{lc}/l_{\gamma} < 1.51$, le code de couleur est le même que pour le graphique du haut et correspond à Ca_{bain} . La courbe noire est un ajustement affine. L’ordonnée à l’origine donne la valeur extrapolée $Ca(x_{lc}/l_{\gamma}, Ca_{bain} \rightarrow 0)$, qui est reportée en gros point noir dans la figure en insert du haut. A droite : pente de l’ajustement affine, dCa/dCa_{bain} pour les différentes valeurs de x_{lc}/l_{γ} . La pente est nulle dans les régimes de vitesse où l’hypothèse de quasi-stationnarité est valable.

2.2.4 Données expérimentales macroscopiques finales

L'ensemble des efforts effectués, pour développer le protocole de *dip-coating*, nous permet de mesurer la hauteur du ménisque au micromètre près sur une large gamme de vitesses, du nm.s^{-1} au mm.s^{-1} , à l'avancée et au recul. En pratique, l'expérience totale sur toute la dynamique dure environ deux heures, le moteur de translation étant commandé numériquement pour appliquer les différents régimes les uns après les autres. Pendant la durée de l'expérience, personne n'est présent dans la pièce pour éviter toutes vibrations et courants d'air.

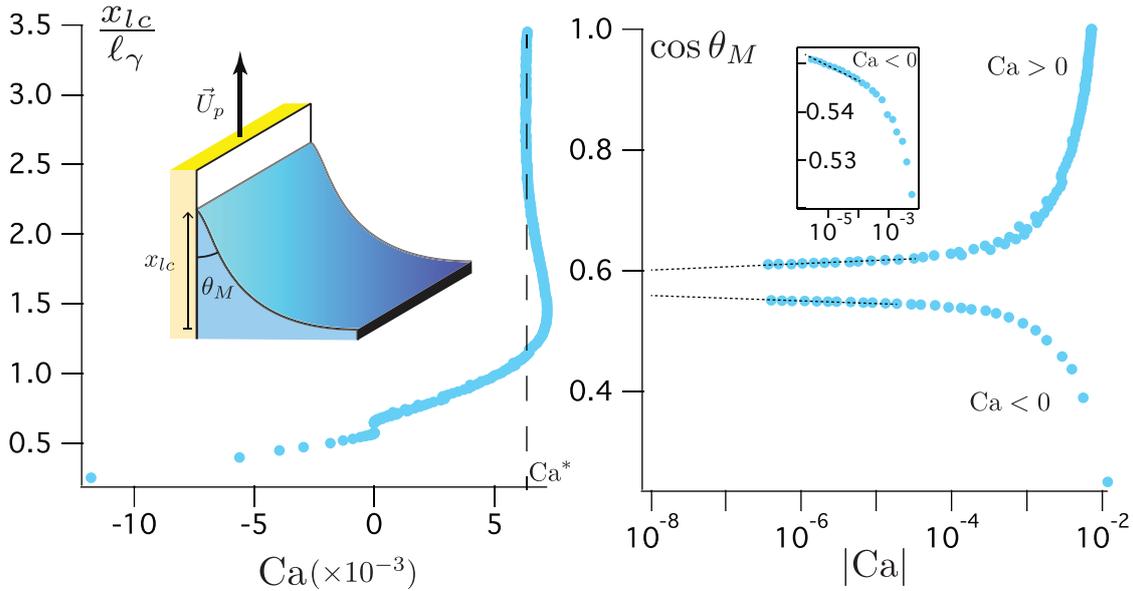


FIGURE 2.14 – A gauche : altitude du ménisque normalisée par la longueur capillaire en fonction de la vitesse adimensionnée. A droite : cosinus de l'angle macroscopique équivalent $\cos \theta_M = (x_{lc}/l_\gamma)\sqrt{1 - (x_{lc}/2l_\gamma)^2}$ en fonction du nombre capillaire en échelle logarithmique pour faire apparaître la dynamique aux vitesses tendant vers zéro. La branche du haut correspond au recul, la plaque sort du bain. La branche du bas correspond à l'avancée, la plaque s'enfonce dans le bain. Les lignes pointillées servent de guides pour la lecture.

La figure 2.14 représente les données macroscopiques, à gauche en échelle linéaire pour la vitesse adimensionnée : l'altitude du ménisque semble présenter une apparente discontinuité aux vitesses proches de zéro entre l'avancée et le recul. Le protocole fin expérimental et l'accès aux faibles vitesses permet d'observer qu'en réalité – voir la figure 2.14 de droite et les lignes en pointillées pour guider la lecture – l'angle macroscopique, équivalent à l'altitude du ménisque, varie avec la vitesse, même aux vitesses faibles – voir en insert de la figure 2.14 de droite, le zoom sur la branche à $Ca < 0$. Les deux branches d'avancée et de recul semblent tendre vers un unique angle et donc le ménisque vers une unique altitude. Cette première observation, de l'apparente *continuité* de l'angle en fonction de la vitesse pose la question de l'interprétation des angles d'avancée et de recul mesurés expérimentalement par les protocoles classiques et de leur dénomination commune dans la littérature : "hystérésis de l'angle de contact".

Sur la figure 2.14 de gauche, les données pour les hautes altitudes de ménisque correspondent à l'instabilité de la transition de mouillage et la formation d'un film liquide entraîné sur la plaque. La mesure de cette transition à une vitesse très bien définie expé-

rimentalement ($Ca^* \simeq 6.33 \times 10^{-3}$) permet un contrôle très fin du modèle proposé dans la suite pour la prédiction quantitative des données sur toutes la gammes de vitesse. L'objectif est, désormais, de prédire les observations expérimentales et de définir les ingrédients physiques à l'origine des différentes caractéristiques observées, en particulier pour déduire l'origine des processus localisés au voisinage de la ligne de contact.

Ces données macroscopiques contiennent la dissipation visqueuse de l'écoulement hydrodynamique moyen. Pour accéder aux processus localisés dans le voisinage de la ligne de contact, nous utilisons dans la prochaine partie la théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification pour relier l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique de la ligne de contact. Et extraire ainsi l'angle microscopique en fonction de la vitesse.

2.3 Hydrodynamique de l'écoulement moyen et extraction de l'angle à la ligne de contact

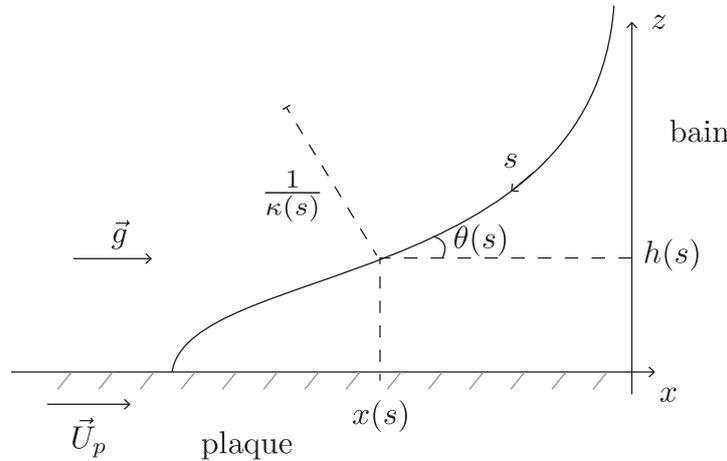


FIGURE 2.15 – Schéma de l'interface liquide/vapeur et notations. Le ménisque est représenté dans le référentiel de la ligne de contact – la plaque est en translation à vitesse constante U_p – et le schéma est inclinée à 90° , la gravité et la plaque sont horizontales ici, le bain est à droite de la figure.

Pour extraire les informations des processus dynamiques localisés au voisinage de la ligne de contact, à partir de la dynamique à l'échelle macroscopique, il faut décrire de manière quantitative l'ensemble des échelles impliquées dans la dynamique du liquide, de la ligne de contact au bain. Pour cela, nous adoptons et développons l'approche standard.

L'hydrodynamique, pour un écoulement incompressible et non inertiel est décrite par l'équation de Stokes. La géométrie quasi-parallèle de l'écoulement – faible angle et faible produit entre l'épaisseur de fluide cisailée et la courbure – permet d'approximer de manière contrôlée l'équation de Stokes, par la limite asymptotique dite de lubrification. La valeur du produit entre la courbure et l'épaisseur de fluide cisailée permet d'estimer et de valider la qualité de l'approximation de lubrification, comme détaillé dans la suite, voir la figure 2.17. L'équation de Stokes développée en forte courbure donne l'équation différentielle de l'interface liquide/vapeur dans le référentiel de la ligne de contact [132] :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = -\frac{\cos\theta}{\ell_\gamma^2} + \frac{2\sin^3\theta \text{Ca}}{(\theta - \sin\theta \cos\theta)h^2}, \quad (2.6)$$

$$\frac{dh}{ds} = \sin\theta, \quad (2.7)$$

où s est l'abscisse curviligne allant du bain à la ligne de contact, $\theta(s)$ est l'angle local formé par l'interface liquide/vapeur, ℓ_γ est la longueur capillaire, Ca est le nombre capillaire et $h(s)$ l'épaisseur de fluide cisailée – entre la plaque et l'interface – comme illustrée à la figure 2.15.

Cette relation s'interprète en terme de forces, comme un équilibre des gradients des pressions à l'interface liquide/vapeur où interviennent les gradients des pressions suivantes : la pression de Laplace ($d^2\theta/ds^2$ est la variation de la courbure locale), la pression hydrostatique ($\cos\theta/\ell_\gamma^2$ est le terme de pesanteur avec la longueur capillaire ℓ_γ faisant intervenir la poids volumique du fluide) et la pression dynamique (le nombre capillaire, Ca , est la

vitesse adimensionnée). Ici, le processus physique moléculaire de glissement localisé dans le voisinage de la ligne de contact est pris en compte par une longueur de coupure, notée ℓ_μ . Le processus moléculaire de glissement est encodé dans cette condition aux limites et plus particulièrement, est contenu dans la condition aux limites sur l'angle de l'interface – à cette longueur de coupure – noté θ_μ .

2.3.1 Résolution numérique

De manière cohérente avec la précision de nos mesures expérimentales, nous choisissons une approche numérique pour résoudre les équations de lubrification de manière quantitative et extraire précisément les caractéristiques dynamiques localisées au voisinage de ligne de contact.

Le système d'équations différentielles est d'ordre quatre, il est donc nécessaire de connaître quatre conditions aux limites – ou comportements asymptotiques – sur l'interface. Dans le cas simple où ces quatre informations sont connues au même bord du domaine d'intégration, on peut intégrer numériquement de manière directe les équations différentielles. Ici, pour un ménisque dynamique sur une plaque, on ne connaît pas toutes les conditions au même endroit. On procède alors par une méthode indirecte d'intégration numérique, appelée communément méthode de tir. La procédure indirecte de tir comporte un paramètre libre, dit de tir, qui correspond à une condition aux limites non connue a priori. La valeur de ce paramètre libre doit être ajustée pour que la solution numérique coïncide avec la condition aux limites physique connue à l'autre bord du domaine d'intégration, cette dernière condition aux limites est appelée la cible. Une fois la cible atteinte, la solution numérique est la solution physique de l'équation différentielle vérifiant toutes les conditions aux limites. On peut alors extraire les quantités désirées numériquement, notamment les conditions aux limites recherchées.

Dans la suite, sont données deux exemples d'intégration indirecte par méthode de tir. Le premier qui semble naturel, permet de prédire la hauteur du ménisque pour chaque vitesse de plaque en fonction de l'angle microscopique [36]. Le second, que nous avons utilisé au cours de la thèse, est la logique inverse, nous trouvons l'angle microscopique correspondant à la hauteur du ménisque – pour chaque vitesse de plaque.

Le premier exemple porte sur la prédiction de la hauteur du ménisque en fonction de la vitesse de la plaque. Pour cela on doit imposer comme cible, une condition aux limites sur l'angle de l'interface à la ligne de contact. Si on lui attribue une valeur constante en fonction de Ca , comme on s'en doute, on ne peut pas du tout reproduire l'observation expérimentale de l'apparente discontinuité des hauteurs entre l'avancée et le recul aux vitesses tendant vers zéro – voir la figure 2.14. L'approche usuelle est de définir deux angles, un d'avancée et un de recul et de décrire séparément les dynamiques d'avancée et de recul. Ce choix n'est pas satisfaisant si l'on veut comprendre de manière unifiée toute la dynamique. De plus, cela ne permet pas du tout de décrire la dynamique aux faibles vitesses. Comme l'introduction l'explique – voir la partie 2.1 – et ce qui est aussi observé pour les résultats de mouillage d'huile silicone d'un *wafers* recouvert de fluoro-polymères – voir la figure 2.14 : la dynamique dans cette gamme de vitesse fait apparaître un régime dynamique thermiquement activé – ce régime dynamique est expliqué dans la suite. De manière plus surprenante, même dans le régime des vitesses plus hautes, où la dissipation visqueuse est dominante, l'accord quantitatif, entre les mesures expérimentales et la prédiction de la hauteur en considérant un angle constant à la ligne de contact, n'est pas parfait [36]. Ces différents points amènent à la conclusion que l'hypothèse d'un angle

constant à la ligne de contact – ou de deux angles, un d'avancée et un de recul – n'est pas en accord avec les observations expérimentales et doit être réfutée. On précise que l'accord quantitatif non parfait aux hautes vitesses ne remet pas en cause la théorie hydrodynamique, mais le choix des conditions aux limites effectué.

C'est pourquoi pendant ma thèse, nous avons adopté le raisonnement inverse. Nous connaissons expérimentalement la hauteur du ménisque pour chaque vitesse. Par la méthode dite de tir, nous déterminons l'angle microscopique, c'est-à-dire la condition aux limites sur l'angle à la ligne de contact, qui est cohérent avec la mesure expérimentale de la hauteur du ménisque, cela pour chaque vitesse de la plaque. Comme illustré dans la suite, on observe que l'angle microscopique dépend de la vitesse, ce qui est le témoignage d'un processus dynamique localisé à la ligne de contact. Cette méthode générale, qui allie une expérience précise à l'échelle macroscopique et la théorie hydrodynamique de l'écoulement moyen, permet d'extraire la quantité phare du mouillage : l'angle à la ligne de contact. Même si de nombreuses équipes de recherche travaillent aux moyens de directement mesurer cette grandeur microscopique, ce travail de thèse a permis pour une première fois d'extraire la valeur de l'angle à la ligne de contact, à l'avancée et au recul, sur six décades de vitesse. Les prochaines parties détaillent les aspects techniques indispensables à la résolution numérique.

Résolution asymptotique au niveau du bain

En adimensionnant les longueurs par la longueur capillaire – on garde les mêmes notations par souci de simplicité – le système d'équations qu'il faut intégrer numériquement est le suivant – en notant κ la courbure et on rappelle que l'abscisse curviligne s est négative au bain et croît jusqu'à la ligne de contact :

$$\frac{dh}{ds} = -\sin \theta \quad (2.8)$$

$$\frac{d\theta}{ds} = -\kappa \quad (2.9)$$

$$\frac{d\kappa}{ds} = \cos \theta - \frac{2 \sin^3 \theta \text{Ca}}{h^2(\theta - \sin \theta \cos \theta)} \quad (2.10)$$

$$\frac{dx}{ds} = -\cos \theta \quad (2.11)$$

Pour démarrer l'intégration numérique au niveau du bain, il faut quatre conditions aux limites ou asymptotiques. La suite présente la résolution asymptotique du système avec une confirmation numérique et l'estimation de la qualité de l'approximation de lubrification.

Au bain, l'interface tend vers un profil horizontal, on connaît donc trois conditions aux limites : l'interface devient parallèle au bain ($\theta \rightarrow \pi/2$) et la courbure s'annule ($\kappa \rightarrow 0$), au niveau du bain c'est-à-dire pour $x \rightarrow 0$. Mais comme ce sont des conditions asymptotiques aux bords (à $s \rightarrow -\infty$) et que l'intégration numérique commence à une distance finie, les comportements asymptotiques sont nécessaires. De même, pour l'épaisseur du fluide, h , qui diverge. Pour trouver le comportement asymptotique du système vérifiant les trois conditions aux limites, on procède de manière itérative et en linéarisant les équations.

On commence par la condition asymptotique sur l'angle que l'on écrit : $\theta \sim \pi/2 - \epsilon(s)$, avec $\epsilon(s) \ll 1$ une fonction correctrice dont on doit trouver l'expression de manière auto-cohérente avec les équations différentielles du système. A partir de l'équation sur h (2.8),

on obtient que l'épaisseur de liquide diverge au bain linéairement ($s < 0$) :

$$h(s) \sim -s. \quad (2.12)$$

Ensuite, on utilise ce développement de h dans les équations (2.9) et (2.10) pour obtenir l'équation différentielle vérifiée par la correction ϵ sur l'angle :

$$\frac{d^2\epsilon}{ds^2} \simeq \epsilon - \frac{\beta}{s^2} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{4Ca}{\pi}. \quad (2.13)$$

Cette équation, sans second membre, admet comme solution une exponentielle croissante (l'exponentielle divergente en $s \rightarrow -\infty$ est rejetée). Pour le second membre, on obtient un développement qui commence par $\epsilon(s) \sim c \exp(s) + \beta s^{-2}$, le terme d'ordre suivant du développement se calcule pour compenser les restes des termes d'ordre précédents dans l'équation différentielle (2.13) : $\epsilon(s) \sim c \exp(s) + \beta s^{-2} + 6\beta s^{-4} + O(s^{-4})$. Remarque : l'équation différentielle sur ϵ admet une solution exacte à base de fonctions exponentielles intégrales, dont le développement en $s \rightarrow -\infty$ redonne bien sûr le même comportement asymptotique. On obtient finalement, à l'ordre le plus bas, le comportement asymptotique suivant :

$$h(s) \sim -s \quad (2.14)$$

$$\theta(s) \sim \pi/2 - c \exp(s) - \beta s^{-2} \quad (2.15)$$

$$\kappa(s) \sim c \exp(s) - 2\beta s^{-3} \quad (2.16)$$

$$x(s) \sim -c \exp(s) + \beta s^{-1} \quad (2.17)$$

Connaissant trois conditions aux limites physiques (sur quatre), le comportement asymptotique au bain contient donc un paramètre libre c , paramètre dit de tir, qui détermine complètement la solution et donc les conditions aux limites à la ligne de contact. La figure 2.16 présente un exemple de comportement asymptotique du système, en comparant la solution numérique et la solution asymptotique analytique. On remarque que les asymptotes sont suivies sur au moins une décade, ce qui valide l'intégration numérique.

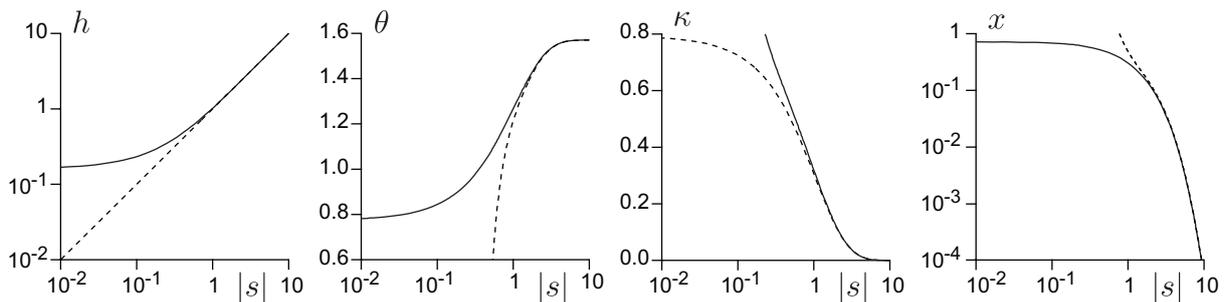


FIGURE 2.16 – Comportements asymptotiques au niveau du bain pour $Ca = 0.005$ et $c = 0.85$. Les courbes noires représentent les résultats numériques et les courbes pointillées, les comportements asymptotiques analytiques (2.14)-(2.17). L'intégration numérique démarre du bain, à grand $|s|$, du côté droit des graphiques, à une valeur (ici $|s| = 10$) suffisamment grande pour que les solutions numériques coïncident avec les comportements asymptotiques analytiques.

Conditions aux limites à la ligne de contact et extraction de $\theta_\mu(\text{Ca})$

Pour chaque valeur du paramètre libre de tir c , la solution asymptotique au bain vérifie les conditions aux limites physiques du bain. Par contre, la solution numérique complète, qui démarre par le comportement asymptotique paramétré par c , doit vérifier les conditions aux limites à la plaque : à la longueur de coupure ℓ_μ , l'altitude doit être celle mesurée expérimentalement $x_{lc}(\text{Ca})$, cette condition aux limites constitue la cible. Ce critère permet de déterminer de manière univoque la véritable valeur physique du paramètre de tir c pour chaque vitesse Ca . Pour ce système d'équations différentielles, l'altitude atteinte à la plaque à l'issue de l'intégration numérique varie de manière monotone avec le paramètre de tir, si bien que, si arrivé à la longueur de coupure, l'altitude est supérieure à l'altitude cible, on redémarre l'intégration avec un paramètre de tir c supérieur, à l'inverse, inférieur si l'altitude est inférieure à l'altitude cible. Pour converger le plus rapidement vers la bonne valeur de c , on procède par dichotomie. Pour chaque Ca , une fois la convergence sur c effectuée, on obtient le profil de l'interface vérifiant les conditions aux limites, et donc l'angle microscopique, mesuré comme l'angle de l'interface numérique à la longueur de coupure. La figure 2.17 de gauche présente deux exemples de profil d'interface, un au recul et un à l'avancée, obtenus après la convergence – pour chacun des exemples – vers la bonne valeur du paramètre de tir. La figure 2.17 de droite présente pour ces deux profils, le produit entre la courbure et l'épaisseur de fluide cisailée, κh , en fonction de la distance à la ligne de contact. La valeur de κh permet d'estimer la qualité du développement de la lubrification effectué. On remarque que seulement sur l'ordre de une décade au niveau du bain, l'incertitude et donc les corrections de l'ordre suivant du développement de l'approximation de lubrification sont environ de 10%. Sur le reste des décades l'approximation de lubrification à l'ordre effectué est satisfaisante. Par l'argument semi-quantitatif de de Gennes – voir l'équation (1.8) et la discussion – on a démontré que toutes les décades participaient de la même manière à la dissipation globale. La figure 2.17 de droite permet d'estimer que la source d'incertitude de l'approximation de lubrification effectuée provient d'une décade sur les sept, et permet de conclure que la méthode de résolution est quantitative à quelques pourcents près.

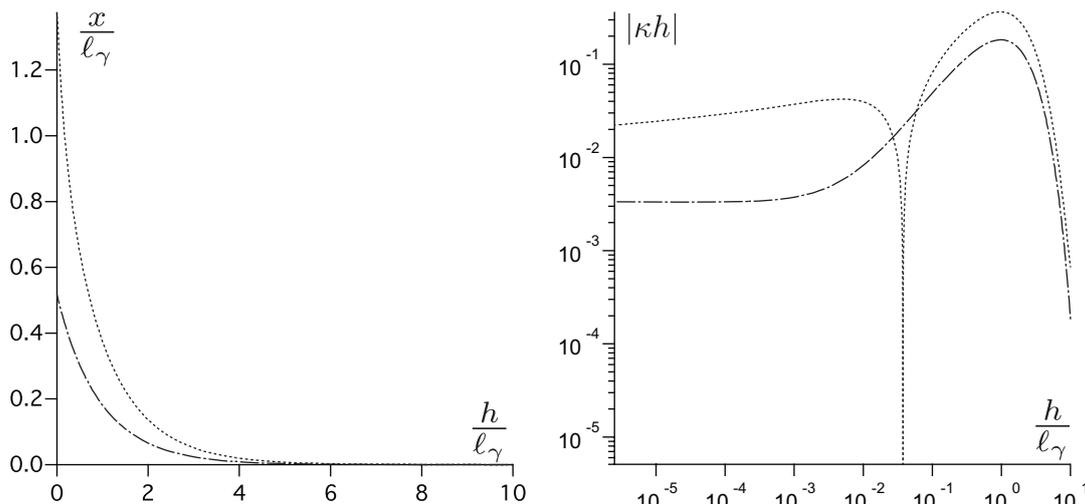


FIGURE 2.17 – A gauche, ligne en tirets et pointillés : profil du ménisque pour $\text{Ca} = -1.3 \times 10^{-3}$, $x_{lc} = 0.52\ell_\gamma$ et $\ell_\mu = 2.5 \times 10^{-6}\ell_\gamma$, la procédure de tir permet d'extraire $c \simeq 0.486$ et $\theta_\mu \simeq 1.0$; ligne pointillées : profil du ménisque pour $\text{Ca} = 7.2 \times 10^{-3}$, $x_{lc} = 1.37\ell_\gamma$ et $\ell_\mu = 2.5 \times 10^{-6}\ell_\gamma$, la procédure de tir permet d'extraire $c \simeq 1.013$ et $\theta_\mu \simeq 0.80$. A droite : pour les mêmes deux profils sont représentés par κh , les estimations de la correction en fonction de la distance à la ligne de contact.

Effet de la longueur de coupure

Dans cette partie nous étudions numériquement l'effet de la longueur de coupure. En pratique, ce paramètre dépend du liquide et est estimé par une taille moléculaire [7].

La figure 2.18 présente les résultats numériques de l'extraction de l'angle à la ligne de contact, à partir de la mesure macroscopique de l'altitude du ménisque – ou de l'angle macroscopique équivalent – en utilisant la théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification et la procédure numérique indirecte présentée à la partie précédente. La longueur de coupure microscopique ℓ_μ est variée numériquement sur deux ordres de grandeurs ce qui est physiquement très vaste, expérimentalement les longueurs de coupure microscopique varient d'une taille moléculaire à quelques dizaines, dans le cas de surfaces très peu mouillante [7]. Sur la figure 2.18, on observe qu'aux basses vitesses, la variation de la longueur de coupure n'a aucune conséquence. En effet, la dissipation hydrodynamique visqueuse est négligeable dans ce régime, ce qui sera détaillé par la suite. Pour la gamme de hautes vitesses, où le régime visqueux compte, à une vitesse fixée, en fonction de la longueur de coupure – variée sur deux décades – la variation du cosinus microscopique n'est que linéaire. Ce qui est attendu par le modèle de de Gennes, voir l'équation (1.8) où la longueur microscopique de coupure apparaît dans un logarithme. Pour des petites valeurs de la longueur de coupure, de l'ordre de l'angström, on remarque que la courbe dynamique n'est pas monotone, ce qui est contraire à la phénoménologie. Enfin, pour une longueur de coupure d'une taille de molécule d'huile silicone, soit $\ell_\mu \simeq 3.6\text{nm}$, on obtient les données représentées par les points rouges.

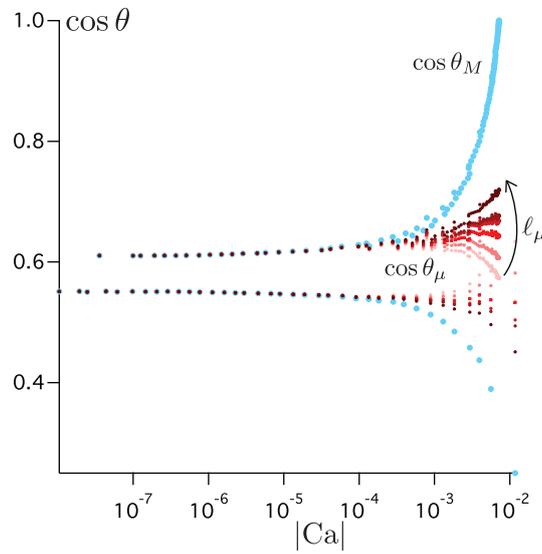


FIGURE 2.18 – Cosinus des angles dynamiques macroscopique et microscopique en fonction du nombre capillaire, en valeur absolue. La vitesse est positive pour la branche du haut et négative pour la branche du bas. Les points bleus sont les mesures expérimentales macroscopiques $\cos \theta_M = (x_{lc}/\ell_\gamma)\sqrt{1 - (x_{lc}/2\ell_\gamma)^2}$. Les points, du rose clair au rouge foncée, sont les angles microscopiques extraits numériquement pour différentes longueurs de coupure ℓ_μ allant de $10^{-7}\ell_\gamma$ à $10^{-5}\ell_\gamma$. Où $\ell_\gamma \simeq 1.44\text{ mm}$.

2.4 Processus dynamique localisé au voisinage la ligne de contact pour une surface rigide

On rappelle que l'expérience de mouillage dynamique d'huile silicone V100 d'un *waffer* recouvert de fluoro-polymères permet de mesurer les quantités macroscopiques suivantes : la hauteur du ménisque – ou l'angle macroscopique θ_M équivalent défini à l'équation (1.10) – en fonction de la vitesse de la plaque adimensionnée Ca . La théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification et la méthode numérique détaillée précédemment permettent d'extraire l'angle de l'interface à la ligne de contact $\theta_\mu(Ca)$. Dans ce cas, la longueur de régularisation de la divergence à la ligne de contact est choisie à une taille de polymère de l'huile silicone [14]. L'huile silicone V100 est composée de chaînes de $\simeq 150$ monomères de taille $\simeq 0.3\text{nm}$. La taille moléculaire donnée par leur rayon Gaussien vaut $\ell_\mu = 3.6\text{ nm}$. On obtient ainsi les données de l'angle microscopique pour chaque vitesse de plaque, présentées à la figure 2.19. Cette méthode générale, qui allie une expérience précise à l'échelle macroscopique et la théorie de l'hydrodynamique de l'écoulement moyen permet d'extraire la quantité phare du mouillage : l'angle à la ligne de contact. Ce travail de thèse a permis pour une première fois d'extraire la valeur de l'angle à la ligne de contact, à l'avancée et au recul, sur six décades de vitesses.

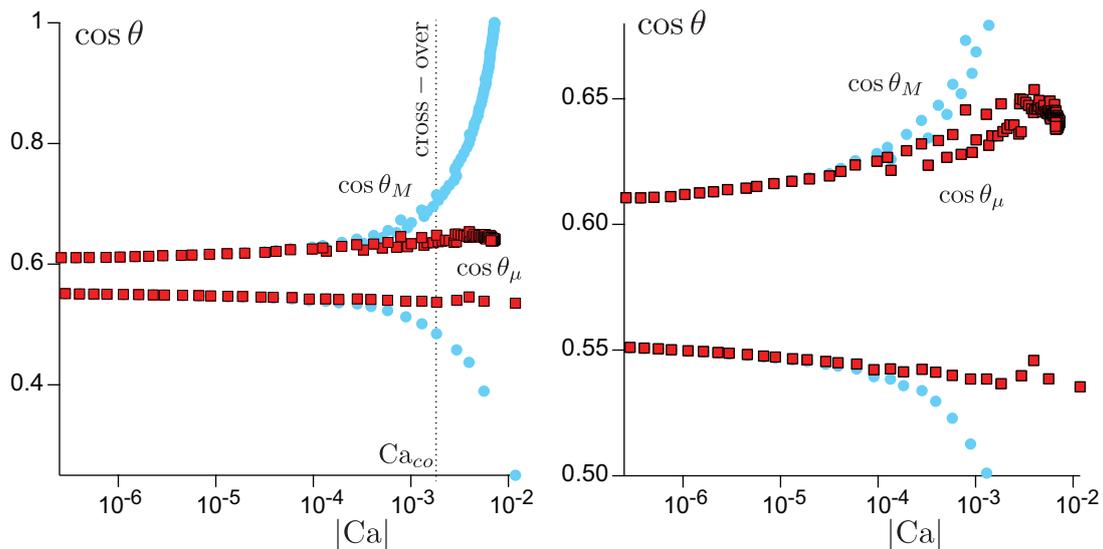


FIGURE 2.19 – A gauche : Cosinus des angles macroscopiques et microscopiques en fonction du nombre capillaire, en valeur absolue. Les données du haut correspondent au recul, la plaque sort du bain, celles du bas à l'avancée, la plaque plonge dans le bain. Les points bleus sont les mesures expérimentales macroscopiques $\cos \theta_M = (x_{lc}/\ell_\gamma)\sqrt{1 - (x_{lc}/2\ell_\gamma)^2}$. Les points rouges sont les angles microscopiques extraits. L'axe des nombres capillaires est représenté en échelle logarithmique pour mettre en avant la dynamique à basse vitesse. A droite : zoom sur les données expérimentales macroscopiques et microscopiques, pour mettre en valeur les variations des angles aux faibles vitesses.

Le passage de l'angle macroscopique à l'angle microscopique permet une première analyse très importante. On distingue deux régimes dynamiques de vitesses. Un régime de hautes vitesses, au dessus de $Ca_{co} \simeq 10^{-3}$, où l'angle macroscopique est très différent de l'angle microscopique, c'est le domaine où la dissipation visqueuse de l'écoulement moyen compte. Et un régime à plus basses vitesses, où l'angle macroscopique est identique à

l'angle microscopique, la dissipation visqueuse de l'écoulement moyen est négligeable – le ménisque moyen n'est pas déformé par l'écoulement visqueux.

Cette première remarque, sur l'existence de deux régimes dynamiques pour l'angle macroscopique nous permet de répondre à une première question présente dans la littérature : comment interpréter les angles d'avancée et de recul mesurés expérimentalement par les protocoles dynamiques classiques – gonflement/dégonflement de goutte ou goutte sur un plan incliné ? Selon notre observation expérimentale aux échelles macroscopique et microscopique, nous prédisons que pour une expérience de relaxation de goutte après une d'injection de liquide, il y aura deux phases de relaxation. Une première phase relativement rapide, où les vitesses sont au dessus de $Ca_{co} \simeq 10^{-3}$ et l'angle macroscopique varie de manière notable : sur la figure 2.19 on remarque que dans ce régime de haute vitesse, l'angle macroscopique varie en cosinus de plusieurs décimales sur environ une décade en vitesse. Cette première phase de relaxation correspond au régime de hautes vitesses, où l'hydrodynamique compte. Puis une seconde phase, beaucoup plus lente où l'angle macroscopique varie très peu et les vitesses sont faibles : sur la figure 2.19 on remarque que dans ce régime de basse vitesse, l'angle macroscopique varie en cosinus seulement d'une fraction de décimale sur quatre décades en vitesse. Nous interprétons donc les angles d'avancée et de recul – mesurés par les protocoles expérimentaux classiques – comme les angles macroscopiques correspondants au changement de régimes, mesurés à l'instant où l'expérimentateur ne remarque plus de variation de l'angle macroscopique. Pour la surface de fluoro-polymères et l'huile silicone V100, on trouverait à la vitesse limite basse du changement de régimes : $\cos \theta_A \simeq 0.52$ et $\cos \theta_R \simeq 0.64$.

De plus, cette décomposition entre la dissipation hydrodynamique à toutes les échelles – représentée par la variation de l'angle macroscopique avec la vitesse – et le second processus dissipatif localisé au voisinage de la ligne de contact – représenté par la variation de l'angle microscopique – permet de comprendre la dynamique de la ligne de contact de manière unifiée, sur toutes les échelles de vitesses, à l'avancée et au recul. La décomposition que nous avons effectuée démontre l'importance de la prise en compte du processus dynamique localisée au voisinage de la ligne de contact et l'écoulement visqueux hydrodynamique. Cette imbrication des différents processus dissipatifs est au cœur de l'unification de la dynamique présentée dans cette thèse. Pour prédire le comportement dynamique aux hautes vitesses de manière quantitative, il faut connaître et prendre en compte les processus dynamiques localisées à la ligne de contact. Même si les variations de l'angle microscopique semblent faibles dans le régime des hautes vitesses, comme l'angle microscopique constitue la condition aux limites de l'interface, ses variations ont un effet notable sur la dynamique aux grandes vitesses – notamment la vitesse critique d'entraînement d'un film liquide – et aux grandes échelles – l'altitude du ménisque.

Deuxièmement, on observe que le cosinus de l'angle microscopique varie de manière logarithmique avec la vitesse, ce qui est la signature d'une dynamique thermiquement activée et de défauts présents sur la surface. L'équation phénoménologique d'activation thermique dite d'Arrhenius (2.1) prédit un comportement dynamique purement logarithmique, c'est-à-dire, des droites dans la représentation semi-logarithmique de la figure 2.19 et de plus, l'équation (2.1) prédit une parfaite symétrie pour le comportement dynamique entre les vitesses positives et négatives. Or, la précision des données expérimentales permet d'observer une dissymétrie entre les comportement dynamiques à l'avancée et au recul : on remarque sur la figure 2.19 de droite, que la branche du haut n'a pas la même pente que la branche du bas. Dans un premier temps on ajuste séparément les données dynamiques d'avancée et de recul par l'équation (2.1). On extrait ainsi deux longueurs d'activation

de l'échelle du nanomètre : $\ell \simeq 7.6$ nm pour les vitesses négatives et $\ell \simeq 5.9$ nm pour les vitesses positives. Cette description séparée pour la dynamique n'est pas satisfaisante. De plus l'équation utilisée ne permet pas d'extraire d'information sur l'amplitude et la longueur des barrières de potentiel effectif créées par les défauts. Aussi, elle ne reproduit pas la légère courbure des données et ne fournit pas non plus l'origine de la dissipation.

Ces observations amènent à formuler un certain nombre de questions, réunies autour de trois axes :

Comment est produit le paysage énergétique à partir des défauts ? Comment s'interprète les données expérimentales vis-à-vis des notions d'hystérésis et des angles de dé-piégeage ?

Comment décrire la dynamique de la ligne de contact sur les défauts ? Peut-on prédire de manière quantitative, avec le moins de paramètres possibles, les données expérimentales ? Notamment, prédire de manière cohérente les dynamiques d'avancée et de recul dans une compréhension unique ? Comment les écoulements visqueux au voisinage de la ligne contact influence sa dynamique ?

Comment s'interprète les données expérimentales vis-à-vis des phénomènes collectifs, critiques de dé-piégeage de ligne de contact dans un paysage énergétique ? Les théories de phénomènes critiques prédisent qu'au point critique, à l'angle de dé-piégeage, les fluctuations sont macroscopiques alors que la longueur d'activation extraite est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'étude de ces trois axes – les défauts et l'hystérésis ; la dynamique visqueuse et thermiquement activée ; et les phénomènes collectifs de défauts – structure la suite de cette partie portant sur les surface rigides. Le travail de recherche effectuée a pour ambition de combiner ces trois ingrédients. Les questions spécifiques à chaque aspect sont abordées au cours du développement.

2.4.1 Modèle quantitatif du processus localisé au voisinage de la ligne de contact

Dans cette partie, nous présentons un modèle quantitatif prédictif de la dynamique localisée au voisinage de la ligne de contact : de la relation $\theta_\mu(\text{Ca})$. Une justification plus complète de ce modèle et la réponse aux questions qu'il soulève sont reportées aux parties 2.5, 2.6 et 2.7. Nous nous concentrons ici, sur l'interprétation physique des données et des ingrédients nécessaires à leur prédiction.

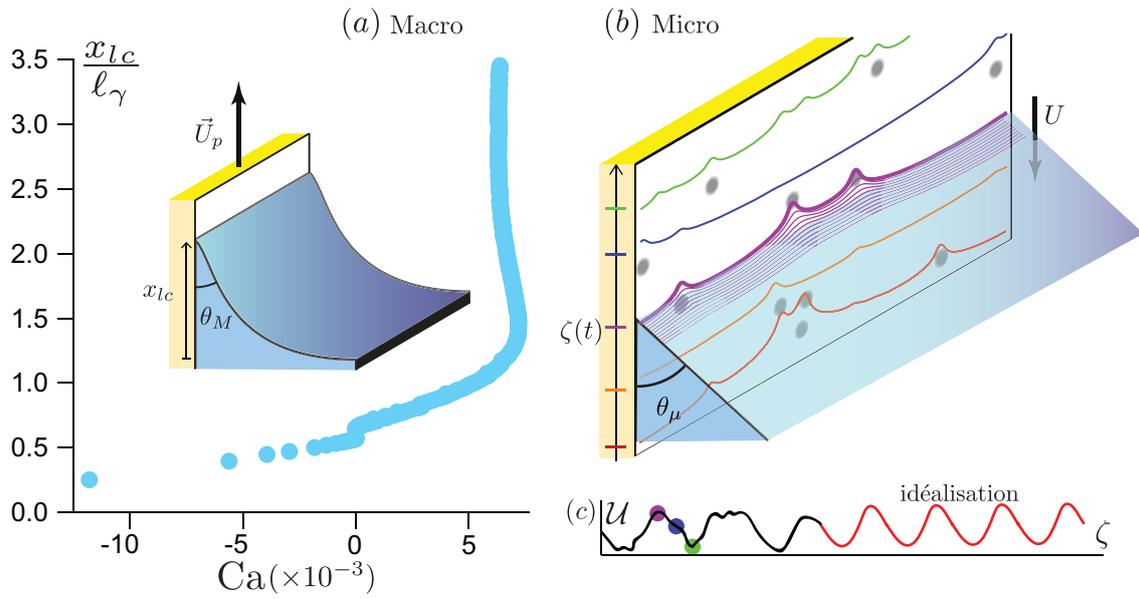


FIGURE 2.20 – (a) : mesures expérimentales de la hauteur du ménisque effectuées à l'échelle macroscopique et donc sur la moyenne de la ligne de contact. (b) : représentation du ménisque aux échelles inférieures à ℓ_γ , le coin de liquide bleu est l'interface moyenne et stationnaire formant un angle θ_μ . La présence de défauts sur la surface, représentés par les points gris, déforme la ligne de contact et le ménisque par rapport à l'interface moyenne et stationnaire. (c) Energie libre du système composé des trois interfaces réduite à la coordonnées de réaction, la position moyenne de la ligne de contact $\zeta(t)$. A chaque position moyenne ζ , la ligne de contact et l'interface sont déformées dans la configuration qui minimise l'énergie totale. Pour chaque position moyenne ζ , connaissant la configuration microscopique, on peut donc estimer l'énergie totale du système.

Décomposition modale :

La figure 2.20(a) présente les mesures effectuées. On souhaite insister ici, sur le fait que les mesures réalisées à la résolution du micromètre pour la hauteur du ménisque, portent donc sur la position moyenne spatiale de la ligne de contact stationnaire. En réalité, comme illustré sur la figure 2.20(b), la présence de défauts sur la surface déforme la ligne de contact et l'interface du ménisque au voisinage de la ligne de contact. Ces déformations spatiales et temporelles – par rapport à la position moyenne et stationnaire de la ligne de contact et de l'interface, représentées par le coin bleu d'angle θ_μ sur la figure 2.20(b) – ne sont pas observées expérimentalement car, plus petites que notre résolution expérimentale. En plus de la distinction entre les échelles macroscopique et microscopique, le cœur de notre raisonnement est cette décomposition modale entre les quantités – moyennes spatialement et stationnaires – mesurées expérimentalement (x_{lc} , Ca et θ_μ) et les configu-

rations microscopiques perturbées spatialement et fluctuantes temporellement, adoptées par la ligne de contact. Notre objectif est de comprendre comment les hétérogénéités de la surface du solide, le bruit d'origine thermique, les écoulements visqueux fluctuants et les déformations de la ligne de contact interagissent ensemble et affectent les quantités moyennes mesurées expérimentalement : la vitesse moyenne de la ligne de contact et l'angle microscopique moyen.

L'extraction de l'angle microscopique par la théorie hydrodynamique permet de retirer de la dynamique, la dissipation visqueuse de l'écoulement moyen. L'effet des défauts, de l'agitation thermique et de la dissipation visqueuse due aux déplacements intermittents de la ligne de contact sont contenus dans les données expérimentales Ca versus θ_μ et illustrés par la figure 2.19. La suite du développement présente les ingrédients physiques essentiels au modèle. On rappelle que les justifications complètes sont reportées aux parties 2.5, 2.6 et 2.7.

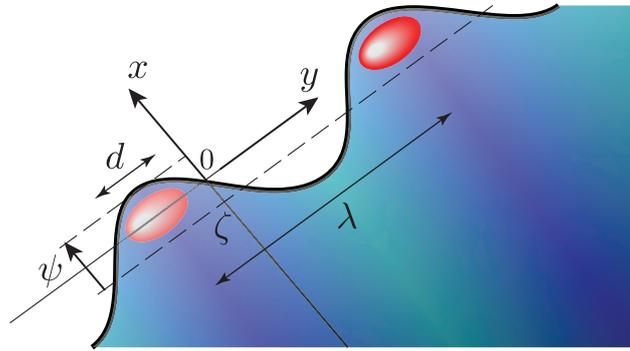


FIGURE 2.21 – Illustration vue du dessus, de la surface du solide, de la ligne de contact déformée et de l'interface spatialement modulée par un réseau périodique de défauts chimiques de taille d et espacés de λ . ζ est la position moyenne de la ligne de contact, ψ est l'amplitude de la déformation. Ici les défauts sont plus mouillants que la surface de référence ($\mathcal{C} > 0$).

Pour décrire la dynamique stochastique de l'évolution de la position moyenne de la ligne de contact on décompose son profil de la manière suivante : $x = \zeta(t) + \psi(t)\epsilon(y)$, où on isole la position moyenne, $\zeta(t)$, des perturbations spatiales $\epsilon(y)$ dont l'amplitude $\psi(t)$ fluctue. La figure 2.21 illustre la ligne de contact et sa décomposition modale.

Théorie du chemin de réaction :

On procède par l'approche du chemin de réaction, en réduisant la dynamique de toute la ligne de contact perturbée $\zeta(t) + \psi(t)\epsilon(y)$, à un seul degré de liberté $\zeta(t)$. Cette coordonnée de réaction évolue donc dans un potentiel effectif $\mathcal{U}(\zeta)$ qui comporte des puits et des barrières, comme illustré par la figure 2.20(c). Par effectif, on signifie que le potentiel provient des défauts mais aussi de la relaxation à l'équilibre des autres degrés de liberté (ψ et $\epsilon(y)$). L'expression du potentiel effectif est donnée dans la suite. La force externe qui s'applique sur la coordonnée de réaction ζ est donnée par le déséquilibre de la force de Young : $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_e)$, où θ_e est l'angle microscopique moyen le long de la ligne de contact à l'équilibre. La dissipation est le dernier ingrédient pour modéliser la dynamique de la coordonnée de réaction. On rappelle que la dissipation visqueuse due à l'écoulement moyen est déjà prise en compte dans le passage de l'angle macroscopique à l'angle microscopique. Cependant, les fluctuations de l'interface et de la ligne de contact sont responsables d'écoulements visqueux fluctuants qui induisent une sur-dissipation,

cela mène à une force de friction de la forme $-d_\zeta \eta \dot{\zeta}$. Où η est la viscosité dynamique et $\dot{\zeta}$ est la vitesse instantanée de la position moyenne de la ligne de contact. d_ζ est le coefficient adimensionné de la sur-dissipation qui peut être déterminé par l'approximation de lubrification pour les écoulements fluctuants. Aux échelles de la ligne de contact, les effets inertiels étant complètement négligeables, l'équation de Langevin décrivant la dynamique de la ligne de contact est :

$$d_\zeta \eta \dot{\zeta} = \gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_e) - \frac{1}{\lambda} \frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} + \sqrt{\frac{2d_\zeta \eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}_\zeta(t) \quad (2.18)$$

où $\mathcal{W}_\zeta(t)$ est un bruit blanc gaussien de moyenne nulle delta-corrélé en temps et normalisé à 1, pour modéliser l'agitation thermique. On reconnaît pour le terme de gauche, la force de friction d'origine visqueuse. Cette force est équilibrée à droite par la force externe et la force qui dérive du potentiel effectif.

Modélisation des hétérogénéités et potentiel réduit :

Désormais, pour utiliser cette équation de Langevin, afin de calculer la vitesse moyenne $\bar{\dot{\zeta}}$ en fonction de l'angle θ_μ , il faut déterminer la forme du potentiel dans lequel se déplace la coordonnée de réaction ζ . Ce potentiel provient en partie des défauts présents sur la surface rigide. On laisse de côté, pour le moment, la discussion sur les effets collectifs de défauts aléatoires; cette question est abordée à la partie 2.7. Comme la figure 2.21 l'illustre, nous considérons le cas de défauts chimiques identiques Gaussiens, répartis de manière périodique sur la surface. Les défauts sont caractérisés par la longueur d'onde entre les défauts λ , le largeur des Gaussiennes d , ainsi que leur force \mathcal{C} . La dynamique peut alors se ramener à une description par unité de longueur λ selon la direction de la ligne de contact. L'énergie réduite, \mathcal{U} , contient deux contributions : le paysage énergétique de la surface du solide comportant les défauts et l'énergie capillaire due à la déformation de l'interface liquide/vapeur. La déformation de l'interface liquide/vapeur agit comme un ressort qui rappelle la ligne de contact vers sa configuration non déformée [64]. La présence de défauts Gaussiens – en force – induit un paysage énergétique selon la fonction erreur, notée erf, qui est évaluée à la position de la ligne de contact sur le défaut : $\zeta + \psi(\zeta)$. Ainsi le paysage énergétique réduit pour la coordonnée ζ est :

$$\mathcal{U}(\zeta) = \gamma \left[\mathcal{C} \lambda d \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf} \left[\frac{\zeta + \psi(\zeta)}{d\sqrt{2}} \right] + \pi \kappa \psi(\zeta)^2 \right]. \quad (2.19)$$

L'énergie effective quadratique $\pi \kappa \psi^2$ est associée à la réponse linéaire qui s'oppose aux déformations de la ligne de contact et provient de l'énergie de surface de l'interface liquide/vapeur et de la réduction des degrés de liberté représentés par $\epsilon(y)$. La constante κ est la raideur de cette déformation et dépend de λ et de d .

En suivant l'approche du chemin de réaction, l'amplitude de la déformation de la ligne de contact ψ , dépend de la coordonnée de réaction ultime : ζ . $\psi(\zeta)$ est sélectionné par la minimisation de l'énergie libre par rapport aux variations de ψ . Ici, on se place dans le cas de défauts dénommés *faibles* au sens de Joanny et de Gennes [64]. C'est-à-dire que la fonction $\psi(\zeta)$ est mono-valuée : comme illustré schématiquement par la figure 2.20(b), à chaque position moyenne de la ligne de contact ζ , il n'y a qu'une seule amplitude de déformation ψ , et donc qu'une seule configuration microscopique de la ligne de contact qui minimise l'énergie libre. Par définition des défauts *faibles*, il n'y a pas d'hystérésis : à l'avancée et au recul, pour chaque position moyenne de la ligne de contact, il n'y a

qu'une seule configuration microscopique de la ligne de contact, qu'une seule amplitude de déformation $\psi(\zeta)$. Ce travail de thèse montre, que même pour des défauts *faibles*, le paysage énergétique réduit présente des puits et des barrières qui piègent la ligne de contact.

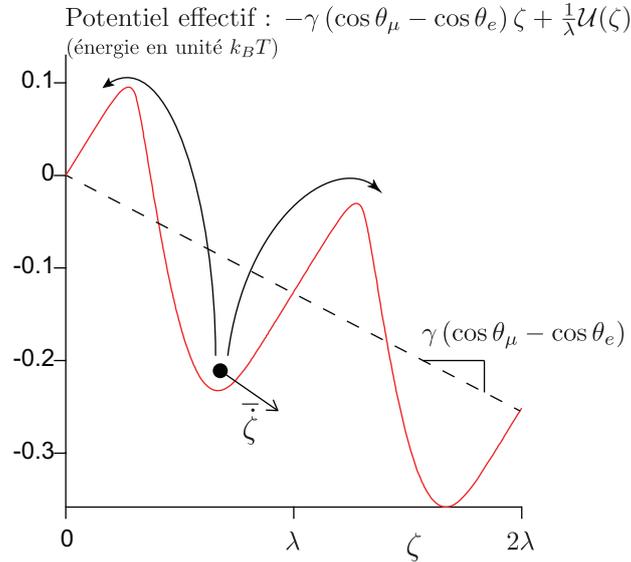


FIGURE 2.22 – Représentation schématique de la dynamique de Langevin (2.18). La courbe rouge représente le potentiel effectif : le potentiel réduit $\mathcal{U}(\zeta)$ pour la coordonnée de réaction ζ et en prenant en compte le travail de la force externe, qui biaise le potentiel de $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_e)$. Le potentiel représenté correspond aux paramètres $\lambda = 18$ nm, $d = 2$ nm et $\mathcal{C} = 0.12$. Le rond noir illustre la coordonnées de réaction qui se déplace à la vitesse moyenne $\bar{\zeta}$. Les deux flèches par dessus les barrières de potentiel représentent les tentatives de franchissement, dues à l'agitation thermique.

Application du modèle aux données expérimentales :

Désormais, le modèle dynamique décrit par l'équation de Langevin (2.18) est complètement déterminé – l'ensemble des justifications est reporté à la partie 2.6. Par des simulations numériques de l'équation de Langevin (2.18), on calcule la vitesse moyenne $\bar{\zeta}$ (la notation $\bar{\quad}$ signifie la moyenne temporelle) en fonction de la force externe, qui est liée à l'angle microscopique moyen de la ligne de contact θ_μ . La figure 2.22 représente le potentiel effectif – biaisé par la force externe – dans lequel la coordonnées de réaction ζ se déplace soumise à l'agitation thermique. Les paramètres κ et d_ζ ainsi que la fonction $\psi(\zeta)$ sont déterminés à la partie 2.6. Ce modèle comporte quatre paramètres physiques : l'angle d'équilibre statique θ_e , l'amplitude des défauts \mathcal{C} , leur largeur d et leur période λ . Ces quatre paramètres affectent les différentes caractéristiques de la courbe dynamique $\theta_\mu(\text{Ca})$ prédite par l'équation de Langevin (2.18). L'analyse paramétrique complète permettant l'ajustement des données expérimentales par le modèle est reportée à la partie 2.6. De manière simplifiée, dans la représentation $\cos \theta_\mu(\text{Ca})$ en échelle semi-logarithmique comme à la figure 2.23 : λ contrôle la pente moyenne des branches logarithmiques dynamiques d'avancée et de recul, d contrôle la dissymétrie de ces pentes, \mathcal{C} contrôle l'écart entre les deux branches et θ_e correspond à l'angle d'équilibre statique. Le meilleur ajustement des données expérimentales est présentée à la figure 2.23 et correspond à $\lambda \simeq 18$ nm

(on trouve de manière cohérente avec la prédiction de la relation d'Arrhenius (2.1), une longueur d'activation de le dizaine de nanomètres); un des apports majeur de ce modèle est la caractérisation complète des défauts : $d \simeq 2$ nm, $\mathcal{C} \simeq 0.12$ et la mesure de l'angle d'équilibre $\cos \theta_e \simeq 0.5689$. De plus, on prédit l'ensemble des données de manière quantitative, notamment la dissymétrie qui provient directement de la taille des défauts Gaussiens.

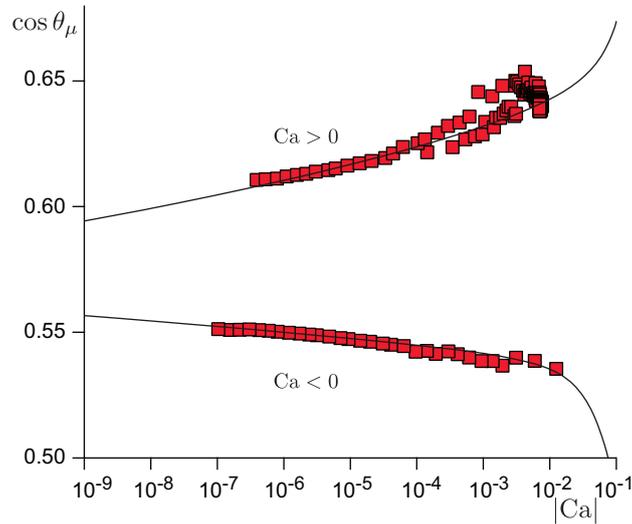


FIGURE 2.23 – Angle microscopique en fonction du nombre capillaire pour la dynamique de mouillage d'une surface de fluoro-polymères par de l'huile silicone. Les points correspondent aux mesures expérimentales : pour la branche du haut, la plaque sort du bain, la ligne de contact recule; pour la branche du bas, la plaque plonge dans le bain, la ligne de contact avance. La courbe noire est la prédiction du modèle 2.18 introduit dans cette partie pour $\lambda \simeq 18$ nm, $d \simeq 2$ nm, $\mathcal{C} \simeq 0.12$ et $\cos \theta_e \simeq 0.5689$.

Nous avons démontré que l'on pouvait prédire les mesures expérimentales par des défauts *faibles*, donc, en absence d'hystérésis pour le système. Le modèle permet aussi de déterminer les angles microscopiques théoriques de dé-piégeage à température nulle, définis par les forces seuils nécessaires pour mettre en mouvement la ligne de contact dans un sens ou dans l'autre, en l'absence d'agitation thermique. Ces forces seuils sont estimées par l'amplitude de la force issue du paysage énergétique : $dU/d\zeta$. Sur la figure 2.22, on comprend qu'il existe un biais seuil – une force externe seuil – au-delà de laquelle, le potentiel ne présente plus d'extrema locaux. En dessous de cette force externe seuil, et en l'absence d'agitation thermique, la ligne de contact reste piégé dans un des puits. Les détails sont reportés à la partie 2.6. On trouve pour l'avancée $\cos \Theta_A \simeq 0.53$ et pour le recul $\cos \Theta_R \simeq 0.66$. Ces deux angles – en plus d'être numériquement différents – sont surtout conceptuellement différents des deux angles macroscopiques dynamiques expérimentaux d'avancée et de recul – pour les détails, voir la discussion précédente de la figure 2.19 où on trouve $\cos \theta_A \simeq 0.52$ et $\cos \theta_R \simeq 0.64$, déterminés par le changement de régime entre celui de basse vitesse où la dynamique thermiquement activée domine et celui de haute vitesse où il faut prendre en compte l'écoulement visqueux moyen à toutes les échelles. De manière remarquable, aucune de ces deux paires d'angles n'est lié à l'hystérésis dans le cas de défauts *faibles*.

Finalement, par la description du processus dissipatif localisé au voisinage de la ligne de contact, nous avons établi un modèle prédictif cohérent des variations de l'angle mi-

croscopique en fonction de la vitesse. Nous pouvons désormais réappliquer la théorie hydrodynamique de l'écoulement moyen dans l'approximation de lubrification pour prédire l'altitude du ménisque sur la plaque. La condition aux limites réelle sur l'angle à la ligne de contact étant prédite de manière quantitative par la solution de l'équation de Langevin (2.18). Sur la figure 2.24, la courbe jaune représente le modèle prédictif complet de la dynamique, basé sur le modèle du processus microscopique et sur la théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification. On remarque l'excellent accord sur toutes les gammes de vitesse, à l'avancée et au recul, avec la description du changement de régime aux vitesses tendant vers zéro, et l'instabilité de la transition d'entraînement aux plus hautes vitesses. Ce modèle contient seulement quatre paramètres physiques ajustables portant sur les propriétés des défauts *faibles*. Nous avons montré que l'hystérésis n'est pas nécessaire pour analyser les données, et que l'apparente discontinuité de l'altitude – ou du cosinus de l'angle macroscopique – entre les vitesses positives et négatives tendant vers zéro, dans la représentation en échelle linéaire pour la vitesse, ne correspond pas du tout à l'existence d'hystérésis – mais au processus thermiquement activé. Aussi, le modèle prédit une continuité à vitesse nulle entre les dynamiques d'avancée et de recul. A l'équilibre statique, le ménisque est à l'altitude $\ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_e)}$.

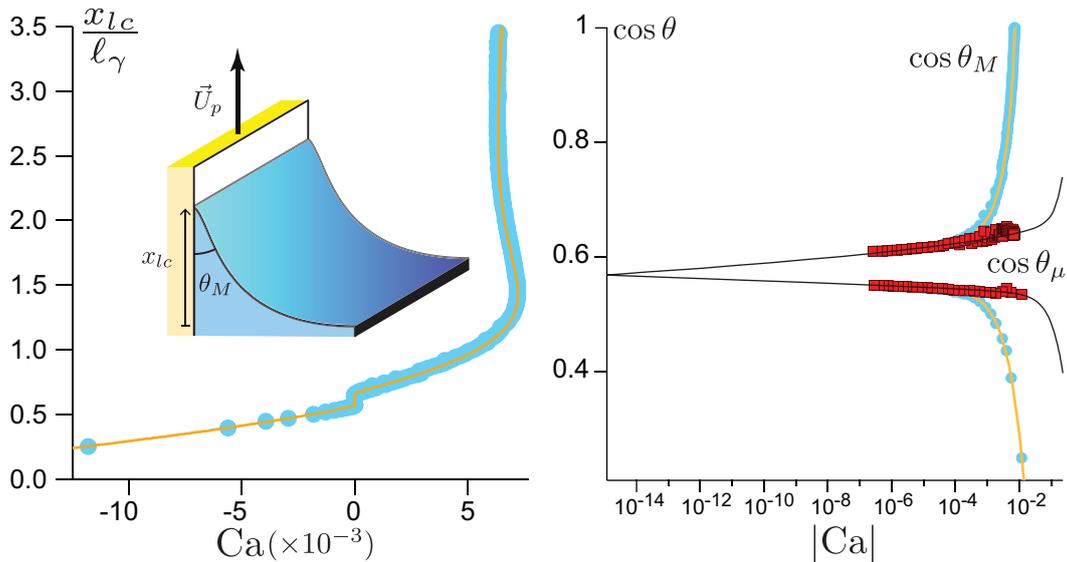


FIGURE 2.24 – A gauche : altitude x_{lc} de la ligne de contact normalisée par la longueur capillaire en fonction de la vitesse adimensionnée en échelle linéaire. Les points bleus représentent les données expérimentales macroscopiques de mouillage dynamique d'une surface de fluoro-polymères par de l'huile silicone V100. La courbe jaune représente le modèle complet dynamique de la ligne de contact. A droite : cosinus des angles en fonction de la vitesse adimensionnée en échelle logarithmique. Les points bleus représentent les mesures macroscopiques, les points rouges les mesures extraites microscopiques. Les courbes continues représentent les prédictions du modèle : la courbe noire est la prédiction par l'équation de Langevin 2.18, la courbe jaune représente le modèle complet dynamique macroscopique.

2.4.2 Conclusion et questions ouvertes

Nous rappelons que le passage de la quantité macroscopique, la hauteur du ménisque – équivalent à l’angle macroscopique comme défini à l’équation (1.10) – à l’angle microscopique, s’interprète du point de vue de phénomène de dissipation extrait. L’information $\theta_M(\text{Ca})$ contient tous les phénomènes de dissipation, ceux de l’écoulement moyen à toutes les échelles et ceux affectant θ_μ , car l’angle microscopique constitue la condition aux limites de l’hydrodynamique et a donc un effet crucial sur l’écoulement à toutes les échelles. Le passage de l’angle macroscopique à l’angle microscopique permet donc d’extraire la dissipation de l’écoulement moyen. Le reste des phénomènes éventuels est contenu dans le comportement dynamique $\theta_\mu(\text{Ca})$ et dépend des processus physiques localisées au voisinage de la ligne de contact.

A partir des données expérimentales, nous avons identifié deux régimes dynamiques. A basse vitesse, la dissipation visqueuse de l’écoulement moyen est négligeable et le second processus localisé au voisinage de la ligne de contact domine. A haute vitesse, la dissipation visqueuse de l’écoulement moyen domine, mais, et c’est un point important, sans que le second processus soit négligeable. Par cette décomposition des processus dynamiques, nous interprétons les angles d’avancée et de recul – mesurés expérimentalement par les protocoles de relaxation classiques – comme les angles macroscopiques mesurés au changement de régimes dynamiques.

Les données expérimentales dynamiques microscopiques présentent la signature d’un processus activé thermiquement. Les défauts et les déformations de l’interface associées, créent un potentiel effectif pour la ligne de contact. Nous avons démontré que des défauts *faibles*, en absence d’hystérésis donc, pouvait produire un potentiel rugueux, et impliquer l’existence d’angles de dé-piégeage à l’avancée et au recul à température nulle. En résumé, les défauts *faibles* n’induisent pas d’hystérésis mais des angles de dé-piégeage à température nulle. Les angles expérimentaux d’avancée et de recul ne correspondent pas à l’hystérésis, mais aux défauts et aux processus dynamiques. Cette distinction des notions par un travail expérimental constitue une partie du travail original de cette thèse par rapport à la littérature. Cette distinction comporte une importance pratique cruciale pour la caractérisation des surfaces. L’étude dynamique sur une large gamme de vitesse apparaît comme la méthode fiable pour caractériser une surface.

Les données expérimentales et le modèle soulèvent un certains nombres de questions spécifiques, nouvelles. Les questions portent sur la validité et la justification complète avec l’expérience du modèle employé :

Dans la littérature, la dynamique de la ligne de contact est mesurée selon une variété de méthodes dans différentes géométries : de la relaxation de goutte en étalement sur un solide [112, 155], au tirage d’une fibre [105, 152] ou d’une plaque [27, 114] hors d’un bain. Dans chaque cas, l’objectif est de déterminer la relation entre la vitesse – ou le nombre capillaire – de la ligne de contact et l’angle de contact – ou de manière plus générale, la force de Young. Plusieurs modèles de dynamique de la ligne de contact sur un défaut unique ont prédit un comportement qui dépend du type de contrôle. Entre un contrôle en vitesse, où la vitesse de la ligne de contact est imposée, et un contrôle en force, où l’angle de la ligne de contact est imposé [48]. Pour comprendre l’importance du type de contrôle et la conséquence sur la dynamique, on peut considérer en guise d’exemple la friction solide, où un palet se déplace sur une surface. Le mouvement de collé-glissé ne peut être observé que dans le cas où on impose la force qui s’exerce sur le palet et non sa vitesse. Dans chacune des expériences, la question du paramètre de contrôle doit donc être abordée. La réponse à cette question est loin d’être évidente. Concrètement,

l'expérience de mouillage d'une surface recouverte de fluoro-polymères par l'huile silicone de ce travail de thèse est réalisée avec le montage classique de *dip-coating*, où la vitesse de la plaque qui plonge et sort du bain liquide est imposée par un moteur de translation – la partie 2.2 donne les détails complets du protocole. Dans ce cas, le moteur impose la vitesse moyenne de la ligne de contact mais pas nécessairement sa vitesse instantanée. En effet de manière a priori surprenante, comme détaillé précédemment, ces résultats s'interprètent par une équation de Langevin – pour modéliser l'effet de l'agitation thermique – à *force* imposée : le déséquilibre de la force de Young. Dans la suite, grâce au travail effectué au cours de ma thèse, les différents comportements dynamiques de la ligne de contact sont expliqués, soit décrit par un contrôle en force soit un contrôle en vitesse, suivant la "raideur du ménisque" [40] – notion qui sera détaillée dans la suite – plutôt que la méthode expérimentale.

Le succès du modèle proposé pour prédire quantitativement l'expérience implique les questions suivantes liées à sa justification complète : Comment justifier l'approche du chemin de réaction ? Dans quelle mesure peut-on réduire la description de tous les modes de déformation de la ligne de contact à une seule coordonnée de réaction : la position moyenne de la ligne de contact ? Quel est l'effet de défauts *forts*, pour la réduction – auquel cas le potentiel réduit à ζ serait bistable – et pour la dynamique ? Comment interpréter la longueur d'activation λ ? Quel est l'effet collectif de défauts aléatoires ? Dans quelle mesure peut-on décrire une surface réelle par un modèle de défauts Gaussiens identiques et périodiques ? Dans quelle mesure peut-on remonter à des caractéristiques de la surface réelle en étudiant la dynamique de ligne de contact (densité, amplitude et taille des défauts, etc.) ?

Le modèle de cette partie s'appuie sur une décomposition modale et une réduction énergétique par l'approche du chemin de réaction. Cette approche est peu contrôlée et soulève de nombreuses questions. On souhaite donc développer une approche rigoureuse théorique. Les ingrédients nécessaires sont les suivants : l'hydrodynamique des écoulements dues aux fluctuations de la ligne de contact, la présence de défauts sur la surface rigide et le bruit thermique.

2.5 Hydrodynamique modale et rhéologie de la ligne de contact

Dans cette partie, nous allons étudier théoriquement le comportement hydrodynamique de l'écoulement visqueux et de la ligne de contact que forme un ménisque sur une plaque hétérogène et soumise à l'activation thermique. Le travail présenté ici, est un des aboutissements de notre collaboration avec Mauro Sbragaglia et Daniele Belardinelli de l'université de Rome "Tor Vergata". Cette partie reprend un manuscrit en soumission à la revue PRFluid et disponible sur arXiv [101].

Pour obtenir une description complète de la dynamique d'une ligne de contact sur une surface rigide hétérogène et une prédiction quantitative des données expérimentales, ainsi qu'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées par les données expérimentales, nous proposons le modèle suivant, basé sur l'hydrodynamique d'une ligne de contact sur une surface hétérogène.

Comme l'illustre la figure 2.25, nous considérons désormais, en plus de l'écoulement moyen, les perturbations temporelles et spatiales de la ligne de contact autour de sa hauteur d'équilibre dynamique – la plaque étant en translation à vitesse constante. Nous décomposons les déformations temporelles et spatiales de la ligne de contact en modes fréquentiels et spatiaux. Le comportement hydrodynamique de la ligne de contact est caractérisé par le rapport entre sa variation de hauteur et d'angle, selon les différents modes de déformation, en phase et en amplitude. On parle ainsi de rhéologie pour la ligne de contact – nous précisons que le liquide est purement Newtonien, le déphasage provient de la sur-dissipation visqueuse associée aux déformations.

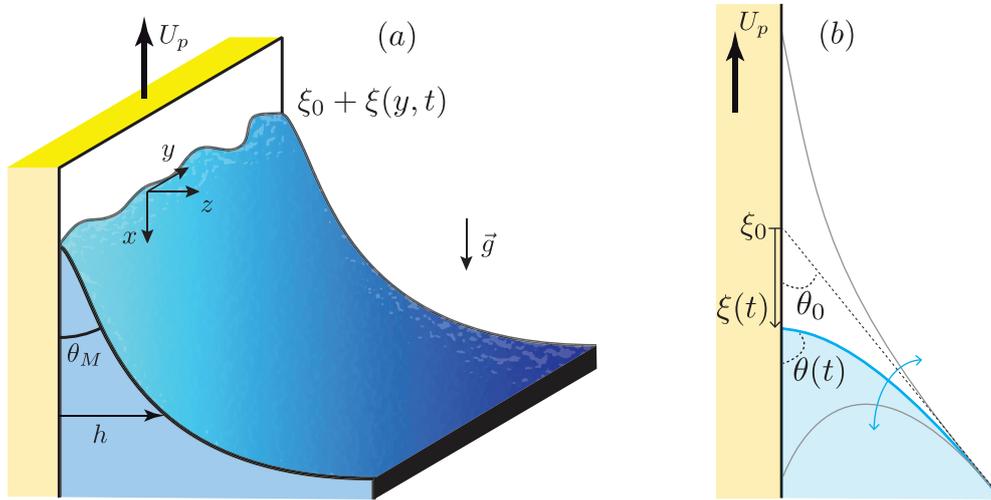


FIGURE 2.25 – (a) : Illustration du ménisque à l'échelle macroscopique ℓ_γ , à un instant t fixé. La ligne de contact est perturbée autour de sa moyenne spatiale. (b) : Illustration du ménisque aux échelles inférieures à ℓ_γ . On représente une vue de profil, soit exclusivement le mode $q=0$ en espace – soit la moyenne spatiale le long de la ligne de contact, dans la direction y transverse au schéma. Le coin en ligne pointillée d'angle θ_0 est l'interface de référence dynamique, l'interface moyenne spatiale et temporelle. La ligne bleue représente une interface instantanée qui oscille entre les deux interfaces extrêmes représentées par les deux lignes grises. Le maximum en déplacement $\zeta(t)$ n'est pas forcément atteint au maximum de l'angle de contact $\theta(t)$, le rapport d'amplitude correspond à la partie réelle de la réponse rhéologique, le déphasage à la partie imaginaire.

La condition aux limites de l'interface est sélectionnée à l'échelle moléculaire par l'angle de Young local $\theta_Y(y, t)$ le long de la ligne de contact que l'on décompose comme $x = \xi_0 + \xi(y, t)$. ξ_0 est la moyenne spatiale et temporelle – ou sur des réalisations – et $\xi(y, t)$ est la partie fluctuante, en espace et en temps.

D'un côté, l'angle de l'interface liquide le long de la ligne de contact $\theta_Y(y, t)$ provient du paysage gelé $T_Y(x, y)$, évalué à la position de la ligne de contact : $\theta_Y(y, t) = T_Y(\xi_0 + \xi(y, t), y)$. De l'autre, l'écoulement hydrodynamique et donc l'évolution de la position de la ligne de contact sont entièrement pilotés par $\theta_Y(y, t)$, car il constitue la condition aux limites de l'interface dynamique. Autrement dit, l'angle de contact est déterminé par la position de la ligne de contact, qui elle-même dépend de la distribution des angles de contact à travers la dynamique. On peut résoudre l'écoulement hydrodynamique pour une distribution arbitraire $\theta_Y(y, t)$ et en déduire l'évolution de $\xi(y, t)$ – paramétré par $\theta_Y(y, t)$. Les deux aspects du problème, la sélection de $\theta_Y(y, t)$ par la valeur du paysage gelé à la position de la ligne de contact et l'hydrodynamique pilotée par $\theta_Y(y, t)$ peuvent être traités séparément et réunis par la suite.

On note la perturbation $F(y, t) = \gamma(\cos \theta_Y(y, t) - \cos \theta_0)$, où $\cos \theta_0$ est la moyenne spatiale et temporelle de $\cos \theta_Y$, évaluée à partir du paysage gelé $T_Y(y, t)$ le long de la ligne de contact. La valeur de $\cos \theta_0$ résulte donc de la dynamique, mais le problème hydrodynamique peut être traité, paramétré par θ_0 , en ignorant sa valeur numérique. Le but de l'hydrodynamique est de déterminer la position de la ligne de contact $\xi(y, t)$, pour chaque condition aux limites $\theta_Y(y, t)$. La différence de cosinus s'interprète comme la force de rappel – par unité de longueur transverse – ramenant la ligne de contact à sa position de référence. Dans le cadre de faibles déformations, on peut écrire la relation entre la force et le déplacement au moyen d'une forme linéaire :

$$\hat{F}(q, \omega) = \gamma \mathcal{C}(q, \omega) \hat{\xi}(q, \omega) \quad (2.20)$$

où la notation $\hat{\cdot}$ signifie double transformée de Fourier – en espace et en temps. \mathcal{C} est la fonction réponse de la ligne de contact, dont la partie réelle s'interprète comme la raideur du ménisque et relie l'amplitude en déplacement de la ligne de contact à l'amplitude en perturbation du cosinus. La partie imaginaire s'interprète comme une force visqueuse et relie le déphasage entre les deux grandeurs. Ces deux quantités sont estimées par la théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification.

Evolution temporelle déterministe de la ligne de contact

Dans cette partie, on présente la manière théorique de recoupler la dynamique de la ligne de contact avec le paysage gelé T_Y de la surface qui impose l'angle le long de la ligne de contact.

On décompose la fonction réponse de la manière suivante :

$$\mathcal{C}(q, \omega) = \frac{1}{\ell_\gamma \hat{\phi}_q(\omega)} \left[\hat{\psi}_q(\omega) + j \frac{\eta \ell_\gamma}{\gamma} \omega \right]. \quad (2.21)$$

En partant de l'équation (2.20) exprimée dans le double espace de Fourier, on peut donc écrire pour chaque mode q de la déformation de la ligne de contact, l'équation d'évolution temporelle :

$$\eta \frac{d\bar{\xi}_q}{dt} + \frac{\gamma}{\ell_\gamma} \int_{-\infty}^t \psi_q(t-t') \bar{\xi}_q(t') dt' = \gamma \int_{-\infty}^t \phi_q(t-t') (\overline{\cos \theta_Y} - \cos \theta_0) dt'. \quad (2.22)$$

Le premier terme, grâce à la décomposition de la fonction réponse, est l'opérateur d'évolution, qui provient de la force visqueuse induite par le déplacement de la ligne de contact, il est proportionnel à la viscosité η . Le second terme de gauche est la force de rappel du ménisque produite par les déformations de l'interface liquide induites par celles de la ligne de contact. Il contient un terme de mémoire, qui dépend des déformations passées. Par principe de causalité – seulement le passé détermine le présent – $\hat{\psi}_q(\omega)$ et $\hat{\phi}_q(\omega)$ sont non indépendantes et doivent obéir à une relation de Kramers-Kronig – voir [148] et références. La force de rappel est naturellement proportionnelle à γ/ℓ_γ . Le terme de droite est la force induite par les hétérogénéités de la surface : $\overline{\cos \theta_Y}$ (fois γ) correspond à la transformée de Fourier en espace de la force exercée par unité Λ de ligne de contact sous l'influence du solide :

$$\overline{\cos \theta_Y}(p, t) = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{+\Lambda/2} dy e^{-j2\pi py/\Lambda} \cos(T_Y(\xi_0 + \xi(y, t), y)). \quad (2.23)$$

Le *kernel* temporel pour chaque mode spatial ϕ_q provient de la friction visqueuse due aux perturbations, qui implique une mémoire temporelle du paysage énergétique sondé par la ligne de contact.

Evolution temporelle stochastique de la ligne de contact

Désormais, on suppose que la ligne de contact est soumise à l'agitation thermique. Le bruit thermique que l'on rajoute dans l'équation d'évolution doit vérifier le théorème de fluctuation-dissipation. L'équation d'évolution pour chaque mode de perturbation spatial q de la ligne de contact prend la forme suivante :

$$\eta \frac{d\bar{\xi}_q}{dt} + \frac{\gamma}{\ell_\gamma} \int_{-\infty}^t \psi_q(t-t') \bar{\xi}_q(t') dt' = \gamma \int_{-\infty}^t \phi_q(t-t') (\overline{\cos \theta_Y} - \cos \theta_0) dt' + W(t). \quad (2.24)$$

où W est une force aléatoire Gaussienne de moyenne nulle, dépendante de chaque mode q . En l'absence de force, au temps long, cette équation impose [122, 161]

$$\langle W(t)W(t') \rangle = \frac{\gamma}{\ell_\gamma} \langle |\bar{\xi}_q|^2 \rangle \psi_q(|t-t'|), \quad (2.25)$$

où les corrélations à l'équilibre $\langle |\bar{\xi}_q|^2 \rangle$ doivent être déterminées indépendamment, par le théorème d'équipartition par exemple [101].

Cette équation stochastique décrit le comportement d'une ligne de contact sur un paysage hétérogène. Ce modèle permet d'étudier numériquement le déplacement thermiquement activé de la ligne de contact. L'équation contient un terme de mémoire. Les méthodes numériques nécessitent donc un stockage du profil de la ligne de contact en fonction du temps, limitant la possibilité pour les ordinateurs actuels à seulement trois ou quatre décades en espace. La partie 2.6 présente l'approche simplifiée introduite à la partie 2.4, pour modéliser l'évolution temporelle de la ligne de contact, où nous justifions l'approche énergétique et du chemin de réaction. Comme expliqué à la partie 2.6, pour effectuer les développements de cette seconde approche, les quantités – raideur du ménisque et sur-dissipation – définies et estimées dans cette partie sont nécessaires.

Les deux premières parties suivantes présentent le cadre théorique et la méthode de résolution numérique pour obtenir la fonction réponse $\mathcal{C}(q, \omega)$. La dernière partie (2.5.3) présente le résultat numérique du point de vue de la rhéologie de la ligne de contact avec un modèle et une phénoménologie relativement simple.

2.5.1 Solution dynamique de référence

Equations de lubrification

Les équations de lubrification, régularisées par une condition de glissement de Navier, sont [94]

$$\partial_t h + \vec{\nabla} \cdot (h \vec{U}) = 0, \quad (2.26)$$

$$\gamma \vec{\nabla} \kappa + \rho g \vec{e}_x + \frac{3\eta(U_p \vec{e}_x - \vec{U})}{h(h + 3\ell_s)} = \vec{0} \quad (2.27)$$

où ℓ_s est la longueur de glissement de Navier qui modélise la réalité physique du "glissement" moléculaire à la surface du solide. Ces équations constituent une approximation contrôlée des équations de Stokes sous la condition de faible pente et de faible produit entre la courbure κ et l'épaisseur de fluide cisailée h . L'équation de lubrification présentée à la partie précédente 2.6 est étendue à l'ordre suivant (remarquer le terme en θ absent ici dans le terme de gradient de pression dynamique). Comme l'illustre la figure 2.25(a), la surface est à la position $z = h(x, y, t)$. $\vec{\nabla} = \vec{e}_x \partial_x + \vec{e}_y \partial_y$ est l'opérateur gradient selon la surface de la plaque, \vec{e}_i étant le vecteur unité de la i -ème composante. $\vec{U}(x, y, t) = \vec{e}_x U_x(x, y, t) + \vec{e}_y U_y(x, y, t)$ est la vitesse parallèle à la plaque, moyennée sur l'épaisseur du fluide (selon z), qui est définie par

$$\vec{U} = \frac{1}{h} \int_0^h \vec{u} dz \quad (2.28)$$

$\vec{u}(x, y, z, t)$ étant le véritable champ de vitesse parallèle à la plaque.

L'équation de continuité (2.26) exprime la conservation de la masse, $h \vec{U}$ étant le vecteur de flux parallèle à la plaque. La courbure locale de l'interface $\kappa(x, y, t)$, présent dans l'équilibre des forces eq.(2.27) est donnée par :

$$\kappa = \frac{(1 + \partial_y h^2) \partial_{xx} h + (1 + \partial_x h^2) \partial_{yy} h - 2\partial_x h \partial_y h \partial_{xy} h}{(1 + \partial_x h^2 + \partial_y h^2)^{3/2}} \quad (2.29)$$

et est reliée à la pression du fluide à la surface $P(x, y, t)$ par la formule de Laplace $P = -\gamma \kappa$.

On adimensionne les équations en introduisant la vitesse caractéristique γ/η et la longueur capillaire ℓ_γ – on garde ici les mêmes notations pour les variables adimensionnées, seule la vitesse de la plaque U_p est remplacée par le nombre capillaire Ca. Les équations de lubrification prennent la forme :

$$\partial_t h + \vec{\nabla} \cdot (h \vec{U}) = 0, \quad (2.30)$$

$$\vec{\nabla} \kappa + \vec{e}_x + \frac{3(\text{Ca} \vec{e}_x - \vec{U})}{h(h + 3\ell_s)} = \vec{0}. \quad (2.31)$$

La formulation des conditions aux limites pour ce problème dynamique nécessite une discussion détaillée, qui se retrouve à la partie 2.5.2.

Interface dynamique de référence

On considère dans un premier temps l'interface stationnaire et invariante par translation dans la direction de la ligne de contact, notée $h_0(x)$. Cette interface constitue

l'interface de référence que l'on perturbe dans un second temps par des variations spatiales – selon la direction de la ligne de contact – et temporelles, à l'ordre linéaire. Pour cette interface de référence, la courbure locale se simplifie en $\kappa_0(x)$ (prime ' signifie la dérivée par rapport à x) :

$$\kappa_0 = \frac{h_0''}{(1 + h_0'^2)^{3/2}}. \quad (2.32)$$

A partir de l'équation de continuité et de la condition de flux nul à la ligne de contact, on obtient $\vec{U}_0(x) = \vec{0}$, le flux moyen est nul dans tout l'écoulement. Les équations de lubrification se réduisent à :

$$\kappa_0' + 1 + \frac{3\text{Ca}}{h_0(h_0 + 3\ell_s)} = 0. \quad (2.33)$$

On définit ici la position de la ligne de contact en $x = 0$. Les conditions limites à la plaque sont les suivantes : la ligne de contact atteint la plaque en formant un angle θ_0 , soit

$$h_0(0) = 0, \quad (2.34)$$

$$h_0'(0) = \tan \theta_0. \quad (2.35)$$

Le comportement à la plaque de l'ordre supérieur (courbure) ainsi que les comportements asymptotiques de tous les ordres, nécessaires à la caractérisation de l'état de référence et à la résolution numérique, constituent l'objet de la partie suivante.

Comportements asymptotiques de l'interface de référence à la plaque

En commençant par les conditions définies pour h_0 et h_0' en $x = 0$, on détermine les comportements asymptotiques de l'état de référence en résolvant de manière récursive le système :

$$h_0'' = (1 + h_0'^2)^{3/2} \kappa_0, \quad (2.36)$$

$$\kappa_0' = -1 - \frac{3\text{Ca}}{h_0(h_0 + 3\ell_s)}. \quad (2.37)$$

On obtient, pour $x \rightarrow 0$ (à la plaque) :

$$h_0(x) = t_0 x - \frac{\text{Ca}(1 + t_0^2)^{3/2}}{2\ell_s t_0} x^2 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \frac{3\text{Ca}(1 + t_0^2)^{3/2}}{4\ell_s t_0} x^2 + O(x^3 \ln^2 x) \quad (2.38)$$

$$h_0'(x) = t_0 - \frac{\text{Ca}(1 + t_0^2)^{3/2}}{\ell_s t_0} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \frac{\text{Ca}(1 + t_0^2)^{3/2}}{\ell_s t_0} x + O(x^2 \ln^2 x) \quad (2.39)$$

$$\kappa_0(x) = -\frac{\text{Ca}}{\ell_s t_0} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) - \frac{\text{Ca}^2(1 + t_0^2)^{3/2}}{2\ell_s^2 t_0^3} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) - \left[1 - \frac{\text{Ca}}{3\ell_s^2} - \frac{5\text{Ca}^2(1 + t_0^2)^{3/2}}{4\ell_s^2 t_0^3}\right] x + O(x^2 \ln^2 x) \quad (2.40)$$

où $t_0 = \tan \theta_0$, par simplicité, et ℓ est un paramètre libre, ajusté par une procédure numérique indirecte de tir pour faire coïncider la solution numérique avec les conditions asymptotiques au niveau du bain. La méthode est identique à celle de la partie précédente 2.3.1. La seule différence est qu'ici, l'intégration numérique démarre à la plaque et non au bain.

Comportement asymptotique au bain

De même, en résolvant de manière itérative les équations de lubrification (2.36)-(2.37), les comportements asymptotiques au bain sont pour $x \rightarrow \delta$

$$h_0(x) \sim -\ln\left(\frac{\delta - x}{M}\right) \quad (2.41)$$

$$h'_0(x) \sim \frac{1}{\delta - x} \quad (2.42)$$

$$\kappa_0(x) \sim \delta - x \quad (2.43)$$

où M est un paramètre libre. La cible choisie pour la méthode numérique est la divergence de h'_0 et $\kappa_0 h'_0 = 1$ au bain. Le paramètre de tir est le coefficient ℓ introduit à la partie précédente pour les comportements asymptotiques à la plaque. Une fois la convergence effectuée sur ℓ , la distance entre la ligne de contact et le bain, δ , est mesurée numériquement. On rappelle que par définition de l'angle macroscopique : $\delta = \sqrt{2(1 - \sin \theta_M)}$. Pour chaque valeur de Ca et θ_0 , par la procédure numérique indirecte de tir on détermine la distance entre la ligne de contact et le bain, δ , ainsi que M . Les comportements asymptotiques à la plaque et aux bords sont donc complètement déterminés pour l'état de référence.

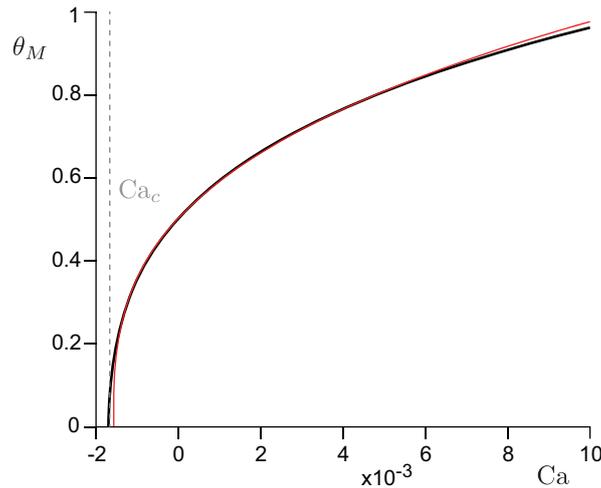


FIGURE 2.26 – La courbe noire représente l'angle macroscopique extrait numériquement par la procédure de tir en fonction du nombre capillaire pour une longueur de glissement de Navier $\ell_s = 2.5 \times 10^{-6} \ell_\gamma$ et un angle microscopique à la ligne de contact constant $\theta_0 = 0.5$. Ici Ca_c est le nombre capillaire seuil au dessus duquel un film liquide est entraîné sur la plaque et correspond à $\theta_M = 0$. La courbe rouge est l'ajustement par la formule de Cox-Voinov (2.44).

La figure 2.26 présente les résultats numériques pour le profil de référence, de l'angle macroscopique extrait en fonction du nombre capillaire. Comme illustré, le résultat numérique est remarquablement bien ajusté par la relation de Cox-Voinov [154], qui est une solution particulière – des équations de lubrification – qui admet comme solution externe une interface de courbure nulle. Cette relation est calculée à l'ordre linéaire, aux faibles angles, mais pour des raisons non contrôlées constitue un bon ajustement pour la solution exacte numérique :

$$\theta_M^3 \sim \theta_0^3 + 9Ca \ln\left(\frac{\alpha \ell_\gamma}{3\ell_s}\right) \quad (2.44)$$

où $\alpha \simeq 0.02$ est indépendant en première approximation de l'angle de contact θ_0 .

2.5.2 Perturbation de l'interface

Equations

Nous linéarisons les équations (2.29)-(2.31) autour du profil de référence $h_0(x)$, en décomposant le profil par une somme de l'état de référence et d'une faible perturbation, notée avec l'indice 1, oscillant temporellement à la fréquence Ω et modulée spatialement au nombre d'onde q

$$h(x, y, t) = h_0(x) + h_1(x) e^{j\Omega t + jqy} \quad (2.45)$$

$$\kappa(x, y, t) = \kappa_0(x) + \kappa_1(x) e^{j\Omega t + jqy} \quad (2.46)$$

$$U_x(x, y, t) = u_1(x) e^{j\Omega t + jqy} \quad (2.47)$$

$$U_y(x, y, t) = v_1(x) e^{j\Omega t + jqy}. \quad (2.48)$$

On précise que Ω est la fréquence angulaire adimensionnée, ω étant la fréquence angulaire en rad.s^{-1} :

$$\Omega = \omega \frac{\eta \ell_\gamma}{\gamma}. \quad (2.49)$$

La courbure se linéarise en :

$$\kappa_1 = -\frac{q^2 h_1}{(1 + h_0'^2)^{1/2}} + \frac{h_1''}{(1 + h_0'^2)^{3/2}} - \frac{3\kappa_0 h_0' h_1'}{1 + h_0'^2}. \quad (2.50)$$

A partir de la composante y de l'équation (2.31), on peut éliminer les termes v_1 de l'équation sur κ_1 par :

$$v_1 = \frac{1}{3} jq h_0 (h_0 + 3\ell_s) \kappa_1. \quad (2.51)$$

Par souci de simplicité, il est pratique d'introduire la variable

$$\mathcal{F}_1(x) = h_0(x) u_1(x) \quad (2.52)$$

qui représente le flux au premier ordre selon la direction x (le flux d'ordre zéro étant nul). On obtient, en linéarisant les équations de lubrification autour de l'état de référence, les équations différentielles vérifiées par la perturbation de l'interface [135] :

$$h_1'' = (1 + h_0'^2) q^2 h_1 + 3(1 + h_0'^2)^{1/2} \kappa_0 h_0' h_1' + (1 + h_0'^2)^{3/2} \kappa_1 \quad (2.53)$$

$$\kappa_1' = \frac{3\text{Ca}(2h_0 + 3\ell_s)}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)^2} h_1 + \frac{3}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)} \mathcal{F}_1 \quad (2.54)$$

$$\mathcal{F}_1' = -j\Omega h_1 + \frac{h_0^2(h_0 + 3\ell_s) q^2}{3} \kappa_1. \quad (2.55)$$

En définissant le quadrivecteur \mathcal{X}

$$\mathcal{X} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_1' \\ \kappa_1 \\ \mathcal{F}_1 \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

on peut réécrire le système linéaire d'équations différentielles (2.53)-(2.55) en [135]

$$\frac{d\mathcal{X}}{dx} = \mathcal{M}\mathcal{X} \quad (2.57)$$

où

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ (1 + h_0'^2)q^2 & 3(1 + h_0'^2)^{1/2}\kappa_0 h_0' & (1 + h_0'^2)^{3/2} & 0 \\ \frac{3\text{Ca}(2h_0 + 3\ell_s)}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)^2} & 0 & 0 & \frac{3}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)} \\ -j\Omega & 0 & \frac{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)q^2}{3} & 0 \end{pmatrix}.$$

Conditions aux limites et comportements asymptotiques à la plaque

Beaucoup de formulations équivalentes à l'ordre linéaire peuvent amener à des différences aux ordres non linéaires. En particulier, la solution exacte de ce problème se réduit de manière exacte à la solution du problème linéaire à l'ordre linéaire. On introduit la formulation suivante :

$$h(x, y, t) = h_0(x - \xi) + \tilde{h}_1(x - \xi)e^{j\Omega t + jqy} \quad (2.58)$$

où (la partie réelle de) $\xi = \hat{\xi}e^{j\Omega t + jqy}$ paramétrise les déformations de la ligne de contact à la fréquence Ω et au nombre d'onde q . Les conditions aux limites sont : l'interface rejoint la plaque en respectant la condition de Young locale et le flux est nul à la ligne de contact, soit

$$h(\xi, y, t) = 0 \quad (2.59)$$

$$\partial_x h(\xi, y, t) = \tan \theta_Y(y, t) \simeq \tan \theta_0 + \left. \frac{d \tan \theta}{d\theta} \right|_{\theta=\theta_0} \theta_1(y, t) \quad (2.60)$$

$$\mathcal{F}(\xi, y, t) = 0. \quad (2.61)$$

On peut noter que l'angle de contact local de l'interface est défini selon la normale à la ligne de contact. Cependant, comme l'état de référence est invariant par translation dans la direction de la ligne de contact y , au premier ordre, aux faibles déformations, la direction normale est selon x . On obtient donc la condition aux limites (2.60) pour l'angle local.

On voit que la description concernant la variable translatée $x - \xi$ est parfaitement contrôlée. Les équations linéaires portant sur \tilde{h}_1 sont entièrement équivalentes à celles portant sur h_1 . \tilde{h}_1 est équivalent à h_1 à l'ordre linéaire (mais pas aux ordres non linéaires). On utilise donc h_1 , pour qui, les équations prennent une forme plus simple, mais il faut garder en mémoire qu'on représentera la solution par \tilde{h}_1 . L'équivalence entre les deux descriptions est donnée par les équations suivantes :

$$h_0(x) + h_1(x)e^{j\Omega t + jqy} = h(x, t) \simeq h_0(x) - \xi h_0'(x) + \tilde{h}_1(x)e^{j\Omega t + jqy}. \quad (2.62)$$

A partir de laquelle on obtient :

$$\tilde{h}_1(x) = h_1(x) + \hat{\xi}h_0'(x). \quad (2.63)$$

Par conséquent on obtient pour conditions aux limites, en utilisant la définition de \mathcal{C} (le rapport entre la déviation en cosinus et la déviation de la position de la ligne de contact) :

$$h_1(0) = -\hat{\xi} \tan \theta_0 \quad (2.64)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} (h_1'(x) + \hat{\xi} h_0''(x)) = -\hat{\xi} \frac{1 + \tan^2 \theta_0}{\sin \theta_0} \mathcal{C} \quad (2.65)$$

$$\mathcal{F}_1(0) = 0. \quad (2.66)$$

Remarque : $h_0''(x)$ diverge de manière logarithmique comme $h_0''(x) \sim -\frac{\text{Ca}(1+\tan^2 \theta_0)^{3/2}}{\ell_s \tan \theta_0} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right)$ en $x = 0$ (à la plaque), ce qui explique la formulation de la condition aux limites (2.65) sur l'angle avec le passage à la limite.

Ici, \mathcal{C} est la fonction de réponse de la ligne de contact, exprimant le rapport entre la perturbation en force $\cos \theta_Y(y, t) - \cos \theta_0$ et la perturbation de la position de la ligne de contact. Les équations étant linéarisées, la solution est indépendante de l'amplitude de déformation $\hat{\xi}$, que l'on peut donc considérer comme unitaire sans perte de généralité.

On remarque que l'information qui nous intéresse, la fonction réponse de la ligne de contact \mathcal{C} , apparait comme un pré-facteur dans les conditions aux limites. La procédure numérique pour déterminer numériquement ses dépendances avec les paramètres physiques du problème (q , ω , Ca et θ_0) est la suivante : il faut connaître le comportement asymptotique de la solution à la plaque, en accord avec les conditions aux limites à la plaque, en résolvant de manière récursive le système d'équations différentielles. On trouve ainsi l'expression des trois solutions acceptables, la quatrième est rejetée car le flux doit être nul à la ligne de contact (voir en annexe A.1.1 les expressions des comportements asymptotiques). Les solutions asymptotiques générales vérifiant les conditions aux limites à la plaque s'écrivent :

$$\mathcal{X} = -\tan \theta_0 \mathcal{X}_h - \frac{(1 + \tan^2 \theta_0)^{3/2}}{\tan \theta_0} \mathcal{C} \mathcal{X}_\theta + K \mathcal{X}_\kappa \quad (2.67)$$

où \mathcal{X}_h , \mathcal{X}_θ et \mathcal{X}_κ sont les trois quadrivecteurs de base de la solution asymptotique. Toute solution asymptotique s'écrit comme une combinaison linéaire de ces vecteurs de base. Afin de vérifier les conditions aux limites, le pré-facteur pour \mathcal{X}_h doit être $\tan \theta_0$, le pré-facteur de \mathcal{X}_θ doit être proportionnel à la fonction réponse \mathcal{C} et celui de \mathcal{X}_κ est noté K .

N'importe quelles valeurs des deux paramètres \mathcal{C} et K , permettent d'obtenir une solution asymptotique à la plaque vérifiant les conditions aux limites physiques. Cependant on doit respecter le critère suivant : il faut que la solution complète, calculée numériquement en démarrant à la plaque avec une solution asymptotique fixée par des valeurs de \mathcal{C} et K , vérifie les conditions asymptotiques au bain. Ce critère permet de connaître les bonnes valeurs des paramètres, notamment \mathcal{C} . On procède donc par une méthode de tir, à deux paramètres. La cible étant les comportements asymptotiques aux bords vérifiant les conditions aux limites au bain.

Comportement asymptotique au bain et procédure numérique

Par la connaissance du comportement asymptotique de l'interface de référence au bain (2.41)-(2.43), le système d'équations différentielles vérifié par la perturbation (2.57)

s'écrit de manière asymptotique au bain ($x \rightarrow \delta$) :

$$\mathcal{F}'_1 = -j\Omega h_1 - \frac{q^2}{3 \ln^3\left(\frac{\delta-x}{M}\right)} \kappa_1 \quad (2.68)$$

$$\kappa'_1 = -\frac{6\text{Ca}}{\ln^3\left(\frac{\delta-x}{M}\right)} h_1 - \frac{3}{\ln^3\left(\frac{\delta-x}{M}\right)} \mathcal{F}_1 \quad (2.69)$$

$$h''_1 = \frac{q^2}{(\delta-x)^2} h_1 + \frac{3}{\delta-x} h'_1 + \frac{1}{(\delta-x)^3} \kappa_1. \quad (2.70)$$

Ce système d'équations linéaires est d'ordre quatre. Il admet donc quatre comportements asymptotiques, dont deux comportent une divergence, respectivement de h_1 en $(\delta-x)^{-1}$ et $(\delta-x)^{-2}$. Ils sont donc non acceptables physiquement. Les deux comportements asymptotiques acceptables comportent une valeur finie de h_1 (convergence de l'un vers zéro selon $1/\ln^2((\delta-x)/M)$ et de l'autre vers une constante non nulle).

Une option est de déterminer les quatre comportements asymptotiques (notés \mathcal{X}_{A_1} , \mathcal{X}_{A_2} , \mathcal{X}_{A_3} et \mathcal{X}_{A_4}) et d'écrire la solution asymptotique générale au bain par une combinaison linéaire : $\mathcal{X} = \sum A_i \mathcal{X}_{A_i}$. Pour chaque comportement asymptotique à la plaque acceptable physiquement (\mathcal{C} , K), on intègre numériquement le système d'équations différentielles et on mesure au bain le comportement asymptotique obtenu selon ses coordonnées (A_1 , A_2 , A_3 , A_4). En notant \mathcal{X}_{A_3} et \mathcal{X}_{A_4} les deux comportements asymptotiques non acceptables physiquement, il faut donc, dans la procédure numérique de tir, ajuster les valeurs de \mathcal{C} et K à la plaque pour vérifier au bain $A_3 = A_4 = 0$. Pour cela, on utilise la linéarité du système et le principe de superposition : on réalise une première intégration avec pour départ ($\mathcal{C} = 0$, $K = 1$), on obtient au bain les coordonnées que l'on note avec l'exposant $(0, 1)$: $(A_i^{(0,1)})$. Puis on réalise une seconde intégration numérique avec pour départ ($\mathcal{C} = 1$, $K = 0$), on obtient alors les secondes coordonnées : $(A_i^{(1,0)})$. Puis on trouve la solution (\mathcal{C} , K) du système, linéaire à deux équations, suivant : $\mathcal{C} A_3^{(0,1)} + K A_3^{(1,0)} = 0$ et $\mathcal{C} A_4^{(0,1)} + K A_4^{(1,0)} = 0$. Ainsi, on obtient \mathcal{C} , cela pour chaque (q , ω , Ca et θ_0).

La particularité des comportements asymptotiques acceptables est l'annulation de $(\delta-x)h'_1$ et κ_1 . On utilise en pratique ces critères pour utiliser le principe de superposition, sans utiliser de manière explicite les comportements asymptotiques au bain.

Afin de résumer ces deux premières parties, on rappelle les étapes importantes de l'analyse. Dans un premier temps, nous avons linéarisé le système d'équations hydrodynamiques dans l'approximation de lubrification décrivant l'interface. A partir duquel on détermine les comportements asymptotiques à la plaque (2.67) ainsi que ceux au bain (2.68)-(2.70). Contenue dans l'expression des comportements asymptotiques à la plaque, nous avons identifié la fonction réponse \mathcal{C} , qui doit être déterminée numériquement [135] pour que la solution numérique au bain coïncide avec les comportements asymptotiques – qui correspondent aux conditions aux limites au bain.

Dans la partie suivante, les résultats numériques principaux du comportement de la fonction réponse de la ligne de contact \mathcal{C} sont présentés ; en fonction de la fréquence angulaire d'oscillation ω , du mode de déformation spatial q , de la vitesse de la plaque Ca et de l'angle d'équilibre sur la plaque θ_0 .

2.5.3 Fonction réponse de la ligne de contact

Cadre géométrique simple

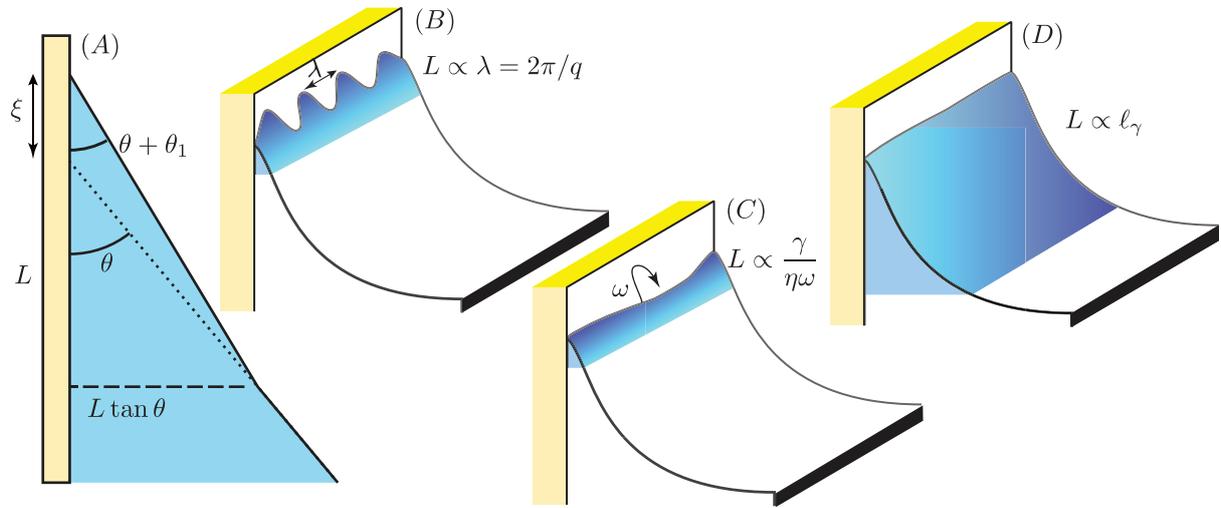


FIGURE 2.27 – (A) Schéma du modèle géométrique reliant la fonction de réponse à la longueur de pénétration L de la perturbation. La longueur L est définie par la plus courte des trois longueurs suivantes : (B) la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$, (C) la longueur dynamique $\gamma/\eta\omega$ et (D) la longueur capillaire ℓ_γ .

La résolution numérique par procédure de tir des équations différentielles de la partie précédente permet d'obtenir la fonction réponse \mathcal{C} pour chaque mode spatial q , fréquence angulaire ω , vitesse de plaque Ca et angle de contact θ_0 . Afin de commenter les résultats, on propose un cadre d'interprétation simple qui permet de retrouver les lois d'échelles suivies par la fonction de réponse \mathcal{C} .

Supposons que la perturbation induite à la ligne de contact, temporellement et spatialement, perturbe l'interface jusqu'à une longueur de pénétration L , définie selon la plaque, comme l'illustre le schéma 2.27(A). De manière simple, on considère un coin de liquide d'angle effectif θ . A partir de la simple construction géométrique, on obtient la partie réelle de \mathcal{C} à l'ordre linéaire en $\hat{\xi}$. $R_e(\mathcal{C})$ étant le rapport entre l'amplitude de la différence de cosinus et celle du déplacement de la ligne de contact :

$$R_e(\mathcal{C})\hat{\xi} \equiv \cos(\theta + \theta_1) - \cos \theta \simeq \sin^2 \theta \cos \theta \frac{\hat{\xi}}{L}. \quad (2.71)$$

La force visqueuse se calcule en intégrant la contrainte visqueuse – voir en introduction l'équation (1.7). En considérant que le fluide se déplace à la même vitesse que la ligne de contact pour le coin, on obtient la partie imaginaire de \mathcal{C} :

$$I_m(\mathcal{C})\hat{\xi} \propto \frac{3\omega\hat{\xi}\eta}{\gamma \tan \theta} \ln \left(1 + \frac{L \tan \theta_0}{3\ell_s} \right). \quad (2.72)$$

Ici, le 1 apparaît dans le \ln , car la régularisation de la divergence s'effectue par une longueur de glissement de Navier au lieu d'une longueur de coupure.

On prédit donc une relation de la forme :

$$R_e(\mathcal{C}) \simeq \sin^2 \theta \cos \theta \frac{1}{L} \quad \text{et} \quad I_m(\mathcal{C}) \sim \frac{3\omega\eta}{\gamma \tan \theta} \ln \left(1 + \frac{L \tan \theta_0}{3\ell_s} \right). \quad (2.73)$$

En réintroduisant la longueur capillaire ℓ_γ , on obtient les parties réelle et imaginaire de la fonction réponse (dimensionnées) :

$$\ell_\gamma R_e(\mathcal{C}) \simeq \sin^2 \theta \cos \theta \frac{\ell_\gamma}{L} \quad \text{et} \quad \ell_\gamma I_m(\mathcal{C}) \sim \frac{3\Omega}{\tan \theta} \ln \left(1 + \frac{L \tan \theta_0}{3\ell_s} \right). \quad (2.74)$$

Dans ces lois d'échelles, θ est considéré comme l'angle de l'interface de référence à l'échelle L , dont la prédiction selon Cox-Voinov [154] donne :

$$\theta^3 \sim \theta_0^3 + 9\text{Ca} \ln \left(1 + \frac{L \tan \theta_0}{3\ell_s} \right). \quad (2.75)$$

La longueur interne de coupure associée à la longueur de glissement intervient dans le facteur logarithmique, ce qui explique que le facteur logarithmique implique l'angle de contact θ_0 et non l'angle à plus large échelle θ .

La longueur de pénétration L dépend de trois longueurs qui déterminent trois régimes asymptotiques. Nous montrons dans les parties suivantes qu'elle est sélectionnée par la plus courte des trois longueurs suivantes : la longueur d'onde de la perturbation $\lambda = 2\pi/q$ (figure 2.27(B)), la longueur dynamique $\gamma/\eta\omega = \ell_\gamma/\Omega$ déterminée par l'équilibre entre les effets capillaires et visqueux (figure 2.27(C)) et la longueur capillaire ℓ_γ qui est l'échelle externe du système (figure 2.27(D)).

Pour des oscillations temporelles lentes et une ligne de contact perturbée spatialement sur des grandes échelles, la longueur élasto-capillaire est la plus courte des échelles caractéristiques : $\ell_\gamma \ll \gamma/\eta\omega$ et $\ell_\gamma \ll \lambda$. Les perturbations pénètrent sur l'ensemble du ménisque $L \sim \ell_\gamma$: c'est la configuration quasi-stationnaire et quasi-invariante.

Pour des oscillations rapides temporellement et une ligne de contact perturbée spatialement sur des grandes échelles : $\gamma/\eta\omega \ll \ell_\gamma$ et $\gamma/\eta\omega \ll \lambda$, les perturbations ne pénètrent que jusqu'à la longueur dynamique $L \sim \gamma/\eta\omega$. Le reste de la forme du ménisque est celle de la référence dynamique stationnaire et invariante.

Pour de courtes perturbations spatiales et des variations temporelles lentes : $\lambda \ll \ell_\gamma$ et $\lambda \ll \gamma/\eta\omega$, les perturbations ne pénètrent que jusqu'à la longueur d'onde $L \sim \lambda$. Le reste de la forme du ménisque est celle de la référence dynamique stationnaire et invariante.

La suite de cette partie présente les raisonnements et résultats numériques qui mènent à ces conclusions, ainsi que l'étude numérique de la dépendance complète avec q , ω , Ca et θ_0 .

Dépendance avec le nombre d'onde de la perturbation spatiale q

On considère une interface de référence non courbée formant un angle θ par rapport au substrat, dont la ligne de contact est perturbé spatialement au nombre d'onde q . Dans le cas statique, la courbure de l'interface perturbée est nulle. En résolvant l'équation de Laplace on trouve que la perturbation de la ligne de contact déforme l'interface avec une décroissance en $\sim e^{-|q|x/\cos\theta}$. La perturbation décroît exponentiellement sur une longueur de pénétration $L = |q|^{-1} \cos \theta$ selon la direction normale à la ligne de contact moyenne. On obtient donc pour la partie réelle de la fonction réponse :

$$R_e(\mathcal{C}) = \sin^2 \theta |q|. \quad (2.76)$$

On retrouve de manière évidente la même structure que le *kernel* élastique spatial d'une ligne de contact déformée, calculé par Joanny et de Gennes en 1984 [64] dont le résultat est repris et développé à la partie 2.6 – remarquer le terme de droite, proportionnel à $\sin^2 \theta |q|$ dans l'équation (2.103).

On obtient donc pour les parties réelle et imaginaire, exprimées avec les grandeurs dimensionnées :

$$\ell_\gamma R_e(\mathcal{C}) = \sin^2 \theta |q| \ell_\gamma \quad \text{et} \quad \ell_\gamma I_m(\mathcal{C}) \sim \frac{3\Omega}{\tan \theta} \ln \left(1 + \frac{\cos \theta \tan \theta_0}{3q\ell_s} \right). \quad (2.77)$$

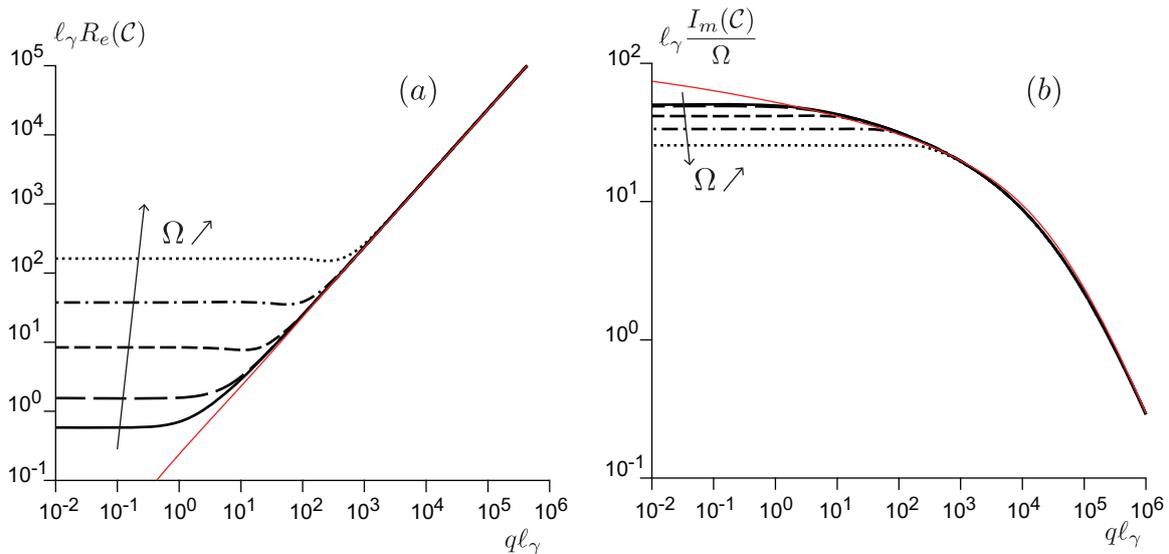


FIGURE 2.28 – Fonction réponse selon le nombre d'onde q , pour différentes fréquences d'oscillations temporelles de la ligne de contact : $\Omega = 0$ (ligne noire), $\Omega = 0.22$ (ligne en larges tirets), $\Omega = 1$ (ligne en tirets), $\Omega = 4.5$ (ligne en tirets et pointillée), $\Omega = 20$ (ligne pointillée). Les autres paramètres sont fixés à $\tan \theta_0 = 0.55$, $\ell_s = 2.5 \cdot 10^{-6} \ell_\gamma$ et $\text{Ca} = 10^{-5}$. Les lignes rouges représentent les prédictions dans le régime des grands nombres d'onde q données par les équations (2.77), où un facteur correctif multiplicatif de 0.87 a été introduit pour la partie imaginaire.

La figure 2.28 montre la dépendance de la fonction réponse \mathcal{C} selon le mode de perturbation spatial q pour différentes valeurs de fréquence d'oscillation temporelle $\Omega = \omega \eta \ell_\gamma / \gamma$. On observe que le régime des grandes valeurs de q est indépendant de Ω (pour Ω suffisamment petit) et coïncide parfaitement avec la prédiction de la déformation quasi-statique d'un coin de liquide (pour lequel la courbure nulle). La prédiction pour la partie réelle $R_e(\mathcal{C})$ est quantitative. La partie imaginaire $I_m(\mathcal{C})$ est surestimée d'un facteur $\simeq 13\%$. Un coefficient multiplicatif correctif de 0.87 est introduit afin de comparer graphiquement la prédiction et les résultats numériques.

En accord avec la prédiction, \mathcal{C} dépend fortement de l'angle de contact θ_0 dans ce régime de grande valeur de q , comme l'illustre la figure 2.29, où l'angle θ_0 est varié. L'accord avec la prédiction de l'équation (2.77) est très bon.

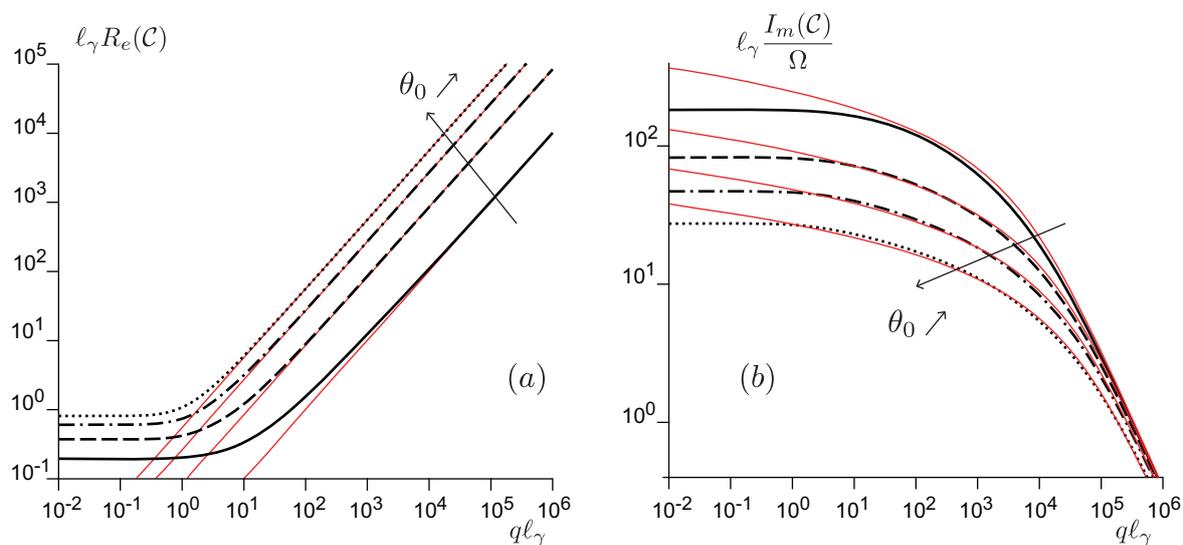


FIGURE 2.29 – Fonction réponse selon le nombre d'onde q , dans la limite des faibles fréquences temporelles Ω pour différents angles $\tan \theta_0$: $\tan \theta_0 = 0.1$ (ligne noire), $\tan \theta_0 = 0.3$ (ligne en tirets), $\tan \theta_0 = 0.6$ (ligne pointillée et en tirets) et $\tan \theta_0 = 1.1$ (ligne pointillée). Les autres paramètres sont fixés à $\ell_s = 2.5 \cdot 10^{-6} \ell_\gamma$ et $\text{Ca} = 10^{-5}$. Les lignes rouges représentent les prédictions dans le régime de large q données par eq. (2.77), pour laquelle un facteur correctif de 0.87 est appliqué à la partie imaginaire.

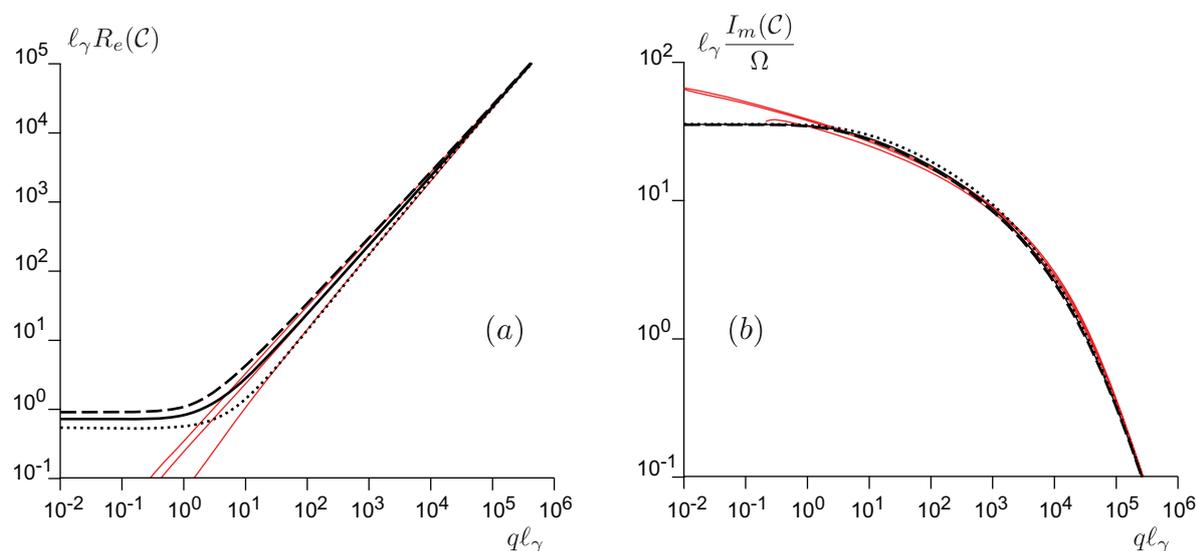


FIGURE 2.30 – Fonction réponse selon le nombre d'onde q , dans la limite des faibles fréquences temporelles Ω , pour différentes vitesses d'entraînement de plaque Ca : $\text{Ca} = -10^{-3}$ (ligne pointillée), $\text{Ca} = 0$ (ligne continue), $\text{Ca} = 10^{-3}$ (ligne en tirets). Les autres paramètres sont fixés à $\tan \theta_0 = 0.55$, $\ell_s = 2.5 \cdot 10^{-6} \ell_\gamma$. Les lignes rouges sont les prédictions dans le régime de large q données par eq. (2.77), pour lesquelles un facteur correctif de 0.87 est appliqué à la partie imaginaire.

Enfin, la figure 2.30 montre la faible dépendance de la fonction réponse avec le nombre capillaire Ca dans ce régime, que l'on interprète comme conséquence du changement de pente avec l'échelle q^{-1} . Comme le prédit l'équation (2.77), la dépendance est faible pour $I_m(\mathcal{C})$, car la dépendance avec L est logarithmique et plus importante pour $R_e(\mathcal{C})$ qui dépend linéairement de L^{-1} .

Etant données les hypothèses simplificatrices effectuées dans le modèle géométrique, l'excellent accord valide notre interprétation.

Dépendance avec la fréquence angulaire d'oscillation temporelle $\Omega = \omega\eta\ell_\gamma/\gamma$

La figure 2.28 montre qu'il y a un changement de régime à faible q entre le régime de large q détaillé précédemment et un régime où la fonction réponse dépend de Ω et non de q .

La figure 2.31 montre la dépendance en Ω dans cette limite de faible q , qui contient trois comportements asymptotiques – en Ω . Dans la limite des très faibles Ω , on observe un plateau pour la partie réelle de \mathcal{C} alors que la partie imaginaire est linéaire en Ω . Ce régime asymptotique quasi-statique est l'objet de la partie suivante. Dans le régime de grand Ω , on observe une loi de puissance $R_e(\mathcal{C}) = I_m(\mathcal{C}) \propto \Omega^{1/2}$. Enfin, dans le régime intermédiaire en Ω , la partie réelle de la fonction réponse semble linéaire avec Ω et la partie imaginaire sous-linéaire. Aussi l'effet de la vitesse de la plaque Ca est négligeable. Ce dernier régime asymptotique correspond au régime dynamique qui est détaillé ici, selon l'argument géométrique représenté à la figure 2.27(C). Dans ce régime intermédiaire en Ω (toujours à faible q), les perturbations de la ligne de contact pénètrent l'interface sur des longueurs, petites comparées à la longueur capillaire ℓ_γ , mais grandes comparées à la longueur de glissement ℓ_s . Pour déterminer, dans ce cas, la loi d'échelles suivie par la longueur de pénétration L , on peut donc remplacer la forme de l'interface de référence par un coin de liquide d'angle θ . En écrivant $h_0(x) = x \tan \theta$, $h'_0(x) = \tan \theta$, $\kappa_0 = 0$ et $q = 0$, on obtient à partir du système d'équations différentielles asymptotique à la plaque, l'équation suivante :

$$\left(\left(x + \frac{3\ell_s}{\tan \theta} \right) x^2 h_1''' \right)' = -j \frac{3\Omega}{\ell_\gamma \sin^3 \theta} h_1. \quad (2.78)$$

Cette équation différentielle admet deux solutions indépendantes convergentes à l'infini (loin de la ligne de contact), s'exprimant à partir des fonctions spéciales MeijerG [54], (voir en annexe A.1.2). Ici, on identifie seulement la longueur L caractéristique, qui dans sa forme adimensionnée est :

$$L \sim \frac{\sin^3 \theta \ell_\gamma}{3\Omega}. \quad (2.79)$$

Un traitement fin des comportements asymptotiques de l'équation fourni les pré-facteurs de L (voir l'annexe A.1.2), on prédit donc pour la fonction réponse :

$$R_e(\mathcal{C}) \simeq \frac{3\pi\omega\eta}{2\gamma \tan \theta} \quad \text{et} \quad I_m(\mathcal{C}) \sim \frac{3\omega\eta}{\gamma \tan \theta} \ln \left(1 + \frac{\tan \theta_0 \sin^3 \theta_0 \ell_\gamma}{3 \exp(4\gamma_{\text{Euler}} - \frac{1}{2}) \Omega \ell_s} \right) \quad (2.80)$$

où la longueur de glissement ℓ_s à la dimension d'une longueur ici et $\gamma_{\text{Euler}} \simeq 0.577 \cdot$ est la constante d'Euler-Mascheroni. En redimensionnant \mathcal{C} par la longueur capillaire on obtient :

$$\ell_\gamma R_e(\mathcal{C}) \simeq \frac{3\pi\Omega}{2 \tan \theta} \quad \text{et} \quad \ell_\gamma I_m(\mathcal{C}) \sim \frac{3\Omega}{\tan \theta} \ln \left(1 + \frac{\tan \theta_0 \sin^3 \theta_0 \ell_\gamma}{3 \exp(4\gamma_{\text{Euler}} - \frac{1}{2}) \Omega \ell_s} \right). \quad (2.81)$$

La figure de gauche 2.31 montre que l'accord entre ce modèle et la fonction réponse exacte est de nouveau très bon dans le régime intermédiaire en Ω . L'écart apparaît à grand Ω , où la longueur de pénétration L devient comparable à la longueur de glissement ℓ_s . Ce comportement à grand Ω est donc un peu artificiel, puisque la longueur de pénétration devient comparable à la taille moléculaire. Ce comportement asymptotique est donc sensible aux détails de modélisation. On remarque que dans ce régime, $R_e(\mathcal{C}) = I_m(\mathcal{C}) \propto \Omega^{1/2}$, ce qui est solution de la relation de Kramers-Kronig [72, 74, 148, 157] qui relie la partie réelle et la partie imaginaire de toutes fonctions de réponse – cette propriété a pour origine le principe de causalité : seulement le passé détermine le présent.

À faible Ω , le changement de régime survient lorsque la longueur dynamique est comparable à la longueur externe ℓ_γ , qui définit la taille du ménisque. Ce régime asymptotique constitue l'objet de la partie suivante.

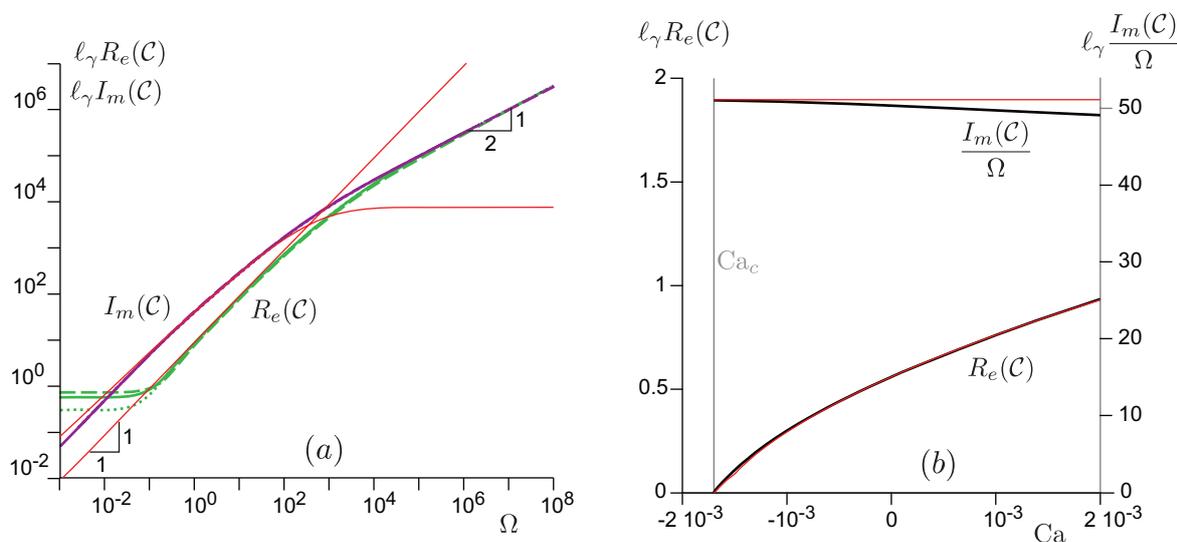


FIGURE 2.31 – Gauche : fonction réponse selon la fréquence angulaire d'oscillation Ω dans la limite des longues perturbation spatiales (faible q) et pour différentes valeurs de vitesse d'entraînement de plaque Ca : $Ca = -10^{-3}$ (ligne pointillée), $Ca = 0$ (ligne continue), $Ca = 10^{-3}$ (ligne en tirets). Les trois courbes se recouvrent quasiment pour la partie imaginaire de \mathcal{C} (courbes violettes) mais se distinguent pour la partie réelle (courbes vertes) à faible Ω . Les lignes rouges sont les prédictions dans le régime intermédiaire en Ω piloté par la longueur dynamique, telles que donnée par les équations (2.81). Droite : fonction réponse dans la limite des faibles Ω et q selon la vitesse d'entraînement de la plaque Ca . Les lignes rouges sont les prédictions des comportements dans la limite quasi-stationnaire et quasi-invariante (limite de faible q et Ω) telles que données par l'équation (2.84).

Dépendance avec la vitesse d'entraînement de la plaque Ca

Dans la double limite quasi-stationnaire et quasi-invariante (faibles Ω et q), les oscillations temporelles sont lentes et la longueur d'onde de la déformation de la ligne de contact est grande comparée à la longueur capillaire. En première approximation, le déplacement de la ligne de contact par rapport à la plaque est équivalent au déplacement de la plaque par rapport à la ligne de contact (la différence se situe dans la dissipation visqueuse au bain). On suppose donc que la dépendance de la hauteur d'équilibre dynamique δ en fonction de Ca et θ_0 est toujours valable pendant les régimes transitoires, à condition de

remplacer δ par $\delta + \xi$ et Ca par $\text{Ca} + d\xi/dt$ dans les relations valables pour l'interface de référence :

$$\delta(\theta_0, \text{Ca}) = \ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_M(\theta_0, \text{Ca}))} \quad (2.82)$$

$$\theta_M^3(\theta_0, \text{Ca}) \simeq \theta_0^3 + 9\text{Ca} \ln \left(\frac{\alpha \ell_\gamma}{3\ell_s} \right). \quad (2.83)$$

\mathcal{C} est défini par la variation du cosinus pour une variation normalisé à 1 de la position oscillante de la ligne de contact : $\delta(\theta_0, 0) + e^{j\Omega t} = \delta(\theta_0 + \mathcal{C} e^{j\Omega t} / \sin \theta_0, \text{Ca} + j\Omega e^{j\Omega t})$. En différenciant cette expression, on obtient à l'ordre linéaire :

$$\frac{\theta_0^2}{\sin \theta_0} \ell_\gamma \mathcal{C} = \frac{\theta_M^2 \sqrt{2(1 - \sin \theta_M)}}{\cos \theta_M} + 3j\Omega \ln \left(\frac{\alpha \ell_\gamma}{3\ell_s} \right) \quad (2.84)$$

où la faible dépendance de α avec θ_0 est ignorée. La figure de droite 2.31 montre que l'accord est parfait pour la partie réelle de \mathcal{C} , car la limite quasi-stationnaire est une approximation contrôlée pour le problème de la force de rappel. L'accord de la partie imaginaire de la fonction réponse, linéaire en Ω est acceptable mais pas parfaite. L'approximation utilisée suppose que les deux mouvements suivants sont équivalents : imposer un déplacement de la ligne de contact par rapport à la plaque (à bain fixé) et imposer un déplacement de la plaque par rapport à la ligne de contact et au bain. Pour les petites échelles du problème, les deux déplacements sont en effet équivalents dans la mesure où seul le déplacement relatif de la ligne de contact par rapport à la plaque compte. Les écarts entre la prédiction et la fonction de réponse exacte pour la partie imaginaire proviennent de la faible dissipation visqueuse à l'échelle du ménisque.

2.5.4 Conclusion

Le mouvement de la ligne de contact sur une surface comportant des hétérogénéités à l'échelle du nanomètre reste un des problèmes ouverts les plus importants dans le domaine de la dynamique de mouillage [2, 10, 16, 39, 49, 50, 76, 81, 93, 96, 98, 131, 133, 141, 150]. Pour la plupart des applications, la connaissance d'informations élémentaires – par exemple l'évolution temporelle de la moyenne de la ligne de contact – semble suffisante plutôt que l'ensemble des détails du problème. Dans l'approche présentée dans cette partie, en se calquant sur la géométrie très largement utilisée du *dip-coating* [23, 43, 44, 46], nous avons développé une équation d'équilibre des forces qui gouverne l'évolution temporelle de la ligne de contact. Les étapes clés de l'analyse sont sommairement rappelées : premièrement, nous avons résolu le problème hydrodynamique de l'état de référence, fondé sur l'approximation de lubrification [94]. Ensuite, l'évolution temporelle et spatiale des perturbations des défauts est déduite en linéarisant les équations de lubrification autour de l'état de référence [135], décrite dans le double espace de Fourier en espace et en temps. Finalement, les effets des hétérogénéités peuvent être moyennés spatialement le long de la ligne de contact pour concevoir une équation déterministe de l'évolution de la ligne de contact (2.22). L'apport majeur de notre étude porte sur la caractérisation de la *fonction réponse* de la ligne de contact, reliant ses déplacements aux forces exercées par les hétérogénéités (2.20)-(2.21).

A partir du modèle déterministe, plusieurs applications peuvent être envisagées. Premièrement, est proposé un modèle stochastique pour prendre en compte l'agitation thermique (2.24) qui permet d'étudier numériquement le mouvement thermiquement activé de la ligne de contact sur un paysage énergétique gelé. L'équation contient un terme de mémoire. Les méthodes numériques nécessitent donc un stockage du profil de la ligne de contact en fonction du temps, limitant la possibilité pour les ordinateurs actuels à seulement trois ou quatre décades en espace. Une première application serait de réaliser une comparaison entre la prédiction du modèle théorique et les résultats expérimentaux. Cela nécessite la caractérisation expérimentale du paysage énergétique de la surface et l'observation de la ligne de contact à l'échelle du nanomètre pour observer ses fluctuations. Le modèle développé ici se restreint à la réponse linéaire et aux faibles déformations, cela ouvre la question, mises à part les difficultés techniques, de possibles effets non-linéaires.

L'approche présentée dans cette partie comporte une plus grande portée que seulement l'équation d'équilibre des forces (2.24). Par rapport aux fluctuations thermiques, par exemple, cette équation permet une généralisation mathématique dans le cas d'un mécanisme externe de forçage oscillant temporellement. Cela peut être utilisé pour étudier le phénomène de résonance stochastique [9, 51], en étudiant les couplages entre le temps caractéristique de franchissement des barrières de potentiel et le temps caractéristique du forçage périodique. Eventuellement, cette étude permet de concevoir des expériences pour renforcer nos connaissances sur l'activation thermique d'une ligne de contact [100, 108].

Enfin, on insiste sur l'analyse de la ligne de contact du point de vue de la rhéologie. Cette approche prometteuse ouvre les perspectives d'une analyse mécanique de la ligne de contact [59, 87, 90, 107, 137, 138, 139]. Cela se rapproche des progrès récents portant sur les verres-mous [15] qui présentent de grandes similitudes : le caractère multi-échelle, la présence d'un point critique dynamique et un paysage énergétique auto-construit. Une réduction contrôlée du nombre de degrés de liberté amènerait à surpasser les limites intrinsèques de la formulation proposée dans cette partie. Une application probable est la résolution du problème inverse et de pouvoir déterminer les propriétés mécaniques/chimiques de l'interface en utilisant la ligne de contact comme un nano-rhéomètre.

Nous précisons que l'équation d'évolution stochastique (2.24), qui était l'objectif premier de cette partie, constitue un véritable défi numérique pour sa résolution et son utilisation pratique, afin d'analyser et d'interpréter les données expérimentales. L'approche énergétique et du chemin de réaction introduite brièvement à la partie 2.4 comporte l'avantage d'être applicable aux expériences, ce qui justifie sa légitimité. Dans la partie suivante, nous utilisons et justifions cette approche, améliorée par la compréhension de la rhéologie de la ligne de contact, développée dans cette partie. Les ingrédients nécessaires minimaux sont : la description de la déformation de la ligne de contact à deux degrés de liberté pour décrire le cas de défauts *fort*, l'estimation de la rhéologie de la ligne de contact, lié aux écoulements visqueux et l'agitation thermique. Dans une troisième partie nous abordons la question des effets collectifs de défauts répartis sur la surface de manière aléatoire.

2.6 Décomposition modale et réduction énergétique par la théorie du chemin de réaction

Pour décrire la dynamique de la ligne de contact nous choisissons dans cette partie une approche modale et une réduction énergétique par la théorie du chemin de réaction. Cette partie est l'extension du travail qui a été publié dans la revue PRL en 2016 [100] et d'un article en soumission à la revue Soft Matter.

Cette approche permet de franchir un pas important dans la prédiction quantitative du comportement dynamique d'une ligne de contact sur une surface hétérogène. Cette partie est la généralisation et la justification du modèle qui permet d'analyser les données expérimentales – voir la partie 2.4. Aussi, elle permet de répondre à la question cruciale du type contrôle en force *versus* en vitesse dans les expériences et à celle de la réduction de deux à un degrés de liberté. L'étude paramétrique de la solution du modèle permet de comprendre les effets des caractéristiques des défauts sur le comportement dynamique, et de manière pratique, permet d'appliquer le modèle pour analyser les données expérimentales.

L'énergie totale du système est constituée de l'énergie de l'interface liquide/vapeur et de l'énergie de la surface solide. Ces énergies dépendent de la forme particulière de l'interface et de la ligne de contact déformée. Ces déformations constituent un ensemble continu de degrés de liberté. Selon certaines approximations qui seront détaillés au fur et à mesure, il est possible de simplifier la description en réduisant le nombre de degrés de liberté. La réduction de chaque degré de liberté s'effectue par la minimisation de l'énergie libre qui lui est associée. Cette réduction du nombre de degrés de liberté est au cœur de l'approche du chemin de réaction.

La réduction comporte de nombreuses étapes et calculs. Pour faciliter la lecture et mettre en avant la démarche générale, nous détaillons d'abord les éléments clés du développement ; les aspects techniques et expressions explicites sont reportés dans la suite. La justification générale permettant la réduction d'un degré de liberté est la comparaison de son temps caractéristique de retour à l'équilibre devant les autres.

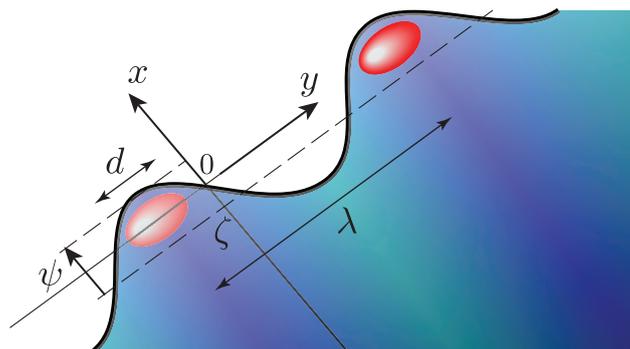


FIGURE 2.32 – Illustration de la ligne de contact déformée par un réseau périodique de défauts chimiques de taille d et espacés de λ . ζ est la position moyenne de la ligne de contact, ψ est l'amplitude de la déformation. Ici les défauts sont plus mouillants que la surface de référence ($C > 0$).

- En lien avec l'expérience dans laquelle nous mesurons les quantités moyennes, les degrés de liberté ultimes choisis pour décrire la dynamique de la ligne de contact

sont la position moyenne – notée ζ – et l'amplitude de la déformation – notée ψ . Cette décomposition modale est un point important de notre raisonnement. L'objectif de cette décomposition modale, par la distinction entre les quantités moyennes et les quantités fluctuantes, est de prédire l'effet des quantités fluctuantes sur les moyennes. Pour ce faire, on décompose le profil de la ligne, en isolant ζ et ψ , de la forme typique de la ligne de contact $\epsilon(y)$. Le schéma 2.32 illustre cette décomposition de la ligne de contact. L'équation (2.87) présente explicitement la décomposition.

- On considère que les déformations de l'interface liquide/vapeur ne dépendent que de celles de la ligne de contact. Selon cette hypothèse, l'interface est à l'équilibre et vérifie l'équation de Laplace avec comme condition aux limites, le profil déformé de la ligne de contact.
- On considère que la forme typique de la ligne de contact relaxe plus rapidement que son amplitude et que la valeur moyenne de la ligne de contact. $\epsilon(y)$ sera donc pris à l'équilibre en minimisant l'énergie libre totale.

Associée à cette réduction, la hiérarchie des temps caractéristiques de chaque degré de liberté du modèle – qui est appuyée par des arguments qualitatifs et les résultats quantitatifs de l'expérience dynamique de mouillage de la surface de fluoro-polymères – est la suivante, présentée de la variable la plus lente à la plus rapide :

- la position moyenne de la ligne de contact ζ et l'amplitude de la déformation ψ
- la forme typique de la ligne de contact $\epsilon(y)$
- les degrés de liberté associés aux fluctuations de l'interface liquide/vapeur

2.6.1 Dynamique de la ligne de contact réduite

Une fois la réduction de l'énergie effectuée, la ligne de contact est décrite par deux degrés de liberté, sa position moyenne ζ et l'amplitude de la déformation ψ . Ces deux degrés de liberté se déplacent dans un paysage énergétique à deux dimensions $\mathcal{U}(\zeta, \psi)$. Pour décrire cette dynamique – non inertielle – on écrit de manière formelle (sans donner tous les détails et expressions des paramètres pour le moment) deux équations de Langevin couplées, une pour chaque degrés de liberté :

$$d_\psi \eta \dot{\psi} = -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \psi} + \text{bruit thermique} \quad (2.85)$$

$$d_\zeta \eta \dot{\zeta} = \gamma F - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \zeta} + \text{bruit thermique} \quad (2.86)$$

où η est la viscosité du liquide et λ la période des défauts. Les coefficients de friction associés à chaque degrés de liberté sont notés d_ψ et d_ζ . γ est la tension de surface du liquide, $\dot{\cdot}$ désigne la dérivée temporelle. Les termes de "bruit thermique" correspondent aux fluctuations thermiques, supposés indépendants et explicités dans la suite. γF est la force exercée par la partie externe du liquide, l'interface moyenne, sur la position moyenne de la ligne de contact, sa nature est précisée dans la suite. La suite du développement de cette partie fournit aussi les origines et estimations des coefficients de friction. Ces coefficients de friction proviennent des sur-dissipations visqueuses associées à chaque mode de déplacement de la ligne de contact. Leur estimation trouve son origine dans l'étude de la rhéologie de la ligne de contact que la partie précédente 2.5 présente.

Dans la suite du développement, sont présentées : la réduction de l'énergie totale à deux degrés de liberté, l'expression de la force externe F et les expressions des coefficients de friction.

Ensuite nous étudions la dynamique de la ligne de contact, régie par ces deux équations de Langevin : la discussion entre force *versus* vitesse imposée, la réduction à un seul degrés de liberté ζ et enfin, l'effet quantitatif de défauts chimiques Gaussiens périodiques (décrits par leur densité, leur taille et leur amplitude) sur la dynamique de la ligne de contact. Ce modèle permet de prédire les mesures dynamiques réalisées.

2.6.1.1 Décomposition de la ligne de contact

Pour isoler les degrés de liberté pertinents pour la dynamique, on décompose le profil de la ligne de contact en distinguant comme sur le schéma de la figure 2.32 : la valeur moyenne spatiale ζ , l'amplitude de la déformation ψ et la forme typique $\epsilon(y)$:

$$X_{lc}(y) = \zeta + \psi \epsilon(y). \quad (2.87)$$

Ici, on repère la position de la ligne de contact par rapport à la plaque d'où la notation X_{lc} , pour la différentier de la position de la ligne de contact par rapport au bain : x_{lc} . Par construction, $\epsilon(y)$ est de moyenne nulle et l'amplitude ψ est mesurée par une moyenne spatiale sur une largeur d , qui est la taille des défauts dans la suite. Dans ce but, on introduit une fonction de poids, $w(y)$ normalisée à 1 vérifiant la condition suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy w(y) \epsilon(y) = 1. \quad (2.88)$$

Cette fonction de poids reflète la distribution spatiale des forces dissipatives qui s'appliquent sur la variable ψ et comme cela sera justifié dans la suite, w prend la forme suivante pour des défauts Gaussiens :

$$w(y) = \frac{\exp\left[-\frac{y^2}{2d^2}\right]}{d\sqrt{2\pi}}. \quad (2.89)$$

2.6.1.2 Energie du système complet

L'énergie totale du système est composée des énergies des interfaces et comporte :

- l'énergie de l'interface liquide/solide \mathcal{U}_S
- l'énergie de l'interface liquide/vapeur moyenne \mathcal{U}_0 et déformée \mathcal{U}_μ

Dans la suite, chaque énergie est explicitée.

L'énergie de l'interface liquide/solide \mathcal{U}_S : En prenant pour référence le solide sec, l'énergie de la surface solide représente l'excès dû à la présence de liquide dans la région mouillée, sous la ligne de contact $x < \zeta + \psi\epsilon(y)$. On obtient :

$$\mathcal{U}_S[\zeta, \psi, \epsilon(y)] = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{\zeta + \psi\epsilon(y)} dx (\gamma_{SL}(x, y) - \gamma_{SV}(x, y)) \quad (2.90)$$

$$= - \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{\zeta + \psi\epsilon(y)} dx \gamma \cos \theta_Y(x, y) \quad (2.91)$$

où $\theta_Y(x, y)$ représente selon l'angle de Young, le paysage énergétique de la surface du solide, défini par la relation de Young locale.

L'énergie de l'interface liquide/vapeur : Nous décomposons l'énergie de l'interface liquide/vapeur en une contribution $\mathcal{U}_0[\zeta]$, qui dépend seulement du profil externe de l'interface et donc seulement de la position moyenne de la ligne de contact, et une contribution \mathcal{U}_μ qui dépend des ordres supérieures de la déformation (ψ et $\epsilon(y)$). Pour une interface liquide moyenne formant un coin d'angle θ_μ par rapport au solide, la contribution de la position moyenne à l'énergie est simplement $\mathcal{U}_0[\zeta] = \gamma\zeta \cos\theta_\mu \int dy$. La force dérivant de cette énergie, notée F et qui s'interprète comme la force externe issue de l'interface liquide/vapeur moyenne, donne simplement dans ce cas, à une constante près, le déséquilibre de la force de Young : $F = -\cos\theta_\mu$. Comme énoncé en introduction, la nature de cette force et son expression comportent des subtilités – discussion sur le contrôle en vitesse *versus* le contrôle en force. L'argument physique pour son estimation est reporté à la partie 2.6.1.7 et son effet sur la dynamique est étudié à la partie 2.6.4.

L'énergie libre de l'interface liquide/vapeur qui dépend de la déformation se calcule par l'excès d'aire de la surface liquide/vapeur par rapport à l'interface moyenne. En notant h l'épaisseur de liquide par rapport à la plaque, pour les faibles déformations on obtient :

$$\mathcal{U}_\mu = \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{\cos\theta_\mu \epsilon(y)\psi} dx \left(\sqrt{1 + \|\vec{\nabla}h\|^2} - 1 \right) \quad (2.92)$$

$$\simeq \frac{\gamma}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^0 dx \|\vec{\nabla}h\|^2. \quad (2.93)$$

Finalement, l'énergie totale du système est :

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \mathcal{U}_S[\zeta, \psi, \epsilon(y)] + \mathcal{U}_\mu[\psi, \epsilon(y)] \\ &+ f\gamma\psi \int_{-\infty}^{+\infty} dy \epsilon(y) + g\gamma\psi \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dy w(y)\epsilon(y) - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.94)$$

où les deux multiplicateurs de Lagrange f et g ont été introduits pour tenir compte de la décomposition du profil de la ligne de contact x_{lc} en trois variables : ζ , ψ et $\epsilon(y)$ (dont deux redondantes). Le terme dépendant de l'interface moyenne $\mathcal{U}_0[\zeta]$ est traité séparément et correspond au travail de la force externe F qui s'applique sur le degré de liberté ζ .

2.6.1.3 Réduction de la déformation de l'interface liquide/vapeur

Les fluctuations de l'interface par rapport à la forme d'équilibre – déterminée par la déformation de la ligne de contact – peuvent être estimées en comparant les effets capillaires qui tendent à empêcher les déformations et l'agitation thermique qui les produit. En ordre de grandeur on obtient la longueur thermo-capillaire :

$$\ell_T = \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma}}, \quad (2.95)$$

qui représente la longueur au-dessus de laquelle les effets capillaires dominent les effets thermiques, où la rugosité de la surface liquide due à l'agitation thermique est négligeable. A température ambiante, cette longueur thermo-capillaire est de l'ordre de l'angström, l'interface est donc dominée par la capillarité. En revanche, les fluctuations de l'interface, dans le processus de réduction du problème, fourniront les fluctuations de la ligne de contact, qui elles, comme nous le verrons, sont non négligeables.

Nous considérons donc que l'interface liquide/vapeur est à l'équilibre, de courbure nulle. On réduit donc les degrés de liberté associés à la déformation de l'interface en

résolvant l'équation de Laplace avec comme condition aux limites : le profil de la ligne de contact (ψ et $\epsilon(y)$). Ainsi, le profil de l'interface dépend uniquement de la déformation de la ligne de contact et s'exprime dans l'espace de Fourier par [64] :

$$\hat{h}(q, x) = -\tan \theta_\mu \psi \hat{\epsilon}(q) e^{\frac{|q|x}{\cos \theta_\mu}}, \quad (2.96)$$

où la convention pour la transformée de Fourier est :

$$\hat{\epsilon}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-iqy} \epsilon(y), \quad \epsilon(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqy} \hat{\epsilon}(q). \quad (2.97)$$

D'après la solution (2.96) de l'équation de Laplace, les déformations spatiales de mode q de la ligne de contact, s'atténuent de manière exponentielle pour l'interface, lorsque l'on s'éloigne de la ligne de contact ($x \rightarrow -\infty$), sur une longueur caractéristique de l'ordre de $1/q$.

D'après l'expression de l'énergie d'excès de l'interface liquide (2.93), on obtient en utilisant la formule de Parseval :

$$\mathcal{U}_\mu[\psi, \epsilon(y)] \simeq \frac{\gamma \psi^2 \sin^2 \theta_\mu}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| |\hat{\epsilon}(q)|^2, \quad (2.98)$$

qui se lit comme une énergie quadratique en fonction de l'amplitude de la déformation ψ , qui mène à une force linéaire de rappel pour l'amplitude de la déformation de la ligne de contact [64].

2.6.1.4 Réduction de la forme typique de la ligne de contact

La deuxième réduction porte sur la forme typique de la ligne de contact $\epsilon(y)$. Ici, par extension du modèle de l'article [64], nous laissons l'amplitude de la déformation ψ libre. On suppose qu'au cours de la dynamique, quelle que soient la position moyenne de la ligne de contact ζ et l'amplitude de la déformation ψ , la forme de la ligne de contact s'adapte plus rapidement et relaxe vers la configuration qui minimise l'énergie totale. Dans ce cadre, on obtient que la ligne de contact a toujours la même forme typique – à l'amplitude ψ près – ce qui est valable pour les faibles déformations et exclut le cas d'un piégeage fort d'une ligne de contact sur un défaut.

Par la minimisation de l'énergie totale (2.94) par rapport aux variations de $\epsilon(y)$, on obtient l'équilibre des forces suivant :

$$\frac{\delta \mathcal{U}}{\delta \epsilon(y)} = \frac{\delta \mathcal{U}_S}{\delta \epsilon(y)} + \frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \epsilon(y)} + f\gamma\psi + g\gamma\psi w(y) = 0. \quad (2.99)$$

La dérivée fonctionnelle de l'énergie de la surface solide (2.91) par rapport aux variations de la forme de la ligne de contact $\epsilon(y)$, s'exprime par :

$$\frac{\delta \mathcal{U}_S}{\delta \epsilon(y)} = -\gamma\psi \cos \theta_Y(\psi\epsilon(y) + \zeta, y) \quad (2.100)$$

que l'on simplifie, en suivant l'argument Joanny et de Gennes [64] : on considère le cas où les variations de θ_Y se font essentiellement selon la direction de la ligne de contact y , car la contribution principale de la force du défaut est localisée au centre du défaut, ainsi :

$$\cos \theta_Y(\psi\epsilon(y) + \zeta, y) \simeq \cos \theta_Y(\psi + \zeta, y). \quad (2.101)$$

La dérivée fonctionnelle de l'énergie de l'interface (2.98) par rapport aux variations de la forme de la ligne de contact $\epsilon(y)$, est – les détails et le passage entre l'espace réel et l'espace de Fourier pour les dérivées fonctionnelles se retrouvent aux annexes A.2.1 et A.2.2 :

$$\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \hat{\epsilon}(q)} = \frac{\gamma \psi^2 \sin^2 \theta_\mu |q| \hat{\epsilon}(-q)}{2\pi}. \quad (2.102)$$

La minimisation de l'énergie libre totale (2.99) par rapport aux variations de la forme de la ligne de contact $\epsilon(y)$ se simplifie en l'équilibre de forces suivant :

$$f + gw(y) = \cos \theta_Y(\psi + \zeta, y) - \psi \sin^2 \theta_\mu \int_{-\infty}^{+\infty} dq \hat{\epsilon}(q) |q| e^{iqy}. \quad (2.103)$$

A droite, au facteur γ près, on reconnaît la force par unité de longueur exercée par le solide et le liquide, sur un coin microscopique de liquide. A gauche, les multiplicateurs de Lagrange s'interprètent comme des forces résistives – d'origine visqueuse – introduites de manière implicite ici pour caractériser la forme typique $\epsilon(y)$. $w(y)$ apparaît comme la distribution spatiale de ses forces résistives, qui doit être connue *a priori*. Le seul moyen d'obtenir une forme universelle pour ϵ (sous entendu, indépendante de ζ et ψ), est que les forces résistives soient distribuées de la même manière que les défauts – que $w(y)$ soit proportionnel à $\cos \theta_Y(\psi + \zeta, y)$. Cette hypothèse revient à supposer que la forme ϵ reste celle d'équilibre, déterminée par l'équation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \hat{\epsilon}(q) |q| e^{iqy} \propto \cos \theta_Y(\psi + \zeta, y) - \langle \cos \theta_Y(\psi + \zeta, y) \rangle \quad (2.104)$$

où la notation $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne spatiale selon la direction de la ligne de contact : sur y .

2.6.1.5 Défauts Gaussiens

Afin de continuer dans la résolution et la description, on doit imposer un choix de paysage énergétique pour décrire les défauts. Le cas le plus simple, avec le moins de paramètres – densité, taille et amplitude – est de considérer des défauts Gaussiens identiques et périodiques. On tient à remarquer que cette hypothèse permet de développer le modèle de manière analytique et surtout de prédire les données expérimentales, toutefois la périodicité constitue une hypothèse dont la discussion est l'objet de la partie 2.7 qui porte sur les défauts aléatoires. La surface du solide est décrite par la loi de Young locale suivante, sur chaque période de taille λ selon les directions x et y :

$$\cos \theta_Y(x, y) = \cos \theta_S + \mathcal{C} \frac{\lambda}{d\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{2d^2} \right] \quad (2.105)$$

où $\cos \theta_S$ est une référence, \mathcal{C} est l'amplitude sans échelle des défauts, d est leur largeur et λ la période. Ainsi, $w(y)$ doit adopter la forme suivante :

$$w(y) = \frac{\exp \left[-\frac{y^2}{2d^2} \right]}{d\sqrt{2\pi}} \quad (2.106)$$

comme anticipé précédemment.

La condition d'équilibre (2.103) donne pour le mode spatial $q = 0$:

$$f + \frac{g}{\lambda} = \cos \theta_S + \mathcal{C} \exp \left[-\frac{(\psi + \zeta)^2}{2d^2} \right] \quad (2.107)$$

et pour les ordres supérieurs :

$$\hat{\epsilon}(q) = A \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}d^2 q^2\right]}{|q|}, \quad (2.108)$$

où A est une constante de normalisation, dépendante de $\lambda/2\pi d$, déterminée par la condition de normalisation $\int dy w(y)\epsilon(y) = 1$. Dans l'approximation de petits défauts ($d \ll \lambda/2\pi$), on obtient – voir les détails en annexe A.2.3 :

$$A \simeq \frac{\pi}{\ln\left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)}. \quad (2.109)$$

Dernièrement, la forme de la ligne de contact sur un défaut localisé peut être simplifiée selon – voir les détails en annexe A.2.4 :

$$\epsilon(y) \sim \frac{\ln\left(\frac{\lambda}{d+|y|}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)}. \quad (2.110)$$

2.6.1.6 Forces et paysage énergétique réduit

Maintenant que la forme typique de la ligne de contact ϵ est déterminée, l'expression de l'énergie réduite aux deux degrés de libertés (ψ et ζ) peut être obtenue. Les dérivées de cette énergie par rapport à ζ et ψ fournissent les forces agissant sur les deux degrés de liberté.

Pour ζ , à partir des équations (2.91) et (2.94), on obtient :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \zeta} \right|_{\psi} = -\gamma\lambda \langle \cos \theta_Y \rangle, \quad (2.111)$$

où

$$\langle \cos \theta_Y \rangle = \cos \theta_S + \mathcal{C} \exp\left(-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2d^2}\right). \quad (2.112)$$

Pour ψ , à partir des équations (2.91), (2.94) et (2.98), on obtient :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \psi} \right|_{\zeta} = -\gamma\lambda \langle \epsilon \cos \theta_Y \rangle + \gamma\psi \sin^2 \theta_{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| |\hat{\epsilon}(q)|^2. \quad (2.113)$$

En introduisant la raideur du ressort effectif des distorsions de l'interface liquide/vapeur κ , dont l'expression est (voir les détails en annexe A.2.5) :

$$\kappa \equiv \frac{\sin^2 \theta_{\mu}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| |\hat{\epsilon}(q)|^2 \quad (2.114)$$

$$= \frac{\sin^2 \theta_{\mu}}{2\pi} A \simeq \frac{\sin^2 \theta_{\mu}}{2 \ln(\lambda/2\pi d)}, \quad (2.115)$$

on peut reformuler l'opposé de la force agissant sur l'amplitude de la déformation ψ comme :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \psi} \right|_{\zeta} = -\gamma\lambda \mathcal{C} \exp\left[-\frac{(\psi + \zeta)^2}{2d^2}\right] + \gamma 2\pi \kappa \psi. \quad (2.116)$$

A partir des dérivées selon les directions ζ et ψ , on peut déduire le paysage énergétique dans lequel se déplacent les deux degrés de liberté :

$$\mathcal{U}(\psi, \zeta) = \gamma \left[\mathcal{C} \lambda d \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf}\left[\frac{\zeta + \psi}{d\sqrt{2}}\right] + \pi \kappa \psi^2 \right]. \quad (2.117)$$

2.6.1.7 Forces dissipatives et termes de pilotage

Dans cette partie, nous détaillons l'origine des coefficients de friction des deux degrés de liberté d_ψ et d_ζ . Ainsi que le terme de pilotage de la dynamique F . Nous pouvons estimer ces quantités grâce à l'étude de la rhéologie de la ligne de contact effectuée et présentée à la partie 2.5.

Nous rappelons que la dissipation associée à l'écoulement moyen est déjà prise en compte dans le passage de l'angle macroscopique à l'angle microscopique – voir la partie 2.3 sur l'hydrodynamique. Il reste cependant les sur-dissipations associées aux autres modes de déplacement de la ligne de contact et aux écoulements visqueux correspondants.

La sur-dissipation associée aux fluctuations temporelles de la position moyenne spatiale de la ligne de contact est représentée par le coefficient de friction d_ζ . La sur-dissipation associée aux fluctuations spatiales de la déformation de la ligne de contact est représentée par le coefficient de friction d_ψ . Ces deux coefficients s'estiment dans le cadre de la lubrification, en résolvant la forme des écoulements associés à chaque mode de déformation – voir la partie 2.5 [101].

Dans un premier temps, on considère l'écoulement associé aux fluctuations temporelles de la position moyenne spatiale de la ligne de contact, autrement dit, les modes de fluctuations associés au degrés de liberté ζ . Dans le cas où le déplacement moyen de ligne de contact est quasi-statique, les fluctuations de la ligne de contact déforment le ménisque sur toute son extension, qui est proportionnel à la longueur capillaire $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$. Le ménisque agit comme un ressort qui rappelle la ligne de contact à sa position d'équilibre. Dans le cas statique, la raideur du ménisque se calcule de manière simple : en partant de la relation d'équilibre statique entre l'angle de contact et l'altitude de la ligne de contact $\bar{x}_{lc} = \ell_\gamma \sqrt{2(1 - \sin \theta_\mu)}$ et en la différentiant, on obtient la raideur quasi-statique du ménisque autour de l'équilibre, notée k_ζ :

$$k_\zeta = \left(\frac{d \bar{x}_{lc}}{d \cos \theta_\mu} \right)^{-1} = \frac{\tan \theta_\mu \sqrt{2(1 - \sin \theta_\mu)}}{\ell_\gamma}. \quad (2.118)$$

Cependant, comme démontré dans la partie 2.5, la perturbation induite par le mouvement fluctuant de la ligne de contact ne pénètre pas forcément sur toute l'interface liquide/vapeur. Loin de la ligne de contact, au niveau du bain, l'interface n'est pas perturbée. La distance caractéristique ℓ_U , sur laquelle la perturbation pénètre, dépend de la fréquence angulaire ω d'oscillation de la ligne de contact. En équilibrant la contrainte visqueuse et la pression de Laplace on retrouve – voir l'équation (2.79) à la partie 2.5 – la loi d'échelles pour la longueur de pénétration ℓ_U :

$$\ell_U \propto \frac{\gamma}{\eta \omega}. \quad (2.119)$$

Nous avons démontré à la partie 2.5 que la dynamique de la ligne de contact est un problème multi-échelles temporelles : lorsque la ligne de contact se déplace d'un puits à l'autre, une distribution continue de fréquences est présente dans sa dynamique. La réponse du ménisque en raideur dépend de cette distribution continue de fréquences. Cette description, et la prise en compte de l'ensemble des fréquences de la ligne de contact constituent un véritable défi. Dans cette partie, on simplifie la description en considérant que le mouvement de ligne de contact oscille à la fréquence angulaire caractéristique $\propto U/\lambda$, car la ligne de contact franchit les barrières énergétiques espacées de λ , à la

vitesse moyenne U . Cette expression suppose que ℓ_U soit supérieure à l'échelle moléculaire – soit environ, la longueur de glissement de Navier ℓ_s – et inférieure à la taille typique du ménisque donnée par la longueur capillaire. La figure 2.33 illustre de manière schématique l'interface liquide/vapeur moyenne et la perturbation sur la taille ℓ_U .

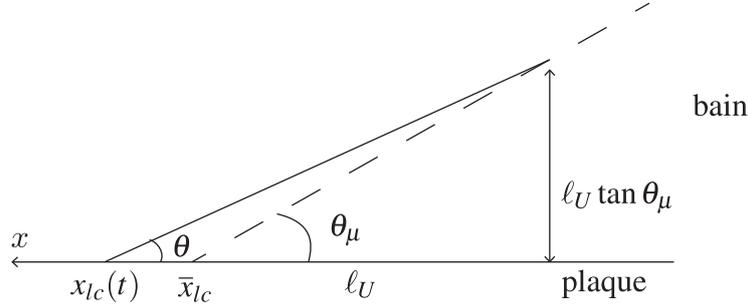


FIGURE 2.33 – Illustration du ménisque dans le référentiel du bain à une échelle inférieure à la longueur capillaire. La ligne pointillée représente le ménisque moyen. Les fluctuations de la position de la ligne de contact instantanée $x_{lc}(t)$ autour de sa moyenne spatiale \bar{x}_{lc} perturbent le ménisque seulement jusqu'à la longueur de pénétration $\sim \ell_U$. La force instantanée $F = -\cos \theta$ peut être linéarisée autour de \bar{x}_{lc} et donne l'expression de la force F (2.120).

La force qui rappelle la position instantanée de la ligne de contact $x_{lc}(t)$ vers la position moyenne temporelle \bar{x}_{lc} – ici, par la notation barre $\bar{\quad}$ on insiste sur la moyenne temporelle – peut être linéarisée dans le cadre de faibles amplitudes de déformation. Dans une expérience typique de *dip-coating*, une plaque est plongée à vitesse constante imposée U . À une constante près, équivalente au choix de la définition de l'instant initial $t = 0$, l'altitude instantanée du ménisque au-dessus du bain $x_{lc}(t)$ est reliée à la position instantanée de la ligne de contact $\zeta(t)$ – qui est définie dans le référentiel de la plaque – par l'équation $x_{lc}(t) = -Ut + \zeta(t)$. La force instantanée du ménisque, adimensionnée par γ et linéarisée pour les faibles perturbations $(\bar{x}_{lc} - x_{lc})$, prend la forme :

$$F = -\cos \theta_\mu + k_\zeta(\bar{x}_{lc} - x_{lc}) = -\cos \theta_\mu + k_\zeta(\bar{x}_{lc} + Ut - \zeta). \quad (2.120)$$

La formulation de la force, avec le rappel à la position Ut (à une constante près), justifie le choix de la fréquence caractéristique basée sur U . En utilisant le raisonnement géométrique illustré par la figure 2.33, k_ζ la raideur du ressort élastique de rappel du ménisque est inversement proportionnel à la longueur de pénétration – la démonstration présentée dans la partie 2.5, voir l'équation (2.81) donne la dépendance avec θ_μ :

$$k_\zeta \simeq \frac{3}{\ell_U \tan \theta_\mu} \propto \frac{6\pi\eta U}{\gamma\lambda \tan \theta_\mu} = \frac{6\pi\text{Ca}}{\lambda \tan \theta_\mu}. \quad (2.121)$$

Ce ressort du ménisque, associé au degrés de liberté ζ ne doit pas être confondu avec le ressort de la ligne de contact, associé au degrés de liberté ψ dont la constante de raideur est notée κ – voir l'équation (2.114). Le changement de régime entre la raideur quasi-statique (2.118) et dynamique (2.121) est donnée à la partie 2.5. On peut retrouver le nombre capillaire de transition en égalisant les deux constantes de raideur, on obtient :

$$\text{Ca} \simeq \frac{\tan^2 \theta_\mu \sqrt{2(1 - \sin \theta_\mu)} \lambda}{6\pi \ell_\gamma}. \quad (2.122)$$

qui est de l'ordre de $\sim 10^{-7}$ dans les conditions expérimentales de mouillage d'une surface de fluoro-polymères par de l'huile silicone où $\lambda \simeq 18\text{nm}$. Les expériences de *dip-coating* sont donc généralement effectuées dans le régime dynamique.

La force dissipative par unité de longueur transverse associée à ce déplacement peut être estimée dans le cadre de l'approximation de lubrification en intégrant la contrainte visqueuse sur l'interface perturbée – voir la partie 2.5 portant sur l'hydrodynamique modale. Les fluctuations de la ligne de contact au fond des pièges énergétiques, dues à l'agitation thermique, présentent une fréquence caractéristique – de diffusion – beaucoup plus grande $\omega \propto 2k_B T q^3 / \eta$. La longueur de pénétration de la déformation sur l'interface est donc beaucoup plus petite : $\ell_U \propto \gamma / \eta \omega \propto \gamma / 2k_B T q^3$. La force visqueuse prend la forme $-\eta d_\zeta \dot{\zeta}$, avec le coefficient de friction d_ζ donné par – voir l'équation (2.81) de la partie 2.5 :

$$d_\zeta \simeq 3 \frac{\ln \left(1 + \frac{\ell_U \tan \theta_e \sin^3 \theta_\mu}{3\ell_s \exp(4\gamma_{Euler} - 1/2)} \right)}{\tan \theta_\mu} \simeq 3 \frac{\ln \left(1 + \frac{\gamma \lambda^3 \tan \theta_e \sin^3 \theta_\mu}{6k_B T (2\pi)^3 \ell_s \exp(4\gamma_{Euler} - 1/2)} \right)}{\tan \theta_\mu}. \quad (2.123)$$

Ensuite, la contribution des déformations spatiales de la ligne de contact à la surdissipation visqueuse, c'est-à-dire aux modes de déplacement associés au degrés de liberté ψ , est donnée, toujours dans le cadre de l'approximation de lubrification par — voir la partie 2.5 et l'annexe A.2.6 :

$$d_\psi \simeq \frac{3}{\tan \theta_\mu} \frac{\ln \left(1 + \frac{\lambda \cos \theta_\mu \tan \theta_e}{6\pi \ell_s} \right)}{4 \ln^2(\lambda/2\pi d)}. \quad (2.124)$$

2.6.1.8 Termes de bruit thermique

Pour estimer l'amplitude des bruits thermiques, nous supposons qu'ils sont identiques avec ou sans défauts. Les équations de Langevin décrivent alors la dynamique de particules visqueuses dans un potentiel parabolique :

$$d_\psi \eta \dot{\psi} = -\gamma \frac{\kappa}{\lambda} \psi + \delta F_\psi(t) \quad (2.125)$$

$$d_\zeta \eta \dot{\zeta} = -\gamma k_\zeta \zeta + \delta F_\zeta(t) \quad (2.126)$$

où $\delta F_\psi(t)$ et $\delta F_\zeta(t)$ sont les forces fluctuantes dues à l'agitation thermique. On modélise ses forces par des bruits blancs de moyenne nulle delta-corrélés en temps et non corrélés entre eux $\langle \delta F_\psi(t) \delta F_\zeta(t') \rangle = 0$ [161] :

$$\langle \delta F_\psi(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \delta F_\psi(t) \delta F_\psi(t') \rangle = 2B_\psi \delta(t - t'), \quad (2.127)$$

$$\langle \delta F_\zeta(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \delta F_\zeta(t) \delta F_\zeta(t') \rangle = 2B_\zeta \delta(t - t'). \quad (2.128)$$

Les coefficients B_ψ et B_ζ mesurent les amplitudes de ces forces fluctuantes. La suite de cette partie donne leurs expressions. En résolvant les deux équations du mouvement, aux temps longs, on doit avoir [161] :

$$\langle \psi(t)^2 \rangle \rightarrow \frac{B_\psi \lambda}{d_\psi \eta \gamma \kappa}, \quad (2.129)$$

$$\langle \zeta(t)^2 \rangle \rightarrow \frac{B_\zeta}{d_\zeta \eta \gamma k_\zeta}. \quad (2.130)$$

Ensuite, on doit déterminer de manière indépendante les variances, nous utilisons pour cela, le théorème d'équipartition sur la moyenne de chaque terme d'énergie quadratique [161] :

$$\frac{1}{2}\gamma\kappa \langle \psi(t)^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.131)$$

$$\frac{1}{2}\gamma\lambda k_\zeta \langle \zeta(t)^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.132)$$

On obtient ainsi le théorème de fluctuation-dissipation reliant pour chaque degré de liberté, l'amplitude du bruit au coefficient de friction : $B_\psi = d_\psi \eta k_B T / \lambda$ et $B_\zeta = d_\zeta \eta k_B T / \lambda$. Les normalisations des termes de bruits sont donc :

$$\delta F_\psi(t) = \sqrt{\frac{2d_\psi \eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}_\psi(t) \quad (2.133)$$

$$\delta F_\zeta(t) = \sqrt{\frac{2d_\zeta \eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}_\zeta(t) \quad (2.134)$$

avec $\langle \mathcal{W}_\psi(t) \mathcal{W}_\psi(t') \rangle = \delta(t - t')$ et $\langle \mathcal{W}_\zeta(t) \mathcal{W}_\zeta(t') \rangle = \delta(t - t')$.

2.6.2 Equations de Langevin

Une fois la réduction du système à deux degrés de liberté effectuée (ζ et ψ), avec leur coefficients de friction respectif déterminés (d_ζ et d_ψ), ainsi que leur bruits respectifs et le terme de pilotage F définis, nous sommes en mesure de décrire la dynamique de ces deux degrés de liberté par deux équations de Langevin couplées :

$$d_\psi \eta \dot{\psi} = -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \psi} + \sqrt{\frac{2d_\psi \eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}_\psi(t) \quad (2.135)$$

$$d_\zeta \eta \dot{\zeta} = \gamma F - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \zeta} + \sqrt{\frac{2d_\zeta \eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}_\zeta(t) \quad (2.136)$$

où η est la viscosité du liquide, γ sa tension de surface, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La notation $\dot{\cdot}$ désigne la dérivée temporelle. On rappelle l'expression de \mathcal{U} , l'énergie réduite associée aux deux degrés de liberté ψ et ζ :

$$\mathcal{U}(\psi, \zeta) = \gamma \left[\mathcal{C} \lambda d \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf} \left[\frac{\zeta + \psi}{d\sqrt{2}} \right] + \pi \kappa \psi^2 \right]. \quad (2.137)$$

On rappelle que la fonction erreur (noté erf) provient des défauts Gaussiens chimiques de la surface du solide. Le nombre sans dimension \mathcal{C} caractérise leur force, d leur taille et λ leur période. L'énergie effective quadratique $\pi \kappa \psi^2$ est associée à la réponse linéaire qui s'oppose aux déformations de la ligne de contact et provient de l'énergie de l'interface liquide/vapeur. La constante κ est la raideur de cette déformation. Les coefficients de friction adimensionnés d_ζ et d_ψ reflètent les sur-dissipations associées aux deux modes de mouvement de la ligne de contact : la déformation spatiale et le déplacement d'ensemble.

γF est la force par unité de longueur agissant sur la position moyenne de la ligne de contact ζ et provient du ménisque de raideur k_ζ , on rappelle son expression – voir la partie 2.6.1.7 pour les détails :

$$F = -\cos \theta_\mu + k_\zeta (\bar{x}_{lc} + Ut - \zeta). \quad (2.138)$$

Ces deux équations couplées de Langevin et l'expression de la force externe synthétisent l'ensemble des ingrédients physiques et des développements effectués. Elles permettent d'étudier la dynamique d'une ligne de contact de manière quantitative et générale. On rappelle les ingrédients : nous avons pris en compte les défauts de la surface, les faibles déformations de la ligne de contact et de l'interface, les sur-dissipations visqueuses associées aux différents modes de perturbation et l'agitation thermique. La description s'appuie sur une décomposition modale et une réduction énergétique par l'approche du chemin de réaction et de l'hydrodynamique. Les effets collectifs de défauts aléatoires sont pour le moments écartés.

La suite de cette partie aborde les points suivants, en lien avec l'expérience effectuée et le modèle présenté à la partie 2.4 : la justification de la réduction à un degré de liberté dans le cas de défauts *faibles* ; la discussion de l'effet de la raideur k_ζ du ménisque sur le type de contrôle, en force *versus* en vitesse ; et enfin l'étude paramétrique du comportement dynamique dans le cas de défauts *faibles* (solution de l'équation de Langevin sur ζ contrôlée en force) et l'application aux données de l'expérience de mouillage d'huile silicone sur une surface de fluoro-polymères.

2.6.2.1 Equations adimensionnées

Pour anticiper l'étude paramétrique, on adimensionne les équations de Langevin. On utilise $\lambda/2\pi = q^{-1}$ en tant qu'unité de longueur, $\pi d_\zeta \eta / (k_B T q^3)$ en tant qu'unité de temps et donc $k_B T q^2 / (\pi d_\zeta \eta)$ en tant qu'unité de vitesse. Dans l'objectif de limiter l'introduction de nouvelle notation, on garde les notations ζ et ψ pour les quantités sans dimensions ($\zeta \rightarrow \zeta/q$, $\psi \rightarrow \psi/q$, $U \rightarrow U \pi d_\zeta \eta / (k_B T q^2)$ et $t \rightarrow t \pi d_\zeta \eta / (k_B T q^3)$). On obtient ainsi :

$$D\dot{\psi} = \frac{1}{\mathcal{T}} \left[\mathcal{C} \exp \left[-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right] - \kappa\psi \right] + \sqrt{D} \mathcal{W}_\psi \quad (2.139)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{F + \cos \theta_S}{\mathcal{T}} + \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{T}} \exp \left[\frac{-(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right] + \mathcal{W}_\zeta \quad (2.140)$$

où $D = d_\psi / d_\zeta$ est le rapport des deux coefficients de friction et où l'énergie thermique adimensionnée \mathcal{T} est :

$$\mathcal{T} = \frac{k_B T q^2}{\pi \gamma}. \quad (2.141)$$

La figure 2.34 montre un exemple sur un intervalle temporel de la dynamique de $\zeta(t)$ et $\psi(t)$ obtenu numériquement. Pour les paramètres choisis, la dynamique de la ligne de contact est dans le régime logarithmique, qui peut s'identifier aux sauts et temps d'attente observés pour $\zeta(t)$. En fait, ζ passe la majorité du temps piégé dans les puits de potentiel. Les quantités extraites de la simulation numérique des équations de Langevin et comparées aux expériences sont : la vitesse moyenne de la ligne de contact en fonction de la force externe moyenne.

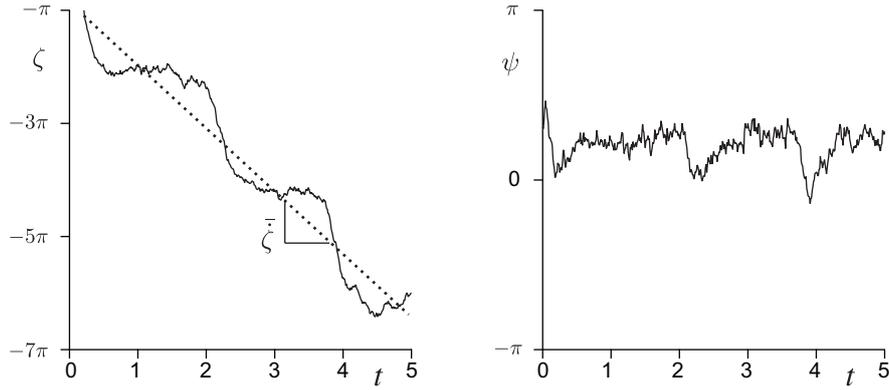


FIGURE 2.34 – Exemple de dynamique au cours du temps pour les deux degrés de liberté ζ et ψ . Ici le potentiel est fixé par $qd = 0.7$ et $C = 0.3$, et les paramètres dynamiques par $\mathcal{T} = 2 \times 10^{-2}$, $D = 1$ et $F = -5$. La ligne pointillée indique la vitesse moyenne.

2.6.3 Réduction à un seul degrés de liberté

2.6.3.1 Equation de Langevin pour un seul degré de liberté

Dans la partie précédente, nous avons justifié la forme des équations de Langevin (2.139) et (2.140) à deux degrés de liberté. Désormais, nous continuons la réduction, en passant à un seul degré de liberté. La justification est donnée séparément à la partie 2.6.3.4.

La position moyenne de la ligne de contact ζ est le choix naturel pour la coordonnée de réaction ultime. En effet, la plupart des protocoles expérimentaux de mouillage dynamiques portent sur la position moyenne de la ligne de contact. Pour la réduction, on suppose donc que l'amplitude de la déformation de la ligne de contact ψ est à l'équilibre, on obtient ainsi les équations :

$$0 = C \exp \left[-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right] - \kappa\psi \quad (2.142)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{F + \cos \theta_S}{\mathcal{T}} + \frac{C}{\mathcal{T}} \exp \left(-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right) + \mathcal{W}_\zeta. \quad (2.143)$$

L'équation (2.142), qui a été pour la première fois introduite dans l'article [64], est une équation implicite reliant l'amplitude de la déformation ψ à la position moyenne de la ligne de contact ζ . La solution de cette équation d'équilibre est représentée graphiquement à la figure (2.35)(a). La droite représente la force de rappel élastique $\kappa\psi$ associée à la déformation de l'interface, qui doit s'équilibrer avec la force résultante de la présence d'un défaut, qui ici est choisi Gaussien.

Un défaut est dénommé *fort* si pour au moins une valeur de ζ , l'équation (2.142) admet plusieurs solutions ψ . C'est-à-dire que pour au moins une position moyenne de la ligne de contact par rapport au défaut, plusieurs déformations de la ligne de contact minimisent l'énergie. Les défauts *forts* induisent un paysage énergétique multi stable alors que les défauts *faibles* produisent un paysage énergétique monostable – en fonction de ζ . A partir de la résolution graphique de l'équilibre (2.142), on comprend que la multi stabilité apparaît lorsque la pente maximale de la Gaussienne est plus grande que la pente de la force élastique, κ . Pour la Gaussienne, les pentes maximales sont localisées en $\psi = -\zeta + qd$ et $\psi = -\zeta - qd$ et leur valeur absolue est $C/qd\sqrt{e}$. Un défaut est appelé *faible* si quel que

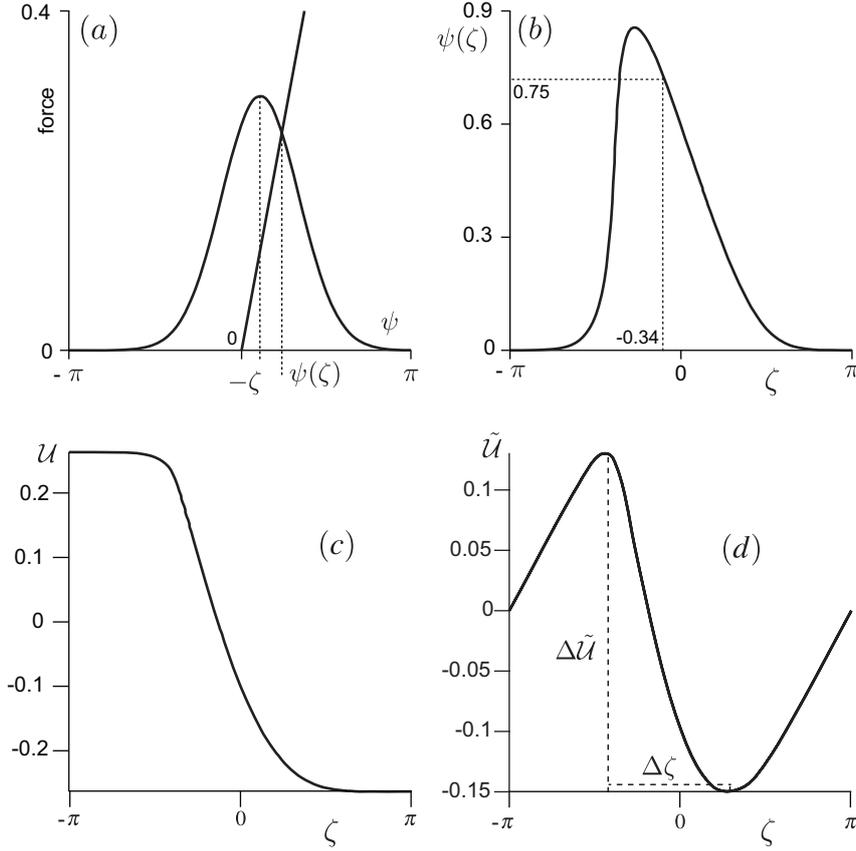


FIGURE 2.35 – (a) Exemple de résolution graphique de l'équilibre (2.142) entre l'amplitude de la déformation de la ligne de contact et la force du défaut pour un défaut caractérisé par $qd = 0.7$ et $\mathcal{C} = 0.3$ et pour $\zeta = -0.34$. La solution $\psi(\zeta) = 0.75$ est le point d'intersection entre la Gaussienne et la droite. (b) Ici le défaut est *faible* : pour chaque position moyenne de la ligne de contact (ζ) il n'y a qu'une solution pour l'amplitude de la déformation $\psi(\zeta)$. (c) Le col et le puits du potentiel résultant sont chacun dissymétriques bien que la force du défaut soit symétrique. (d) Pour la suite, le potentiel est périodisé de telle manière que le travail extérieur soit seulement dû à la force externe ΔF définie par l'équation (2.146). $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ est défini comme la hauteur de la barrière et $\Delta\zeta$ sa longueur.

soit ζ , il n'y a qu'une solution, qu'on note $\psi(\zeta)$, comme illustré à la figure 2.35(b). Dans ce cas, le potentiel réduit est défini par $\mathcal{U}(\zeta) = \mathcal{U}(\zeta, \psi(\zeta))$ et présenté à la figure 2.35(c).

La condition pour que les défauts soient *faibles* est :

$$\mathcal{C} < qd \kappa \sqrt{e}. \quad (2.144)$$

Dans le cas de défaut *forts*, en absence de fluctuation thermique, les déformations de la ligne de contact, lorsqu'elle avance sur un défaut sont différentes de celles lorsqu'elle recule. En d'autres termes, il y a une hystérésis de la déformation de la ligne de contact ψ en fonction de ζ . Pour étudier le cas de défaut *forts*, où le paysage énergétique est multi stable, la description à deux degrés de liberté est nécessaire et *a priori* irréductible à seulement ζ . L'effort fournit pour décrire la dynamique de la ligne de contact à deux degrés de liberté est un pas important dans la compréhension de ce cas.

Dans la suite, on se restreint à l'étude des défauts *faibles*, où il n'y a pas d'hystérésis en position, la déformation est définie de manière univoque pour chaque position moyenne de la ligne de contact ($\psi(\zeta)$ est mono-valuée) et le potentiel est mono-valué réduit à

$\mathcal{U}(\zeta) = \mathcal{U}(\zeta, \psi(\zeta))$. Cependant, les défauts produisent toujours des barrières d'énergies, et en l'absence d'agitation thermique, une force minimale – la force de dé-piégeage à température nulle – est nécessaire pour que la ligne de contact se déplace dans l'une ou l'autre des directions. Même pour des défauts *faibles*, il existe des angles de dé-piégeage à température nulle. Dans une situation réelle, les fluctuations thermiques permettent à la ligne de contact de franchir les défauts même en dessous de la force de dé-piégeage. Cette dynamique thermiquement activée a pour conséquence que les forces (ou les angles de contact) à l'avancée et au recul – à la même vitesse absolue – soient différents. Cette différence d'angles est de manière commune appelée abusivement "hystérésis de l'angle de contact", mais est de tout autre origine. Ici, on considère des défauts *faibles*, le système ne comporte donc pas d'hystérésis.

2.6.3.2 Force de champs moyen

Comme point de référence, il est intéressant de déterminer la force moyenne exercée par la présence des défauts, dans le cas où toutes les positions moyennes de la ligne de contact ζ sont échantillonnées de manière uniforme dans le temps. Par définition, ce calcul de champ-moyen correspond à la limite où la vitesse instantanée $\dot{\zeta}$ ne fluctue pas dans le temps ($\dot{\zeta} = U$). En introduisant la notation barre pour la moyenne temporelle, on obtient $\langle \cos \theta_Y \rangle = \cos \theta_e$, avec

$$\cos \theta_e \equiv \cos \theta_S + \int_{-\pi}^{\pi} \mathcal{C} \exp\left(-\frac{(\zeta + \psi(\zeta))^2}{2(qd)^2}\right) \frac{d\zeta}{2\pi}. \quad (2.145)$$

Dans le cas général, les positions ζ ne sont pas distribuées de manière homogène : la ligne de contact reste piégée plus longtemps dans les minima de potentiel. La contribution à la force seulement due à la dynamique des fluctuations peut être isolée en prenant en compte la force de champ-moyen :

$$\Delta F = F + \cos \theta_e. \quad (2.146)$$

Ainsi, $\Delta F = 0$ correspond à $\bar{\zeta} = 0$. On utilisera donc dans la suite ΔF comme variable pour la force.

2.6.3.3 Régime à force constante

L'étude de la dynamique à force constante est relativement aisée, et comme cela est expliqué dans la suite – à la partie 2.6.4 – ce comportement correspond au cas typique dans les expériences de plaque plongé dans un bain. Dans le cas d'un contrôle en force, la force de rappel élastique du ménisque se réduit à celle d'un coin de liquide formant un angle θ_μ avec la surface solide, donnée par l'équation : $F = -\cos \theta_\mu$.

Pour simplifier les expressions analytiques entre la vitesse et la force, on introduit $\tilde{\mathcal{U}}$, la forme périodique du potentiel \mathcal{U} . $\tilde{\mathcal{U}}$ est défini de telle manière que l'énergie soit périodique : la force des défauts et de la déformation de l'interface n'exercent aucun travail sur une période lorsque la ligne de contact se déplace d'une rangée de défauts à l'autre. Dans cette redéfinition du potentiel, le travail extérieur est seulement causé par la force extérieure :

$$\Delta F = \cos \theta_e - \cos \theta_\mu \quad (2.147)$$

qui s'interprète de manière triviale comme le déséquilibre de la force de Young, où $\cos \theta_e$ est défini par l'équation (2.145).

Le potentiel périodique prend la forme :

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{U}}(\zeta) &= \frac{1}{2}\kappa\psi(\zeta)^2 + \mathcal{C}qd\sqrt{\frac{\pi}{2}}\operatorname{erf}\left[-\frac{\zeta + \psi(\zeta)}{\sqrt{2}qd}\right] \\ &+ \zeta\frac{\mathcal{C}qd}{\sqrt{2\pi}}\operatorname{erf}\left[\frac{\pi}{\sqrt{2}qd}\right]\end{aligned}\quad (2.148)$$

et est représenté à la figure 2.35(d). Le dernier terme, linéaire en ζ , provient de la périodisation. Avec ce potentiel, l'équation de Langevin (2.143) prend la forme :

$$\dot{\zeta} = \frac{\Delta F}{\mathcal{T}} - \frac{\tilde{\mathcal{U}}'(\zeta)}{\mathcal{T}} + \mathcal{W}_\zeta, \quad (2.149)$$

pour laquelle il existe une solution exacte, en utilisant le formalisme de Fokker-Planck [116], donnant la vitesse moyenne en fonction de la force externe ΔF :

$$\overline{\dot{\zeta}} = \frac{\pi(1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}})}{I_V I_{-V} - (1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}})\int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\zeta)} I_V(\zeta) d\zeta} \quad (2.150)$$

où la notation $\overline{\cdot}$ correspond à la moyenne temporelle et

$$I_V(\zeta) \equiv \int_{-\pi}^{\zeta} e^{2V(\zeta')} d\zeta', \quad I_V \equiv I_V(\pi). \quad (2.151)$$

Le potentiel effectif biaisé V , définit pour ζ appartenant à l'intervalle $[-\pi, \pi]$, est

$$V(\zeta) = \frac{-\Delta F \zeta + \tilde{\mathcal{U}}(\zeta)}{\mathcal{T}}. \quad (2.152)$$

La solution exacte (2.150) est implicite : dans le cas général, pour un potentiel arbitraire, elle ne peut être estimée que numériquement. L'avantage de cette solution exacte consiste en deux points : pour certains potentiels simples, on peut obtenir une expression analytique explicite en fonction des caractéristiques du potentiel – amplitude et longueur de la barrière. Et, dans le cas général, le temps de calcul numérique de cette solution est beaucoup plus court que celui nécessaire à la simulation de l'équation de Langevin (2.149). Dans le régime logarithmique de la dynamique, le temps de calcul augmente de manière exponentielle pour des forces de plus en plus faibles.

2.6.3.4 Comparaison entre les dynamiques décrites à un ou deux degrés de liberté

Jusqu'ici, l'approche du chemin de réaction est une approximation peu contrôlée : dans quelle mesure peut-on considérer que tous les degrés de liberté relaxent plus rapidement vers l'équilibre que le degrés de liberté associé à la position moyenne de la ligne de contact, ζ ? Nous avons, ici, l'opportunité d'étudier la qualité de cette approximation en comparant les résultats obtenus pour la dynamique à deux degrés de liberté (ζ et ψ) avec ceux obtenus pour une seule coordonnées de réaction (ζ). On se limite au cas de défauts *faibles*, pour lesquels le paysage énergétique réduit à ζ est mono-valué. On rappelle ici les deux équations de Langevin de la description à deux degrés de liberté :

$$D\dot{\psi} = \frac{1}{\mathcal{T}} \left[\mathcal{C} \exp \left[-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right] - \kappa\psi \right] + \sqrt{D}W_\psi \quad (2.153)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{F + \cos \theta_S}{\mathcal{T}} + \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{T}} \exp \left[-\frac{(\zeta + \psi)^2}{2(qd)^2} \right] + W_\zeta \quad (2.154)$$

où $D = d_\psi/d_\zeta$ représente le rapport des temps caractéristiques de relaxation des deux degrés de libertés.

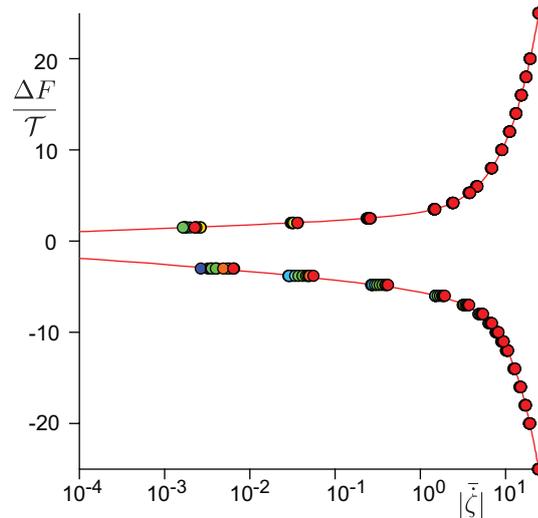


FIGURE 2.36 – Solution numérique des deux équations de Langevin pour les deux degrés de liberté à potentiel fixé ($qd = 0.7$, $\mathcal{C} = 0.2$) et $\mathcal{T} = 2 \times 10^{-2}$. Pour différentes valeurs du rapport D des coefficients de friction, du rouge au violet : 10^{-3} à 10^3 . La courbe rouge est la solution exacte de l'équation de Langevin réduite à une seule coordonnées de réaction, ζ .

La figure 2.36 compare les relations entre la force et la vitesse moyenne obtenue par (i) l'intégration numérique des deux équations de Langevin par rapport à (ii) la solution exacte (2.150) pour laquelle la description est réduite à un degrés de liberté. Le rapport des temps de relaxation entre les deux variables est contrôlé par D . Lorsque $D \rightarrow 0$, la variable associée à l'amplitude de la déformation de la ligne de contact, ψ , est rapide devant la position moyenne de la ligne de contact ζ . En prenant $D = 0$ dans l'équation de Langevin sur ψ (2.153), on retrouve naturellement que la variable ψ relaxe infiniment plus vite et

donc peut être considérée à l'équilibre, on retrouve l'équation implicite (2.142) donnant la déformation de la ligne de contact $\psi(\zeta)$. Sur la figure 2.36 on remarque que les points rouges – correspondant à la solution des deux équations de Langevin pour $D = 10^{-3}$ – se superposent à la courbe rouge, solution de l'équation de Langevin à un degré de liberté pour laquelle $D = 0$ par définition. De manière surprenante, on observe sur la figure 2.36 que les points bleus – correspondant à la solution des deux équations de Langevin pour $D = 10^3$ – se superposent aussi en première approximation à la courbe rouge. La réduction est donc encore bonne lorsque ψ est la variable la plus lente : $D > 1$. On conclut que dans le cadre de défauts *faibles*, la réduction est une très bonne approximation de la dynamique véritable, décrite par deux degrés de liberté.

En plus de pouvoir tester la validité de l'approche du chemin de réaction et la qualité de la réduction, l'intérêt de la description à deux degrés de liberté réside dans la possibilité de prédire le comportement dans le cas de défauts *forts*, où la réduction du paysage énergétique est a priori non faisable puisqu'il serait bi-valué. Ce travail ouvre donc le champ d'étude beaucoup plus large que celui des défauts *faibles*. L'étude de la dynamique de la ligne de contact sur défauts *forts* constitue une des directions futures de l'équipe et permettra d'analyser des données expérimentales de mouillage dynamique obtenues sur des surfaces comportant des défauts d'une centaine de nanomètres.

2.6.4 Pilotage à force constante *versus* vitesse constante

Dans cette partie, nous allons étudier la différence entre les équations de Langevin, pilotées à force constante – pour lesquelles on mesure la vitesse moyenne – et celles à vitesse constante U – pour lesquelles on mesure la force moyenne – où la force est donnée par l'équation (2.120) et appelée ici :

$$\Delta F = \cos \theta_e - \cos \theta_\mu + k_\zeta(\bar{x}_{lc} + Ut - \zeta).$$

La figure 2.37 montre la relation entre la force moyenne et la vitesse moyenne. Obtenue dans le cas d'une force moyenne imposée constante, et dans le cas d'une vitesse moyenne imposée constante, pour différentes valeurs de raideur du ressort du ménisque k_ζ . Dans la limite où le ressort est mou, ($k_\zeta/q\mathcal{T} \ll 1$), pour que la ligne de contact soit à la vitesse moyenne U et franchisse les défauts, la force du ressort doit être grande, et donc – le ressort étant mou – la longueur du ressort doit être grande. En conséquence, ses variations relatives au cours de la dynamique sont faibles et le ressort est principalement à élévation constante. Sur la figure 2.37, on observe que la dynamique à vitesse constante avec un ressort mou (courbe verte en tirets) et la dynamique à force constante (courbe rouge continue) sont équivalentes.

Alors que dans la limite inverse, où le ressort est rigide ($k_\zeta/q\mathcal{T} \gg 1$), en imposant la vitesse moyenne à U , on impose aussi la vitesse instantanée $\dot{\zeta} \simeq U$ à être constante. Dans ce cas, la distribution des positions est homogène, et les moyennes temporelles pendant la dynamique se réduisent à de simples intégrales sur la période spatiale. La moyenne temporelle de l'équation (2.143) donne directement :

$$\bar{\zeta} \simeq \frac{\Delta F}{\mathcal{T}}, \quad (2.155)$$

ce qui est exactement le comportement observé pour la courbe pointillée violette ($k_\zeta/q\mathcal{T} = 148$) de la figure 2.37 : la dynamique ne contient pas de régime logarithmique, mais présente une relation linéaire entre la force et la vitesse. Même en présence d'agitation

thermique, la dynamique n'est pas thermiquement activée, le ressort rigide permet de contrôler la position de la ligne de contact dans le cas où la plaque est statique et de franchir les défauts beaucoup plus rapidement dans le cas où la plaque est à vitesse constante.

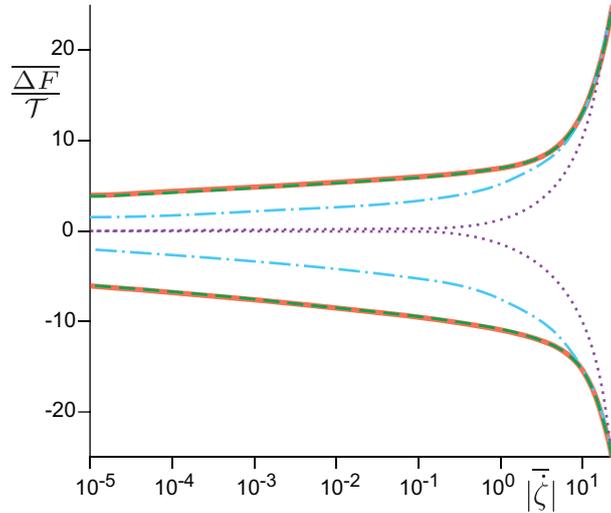


FIGURE 2.37 – Solutions numériques de l'équation de Langevin (2.143) pour un potentiel choisi ($qd = 0.9$, $C = 0.15$) et à température fixée ($\mathcal{T} = 7.5 \times 10^{-3}$). La courbe rouge est la solution exacte (2.150) de l'équation de Langevin contrôlé en force. Les courbes pointillées et en tirets sont les solutions de l'équation de Langevin contrôlée en vitesse pour différentes valeurs de raideur de ressort. Du ressort rigide au ressort mou : la courbe violette en pointillée : $k_\zeta/q\mathcal{T} = 148$, la courbe bleue en tirets-pointillées $k_\zeta/q\mathcal{T} = 2.7$, la courbe verte en tirets $k_\zeta/q\mathcal{T} = 0.13$. Pour les plus faibles valeurs de raideur de ressort, les équations de Langevin contrôlée en force et en vitesse sont équivalentes.

Désormais, nous appliquons nos conclusions aux expériences pour déterminer dans quel cas, le critère, afin que la dynamique soit contrôlée en force, est réalisé. Le paramètre sans dimension qui indique la raideur du ménisque dans une expérience est le suivant :

$$\frac{k_\zeta}{q\mathcal{T}} \sim \frac{3\eta\lambda^2 U}{4\pi \tan \theta_\mu k_B T} = \frac{3\gamma\lambda^2}{4\pi \tan \theta_\mu k_B T} \text{Ca.} \quad (2.156)$$

Le facteur $3\gamma\lambda^2/4\pi \tan \theta_\mu k_B T$ est de l'ordre de 3×10^2 pour l'expérience de *dip-coating* réalisée en imposant expérimentalement la vitesse de la plaque. Par conséquent, le rapport $k_\zeta q/\mathcal{T}$ varie, de la vitesse minimale à la maximale, de 3×10^{-5} à 3. Autrement dit, la majeure partie du protocole est équivalent à une dynamique à force imposée, le changement de régime – à plus grande vitesse – vers une dynamique à vitesse imposée se situe vers $\text{Ca} \sim 10^{-3}$. Cela signifie que pour les mesures effectuées, la dernière décade haute en vitesse commence à ressentir les effets d'une raideur finie du ménisque. Dans ce dernier cas, même si le potentiel contient des puits et des barrières, la ligne de contact les franchit grâce au ressort effectif du ménisque qui pilote la vitesse de la ligne de contact et pas seulement grâce à l'activation thermique.

Pour une fibre dans un bain, à la place d'une plaque, la raideur du ménisque est (dans la limite quasi-statique) [40] :

$$k_\zeta \simeq \frac{1}{R (\ln(4\ell_\gamma/R) - \gamma_E)} \quad (2.157)$$

où $\gamma_E \simeq 0.577$ est la constante d'Euler. Pour une très petite fibre ($R \simeq 30$ nm) [40], la raideur est beaucoup plus grande – environ quatre ordres de grandeur – que la raideur d'un ménisque sur une plaque. Le critère de raideur, vaut dans ce cas $k_\zeta/q\mathcal{T} \simeq 1$, ce qui indique que le ménisque sur une très petite fibre est dans la limite rigide. La ligne de contact est alors contrôlée en position. Les expériences de fibre ou de plaque sont donc très différentes de ce point de vue. Cette discussion sur le rôle du ménisque et des raideurs correspondantes – très différentes dans le cas d'une plaque ou d'une fibre – permet de comprendre de manière unifiée les observations dans les deux géométries. On peut donc à partir de cela, amorcer un raisonnement pour expliquer pourquoi pour l'expérience d'une fibre nanoscopique plongée dans un bain [35], mentionnée dans l'introduction de cette partie, une hystérésis est visible et l'activation thermique est négligeable ? Une hypothèse est que le défaut est si fort que l'agitation thermique est insuffisante à température ambiante, la ligne de contact mettrait un temps asymptotiquement long à franchir la barrière de potentiel, parce que trop haute. Notre travail de recherche nous permet de proposer une autre hypothèse, nouvelle : la grande raideur du ménisque contrôle la position de la ligne de contact et rend inopérante l'agitation thermique.

Nous pouvons aussi appliquer ce point de vue pour une goutte sur une surface horizontale, afin de déterminer la raideur de la calotte sphérique. La raideur quasi-statique se définit par $k_\zeta = (d r/d \cos \theta_\mu)^{-1}$, où r est le rayon de la goutte. On trouve que la raideur quasi-statique de la calotte sphérique est inversement proportionnel au rayon de la goutte. Pour une goutte de rayon $r \simeq \ell_\gamma$, la raideur de la calotte sphérique est similaire à celle d'un ménisque sur une plaque. Dans ce cas, le contrôle est à force imposée. Par contre, la raideur de petites gouttes devient grande – comme pour les petites fibres – et le contrôle est alors en position. On estime – pour la surface de fluoro-polymères utilisée dans notre expérience – qu'en dessous de $r \sim 0.1$ μm , les effets de raideur finie et le contrôle en position commencent à se faire ressentir. Ainsi, nous concluons que pour les expériences de gouttes, gonflées/dégonflées par une seringue, ce n'est pas le contrôle de la seringue, en débit ou en pression qui détermine la nature du contrôle pour la ligne de contact mais le rayon de la goutte au travers de la raideur de la calotte sphérique.

2.6.5 Etude paramétrique de la solution force/vitesse moyenne

Nous avons montré dans les parties précédentes que pour des défauts *faibles* – système sans hystérésis – la dynamique thermiquement activée de la ligne de contact que forme un ménisque sur une plaque comportant des défauts est représentée par une seule coordonnée de réaction – la position moyenne de la ligne de contact – et que cette coordonnée de réaction est soumise à une force constante. Ce développement justifie l'analyse des données expérimentales effectuée à la partie 2.4.1.

Désormais, dans la partie qui suit, les influences des trois paramètres indépendants du problème sont étudiées : la force du défaut \mathcal{C} , la largeur par rapport à la distance entre défauts qd et le rapport entre les effets thermiques et capillaires \mathcal{T} . Cette analyse paramétrique est nécessaire pour prédire et ajuster les données expérimentales par le modèle, cela pour extraire, à partir des mesures expérimentales, les paramètres physiques du modèle. Le résultat final est donnée à la partie 2.6.6.

2.6.5.1 Propriétés du potentiel

L'effet des caractéristiques des défauts (\mathcal{C} et qd) sur la dynamique, est produite à travers leur effet sur la forme du potentiel. En anticipant l'étude paramétrique, on réduit

la description du potentiel à la hauteur de la barrière, noté $\Delta\tilde{U}$, et à la distance entre le haut de la barrière et le bas du puits, noté $\Delta\zeta$, voir la figure 2.35(d).

Dans cette partie, les estimations de ces deux quantités sont données en fonction des propriétés des défauts. A partir du potentiel périodique, on obtient la force locale due aux défauts et à la déformation de la ligne de contact :

$$\tilde{U}'(\zeta) = -\kappa\psi(\zeta) + \frac{Cqd}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right] \quad (2.158)$$

où $\psi(\zeta)$ est obtenue à partir de l'équilibre implicite (2.142), rappelé ici

$$\psi(\zeta) = \frac{C}{\kappa} \exp \left[-\frac{(\zeta + \psi(\zeta))^2}{2(qd)^2} \right].$$

La condition d'équilibre statique à température nulle, entre la force des défauts et de la déformation de la ligne de contact et la force externe : $\tilde{U}'(\zeta) = \Delta F$, admet des solutions si la force externe ΔF appartient à l'intervalle délimité par les forces de dé-piégeage :

$$C \left(\frac{qd}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right] - 1 \right) < \Delta F < C \frac{qd}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right]. \quad (2.159)$$

Dans ce cas, le potentiel total contient des minima et maxima dont les positions sont

$$\check{\zeta} = -\psi(\check{\zeta}) + \sqrt{2}qd \sqrt{\ln \left[\frac{C}{\kappa\psi(\check{\zeta})} \right]} \quad (2.160)$$

$$\hat{\zeta} = -\psi(\hat{\zeta}) - \sqrt{2}qd \sqrt{\ln \left[\frac{C}{\kappa\psi(\hat{\zeta})} \right]} \quad (2.161)$$

avec

$$\psi(\check{\zeta}) = \psi(\hat{\zeta}) = -\frac{\Delta F}{\kappa} + \frac{Cqd}{\kappa\sqrt{2\pi}} \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right]. \quad (2.162)$$

Dans le régime des faibles forces externes ΔF , la longueur de la barrière $\Delta\zeta$ ne dépend seulement que de la largeur du défaut par rapport à la distance entre défaut, qd :

$$\Delta\zeta = \check{\zeta} - \hat{\zeta} \sim 2\sqrt{2}qd \sqrt{\ln \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{qd \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right]} \right]} \quad (2.163)$$

A partir de la position des extrema, on détermine la hauteur de la barrière. Dans le régime de faibles forces externes, on trouve qu'elle est proportionnelle à l'amplitude du défaut C et dépend de qd par une fonction croissante que l'on note α

$$\Delta\tilde{U} = \tilde{U}(\hat{\zeta}) - \tilde{U}(\check{\zeta}) \sim C \frac{\alpha(qd)}{2} \quad (2.164)$$

qui adopte l'expression suivante dans le cas de faibles forces externes :

$$\alpha(qd) \sim 2\sqrt{2\pi}qd \operatorname{erf} \left(\sqrt{\ln \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{qd \operatorname{erf} \left(\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right)} \right)} \right) - \frac{4(qd)^2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} \left(\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right) \sqrt{\ln \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{qd \operatorname{erf} \left(\frac{\pi}{\sqrt{2qd}} \right)} \right)}. \quad (2.165)$$

2.6.5.2 Caractérisation des courbes force-vitesse

La figure 2.38 présente une solution typique de l'équation de Langevin en utilisant la solution exacte (2.150). La solution comporte un régime logarithmique entre la force et la vitesse, signature des processus d'activation thermique. On remarque que les branches d'avancée et de recul (vitesses positive et négative) sont dissymétriques. Pour cette raison, on caractérise les branches logarithmiques d'avancée (+) et de recul (-) par

$$\bar{\zeta} = \pm V_T \exp \left[(p \pm \Delta p) \frac{|\Delta F|}{\mathcal{T}} \right] \quad (2.166)$$

où trois quantités sont extraites : la pente moyenne des deux branches logarithmiques notée p , la dissymétrie des pentes notée Δp et la vitesse de transition, où les deux branches se rejoignent, notée V_T .

Sous V_T , le système est suffisamment proche de l'équilibre thermique pour que la théorie de la réponse linéaire soit applicable. Aux grandes forces externes, la solution exacte (2.150) tend vers un régime linéaire, où le potentiel et le bruit sont négligeables. Nous tenons à remarquer que le régime linéaire des grandes forces externes correspond au cas où la force externe est supérieure à celles de dé-piégeage, on s'attend à ce que l'équation de Langevin – dans le régime des grandes forces – ne reproduise pas toutes les observations et prédictions propres aux phénomènes critiques. Car, entre autres, pour la réduction du système, on se restreint aux faibles déformations de la ligne de contact. Ainsi par l'hypothèse des faibles déformations, on interdit que la ligne de contact soit "à cheval" sur deux rangées de défauts successives, ce qui est un mode de déformation qu'il faut prendre en compte pour décrire les phénomènes critiques – caractérisés de manière générale par des fluctuations à grandes échelles.

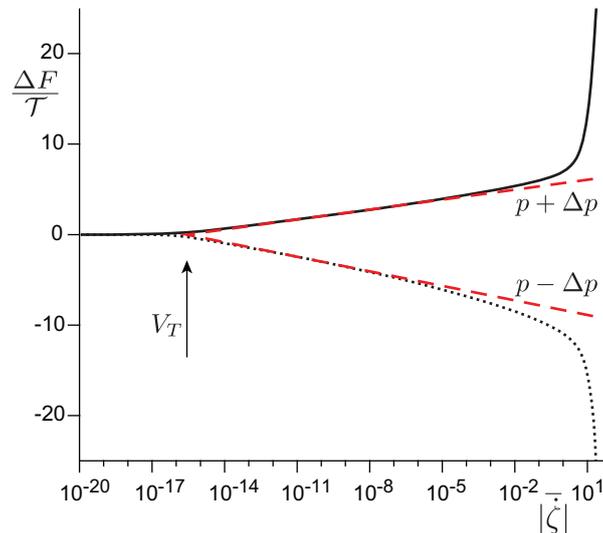


FIGURE 2.38 – Exemple de branches dynamiques d'avancée (ligne pleine) et de recul (ligne pointillée) de la solution exacte (2.150), représentation en échelle semi-log de la force en fonction de la vitesse moyenne. Les régimes logarithmes de ses branches, paramétrées par (2.166) sont représentés par les lignes rouges en tirets. p est défini comme la pente moyenne des branches logarithmes et Δp leur dissymétrie. V_T est la vitesse thermique correspondant à la transition entre la réponse linéaire à faible vitesse et le régime logarithme. Au plus hautes vitesses, la solution exacte tend vers un régime linéaire où le potentiel et le bruit sont négligeables.

Pour l'analyse paramétrique, nous étudions les variations des trois observables, la pente moyenne p , la dissymétrie des pentes Δp et la vitesse d'intersection V_T , en fonction des trois paramètres du problème, l'amplitude du défaut \mathcal{C} , sa largeur rapportée à la distance entre défaut qd et l'échelle d'énergie thermique $\mathcal{T} = k_B T q^2 / \pi \gamma$.

2.6.5.3 Approximation de Kramers pour la vitesse de transition V_T

Dans cette partie, on s'intéresse à la vitesse thermique de transition V_T en fonction de qd , \mathcal{C} et \mathcal{T} . Les résultats sont comparés à la théorie de transition de Kramers, qui donne les flux de transition entre des puits d'un potentiel arbitraire. La théorie de transition de Kramers est fondée sur une description approximative des barrières de potentiel en le réduisant aux courbures du minima et du maxima, à la hauteur de la barrière $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ et à sa longueur $\Delta\zeta$. Elle suppose que le déplacement thermiquement activé d'un puits à l'autre est un événement rare, c'est-à-dire que l'énergie thermique est petite devant la barrière énergétique. Dans cette théorie, les dynamiques d'avancée (+) et de recul (-) peuvent être exprimées par [57, 73] :

$$\bar{\zeta} \sim \pm \frac{\sqrt{|\tilde{\mathcal{U}}''(\hat{\zeta})\tilde{\mathcal{U}}''(\check{\zeta})|}}{\mathcal{T}} \exp\left[\frac{-2\Delta\tilde{\mathcal{U}}}{\mathcal{T}}\right] \exp\left[2\Delta\zeta \frac{|\Delta F|}{\mathcal{T}}\right]. \quad (2.167)$$

Les courbures des extrema déterminent la fréquence à laquelle la ligne contact tente de franchir la barrière. La hauteur $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ détermine la probabilité de la franchir. La longueur $\Delta\zeta$ contrôle l'efficacité du travail extérieur de la force ΔF lorsque la ligne de contact fait un saut élémentaire, et donc du biais introduit par la force externe dans le potentiel.

Effet de \mathcal{T} sur V_T Dans un premier temps, on étudie l'effet de l'échelle d'énergie thermique \mathcal{T} , qui affecte la dynamique en contrôlant le ratio entre l'amplitude du potentiel et le bruit thermique. L'approximation de Kramers (2.167) est une solution asymptotique dans le régime des faibles températures, pour lequel, le nombre de décades où la dynamique présente un régime logarithmique diverge. On compare cette solution asymptotique à la solution exacte (2.150), à potentiel fixé (qd et \mathcal{C} fixés) et pour différentes échelles d'énergie thermique \mathcal{T} . La figure 2.39 montre que le nombre de décades où la dynamique présente un régime logarithmique augmente lorsque la température diminue en accord avec le régime de validité de l'approximation de Kramers. La courbe violette correspond à la plus basse température, la courbe rouge à la plus haute.

La prédiction de Kramers pour la vitesse de transition est :

$$\ln V_T \sim -\frac{2\Delta\tilde{\mathcal{U}}}{\mathcal{T}} \quad (2.168)$$

où on a gardé seulement la dépendance principale (les courbures du potentiel interviennent dans un facteur logarithmique).

A la figure 2.39 – qui correspond à un unique potentiel et donc à $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ constant – toutes les courbes obtenues à basses température se recouvrent lorsque la vitesse est rééchelonnée par $1/\mathcal{T}$ (en log). Pour les températures plus hautes, la solution exacte ne présente pas de régime logarithmique, de manière cohérente avec la limite de validité de l'approximation de Kramers.

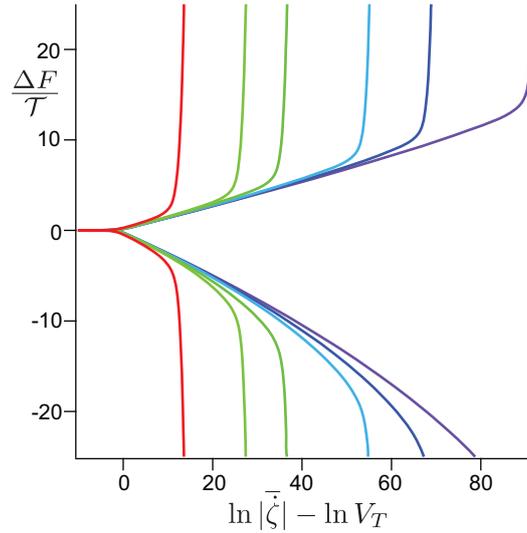


FIGURE 2.39 – Solutions dynamiques exactes (2.150) pour un potentiel fixé ($qd = 0.7$, $\mathcal{C} = 0.3$) et pour différentes valeurs de \mathcal{T} (couleurs), des températures basses (courbe violette $\mathcal{T} = 6.10^{-3}$) aux températures modérées (courbe rouge : $\mathcal{T} = 4.10^{-2}$). Pour ce potentiel, la vitesse a été rééchelonnée par $\ln V_T \simeq -0.55/\mathcal{T} + 3.5$ de sorte que les courbes se superposent.

Effet de \mathcal{C} et qd sur V_T Dans cette partie, on étudie les effets des caractéristiques des défauts, \mathcal{C} et qd , dans la limite des températures faibles – où un comportement asymptotique logarithmique est présent sur un grand nombre de décades. Selon l'équation (2.164), l'approximation de Kramers prédit que $\ln V_T$ dépend linéairement de l'amplitude du défaut \mathcal{C} . La figure 2.40 montre que les résultats numériques sont en accord avec cette prédiction. Pour chaque valeurs de qd , $\ln V_T$ est une fonction affine de l'amplitude du défaut. La pente de cette dépendance affine et sa valeur à l'origine sont extraites et étudiées en fonction du dernier paramètre, qd . Formellement on écrit :

$$\ln V_T \simeq -\alpha(qd) \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{T}} + \beta(qd). \quad (2.169)$$

La figure 2.41(a) montre que la fonction $\alpha(qd)$ extraite numériquement est parfaitement en accord avec la prédiction de Kramers – c'est pour cette raison qu'on a utilisé la même notation pour la pente mesurée numériquement de $\ln V_T$ en fonction de qd , et la fonction α , définie à l'équation (2.165). Les dépendances sous-dominantes sont prises en compte par le coefficient β qui dépend principalement de qd .

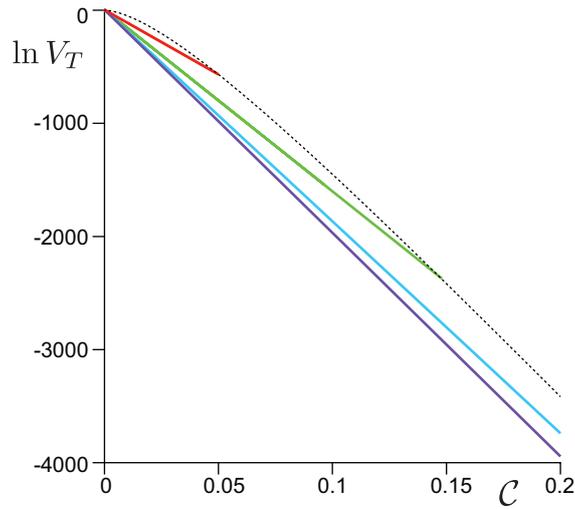


FIGURE 2.40 – Vitesse de transition thermique $\ln V_T$ en fonction de la force du défaut C dans la limite de faible température ($\mathcal{T} = 10^{-4}$) et pour différentes valeurs de tailles du défaut qd (du violet à l’orange : $qd = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$). Les données respectent le critère de défaut *faible*, impliquant pour chaque valeur de qd , une amplitude maximale de défaut, dont la frontière est donnée par la ligne en pointillé. Pour chaque valeur de qd , $\ln V_T$ varie de manière affine avec C . La pente $\alpha(qd)$ et l’ordonnée $\beta(qd)$ de ces droites sont extraites et présentées à la figure 2.41.

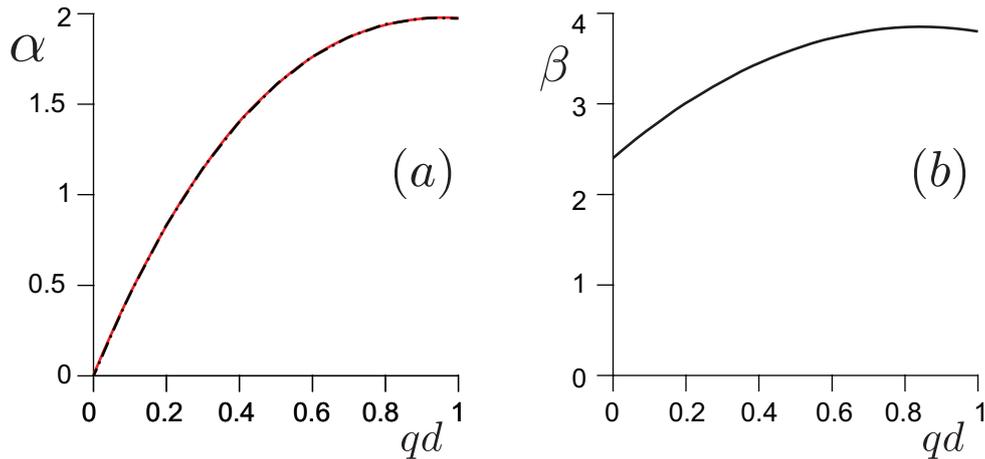


FIGURE 2.41 – Coefficients α et β définies par l’équation (2.169). La ligne pointillée est la prédiction de Kramers et les lignes pleines sont extraites numériquement de (a) la pente et (b) l’ordonnée à l’origine des courbes telles que montrées à la figure 2.40.

2.6.5.4 Pentas des courbes force/vitesse dans les régimes logarithmiques

Les pentes des branches logarithmiques introduites à l'équation (2.166) sont définies de manière stricte dans la limite des faibles températures. Pour des températures plus élevées, les branches dynamiques présentent des courbures et s'écartent de pures branches logarithmiques. Pour des températures suffisamment faibles, la figure 2.39 montre que les pentes sont invariantes avec la température.

Dans cette partie, on étudie la dépendance de ces pentes logarithmiques en fonction des propriétés des défauts, dans la limite asymptotique des faibles températures. Le régime des faibles températures est défini par la présence de branches logarithmiques dont la limite basse en vitesse correspond à V_T . Des branches logarithmiques sont présentes dans la dynamique, si le régime des faibles températures est atteint, c'est-à-dire que $V_T \ll 1$, soit de manière approximative $\mathcal{C}/\mathcal{T} \gg 1$ (voir l'équation (2.169)). Le paramètre d'amplitude du défaut étant varié dans cette étude entre 0.01 et 0.5 – pour respecter le critère de défauts *faibles*. Le choix de $\mathcal{T} = 10^{-4}$ pour les données représentées ici permet de se placer dans la limite de faible température.

Dans un premier temps, on compare les pentes mesurées numériquement à la prédiction de Kramers, puis on montre qu'un meilleur modèle consiste à considérer la solution exacte avec un potentiel simplifié, en dents de scie. La figure 2.42 montre que la pente moyenne dépend très faiblement de qd et \mathcal{C} : sur la gamme de paramètres, la variation de la pente moyenne est inférieure à 3%. Ce qui n'est pas du tout en accord avec l'approximation de Kramers, qui prédit :

$$p = 2\Delta\zeta \sim 4\sqrt{2}qd \sqrt{\ln \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{qd \operatorname{erf} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2}qd} \right]} \right]} \quad (2.170)$$

donnant une pente moyenne environ proportionnelle à qd . L'ordre de grandeur est lui aussi incohérent avec les mesures comme on peut le voir dans l'insert de la figure 2.42 (b). La ligne en tirets et pointillés représente la prédiction de Kramers (2.170) et ne correspond pas du tout aux valeurs numériques de la pente moyenne p , qui sont de l'ordre de 2π .

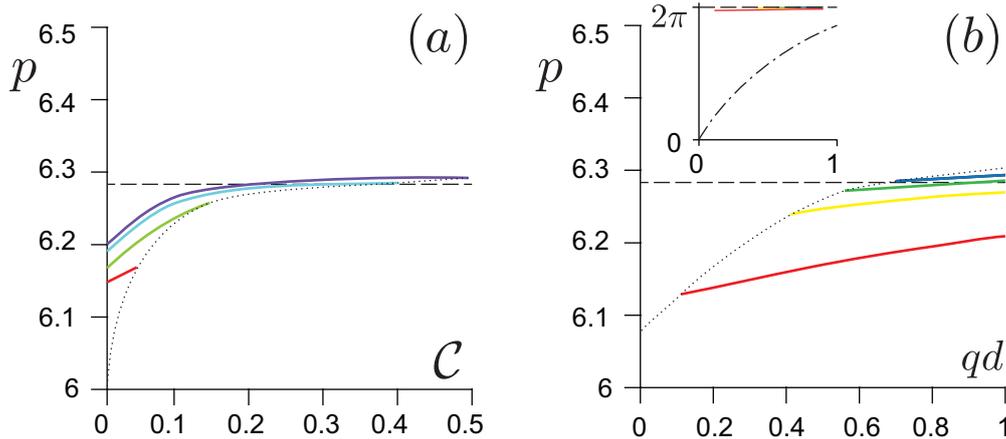


FIGURE 2.42 – Pente moyenne des branches dynamiques dans le régime logarithmique, dans la limite de faible température (ici $\mathcal{T} = 10^{-4}$). (a) En fonction de l'amplitude du défaut \mathcal{C} pour une série de tailles de défaut qd (du violet au rouge : $qd = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$). (b) En fonction de qd pour une série d'amplitudes de défaut \mathcal{C} (du violet au rouge : $\mathcal{C} = 0.01, 0.1, 0.2, 0.4$). La ligne en pointillé représente le critère limite entre les défauts *faibles* et *forts*. Les lignes horizontales en tirets sont la prédiction de la solution exacte pour un potentiel en dent de scie. La ligne en tirets-pointillés en insert représente la prédiction de Kramers (2.170).

La figure 2.43 montre que l'asymétrie relative $\Delta p/p$ entre les branches d'avancée et de recul dépend seulement de la taille du défaut par rapport à la distance entre défaut, qd , et non de l'amplitude du défaut \mathcal{C} . Encore une fois, cette observation n'est pas cohérente avec la prédiction de Kramers. Comme l'approximation de Kramers est fondée sur un développement de Taylor à l'ordre quadratique du potentiel – les puits et les cols des barrières sont approximés par des paraboles – elle prédit une parfaite symétrie entre les branches d'avancée et de recul. En examinant les propriétés d'invariance et de symétrie de la solution exacte (2.150), on en déduit (voir en annexe A.2.7) que les branches logarithmiques d'avancée et de recul sont dissymétriques si le potentiel ne contient pas de symétrie spatiale – absence d'axe de symétrie vertical dans la représentation du potentiel en fonction de l'espace. Autrement dit, si les formes des maxima et minima contiennent des termes impairs dans leur développement de Taylor, il y a une dissymétrie entre la dynamique d'avancée et de recul, à température finie.

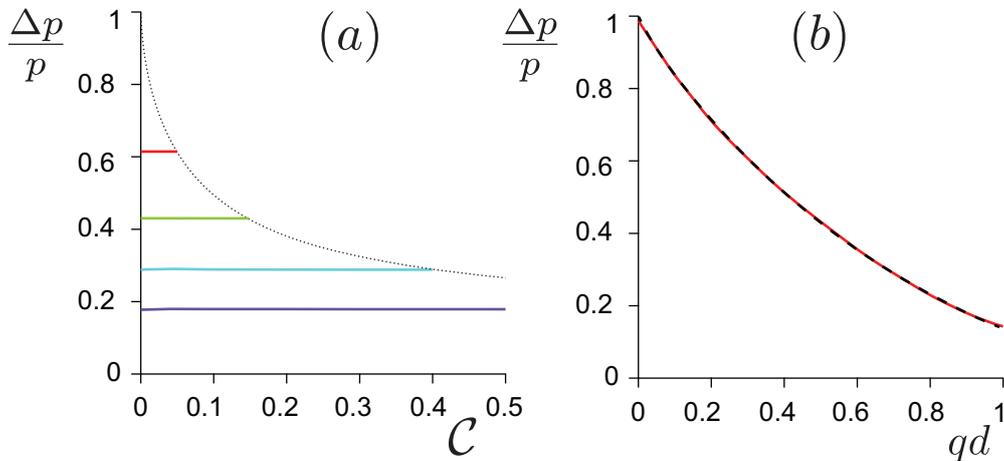


FIGURE 2.43 – Dissymétrie relative des pentes $\Delta p/p$ entre les deux branches dans le régime logarithmique et dans la limite des faibles températures (ici $\mathcal{T} = 10^{-4}$). (a) En fonction de l'amplitude du défaut \mathcal{C} pour une série de tailles de défaut qd (du violet au rouge : $qd = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$). La ligne en pointillé représente le critère entre les défauts *faibles* et *forts*. (b) En fonction de qd . La ligne en tirets est la prédiction pour la solution exacte avec un potentiel en dents de scie.

Pour améliorer la description, on doit donc étudier la relation dynamique force-vitesse pour le potentiel le plus simple possédant cette dissymétrie : le potentiel en dents de scie. Tout comme le potentiel typique de Kramers, le potentiel en dents de scie est décrit par son amplitude $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ et la distance entre le puits et la barrière $\Delta\zeta$. Ce potentiel est suffisamment simple pour pouvoir déterminer de manière analytique la relation force-vitesse à partir de la solution exacte (2.150). Dans la limite des faibles températures on obtient :

$$\bar{\zeta} \sim \pm \frac{\Delta\tilde{\mathcal{U}}^2}{\pi\mathcal{T}^2} \exp\left[\frac{-2\Delta\tilde{\mathcal{U}}}{\mathcal{T}}\right] \exp\left[(2\pi \pm (2\pi - 2\Delta\zeta))\frac{|\Delta F|}{\mathcal{T}}\right]. \quad (2.171)$$

La hauteur $\Delta\tilde{\mathcal{U}}$ contrôle toujours la probabilité de franchir la barrière et donc la prédiction par l'équation (2.168) de la vitesse de transition V_T est similaire. Cependant, dans ce cas, les branches logarithmiques ont une pente moyenne constante, indépendante de la hauteur ni de la longueur de la barrière :

$$p = 2\pi \quad (2.172)$$

et la dissymétrie relative dépend seulement de la longueur de la barrière :

$$\frac{\Delta p}{p} = 1 - \frac{\Delta \zeta}{\pi}. \quad (2.173)$$

La figure 2.43 montre que ce modèle constitue une excellente approximation des résultats obtenus par le potentiel véritable produit par les défauts Gaussiens.

2.6.6 Retour à l'expérience

2.6.6.1 Relation dynamique dans le régime asymptotique de basse température

Dans la partie précédente, nous avons effectué l'analyse au moyen de quantités adimensionnées. Dans cette partie, nous fournissons les expressions dynamiques dans le régime logarithmique en utilisant les paramètres physiques du modèle. Les expériences dynamiques de lignes de contact sont caractérisées par la relation entre le cosinus de l'angle de contact $\cos \theta_\mu$ en fonction du nombre capillaire Ca . Dans la limite asymptotique de l'activation thermique – faible température – nous avons montré que la relation dynamique prend la forme

$$\text{Ca} = \pm \text{Ca}_T \exp \left[(1 \pm \delta) \frac{\gamma \lambda^2 |\cos \theta_0 - \cos \theta_\mu|}{2k_B T} \right]. \quad (2.174)$$

On reconnaît la forme générale de la loi d'Arrhenius qui est fréquemment utilisée pour analyser les données expérimentales. Le modèle développé ici permet des avancées significatives. Nous avons démontré de manière cohérente l'expression complète, particulièrement le modèle prédit la vitesse de transition Ca_T et la dissymétrie δ entre les branches d'avancée et de recul, qui n'est pas un paramètre ad-hoc mais une conséquence du modèle. On reconnaît aussi que la distance entre les défauts λ contrôle la pente moyenne des deux branches. En détails, la dissymétrie

$$\delta \simeq 1 - 4 \frac{d}{\lambda} \sqrt{2 \ln \left[\frac{\lambda}{d \sqrt{2\pi} \operatorname{erf} \left[\frac{\lambda}{d 2\sqrt{2}} \right]} \right]} \quad (2.175)$$

provient de la taille du défaut d relative à λ et de manière notable, est indépendante de l'amplitude des défauts. En particulier la dissymétrie n'est pas reliée au caractère plus ou moins *faibles* des défauts, à savoir, si les défauts sont très *faibles* ou proches de la limite *forte* – à d et λ constants. Plus le rapport d/λ est élevé, plus les dynamiques d'avancée et de recul sont symétriques.

Ca_T est le nombre capillaire de transition, correspondant graphiquement au point d'intersection des deux branches, son expression est

$$\text{Ca}_T = \frac{4\pi}{d_\zeta} \frac{k_B T}{\gamma \lambda^2} \exp \left[-\frac{\alpha \mathcal{C}}{2\pi} \frac{\gamma \lambda^2}{2k_B T} + \beta \right], \quad (2.176)$$

où le coefficient α dépend de la taille relative des défauts $qd = 2\pi d/\lambda$ (voir l'équation 2.165) et β dépend seulement et faiblement de qd .

L'amplitude – sans échelle – du défaut \mathcal{C} contrôle linéairement le point d'intersection des deux branches en $\ln \text{Ca}_T$, ou de manière équivalente, contrôle linéairement l'écartement – la différence de force $\cos \theta_\mu$ – entre les deux branches, à la même vitesse absolue. A partir de l'équation (2.159), on remarque que \mathcal{C} contrôle aussi les angles de dé-piégeage :

$$\cos \Theta_a - \cos \Theta_r = \mathcal{C}. \quad (2.177)$$

Enfin, il sélectionne le nombre capillaire $\text{Ca} \sim \mathcal{C}/d_\zeta$ auquel la dynamique change de régime entre l'activation thermique et le régime linéaire à haute vitesse.

Le coefficient de friction d_ζ dans l'expression de Ca_T est donnée par l'équation (2.123) et est inférieure à l'unité ($d_\zeta \simeq 0.7$). On rappelle que physiquement, d_ζ , correspond à la sur-dissipation visqueuse associée au mouvement fluctuant de la position de la moyenne

de la ligne de contact, $\zeta(t)$. On tient à préciser, que son estimation et son origine physique sont différentes de celles données dans une version préliminaire de ce modèle [100] dans lequel nous proposons une description basée sur l'équation de Langevin à une variable (ζ), où de manière erronée, nous avons attribué la sur-dissipation aux fluctuations spatiales de la ligne de contact, $\psi(\zeta(t))$. On profite de ce commentaire sur notre version précédente du modèle, pour mentionner une seconde précision : dans notre article [100] l'utilisation du mot "hystérésis" est très maladroite, fautive, car calquée sur l'utilisation commune que l'on trouve dans la littérature. On rappelle que le travail fourni supplémentaire permet de clarifier notamment cette notion.

2.6.6.2 Ajustement des données expérimentales

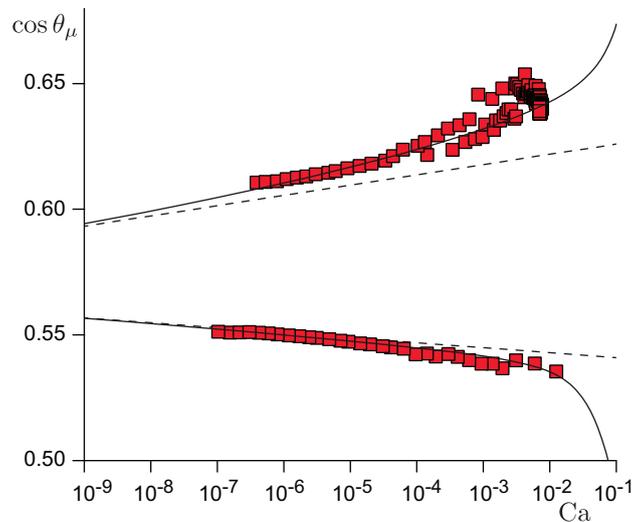


FIGURE 2.44 – Angle microscopique en fonction du nombre capillaire pour la dynamique de mouillage d'une surface de fluoro-polymères par de l'huile silicone V100. Les points correspondent aux mesures expérimentales, la branche du haut correspond aux vitesses positives, la plaque sort du bain, la branche du bas aux vitesses négatives, la plaque plonge dans le bain. La courbe rouge est la prédiction du modèle développé dans cette partie pour $\lambda \simeq 18$ nm, $d \simeq 2$ nm, $\mathcal{C} \simeq 0.12$ et $\cos \theta_e \simeq 0.5689$. Les droites en tirets représentent le comportement asymptotique de cette prédiction.

La figure 2.44 présente les données expérimentales de l'angle à la ligne de contact en fonction du nombre capillaire. Les courbes noires représentent un ajustement des mesures par le modèle complet (2.150) développé dans cette partie. L'ajustement implique de calculer numériquement la solution exacte (2.150) pour chaque jeu de paramètres physiques : (\mathcal{C} , d , λ , $\cos \theta_e$). Cette méthode d'ajustement directe est donc trop laborieuse en pratique pour converger vers les bonnes valeurs des paramètres et ajuster les données. Dans la suite, nous expliquons la procédure employée, qui utilise les expressions (2.174)-(2.176) du comportement asymptotique, permettant une conversion univoque entre les caractéristiques (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse) dans le régime asymptotique et les paramètres physiques du modèle (λ , d , \mathcal{C} , $\cos \theta_e$). Les lignes en tirets de la figure 2.44 correspondent au comportement dans la limite de faible température de l'activation thermique pour le même jeu de paramètres d'ajustement. On observe que les courbes continues et celles en tirets ne se recouvrent pas. Les données expérimentales ne

correspondent donc pas au régime purement logarithmique d'activation thermique – en particulier pour la branche du haut, au recul ; cela se remarque également par la courbure des données expérimentales.

Cependant, il est possible d'utiliser les expressions du comportement asymptotique (2.174)-(2.176) pour extraire de manière précise et facilitée les paramètres physiques.

Désormais, nous expliquons notre procédure d'extraction des paramètres physique du modèle (λ , d , \mathcal{C} , $\cos \theta_e$) et d'ajustement des données expérimentales.

La procédure est la suivante :

(1) : A partir des données expérimentales, on extrait la pente, la dissymétrie et l'intersection en vitesse et en force, en ajustant les données par deux branches logarithmiques. Les véritables paramètres physiques ne peuvent pas être directement extrait de ces paramètres issus de l'ajustement, puisque les données expérimentales ne correspondent pas au régime asymptotique de faible température. Ces paramètres d'ajustement des données (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse) constituent les valeurs "cibles" : la solution exacte doit avoir ces valeurs "cibles" par un ajustement par deux branches logarithmiques dans la zone des données.

(2) : On procède par l'algorithme suivant pour converger vers les véritables valeurs des paramètres physiques qui donnent, pour la solution exacte lorsqu'on l'ajuste – par deux branches logarithmiques – dans la zone des données expérimentales – les valeurs "cibles". La première étape de l'algorithme de convergence est le suivant : on commence par les valeurs de (λ , d , \mathcal{C} , $\cos \theta_e$) directement correspondantes aux paramètres "cibles" : on calcule numériquement la solution exacte (2.150). Cette première prédiction – non représentée sur la figure 2.44 – ne recouvre pas parfaitement les données, puisque les données ne sont pas dans le régime asymptotique de faible température. Ensuite, on ajuste cette première prédiction avec l'expression asymptotique – deux branches logarithmiques – dans la zone des données expérimentales : on obtient les valeurs de (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse). Maintenant, le but est de déterminer la règle de correspondance entre ces valeurs de (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse) dans la zone des données et les valeurs de (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse) dans la zone asymptotique. On suppose que la transformation est additive pour l'intersection en force et vitesse et multiplicative pour la pente et la dissymétrie. On obtient ainsi la correction sur les valeurs asymptotiques pour obtenir les valeurs cibles dans la zone des données. On répète plusieurs fois cette procédure pour obtenir la convergence.

(3) Une fois la convergence effectuée, la prédiction a pour valeurs de (pente, dissymétrie et intersection en force et vitesse) dans la zone des données : les valeurs "cibles" des données. La solution numérique a atteint la cible, la courbe théorique se superpose avec les données, voir la figure 2.44. On obtient : $\lambda \simeq 18$ nm, $d \simeq 2$ nm, $\mathcal{C} \simeq 0.12$ (valeurs pour lesquelles les défauts sont bien *faibles*) et $\cos \theta_e \simeq 0.5689$. Les données expérimentales sont commentés physiquement à la partie 2.4.1.

2.6.7 Conclusion

En partant d'une description de Langevin à deux degrés de liberté pour la compréhension de la dynamique de la ligne de contact, nous avons développé un modèle prédictif et applicable aux mesures de dynamique d'activation thermique, dans le régime purement logarithmique et au-delà. Nous avons ensuite considéré des défauts *faibles* pour lesquels nous avons montré que la réduction de la description à une coordonnée de réaction constitue une approximation contrôlée. Nous avons clarifié les notions distinctes : d'hystérésis – qui est absent dans le cas de défauts *faibles* – d'angles de dé-piégeage définis à température nulle – présents car le paysage réduit, présente des barrières même pour des défauts *faibles* – et d'angles d'avancée et de recul expérimentaux dynamiques mesurés à une certaine vitesse.

Au cours du développement du modèle, nous avons pris en compte la possibilité d'un contrôle en force ou en vitesse. Par une discussion sur la raideur effective de l'interface, nous avons montré que les expériences réalisées dans la géométrie du *dip-coating* sont en réalité contrôlées en force. Pour le cas de défauts *faibles* et une dynamique contrôlée en force, le modèle admet une solution analytique exacte. Nous avons ensuite réalisé l'étude paramétrique dans la limite asymptotique de faible température de cette solution. Nous trouvons un régime dynamique purement logarithmique qui rappelle la relation phénoménologique d'Arrhenius, communément utilisée dans la littérature. La plus-value de notre modèle est de prédire explicitement les expressions de tous les préfacteurs ainsi que la dissymétrie entre les deux branches dynamiques qui est si souvent observée dans les expériences. Nous démontrons également que les angles de dé-piégeage sont déterminés par l'amplitude des défauts. Les conclusions pratiques importantes provenant de l'étude de ce modèle sont : les mesures expérimentales dynamiques d'avancée et de recul sont nécessaires pour déterminer λ ; et que pour chaque expérience, on doit vérifier si la dynamique est dans le régime asymptotique avant d'ajuster les données par des branches logarithmiques. En utilisant la solution exacte pour ajuster nos données expérimentales – qui descendent jusqu'à $Ca \simeq 10^{-7}$ – nous concluons que le régime asymptotique où la dynamique est purement logarithmique se situe encore à plus bas nombres capillaires, ainsi nous émettons l'hypothèse que ce soit aussi le cas dans de nombreuses expériences. Nous proposons une procédure d'ajustement des données, utilisant le régime asymptotique même en dehors de sa validité, qui combiné avec la solution exacte permet d'extraire précisément les paramètres physiques du modèle.

Une ligne de contact dynamique est à la fois un problème multi échelles spatiales et temporelles – voir la partie 2.5. Par exemple, le coefficient de friction d_ζ dépend de la fréquence d'oscillation de la ligne de contact. Dans cette partie, lorsque nécessaire, nous avons – par des arguments physiques – justifié le choix d'une seule longueur ou fréquence caractéristique pour simplifier le problème et obtenir des expressions pratiques et utilisables directement pour analyser des mesures expérimentales. Dans le cas de d_ζ , nous avons considéré que la ligne de contact passait la majorité du temps piégé dans les puits de potentiel et que la fréquence thermique d'essai de franchissement était la fréquence caractéristique pour la sur-dissipation. Cet argument est valable dans le régime proche de la limite de basse température, où la dynamique est proche de branches logarithmiques, régime auquel on s'intéresse ici ; mais n'est évidemment pas approprié dans le régime de grandes forces, au-delà du dé-piégeage, puisque le potentiel ne présente plus de puits. En un sens, on reconnaît que le problème complet est en réalité beaucoup plus complexe et intéressant que la vision présenté ici.

Enfin, dans cette partie, nous avons considéré le modèle de défauts suivant : défauts

Gaussiens identiques et périodiques, c'est-à-dire que leur distribution spatiale est complètement corrélée. L'interprétation de la longueur λ , et son lien avec la surface réelle est un point délicat. Plusieurs études de mouillage sur des surfaces avec des défauts contrôlés montrent que quelle que soit la densité de défauts mise sur la surface, cette longueur λ est toujours de l'ordre de la dizaine de nanomètres [27]. Une des questions importantes qui reste est donc : comment et peut-on, à partir d'une surface réelle, déterminer le modèle de surface équivalente constituée de défauts Gaussiens identiques et périodiques ? Pour répondre à cette question, on étudie numériquement le cas inverse : une surface recouverte de défauts disposés de manière aléatoire, c'est-à-dire complètement décorrés.

2.7 Défauts aléatoires

Cette étude est en cours de développement, elle est le fruit de notre collaboration avec Mauro Sbragaglia et Daniele Belardinelli de l'université de Rome "Tor Vergata". On présente ici les résultats préliminaires qui comportent toutefois des indications importantes.

Nous considérons l'approche modale et la réduction de l'énergie par la théorie du chemin de réaction, où on réduit la description à un seul degrés de liberté : la position moyenne de la ligne de contact ζ . On considère une surface comportant des défauts Gaussiens identiques et disposés de manière aléatoire. On impose des conditions aux limites périodiques aux bords du système. Pour chaque position moyenne de la ligne de contact fixée, on détermine numériquement la configuration microscopique de la ligne de contact qui minimise l'énergie totale. A chaque position moyenne de la ligne de contact ζ , on estime donc l'énergie totale du système. On obtient ainsi un paysage énergétique rugueux réduit à une seule coordonnées de réaction : la position moyenne de la ligne de contact ζ .

Le premier point que l'on veut étudier est l'effet de la taille du système à densité de défauts constante. Un argument simple [64] consiste à dire que si les défauts sont *faibles* et aléatoires, pour un système de taille infini, alors le potentiel est plat : des défauts *faibles* auraient aucun effet sur la dynamique de la ligne de contact. La figure 2.45 représente le potentiel provenant des défauts et de la déformation de l'interface pour différentes tailles de système à densité moyenne de défauts constante. On remarque que plus la taille du système est grande, plus le potentiel est rugueux et plat.

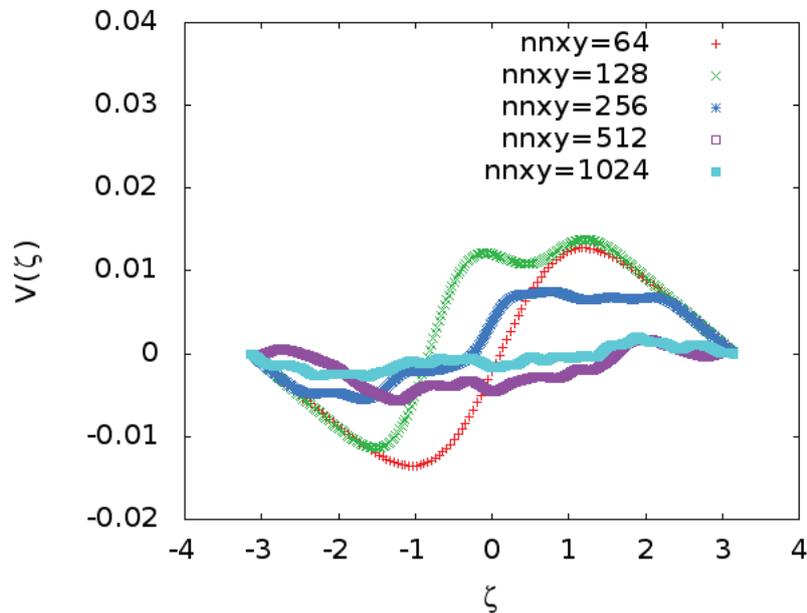


FIGURE 2.45 – Potentiel effectif réduit à un degrés de liberté ζ à force externe nulle. L'axe horizontal est normalisé par la taille totale du système et varie sur $[-\pi, \pi]$. n_nxy représente la taille du système, à chaque fois la densité moyenne de défauts est identique. La courbe rouge correspond à un petit système avec 1 défaut, la courbe cyan correspond à un système 16 fois plus grand à même densité moyenne, donc 256 défauts.

La figure 2.46 présente les écart-types des potentiels – à force externe nulle – en fonction de la taille du système. Elles semblent suivre une loi de puissance en ~ -0.5 avec la taille du système, cohérent avec la variation des fluctuations dans la limite thermodynamique. L'écart-type tend vers zéro à la limite de système infini, à densité de défauts constante. Ce qui est cohérent avec l'argument que des défauts *faibles* aléatoires pour un système de taille infini n'ont aucun effet.

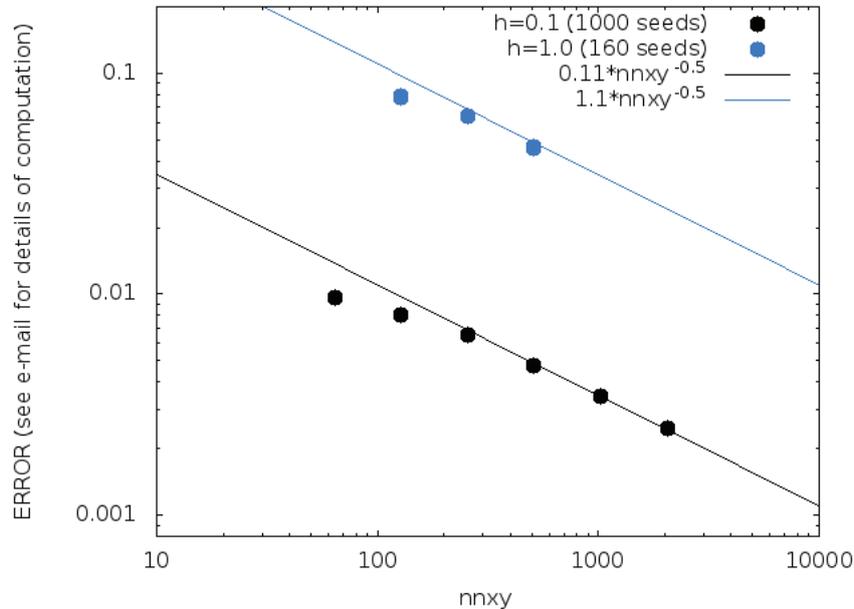


FIGURE 2.46 – Evolution de l'écart-type des potentiels, à force externe nulle et densité moyenne de défauts constante, en fonction de la taille du système, noté $nnxy$. Pour deux amplitudes de défauts, notée h ici. Les droites sont des ajustement par des lois de puissance $= -0.5$.

Cependant, l'écart-type du potentiel à *force externe nulle* ne semble pas être la quantité déterminante pour caractériser le système. En effet, le résultat surprenant de cette étude préliminaire vient de l'analyse de la distribution des barrières des potentiels biaisés par la force externe. Les barrières de potentiel sont caractérisées par leur longueur et leur amplitude. L'effet de la force externe, qui biaise le potentiel, est illustrée par la figure 2.47 : plus la force externe est grande, plus le potentiel est biaisé. Surtout, on remarque que la topographie du potentiel change lorsque la force externe varie. La figure 2.48 présente la distribution des longueurs de barrière pour différentes forces externes. Pour une force externe nulle, toutes les longueurs de barrière sont présentes, de la plus petite taille, à la taille macroscopique du système. Lorsque le potentiel est biaisé, les barrières de petites amplitudes disparaissent, mais les barrières restantes sont plus courtes. Sur la figure 2.48, on remarque que les distributions deviennent nulles pour les grandes échelles et une petite longueur de barrière émerge de manière dominante. Ce qui est en contradiction avec les prédictions des phénomènes critiques, pour lesquelles, plus la force externe s'approche du point critique, plus les phénomènes dynamiques se manifestent sur de larges échelles, jusqu'à la taille macroscopique du système. On note que cette différence d'observation peut provenir de la caractérisation par laquelle nous procédons, c'est-à-dire la réduction du potentiel à une coordonnée de réaction. Ce choix d'observable doit être pris en compte dans l'interprétation du futur travail.

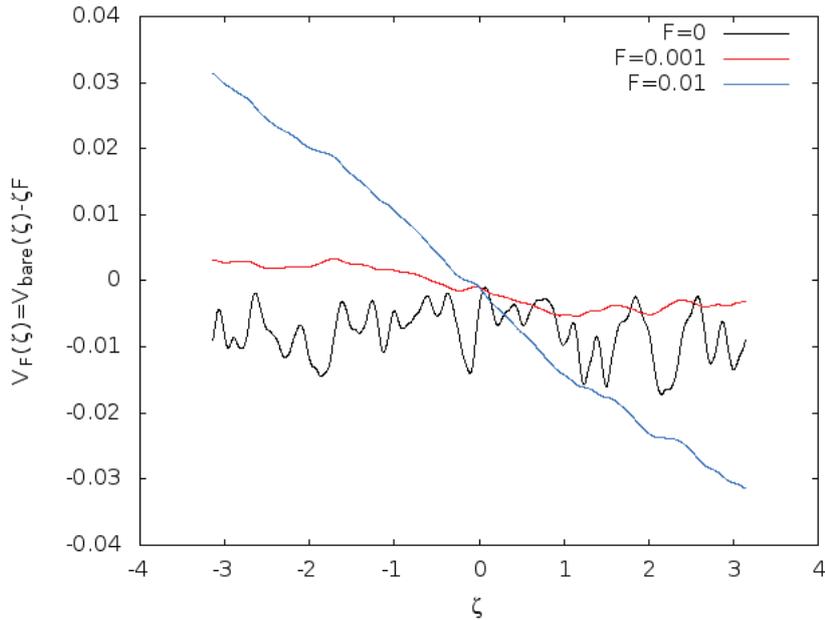


FIGURE 2.47 – Potentiel effectif réduit à un degrés de liberté ζ , pour plusieurs forces externes F , en dessous de la force seuil de dé-piégeage.

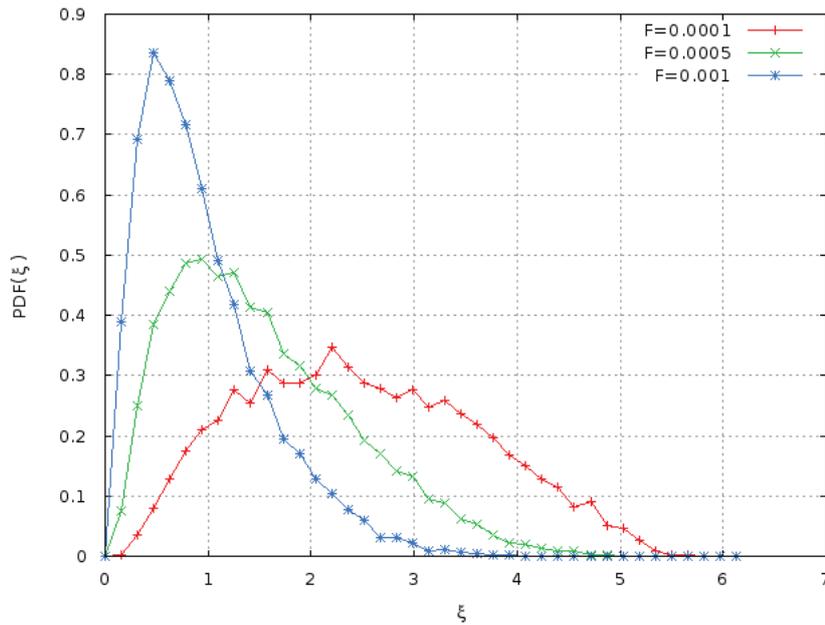


FIGURE 2.48 – Distribution des longueurs de barrières pour une même surface de défauts, pour plusieurs forces externes. Les longueurs des barrières sont normalisées par la taille du système. 2π représente donc l'échelle macroscopique du système.

Cette étude prometteuse donne une piste pour comprendre l'origine de la longueur d'activation λ du modèle de défauts périodiques – qui expérimentalement [27] semble être invariante de la topologie des défauts des surfaces réelles et est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette longueur d'activation ne serait pas une longueur géométrique – comme la distance moyenne entre les défauts par exemple – ni la taille macroscopique du système, mais une longueur qui provient à la fois des effets collectifs, de l'activation thermique et de la force externe. On tient à remarquer que pour une surface réelle hétérogène, les corrélations entre défauts se situent entre les deux cas limites de corrélation complète – défauts périodiques – et de corrélation nulle – défauts aléatoires.

2.8 Conclusion

Le protocole expérimental de *dip-coating* développé au cours du travail de thèse permet de mesurer précisément la dynamique à l'échelle macroscopique de la ligne de contact sur six décades de vitesse, à l'avancée et au recul ; avec une résolution du micromètre sur l'altitude du ménisque. Ces données expérimentales sur une large gamme de vitesse, à l'avancée et au recul, s'avèrent nécessaires pour développer et tester un modèle prédictif complet de la dynamique de la ligne de contact. La théorie hydrodynamique dans l'approximation de lubrification permet de relier les échelles macroscopiques de l'écoulement au comportement, à l'échelle microscopique, de la ligne de contact. L'extraction de l'angle à la ligne de contact – à la limite de la description hydrodynamique, soit l'ordre du nanomètre – constitue une avancée remarquable dans l'étude expérimentale du mouillage.

Pour l'expérience de mouillage dynamique sur une surface de fluoro-polymères par de l'huile silicone, la dynamique extraite à la ligne de contact présente les caractéristiques d'un processus activé thermiquement, témoin de l'hétérogénéité de la surface.

Nous avons développé une description théorique de l'évolution temporelle de la ligne de contact sur une surface hétérogène, fondée sur l'étude hydrodynamique des déformations de la ligne de contact. Pour cette étude nous avons analysé le comportement rhéologique de la ligne de contact. Cette caractérisation rhéologique est cruciale pour comprendre la surdissipation visqueuse associée aux différents modes de déformation. De plus, nous avons interprété physiquement, le lien en amplitude entre l'angle et la position de la ligne de contact, par une raideur de ménisque, qui dépend des modes de déformation de la ligne de contact. Par cette étude de la rhéologie de la ligne de contact, on a démontré que la géométrie de l'expérience – fibre, plaque ou goutte – affecte de manière importante même le processus dynamique localisé au voisinage de la ligne de contact. Suivant les constantes de raideur, les comportements dynamiques sont fondamentalement différents. Pour une faible raideur – cas d'un ménisque sur une plaque – la ligne de contact apparaît contrôlée en force, l'activation thermique lui permet de franchir les défauts avant même la force seuil de dé-piégeage, on observe un régime thermiquement activé. A l'inverse, pour une grande raideur – cas d'un ménisque sur une petite fibre – la ligne de contact est contrôlée en position ; dans le cas dynamique, la ligne de contact franchit, les défauts entraînée par l'interface : l'effet de l'agitation thermique est négligeable et on n'observe pas de régime thermiquement activé dans la dynamique.

La caractérisation rhéologique de la ligne de contact – sur-dissipation et raideur du ménisque associées aux différents modes de déformations – nourrit le modèle développé pour prédire de manière quantitative la dynamique de la ligne de contact sur une surface hétérogène.

Ce modèle est fondé sur une approche modale : une décomposition entre les quantités moyennes – observées expérimentalement – et les quantités fluctuantes. La réduction énergétique par l'approche du chemin de réaction nous permet de prédire l'effet des fluctuations sur les quantités moyennes. Dans un premier temps nous réduisons l'ensemble des degrés de liberté à deux : la position moyenne de la ligne de contact et à l'amplitude de la déformation. En prenant en compte une description des défauts, ce modèle permet de prédire de manière analytique le potentiel dans lequel se déplacent les degrés de liberté. Puis nous modélisons la dynamique de ces deux degrés de liberté par deux équations de Langevin. Dans le cas de défauts *faibles* – sans hystérésis donc – on peut encore réduire la description à une seule coordonnée de réaction : la position moyenne de la ligne de contact. Ce modèle permet de prédire de manière quantitative la dynamique

de la ligne de contact. Notamment d'expliquer l'origine de la dissymétrie entre les dynamiques d'avancée et de recul. Elle provient de la dissymétrie des cols des barrières de potentiel, et dépend seulement la taille des défauts. Le modèle développé contient quatre paramètres physiques : la distance entre défauts, leur largeur, leur amplitude et l'angle d'équilibre statique. Ce modèle permet de préciser la notion d'angles de dé-piégeage, définis à température nulle par les forces seuils pour mettre la ligne de contact en mouvement dans un sens ou dans l'autre. L'intervalle entre les forces seuils est directement relié à l'amplitude des défauts. Point important : le modèle est valable pour les défauts *faibles*, définis par l'absence d'hystérésis : la ligne de contact est déformée de la même manière, à position moyenne fixée, que ce soit à l'avancée ou au recul. Enfin, les angles d'avancée et de recul expérimentaux déterminés par les protocoles standards dynamiques (gonflement/dégonflement de goutte ou goutte sur plan incliné) s'interprètent comme les angles macroscopiques dynamiques correspondant au changement de régimes : entre le régime à basse vitesse où la dissipation visqueuse moyenne est négligeable – la dynamique est alors contrôlée par le processus d'activation thermique – et le régime à haute vitesse où la dissipation visqueuse prévaut. Ce changement de régimes correspond pour l'huile silicone et la surface de fluoro-polymères à $Ca \sim 10^{-3}$, soit l'ordre du $\mu\text{m/s}$.

En résumé : Les défauts *faibles* – système sans hystérésis donc – produisent un paysage énergétique rugueux et impliquent l'existence d'angles de dé-piégeage à température nulle. Les angles d'avancée et de recul expérimentaux ne correspondent pas du tout à l'hystérésis, mais sont un des reflets de la dynamique thermiquement activé de la ligne de contact.

Enfin, ce modèle unifié, alliant le processus physique au voisinage de la ligne contact et l'écoulement hydrodynamique à toutes les échelles est le premier à décrire de manière quantitative les observations expérimentales macroscopiques. L'angle microscopique dépend de la vitesse. Comme il constitue la condition aux limites de l'écoulement hydrodynamique, sa variation en fonction de la vitesse affecte l'écoulement à toutes les échelles. La prédiction quantitative de la hauteur du ménisque sur une plaque pour des vitesses de l'ordre du mm/s et la prédiction de la vitesse critique d'entraînement de film sur la plaque, nécessitent la description dynamique de l'angle microscopique. Cet effet direct de l'agitation thermique et des défauts nanoscopiques sur un système aux échelles macroscopiques est tout à fait remarquable et illustre un nouveau caractère multi-échelles de la ligne de contact.

La description de la dynamique à deux degrés de liberté : l'amplitude de la déformation et la position moyenne de la ligne de contact permet de traiter le cas de défauts *forts*. Pour lequel la réduction du paysage énergétique à seulement la position moyenne est a priori non faisable puisque le potentiel serait alors bi-valué. Cette description ouvre la voie à une étude plus générale pour comprendre les effets de défauts de tailles supérieures à la centaine de nanomètres.

L'effet de défauts aléatoires est une question importante, elle permettrait de comprendre les effets statistiques et de savoir dans quelle mesure on peut décrire une surface réelle hétérogène par une surface effective avec des défauts périodiques. Le travail préliminaire est prometteur et donne une piste pour comprendre l'origine de la longueur d'activation λ du modèle de défauts périodiques – qui expérimentalement [27] semble être invariante de la topologie des défauts des surfaces réelles. Cette longueur d'activation ne serait pas une longueur géométrique – comme distance moyenne entre les défauts par exemple. Mais plutôt une longueur qui émerge du comportement statistique en présence

de la force externe.

L'ensemble des points évoqués dans cette partie sont en cours de développement théorique et expérimentaux. La décomposition modale combinée à la réduction énergétique par l'approche du chemin de réaction et la description théorique de toute la déformation seront développées de concert pour les amener à se rejoindre.

Pour l'expérience de mouillage dynamique, la surface utilisée est constituée de Fluoropolymères. On la considère rigide car la dynamique à l'échelle de la ligne de contact montre un processus thermiquement activé. On peut se poser la question de l'effet d'un substrat déformable et de sa signature dynamique à l'échelle de la ligne de contact. Nous abordons cette question à la partie suivante. Nous montrons que la signature dynamique présente des lois de puissance entre la force et la vitesse.

Chapitre 3

Mouillage d'un substrat déformable

[↑ Table des matières](#)

3.1	Introduction	115
3.2	Dynamique et rhéologie	117
3.2.1	Rhéologie d'un gel de silicone	117
3.2.2	Dissipation volumique	118
3.2.3	Ligne de contact d'un liquide et rotation du coin de Neumann	120
3.2.4	Application au mouillage d'une couche nanométrique	124
3.3	Conclusion	127

3.1 Introduction

La mesure et la modélisation des phénomènes liés aux déformations d'un substrat constituent le travail original de cette thèse qui par ailleurs a fait l'objet de publications dans la revue Nat.Comm. en 2015 [69] et 2016 [79] et d'un article en soumission à la revue PRL. Ce travail est principalement effectué en collaboration avec Jacco H. Snoeijer et Stefan Karpitschka.

Les interactions entre la capillarité et les matériaux élastiques sont omniprésents dans la nature et jouent un rôle majeur dans l'auto-organisation des tissus cellulaires [86], dans le développement embryonnaire [140, 149], dans la cicatrisation des blessures [5] et dans la migration des cellules cancéreuses [38, 121]. Pour d'autres raisons, le mouillage des solides mous est un sujet de recherche actif [63, 99, 128]. Malgré les nombreuses applications probables, comme l'agencement des cellules [37] et de gouttes [145] sur des substrats mous ou l'optimisation des processus de condensation [136], la compréhension fondamentale de l'interaction et de la dynamique du mouillage sur les solides mous demeure en retrait considérable par rapport aux connaissances développées pour les solides rigides [16].

Lorsque le solide est élastique, afin de compenser la force normale de l'interface liquide/vapeur, le solide se déforme et une crête est présente sous la ligne de contact [63, 99, 128]. La géométrie de cette déformation provient du couplage entre l'élasticité et l'énergie de surface [80, 83, 130, 156]. L'ordre de grandeur de cette déformation est donnée par la compétition entre l'élasticité, caractérisée par le module de Young E du solide,

et la force de tension de surface de l'interface liquide/vapeur γ , on obtient la longueur élasto-capillaire :

$$\mathcal{L} = \frac{\gamma}{E}. \quad (3.1)$$

Un solide élastique est considéré comme déformable si cette longueur est supérieure à la taille moléculaire. Pour un liquide sur un métal ($E \simeq 1\text{GPa}$), la longueur élasto-capillaire vaut $\gamma/E \simeq 10^{-11}\text{m}$. Un métal est donc rigide du point de vue de la capillarité. Pour un solide polymérisé, le module de Young peut descendre jusqu'à quelques kPa : on obtient pour la longueur élasto-capillaire l'ordre du micron, ce qui a été observé expérimentalement [88, 97, 143]; et dans ce cas la déformation du solide et ses propriétés élastiques deviennent une composante cruciale pour la sélection de l'angle de contact.

Double transition de l'angle de contact

Si la longueur élasto-capillaire est inférieure à la taille moléculaire, le solide est rigide. On retrouve donc pour l'angle de contact la sélection par la loi de Young comme l'illustre la figure 3.1(i). Pour le cas où la longueur élasto-capillaire est supérieure à l'échelle moléculaire, une crête se forme sous la ligne de contact. A l'échelle moléculaire – l'échelle de la sélection d'angle de contact – l'élasticité du solide est négligeable, seules interviennent les énergies surfaciques des trois interfaces. La condition d'équilibre est vérifiée par la loi de Neumann [33]. Les angles entre les trois interfaces sont fixés par les tensions de surface comme illustré dans les inserts de la figure 3.1(ii) et 3.1(iii). Seule l'orientation globale, de ce triangle de Neumann, ne dépend pas seulement des forces capillaires. Dans le cas où la longueur élasto-capillaire est inférieure à la longueur externe – le rayon de la goutte R dans la figure 3.1(ii) – le solide est non déformé à l'échelle macroscopique de la goutte. On retrouve une condition macroscopique de Young pour la sélection de l'angle. Dans le cas où la longueur élasto-capillaire est supérieure à la longueur externe, la capillarité domine toutes les échelles et on obtient de manière macroscopique la condition de Neumann, comme illustré à la figure 3.1(ii). Autrement dit, il y a deux transitions de l'angle de contact. A l'échelle moléculaire : l'angle de contact est sélectionné par un équilibre de Young si la longueur élasto-capillaire est petite devant la taille moléculaire – pour les solides rigides. Et sélectionné par un équilibre de Neumann dans le cas inverse – pour les solides mous. A l'échelle externe, le rayon de la goutte R ici : l'angle macroscopique est sélectionné par un équilibre de Young macroscopique si la longueur élasto-capillaire est petite devant l'échelle externe. Et sélectionné par un équilibre de Neumann dans le cas inverse – pour les solides très mous.

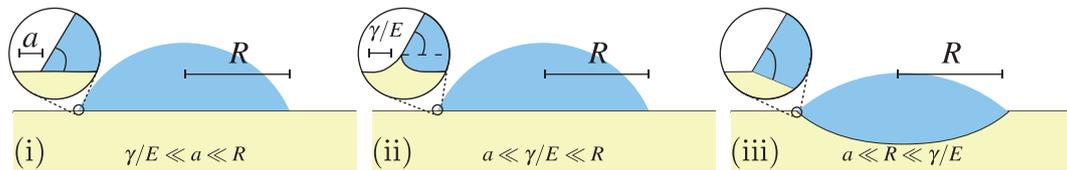


FIGURE 3.1 – Les schémas représentent des gouttes statiques sur un substrat épais, pour différentes valeurs de la longueur élasto-capillaire du solide γ/E . Les trois schémas illustrent la double transition des angles de contact macroscopique et microscopique. La hiérarchie des longueurs caractéristiques est $\gamma/E \ll a \ll R$ pour (i), $a \ll \gamma/E \ll R$ pour (ii) et $a \ll R \ll \gamma/E$ pour (iii). La longueur a représente la taille moléculaire. Figure reprise de [3].

3.2 Dynamique et rhéologie

Des travaux expérimentaux précurseurs ont montré que la dynamique d'une ligne de contact est réduite de manière drastique si le substrat est déformable [22, 129], par rapport au cas rigide. Cette force dissipative supplémentaire a été attribuée à la viscoélasticité du substrat, comme discuté dans plusieurs travaux expérimentaux récents [67, 145]. La description théorique d'une ligne de contact en déplacement sur un substrat déformable se limite à des arguments sur la dissipation globale, qui pour le cas de la dissipation visqueuse d'un liquide sur un solide rigide ne permettent pas d'expliquer l'ensemble de la phénoménologie. L'objectif de cette partie est donc d'établir un cadre théorique rigoureux. Ce formalisme permet d'identifier expérimentalement les processus dissipatifs localisés au voisinage de la ligne de contact dans différentes configurations.

Dans un premier temps, nous donnons la caractérisation générale des matériaux viscoélastiques et plus particulièrement celle du gel de silicone, utilisé comme substrat déformable pour l'expérience de mouillage dynamique – voir la partie 3.2.3 – et pour l'expérience d'adhésion – voir la partie 4.

Dans un second temps, nous développons un modèle de dissipation viscoélastique fondée sur la rhéologie du substrat qui permet d'analyser l'expérience dynamique de mouillage sur un substrat épais de gel de silicone (voir la partie 3.2.3). Ainsi que l'expérience de mouillage sur une surface recouverte d'une brosse de polymère – voir la partie 3.2.4. Enfin dans une dernière partie, le formalisme de dissipation viscoélastique est utilisé pour décrire une expérience d'adhésion de pelage de ruban sur le gel de silicone (voir la partie 4) et ainsi identifier les processus dissipatifs localisés au voisinage de la ligne de contact.

3.2.1 Rhéologie d'un gel de silicone

Les élastomères sont obtenus en reliant de longues chaînes de polymères par des liaisons covalentes. Plus la distance entre chaque point de liaison est grande, plus leur temps de relaxation et leur viscosité sont élevés.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un gel de silicone (Dow Corning CY52-276) qui par sa synthèse et son architecture résultante présente des propriétés physiques différentes des élastomères. Son réseau de polymères est obtenu en polymérisant un fondu de courts pré-polymères multifonctionnels. Nous avons mesuré ses propriétés rhéologiques, en plaçant une fois mélangée la solution dans un rhéomètre, après gélification – une dizaine d'heures à température ambiante. La figure 3.2 présente les données rhéologiques du gel de silicone dans les proportions 1 : 1. Des résultats similaires sont rapportés dans [142].

Dans ce cas, la dénomination de "gel" ne correspond pas à la présence de solvant dans la matrice de polymères, mais à la structure du réseau. Au point de gélification, un réseau fractal de polymères se forme, composé de branches dont les tailles sont distribuées entre celle des pré-polymères jusqu'à une taille mésoscopique. Les échantillons utilisés sont formés à partir d'un ratio stœchiométrique 1 : 1 des deux pré-polymères, fournissant un surplus de liaisons par rapport au point de gélification. La rhéologie est exprimée de manière quantitative par une relation de la forme [32, 83, 157] :

$$\mu(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G [1 + (i\tau\omega)^n]. \quad (3.2)$$

avec un module de cisaillement à fréquence nulle $G \simeq 1.2$ kPa. La dépendance en loi de puissance du module de perte G'' sur toute la gamme de fréquence, avec un exposant $n \simeq 0.55$, reflète l'architecture du réseau de polymère, avec une distribution continue de

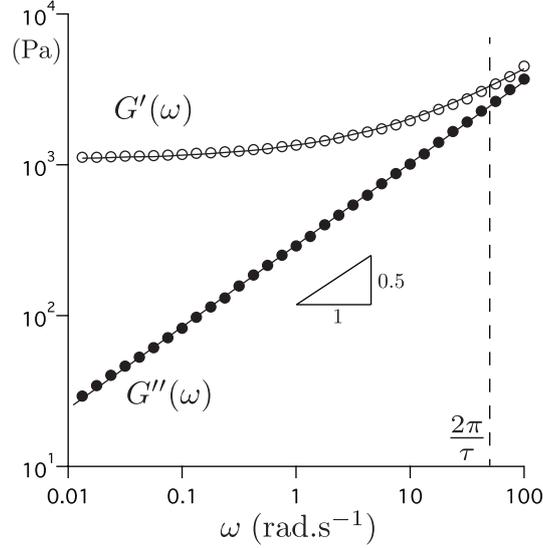


FIGURE 3.2 – Rhéologie $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour le gel de silicone CY52-276 (Dow Corning) dans les proportions 1 : 1. Les lignes sont le meilleur ajustement selon $G(\omega) = G(1 + (i\tau\omega)^n)$, avec $n = 0.55$, $G = 1.2$ kPa et $\tau = 0.13$ s. La rhéologie est mesurée avec un rhéomètre MCR 501 (Anton Paar); géométrie plan/plan 50 mm.

temps de relaxation. Le lien général entre la rhéologie et la structure microscopique des matériaux est un sujet de recherche actuel [53]. Par le principe de causalité – seul le passé détermine le présent – la relation de Kramers-Kronig reliant le module de cisaillement au module de perte prédit, au point de gélation, une loi de puissance en $n = 1/2$ pour le module de cisaillement et de perte sur toute la gamme de fréquence [72, 74, 148, 157]. Le temps de transition $\tau = 0.13$ s est déterminé par la longueur des plus grandes chaînes du réseau de polymères. Cette propriété rhéologique particulière – de présenter une loi de puissance sur toute la gamme de fréquence pour le module de perte – est ensuite utilisée dans différentes expériences dynamiques de mouillage et d’adhésion.

3.2.2 Dissipation volumique

Dans cette partie, nous développons l’expression générale de la dissipation volumique dans le matériau viscoélastique lorsque sa surface est déformée et que cette déformation se translate à vitesse constante selon la surface. On considère ici un système invariant par translation dans la direction transverse, ce qui permet de réduire le problème élastique à deux dimensions. En notant σ_{ij} le tenseur des contraintes et u_i celui de la déformation, la puissance dissipée P (par unité de longueur transverse) dans le solide viscoélastique se définit à partir de [83] :

$$\begin{aligned}
 P &= \int d^2x \sigma_{ij} \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} \\
 &= \int d^2x \left[\frac{\partial}{\partial x_j} (\sigma_{ij} \dot{u}_i) - \dot{u}_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right] \\
 &= \oint ds \sigma_{ij} n_j \dot{u}_i
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Les étapes effectuées sont les suivantes :

On utilise la condition d’équilibre mécanique $\partial \sigma_{ij} / \partial x_j = 0$ et on ramène l’intégrale

sur la surface à la celle sur la frontière par le vecteur normal n_j (théorème de Green-Ostrogradski). L'intégrale sur la frontière représente le travail effectué par les tractions normales et tangentielles. On considère que la face inférieure est fixée à un support rigide ($\dot{u}_i = 0$), la seule contribution non nulle provient de la surface. De plus, seule la traction normale effectue un travail non nul. Dans la limite de faible déformation, le déplacement normal peut être identifié au profil du substrat $h(x, t)$. Ainsi l'intégrale (3.3) se réduit à

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} dx \sigma(x, t) \dot{h}(x, t), \quad (3.4)$$

où σ correspond à la contrainte normale.

Ensuite, nous exprimons la contrainte selon la rhéologie $\mu(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ par une relation constitutive du matériau. On se place dans le référentiel de la déformation, en translation à vitesse constante v . La mécanique des systèmes linéaires suppose que la contrainte est proportionnelle à la déformation, où la fonction réponse temporelle provient de la rhéologie du matériau $\mu(\omega)$. Dans le double espace de Fourier, $t \rightarrow \omega$ et $x \rightarrow q$, on peut écrire cette relation sous la forme linéaire suivante [69, 83] :

$$\sigma(q) = \frac{\mu(\omega)}{k(q)} \hat{h}(q), \quad (3.5)$$

où $k(q)$ est la fonction de Green spatiale d'un substrat incompressible d'épaisseur h_0 arbitraire pour la traction normale [65, 158] :

$$k(q) = \left[\frac{\sinh(2qh_0) - 2qh_0}{\cosh(2qh_0) + 2(qh_0)^2 + 1} \right] \frac{1}{2q} \quad (3.6)$$

qui se simplifie en $k(q) \sim 1/|2q|$ dans la limite de substrat infini. $\hat{h}(q)$ est la transformée de Fourier du profil de la surface du substrat.

On considère des solutions ayant une structure d'onde progressive se propageant à vitesse v : $h(x, t) = h(x - vt)$. Ainsi $\omega = qv$ est la fréquence angulaire caractéristique. En injectant la relation constitutive du matériau (3.5) dans l'expression de la puissance dissipée (3.4), on obtient

$$P = \int dx \left\{ \int \frac{dq}{2\pi} \frac{\mu(qv)}{k(q)} \hat{h}(q) e^{iq(x-vt)} \right\} \left\{ \int \frac{dq'}{2\pi} (iq'v) \hat{h}(q') e^{iq'(x-vt)} \right\}. \quad (3.7)$$

En procédant au changement de variable $\tilde{x} = x - vt$, et en réalisant les intégrations sur x avec

$$\int d\tilde{x} e^{i(q+q')\tilde{x}} = 2\pi\delta(q+q'). \quad (3.8)$$

On obtient la dissipation

$$P = \int \frac{dq}{2\pi} \frac{\mu(qv)}{k(q)} \hat{h}(q) \int \frac{dq'}{2\pi} (iq'v) \hat{h}(q') 2\pi\delta(q+q') \quad (3.9)$$

$$= -v \int \frac{dq}{2\pi} \frac{\mu(qv)}{k(q)} \hat{h}(q) (iq) \hat{h}(-q) \quad (3.10)$$

$$= -v \int \frac{dq}{2\pi} \frac{\mu(qv)}{k(q)} (iq) |\hat{h}(q)|^2. \quad (3.11)$$

Cette expression doit être réelle. Cela est assuré par les propriétés de symétries $k(q) = k(-q)$ et $\mu(-\omega) = \mu(\omega)^*$, ce qui implique que $G'(\omega) = G'(-\omega)$ et $G''(\omega) = -G''(-\omega)$.

Ainsi, seulement la partie imaginaire, le module de perte G'' , participe à la dissipation. En définissant la force de friction f_d par $P = v f_d$, où v est la vitesse, nous obtenons l'expression de la force de friction en fonction de la déformation de la surface du matériau et de sa viscoélasticité :

$$f_d = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{q G''(qv)}{k(q)} |\hat{h}(q)|^2. \quad (3.12)$$

Cette expression est valable *quelle que soit* la forme de la déformation de l'interface h , en translation à vitesse constante sur la surface du matériau viscoélastique. Connaissant la forme de l'interface, nous pouvons déterminer la dissipation au cours du mouvement. Cette expression est utilisée pour l'estimation de la force dissipative dans l'étude de l'expérience suivante de mouillage sur le gel de silicone. Ainsi que dans le cas de l'adhésion, voir les parties 4 et 4.5. Par la comparaison avec les résultats expérimentaux, cette expression permet d'identifier précisément les processus dissipatifs.

3.2.3 Ligne de contact d'un liquide et rotation du coin de Neumann

Dans cette partie, nous présentons une expérience de mouillage dynamique sur un substrat épais dont nous avons mesuré la rhéologie indépendamment – voir la figure 3.2. Nous pouvons ainsi tester la prédiction précédente pour la dissipation et prédire de manière quantitative le comportement observé d'une ligne de contact sur un substrat viscoélastique. Pour cela, il faut connaître la forme de la surface déformée.

Comme présenté en introduction, une goutte liquide déposée sur un substrat exerce une traction sur le solide [33, 78, 119, 120, 128]. Alors que la déformation élastique résultante a été calculée et mesurée dans des configurations statiques [17, 63, 80, 84, 99, 144], la traction est dépendante du temps dans le cas du mouillage dynamique. Ici, on considère une ligne de contact rectiligne, pour laquelle le problème élastique se réduit à deux dimensions. L'objectif est de déterminer la déformation du solide $h(x, t)$ résultante de la traction $T(x, t)$. Pour simplifier, nous considérons le cas symétrique où les énergies de surface du solide γ_s de la partie mouillée et sèche sont identiques – l'angle macroscopique est donc de 90° . Et on suppose que l'effet Shuttleworth est négligeable : en première approximation γ_s ne dépend pas de la déformation [130, 156]. La traction totale appliquée sur le solide est donc purement normale et prend la forme $T(x, t) + \gamma_s \partial_{xx} h$, le dernier terme étant la pression de Laplace due à la courbure de la surface du solide [63, 84, 89, 92]. Cette théorie est rigoureuse pour les faibles pentes $(\partial_x h)^2 \ll 1$; et peut être étendue de manière semi-quantitative pour les pentes arbitraires. De la même manière que [63, 82, 84, 143], on applique une double transformée de Fourier, en espace et en temps, noté $\hat{\hat{\cdot}}$. L'équilibre des contraintes et la relation constitutive du matériau donnent :

$$\hat{\hat{T}}(q, \omega) - \gamma_s q^2 \hat{\hat{h}}(q, \omega) = \frac{\mu(\omega)}{k(q)} \hat{\hat{h}}(q, \omega), \quad (3.13)$$

soit

$$\hat{\hat{h}}(q, \omega) = \frac{k(q) \hat{\hat{T}}(q, \omega)}{\mu(\omega) + \gamma_s q^2 k(q)}. \quad (3.14)$$

Cette expression est générale, et permet de déterminer aussi l'évolution et la formation de la crête sous la ligne de contact juste après avoir déposée la goutte [69]. Un des points importants de cette prédiction est que l'angle θ_s que forme le solide à la ligne de contact – angle défini comme à la figure 3.3(a) – est constant au cours de la formation de la crête

et correspond à l'angle sélectionné par la loi de Neumann : à l'échelle moléculaire – échelle de la sélection des angles à la ligne de contact – les énergies surfaciques dominant et les termes élastiques sont négligeables. Ici nous présentons l'application de cette théorie au cas stationnaire, où la crête est formée et la ligne de contact se déplace à vitesse constante v . La traction correspondante est :

$$T(x, t) = \gamma \sin \theta \delta(x - vt). \quad (3.15)$$

Cette expression reflète la force normale par unité de longueur transverse exercée par le liquide sur le solide. θ est l'angle que forme l'interface liquide/vapeur par rapport à la surface du substrat non déformée – voir la figure 3.3(b). On suppose ici que la taille de la goutte est beaucoup plus grande que l'épaisseur du substrat, auquel cas la pression de Laplace dans le liquide due à la courbure de l'interface liquide/vapeur peut être négligée [144]. Cette hypothèse de courbure nulle pour l'interface liquide/vapeur est vérifiée expérimentalement : la taille de la goutte a une influence négligeable sur la dynamique mesurée. La seule taille caractéristique pour la dynamique est la taille de la crête, donnée par la longueur élasto-capillaire γ_s/G , qui est beaucoup plus petite que la taille de la goutte et l'épaisseur du substrat. Cet argument justifie aussi le modèle bidimensionnel.

Selon l'équation (3.14), la traction capillaire (3.15) en translation à la vitesse v induit une déformation exprimée dans l'espace de Fourier par :

$$\hat{h}(q) = \frac{k(q)\gamma \sin \theta}{\mu(vq) + k(q)\gamma_s q^2}. \quad (3.16)$$

La force dissipative, à partir de l'expression (3.12) et en prenant en compte la géométrie précédemment déterminée, s'écrit :

$$f_d = (\gamma \sin \theta)^2 \int \frac{dq}{2\pi} \frac{qk(q)G''(qv)}{|k(q)\gamma_s q^2 + \mu(vq)|^2}. \quad (3.17)$$

Désormais, nous pouvons appliquer l'équilibre des puissances. La puissance de la force externe capillaire au cours du mouvement à vitesse constante est dissipée de manière viscoélastique dans le substrat. La force capillaire est donnée par le déséquilibre de la force de Young. L'équilibre des puissances implique l'expression générale de l'équilibre des forces suivante : $\gamma(\cos \theta_0 - \cos \theta(v)) = f_d$. Comme détaillé dans la suite, cet équilibre permet de prédire les observations expérimentales (voir la figure 3.4), notamment le phénomène de saturation de l'angle dynamique. Pour des faibles variations de l'orientation $\varphi(v)$ par rapport à l'angle d'équilibre statique θ_0 : $\cos \theta(v) = \cos(\theta_0 - \varphi(v)) \simeq \cos \theta_0 + \varphi(v) \sin \theta_0$, on obtient :

$$\varphi \simeq \gamma \sin \theta_0 \int \frac{dq}{2\pi} \frac{qk(q)G''(qv)}{|k(q)\gamma_s q^2 + \mu(vq)|^2}. \quad (3.18)$$

Dans la limite d'épaisseur infinie $k(q) \simeq 1/2|q|$, on obtient la rotation globale $\varphi(v)$ du triangle de Neumann dans la limite des faibles vitesses, schématisée par la figure 3.3 :

$$\varphi \simeq \frac{2^{n-1}n}{\cos(n\pi/2)} \frac{\gamma \sin \theta_0}{\gamma_s} \left(\frac{v}{v^*}\right)^n. \quad (3.19)$$

où la vitesse caractéristique est le rapport entre la longueur élasto-capillaire et le temps τ caractéristique du gel : $v^* = \gamma_s/(G\tau)$. On remarque que la longueur externe – l'épaisseur

du substrat – ne compte pas pour la dissipation. Cette expression s’interprète de manière simple. Aux temps longs, une déformation correspondante à celle statique se propage à la vitesse v , déformant le substrat du haut en bas, le long de la surface, à la fréquence caractéristique ω définie par la vitesse divisée par la taille caractéristique de la déformation, de l’ordre de γ_s/G . La perturbation induite par un temps fini est prise en compte par le module de perte $G''(\omega)$. Enfin, la contrainte caractéristique est déterminée par la pente de la déformation $\sim \gamma \sin \theta_0/\gamma_s$. Ainsi, nous obtenons la loi d’échelles (3.19). La dépendance en $\varphi \propto (v/v^*)^n$ reflète directement la loi de puissance de $G''(\omega) \propto \omega^n$, ce qui est une conclusion robuste au-delà de l’approximation de faible pente supposée dans ce modèle. Un raisonnement en loi d’échelles similaire est effectuée pour estimer la dissipation sur un substrat fin – voir la partie 3.2.4.

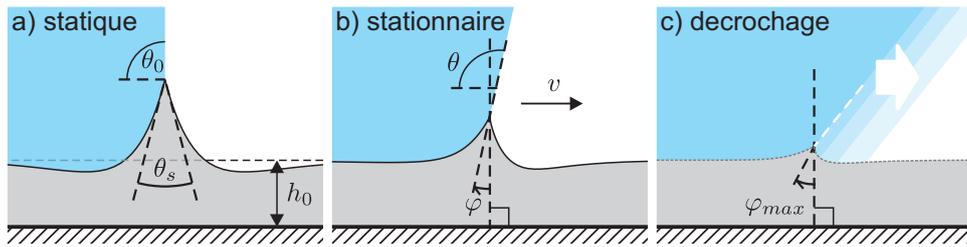


FIGURE 3.3 – Schéma du gel viscoélastique en contact avec le liquide représenté à l’échelle de la longueur élasto-capillaire, reprise de [69]. a) La situation d’équilibre est la suivante : à la ligne de contact, la géométrie est sélectionnée par la loi de Neumann, l’angle formé par le solide θ_s est défini par les tensions de surface des trois interfaces. Cet angle θ_s est constant, même au cours de la dynamique. b) L’angle θ est l’angle mesuré dans l’expérience de mouillage, il est défini comme l’angle de l’interface liquide/vapeur – à l’échelle élasto-capillaire – par rapport à la surface non déformée du substrat. Dans le cas dynamique, les angles des trois interfaces à la ligne de contact sont toujours sélectionnés par l’équilibre de Neumann, seule l’orientation globale est contrôlée par la dynamique. On note φ la rotation globale. c) Pour une vitesse trop élevée, le gel ne peut plus se déformer et suivre la traction, la ligne de contact se décroche.

Expérience et vérification quantitative

Les expériences dynamiques sont réalisées en utilisant des gouttes d’eau sur le gel de silicone CY52-276. Ce système a été précédemment utilisé dans des configurations statique [144] et transitoire [97]. La figure 3.4 présente la variation de l’angle dynamique φ en fonction de la vitesse. Les mesures sont réalisées pendant la phase de relaxation quasi-stationnaire de la goutte vers l’équilibre statique après une injection de liquide à l’aide d’une seringue. La représentation en échelles logarithmiques révèle une loi de puissance entre l’angle et la vitesse dans le régime des faibles vitesses avec un exposant égal à l’exposant du module de perte viscoélastique $n = 0.55$. Cette loi de puissance est similaire aux travaux [21, 129]. Lorsque l’injection initiale de liquide dans la goutte est forte, nous observons un décrochage de la ligne de contact, avec une augmentation soudaine de la vitesse, où l’angle dynamique sature et atteint alors la valeur $\varphi_{\max} \approx 39^\circ \pm 3^\circ$. Ce phénomène de décrochage a déjà été observé dans un mouvement de collé-glissé [67, 68]. Les mesures présentées indiquent qu’il s’agit d’une conséquence directe de la saturation de l’angle de contact dynamique.

La figure 3.4 présente la prédiction du comportement asymptotique à basse vitesse (3.19) qui montre que la loi de puissance rhéologique en $n = 0.55$ se retrouve de manière

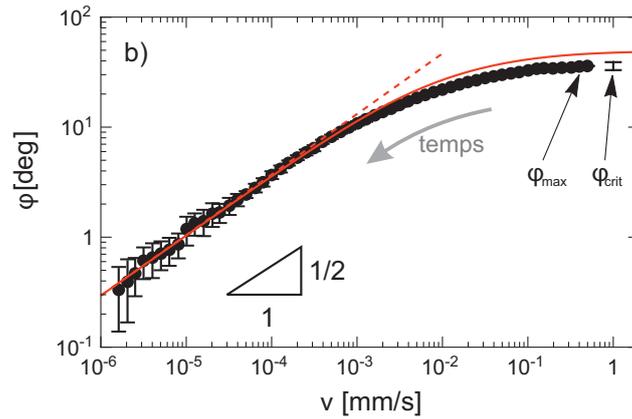


FIGURE 3.4 – Angle dynamique $\varphi = \theta(v) - \theta_0$ de l’interface liquide sur le gel de silicone, reprise de [69]. Les points sont les données expérimentales, angle et vitesse, mesurées au cours de la relaxation de la goutte après une injection initiale de liquide. La dynamique à basses vitesses suit la loi de puissance de la viscoélasticité G'' représentée par la ligne pointillée (3.19). Le modèle complet (3.17) est représenté par la ligne continue et prédit toute la dynamique, ainsi que l’existence du décrochage de la ligne de contact lorsque la vitesse est trop élevée et que l’angle dynamique sature.

exacte dans la dynamique. La théorie développée permet aussi de prédire le comportement à toutes les vitesses (3.17) dont le phénomène de décrochage. Cet accord entre l’ensemble des observations expérimentales et la théorie, valide notre compréhension et notre analyse de la dynamique de mouillage sur un substrat déformable.

3.2.4 Application au mouillage d'une couche nanométrique

Dans cette partie nous allons nous intéresser à une expérience originale de mouillage où le substrat, au lieu d'être un solide viscoélastique épais est une surface recouverte d'une couche nanométrique de polymères greffés, formant une pseudo-brosse. Cette collaboration avec Romain Lhermerout, Kristina Davitt et Etienne Rolley du LPS à l'ENS a permis, grâce aux développements théoriques présentés à la partie précédente, de comprendre un nouveau type d'interaction entre un liquide et une surface déformable et à la publication d'un article dans la revue Nature Communication [79]. Dans ce manuscrit de thèse sont rapportés les principaux résultats et commentaires.

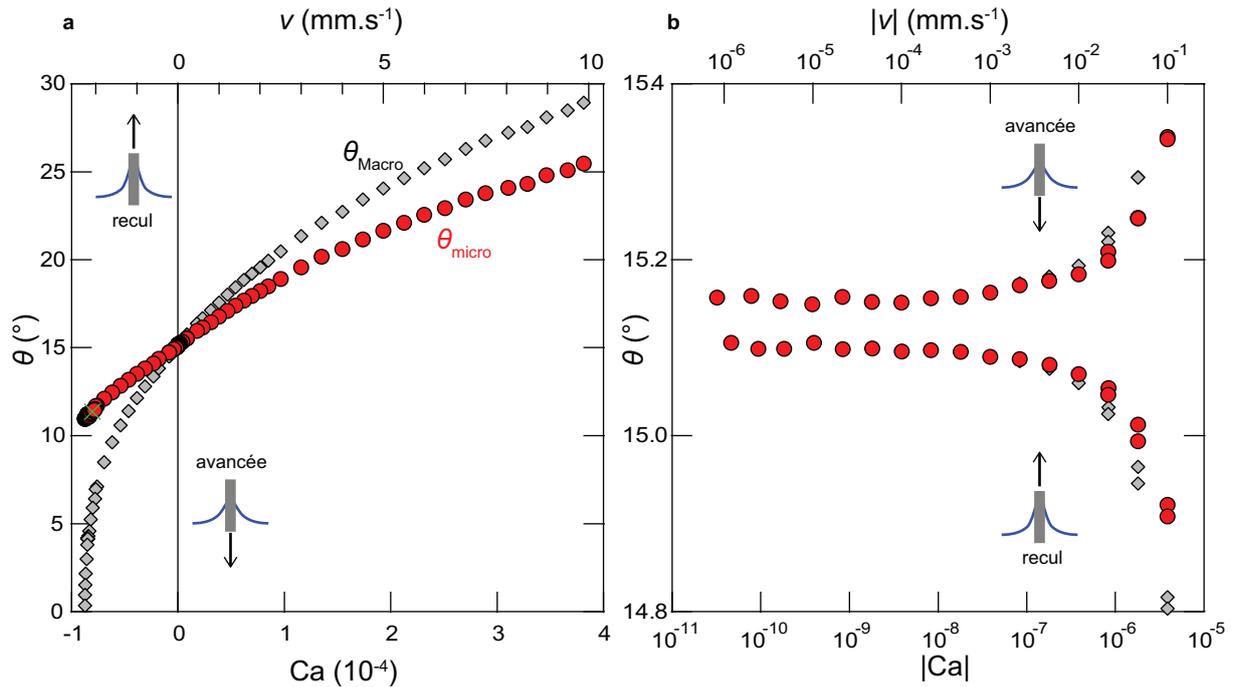


FIGURE 3.5 – Mesures dynamiques de ligne de contact sur une surface solide recouverte d'une brosse de PDMS ($N = 126$), le liquide utilisé est le décane. Les angles macroscopiques θ_M en fonction de la vitesse sont représentés en losanges gris. Les angles microscopiques θ_μ (ronds rouges) sont extraits des mesures macroscopiques en résolvant numériquement les équations de lubrification – voir la partie 2.3. (a) Représentation en échelle linéaire pour la vitesse, on observe que la variation de l'angle microscopique est linéaire avec la vitesse. (b) Représentation en échelle logarithmique pour la vitesse, pour mettre en valeur la large gamme de vitesse mesurée. La différence d'angle aux plus basses vitesses est de 0.07° ce qui constitue une valeur record dans la littérature.

Les mesures dynamiques sont effectuées par la méthode du *dip-coating* présentée à la partie 2.2. Pour chaque vitesse de plaque sont mesurés, la hauteur du ménisque et l'angle macroscopique équivalent. A partir de ces mesures macroscopiques, par la théorie hydrodynamique, nous avons extrait l'angle microscopique de l'interface à la ligne de contact – voir la partie 2.3. La figure 3.5 présente les mesures macroscopiques – l'angle macroscopique θ_M – et l'angle extrait à la ligne de contact, l'angle microscopique θ_μ en fonction de la vitesse.

Nous remarquons que l'angle microscopique varie avec la vitesse, preuve d'un processus

dissipatif localisé à l'échelle de la ligne de contact, et que ce processus dynamique a une signature linéaire de l'angle en fonction de la vitesse. Le protocole expérimental permet de varier la longueur des polymères qui constituent la pseudo-brosse. Pour les différentes longueurs de polymères, l'angle microscopique varie de manière linéaire avec la vitesse, seule la pente de cette variation change. Ces observations indiquent que les polymères formant la pseudo-brosse sont à l'origine du processus dynamique localisé dans le voisinage de la ligne de contact.

Aussi, ce processus dissipatif bien que localisé à la ligne de contact est du même ordre de grandeur que la dissipation visqueuse de l'écoulement hydrodynamique. En effet, pour chaque vitesse, l'angle macroscopique est proche de l'angle microscopique par rapport à la valeur de l'angle à vitesse nulle ($\theta_0 \simeq 15.13^\circ$). Graphiquement, sur la figure 3.5 de gauche, les points gris (angles macroscopiques) sont relativement proches des points rouges (angles microscopiques).

Ce processus dissipatif supplémentaire par rapport à l'écoulement visqueux trouve son origine dans la brosse nanométrique de polymères sur laquelle se déplace la ligne de contact. Comme illustré par la figure 3.6 de gauche, la présence de la ligne de contact exerce une force normale sur la couche nanométrique et la déforme. Dans le cas de solide mou semi-infini, la taille de la déformation est de l'ordre de la longueur élasto-capillaire γ/G , où G est le module élastique du solide. Pour la brosse de polymères ($G \simeq 500$ kPa), la longueur élasto-capillaire est supérieure à l'épaisseur de la couche de polymères. La déformation est donc écrantée par l'épaisseur de la couche nanométrique et est du même ordre de grandeur, comme illustré sur la figure 3.6 de gauche.

Lorsque la ligne de contact se déplace à vitesse v constante, elle entraîne la déformation avec elle. La couche de polymères, viscoélastique, ne s'adapte pas instantanément. L'étirement et la relaxation des chaînes de polymères font apparaître une contrainte de cisaillement visqueuse qui a tendance à faire pivoter la déformation – voir la partie précédente 3.2.3 et [69]. Celle-ci est contrebalancée par la réponse élastique. Le taux de déformation des chaînes de polymères est en loi d'échelles $\sim v/e$. Les polymères subissent une contrainte visqueuse dissipative $\sim \eta v/e$ et une contrainte élastique $\sim G\varphi$, où η est la viscosité de la couche de polymère, G le module élastique de cisaillement et φ l'angle de rotation du coin de Neumann. La rhéologie de la brosse est modélisée par un temps caractéristique de relaxation τ et sa viscosité η ; donnant un module élastique $G = \eta/\tau$.

L'équilibre des contraintes donne l'angle de rotation de la déformation $\varphi \sim v\tau/e$. De plus, la géométrie de la déformation est contrôlée par un équilibre de Neumann, imposant l'invariance des angles de contact entre les interfaces. La rotation de la déformation – en gardant le même triangle de Neumann – affecte directement l'angle de l'interface liquide par rapport à la surface plane de la couche. Ainsi, la rotation du triangle de Neumann est directement la variation de l'angle microscopique $\varphi = \theta_\mu - \theta_0$. La loi d'échelles dynamique résultante est donc :

$$\theta_\mu - \theta_0 \sim \frac{v\tau}{e}, \quad (3.20)$$

Cette loi prédit de manière quantitative la dynamique pour différentes brosses de différentes longueurs de chaînes comme illustré par la figure 3.6 de droite. Cohérent avec le modèle de Rouse pour les temps caractéristiques rhéologiques en fonction de la longueur de chaîne $\tau = \zeta b^2 N^2 / (6\pi^2 k_B T)$, où b est la taille d'un monomère (0.46 nm), k_B est la constante de Boltzmann et T la température et N le nombre de monomères. Le coefficient de friction $\zeta \simeq 9.9 \times 10^{-12}$ N.s.m⁻¹ est déterminé à partir de données fournies de

la viscosité cinématique des courtes chaînes en utilisant $\nu = \zeta b^2 N_A N / 36 m_0$, où N_A est le nombre d'Avogadro et m_0 la masse moléculaire des monomères (74.1 g.mol^{-1}).

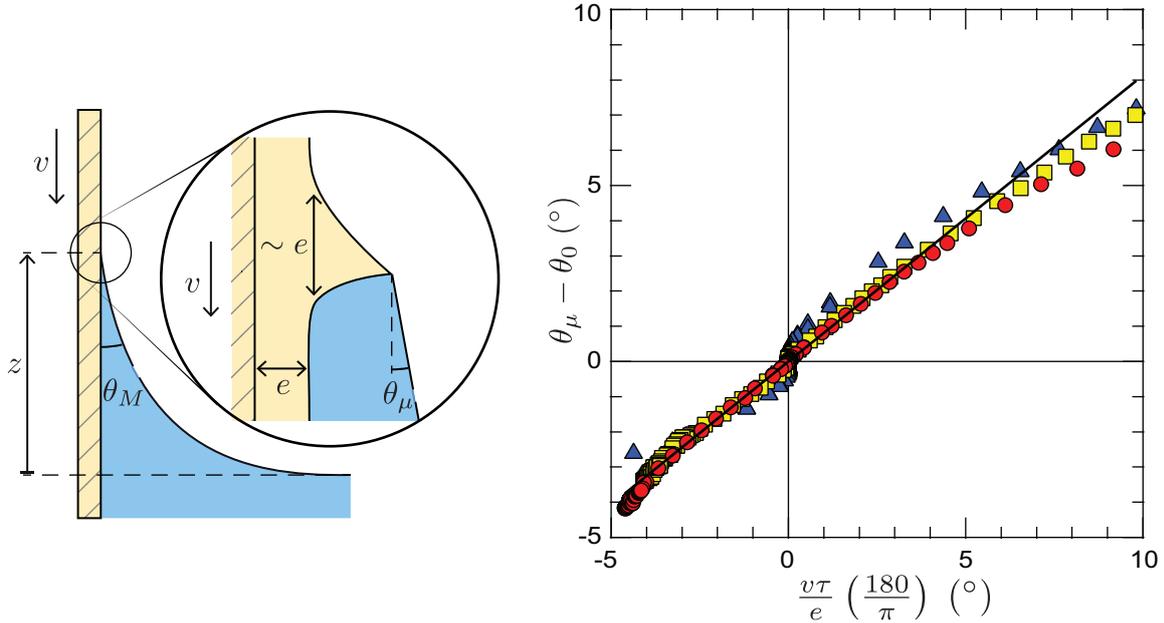


FIGURE 3.6 – Figure de gauche : Dans une expérience de *dip-coating*, le ménisque forme à l'échelle macroscopique un angle avec l'interface. L'angle macroscopique θ_M , dépend de la vitesse de la plaque. A l'échelle de la ligne de contact, l'interface liquide forme un angle par rapport à la plaque, appelé angle microscopique θ_μ . Le substrat, suffisamment mou, est déformé par la force normale de l'interface liquide/vapeur ; l'intersection des trois interfaces respecte l'équilibre de Neumann local. La dynamique de l'angle microscopique reflète la rotation de ce triangle de Neumann et la réponse viscoélastique du substrat. Figure de droite : Courbe maîtresse de la dynamique selon le model simple de dissipation viscoélastique (3.20). Les données dynamiques correspondent à trois différentes longueurs de chaîne de PDMS ($N = 79, 126$ et 232) respectivement en jaune, rouge et bleu. La courbe noire est de pente d'ordre 1 ($\simeq 0.81$).

Le modèle viscoélastique développé dans cette partie s'applique donc aussi pour interpréter la dynamique de mouillage sur un substrat fin. La présence d'une couche nanométrique de polymères influence la dynamique, même à l'échelle macroscopique. Cet effet et le modèle développé permettent d'envisager la dynamique de la ligne de contact sur un substrat déformable comme un outil d'estimation rhéologique des substrats.

3.3 Conclusion

Nous avons développé une théorie et mis expérimentalement en évidence le processus général de dissipation viscoélastique lorsqu'une ligne de contact déforme le substrat et se translate à vitesse constante, cela pour des substrats d'épaisseur arbitraire. L'angle du solide à la ligne de contact est sélectionné par la loi de Neumann à l'échelle moléculaire. L'orientation dynamique de ce coin de Neumann est due à la viscoélasticité. La loi de puissance de la force en fonction de la vitesse reflète directement la loi de puissance du module de perte viscoélastique. Cette compréhension permet de prédire le comportement dynamique d'une ligne de contact et à l'inverse, permet de sonder la rhéologie d'un substrat difficilement accessible par les méthodes conventionnelles. La saturation de la rotation du coin de Neumann est aussi prédite théoriquement, elle est reliée au temps de relaxation du matériau viscoélastique. La compréhension de cette saturation fournit un mécanisme pour le mouvement de collé-glissé observé lorsqu'une goutte est soumise à une trop grande surpression : l'angle de contact sature et la ligne de contact se décroche, la déformation du gel diminue, la dissipation est alors essentiellement due à l'écoulement visqueux du liquide, la ligne de contact se déplace plus rapidement pendant une phase transitoire jusqu'à ce qu'elle ralentisse permettant au gel de se déformer, une nouvelle crête se forme alors sous la ligne de contact.

La théorie développée ici offre des avancées dans différents domaines comme l'auto-organisation des tissus cellulaires ou la conception de micro-rhéomètres fondés sur la capillarité.

L'effet de la ligne de contact au voisinage du solide, dans le formalisme présenté, est d'imposer une traction sur le substrat. L'origine liquide et capillaire de cette traction ne semble pas être déterminante. Dans la partie suivante, nous réalisons et étudions une expérience d'adhésion dans la configuration du pelage, où c'est un ruban – à la place d'une ligne de contact liquide – qui cette fois impose une traction et déforme le substrat. Nous appliquons le formalisme développé dans cette partie précédente pour identifier le processus dissipatif dans les phénomènes d'adhésion ; et également étudier la portée générale de notre modèle de dissipation fondé sur la viscoélasticité du substrat.

Chapitre 4

Adhésion

[↑ Table des matières](#)

4.1	Protocoles expérimentaux et mesures	130
4.1.1	Mesure des caractéristiques des rubans	131
4.1.2	Protocole dynamique 1 : ruban long avec masse	132
4.1.3	Protocole dynamique 2 : ruban court sans masse ajoutée	134
4.2	Force de pelage	134
4.3	Caractéristiques géométriques de la déformation	135
4.4	Réversibilité de l'adhésion	140
4.5	Energies libérées et dissipées	141

Dans cette partie nous allons étudier, par une expérience classique d'adhésion, les effets de la viscoélasticité du substrat. Cette partie est la version française et développée d'un article en soumission en collaboration avec Jacco H. Snoeijer, Stefan Karpitschka et Antonin Eddi.

Les adhésifs agissant par pression, omniprésents dans les applications quotidiennes et industrielles, sont caractérisés par l'absence de réaction chimique – que ce soit pendant leur application sur une surface et la formation de contacts ou bien au cours de leur durée de vie. Un matériau adhésif efficace doit se coller par simple contact avec le substrat et donc, doit se comporter comme un liquide pendant l'étape de formation des liens pour maximiser la surface de contact [6, 91]. Une fois déposé, ses performances adhésives proviennent de sa résistance au décollement du substrat. Une forte adhésion implique une énergie dissipée importante, qui trouve son origine, pour la plupart des matériaux polymériques dans des instabilités de digitation, de cavitation, de déformation fibrillaire ou dans l'interpénétration des polymères entre les deux interfaces [19, 85, 91, 153].

D'un point de vue théorique, des modèles précurseurs se sont intéressés aux matériaux dans la limite de faible adhésion, pour lesquels le décollement est surfacique (absence de fibrille, de digitation et de cavitation ou d'interpénétration de polymères entre les deux interfaces), réversible et pour lesquels, la déformation reste de faible amplitude. Selon ces théories [8, 30, 31, 32, 56, 61, 102, 125], la dissipation du décollement dynamique peut être reliée à la rhéologie linéaire de l'adhésif : sa viscoélasticité [124]. La plupart des vérifications quantitatives expérimentales avec des matériaux caoutchouteux ont échoué

jusqu'à présent [8, 26, 52], amenant à la conclusion que les non-linéarités rhéologiques et les phénomènes de fractures du réseau de polymères doivent être pris en compte [25].

Dans cette étude, nous adoptons la perspective inverse. Nous utilisons comme adhésif, le gel de silicone CY52-276, dont la dissipation est contrôlée par sa viscoélasticité, comme démontré dans l'expérience de mouillage dynamique présentée à la partie 3.2.3. Notre compréhension s'appuie sur plusieurs jeux de données expérimentaux d'adhésion où, sous gravité, un ruban fin et inextensible est pelé de manière réversible de la surface du gel, lui-même fixé sur une surface rigide. Les résultats dynamiques, de la force de pelage en fonction de la vitesse de décollement et de recollement sont comparés avec notre prédiction théorique fondée sur la réponse viscoélastique du gel.

4.1 Protocoles expérimentaux et mesures

Dans cette partie, les principes des mesures sont détaillés. La préparation du gel, du ruban et le système sont décrits. Ainsi que les deux protocoles de mesure dynamique. L'expérience est inspirée de l'article de Kendall et coll. [71] où un ruban fin inextensible est pelé sous gravité de la surface du matériau adhésif. L'une des nouveautés du protocole développé dans ma thèse pour cette étude est l'accès à la dynamique de recollement et donc à la détermination univoque du travail d'adhésion du gel.

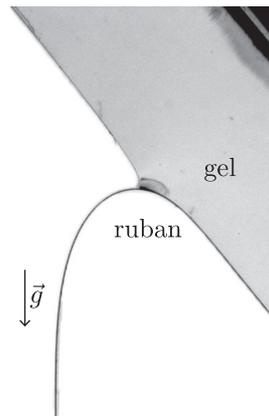


FIGURE 4.1 – Expérience vue de profil. Le parallélépipède de gel est maintenu par l'adhésion de sa face supérieure à la lame de verre. Le ruban avec une partie pendante est déposé sur sa face inférieure. Sur l'image, l'extrémité pendante du ruban est hors-champ.

Préparation du gel et du ruban

L'échantillon de gel est préparé de la même manière que pour la mesure rhéologique, présentée à la partie précédente 3.2.1. Le gel est coulé dans des boîtes de Petri pour obtenir des échantillons d'épaisseurs différentes, allant de 2 mm à 1 cm. Après solidification, le gel est découpé avec une lame de *cutter*, en un parallélépipède de longueur ~ 5 cm et de largeur ~ 2 cm. Point important : pour que la découpe soit propre, que les arêtes soient nettes, sans fissure, il faut trancher le gel avec la lame de *cutter* du haut vers le bas, selon toute la longueur, à la manière d'une guillotine. Le parallélépipède de gel est ensuite déposé sur une lame de verre de microscope. Le ruban – une feuille de Mylar coupée au massicot en bandelettes de la même largeur – est ensuite déposé sur la surface libre du gel. La plaque de verre est maintenue retournée. Nous obtenons ainsi, de haut en bas : la

lame de verre, le gel puis le ruban, avec un côté laissé pendant. La figure 4.1 présente une image du dispositif vu de profil.

4.1.1 Mesure des caractéristiques des rubans

Nous avons utilisé deux rubans différents pour les expériences : un ruban de Mylar fin avec un revêtement métallique et un ruban plus épais de Mylar sans revêtement. Les caractéristiques des rubans sont reportées dans le tableau 4.1.

	E (GPa)	épaisseur (μm)	ρ_S ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)	B (J)	L_g (cm)	Γ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
ruban fin métallisé	$\simeq 1$	34	2.67×10^{-2}	6.9×10^{-6}	$\simeq 3$	52×10^{-3}
ruban épais	$\simeq 1$	88	7.96×10^{-2}	9.7×10^{-5}	$\simeq 5$	19×10^{-3}

TABLE 4.1 – Caractéristiques des deux rubans utilisés dans les expériences de pelage. E est le module de Young, ρ_S la masse surfacique, $B \equiv Ed^3/12\sqrt{1-\nu^2}$ est le module de flexion des rubans, d étant l'épaisseur et $\nu \simeq 0.5$ le coefficient de Poisson. L_g est la longueur intrinsèque caractéristique du ruban, $L_g = (B/\rho_S g)^{1/3}$. Γ est l'énergie d'adhésion entre le gel et chaque ruban.

Pour l'estimation de l'épaisseur des rubans, nous mesurons au Palmer l'épaisseur d'un empilement d'une dizaine de feuilles. Pour la masse surfacique ρ_S , nous mesurons la masse d'une grande feuille rectangulaire dont on calcule la surface. Pour la mesure du module

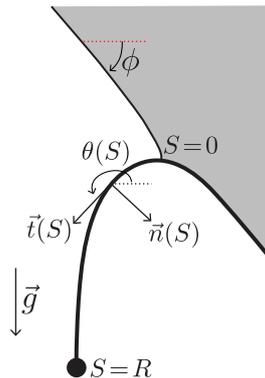


FIGURE 4.2 – Définition des notations et paramétrisation du ruban. $\theta(S)$ est l'angle local d'inclinaison du ruban, S est l'abscisse curviligne, croissante de la ligne de contact à l'extrémité libre. Le vecteur tangent s'exprime par $\vec{t}(S) = (\cos \theta(S), \sin \theta(S))$, le vecteur normal par $\vec{n}(S) = (-\sin \theta(S), \cos \theta(S))$. La longueur du ruban pendant est notée R .

de flexion B , nous mesurons la géométrie de la partie du ruban pendant sous gravité. La forme du ruban, l'inclinaison locale θ , vérifie l'équation de l'*elastica* – la définition des notations est présentée par la figure 4.2. L'annexe A.3 présente la démonstration, voir l'équation (A.55) :

$$\frac{d^2\theta}{dS^2} = \left(\frac{R}{L_g}\right)^3 (1-S) \cos \theta(S) \quad (4.1)$$

où la longueur caractéristique intrinsèque du ruban – construite à partir de son poids surfacique et de sa résistance à la courbure – est :

$$L_g = \left(\frac{B}{\rho_S g}\right)^{1/3}. \quad (4.2)$$

Dans l'équation différentielle (4.1), l'abscisse curviligne S est normalisée par la longueur du ruban (notée R). S est croissante de la ligne de contact, en $S=0$, où l'angle est connu (par la mesure), jusqu'à l'extrémité pendante, en $S=1$, libre de tout couple ($d\theta/dS=0$). Les deux conditions aux limites connues étant aux deux extrémités, nous procédons par une méthode indirecte, dite de tir, pour l'intégration numérique – le paramètre de tir est l'angle à l'extrémité libre $\theta(S=1)$ et la cible est l'angle à la ligne de contact. La longueur caractéristique L_g se déduit en reproduisant le profil du ruban expérimental par le profil numérique, solution de l'équation (4.1), comme l'illustre la figure 4.3. La longueur caractéristique L_g permet de déduire le module de flexion B connaissant la masse surfacique du ruban.

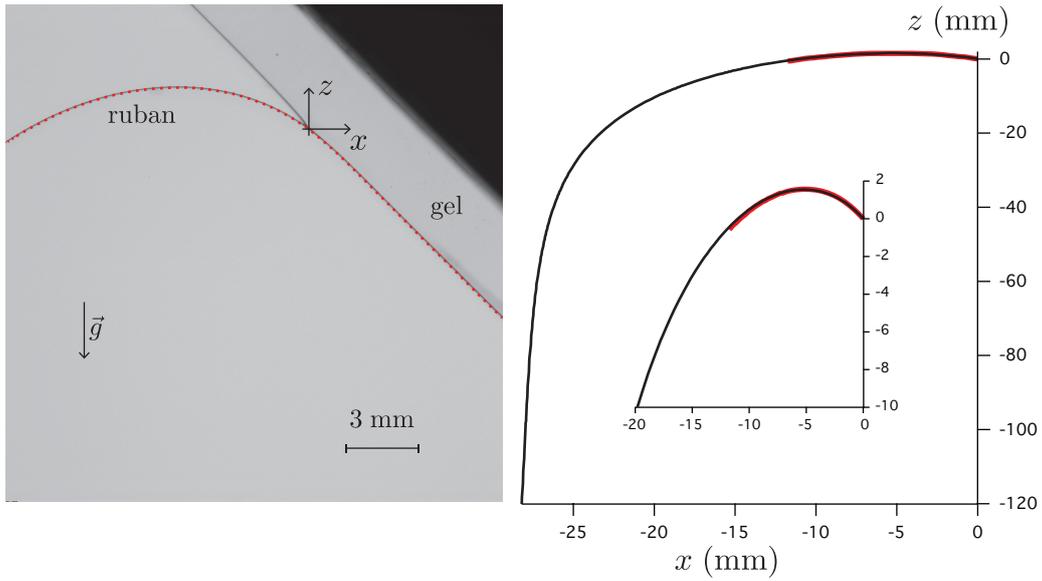


FIGURE 4.3 – Exemple d'étalonnage du module de flexion B . L'image représente le profil d'un ruban pendant, la courbe rouge en pointillée correspond au profil expérimental extrait numériquement. L'extrémité libre du ruban est hors-champ de la caméra. L'angle du ruban à la ligne de contact est $\theta \simeq 0.60$ rad, sa longueur est $R \simeq 0.136$ m. A droite : la courbe rouge correspond au profil expérimental, la courbe noire représente la solution numérique donnant $L_g \simeq 0.0297$ m. On en déduit le module de flexion pour le ruban fin : $B \simeq 6.9 \times 10^{-6}$ J.

La mesure de Γ – l'énergie d'adhésion thermodynamique du gel avec chaque ruban – nécessite une expérience dynamique complète, détaillée à la partie sur le protocole dynamique 2, sans masse ajoutée. La méthode d'extraction de la valeur de l'énergie d'adhésion à partir des données expérimentales est présentée à la partie 4.4.

4.1.2 Protocole dynamique 1 : ruban long avec masse

Le premier protocole dynamique développé permet d'obtenir des régimes à force constante où le ruban se pèle à vitesse stationnaire. Pour se placer dans un régime stationnaire, la force doit demeurer constante en amplitude et en orientation. Il faut donc que la variation de masse, au cours du pelage, due à l'augmentation de ruban pendant, soit négligeable devant la masse initiale. Il s'agit également de faire en sorte que la forme du ruban pendant soit invariante, pour éviter toute modification géométrique de la zone de contact.

Ces conditions sont obtenues dans le régime de long ruban pendant, où la majeure partie du ruban est alignée avec la gravité. La longueur à partir de laquelle le ruban pendant est aligné avec la gravité sous son propre poids est donnée par l'équilibre entre l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie élastique de flexion : $L_g = (B/\rho_S g)^{1/3}$, de l'ordre de 3 cm et 5 cm pour les deux rubans – voir le tableau 4.1. Avec une masse à son extrémité, la longueur caractéristique de flexion est beaucoup plus courte – donnée par $(Bb/mg)^{1/2}$, où $b \simeq 1.7$ cm est la largeur du ruban, et m la masse ajoutée. Pour une masse de 1 g, la longueur caractéristique de flexion est de 2 mm. En pratique, les longueurs des rubans pendants sont de l'ordre de 15 à 20 cm, le système est donc largement dans le régime de ruban long.

La phénoménologie de l'expérience est relativement simple : nous ajoutons une masse à l'extrémité pendante du ruban (de 10^{-4} kg à 10^{-2} kg) et le ruban se pèle à une vitesse stationnaire. La figure 4.4 de gauche présente deux images superposées du système vu de profil, avec un intervalle temporel de 120 s. L'extrémité libre du ruban et la masse sont hors-champs. Le mouvement de translation de la partie verticale du ruban est mesuré de manière optique au cours du temps, avec une caméra (1024×1024 pixels avec une résolution spatiale de l'ordre de $20 \mu\text{m}/\text{pix}$ et une fréquence de 1 Hz). De l'observation du mouvement de translation de la partie verticale du ruban pendant, nous déduisons le mouvement de la ligne de contact par une simple projection selon la surface du gel non déformée. Comme illustré sur la figure de droite 4.4, le déplacement de la ligne de contact est linéaire avec le temps, validant le régime de stationnarité. La vitesse est calculée par un ajustement avec une droite.

Ce protocole permet de varier les types de ruban, l'épaisseur du gel, l'inclinaison globale et la masse ajoutée. Les résultats sont présentés, commentés et analysés par la suite.

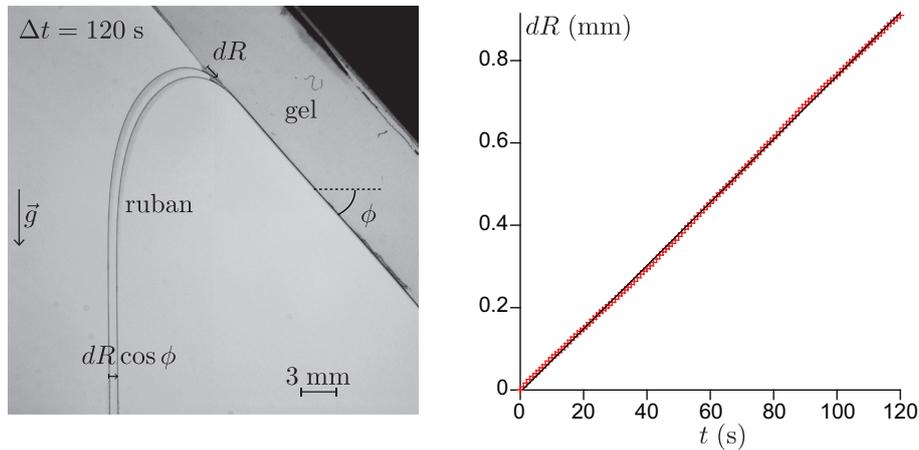


FIGURE 4.4 – Exemple de mesure pour le protocole dynamique avec masse. A gauche : deux images superposées (séparés de 120 s) du système vu de profil (le contraste de l'image est ajusté pour la représentation). A droite : données expérimentales du mouvement de translation de la position de la ligne de contact selon la surface du gel en fonction du temps. Les paramètres de cette expérience sont : épaisseur du gel $h_0 \simeq 0.47$ cm, inclinaison globale $\phi \simeq -46.4^\circ$, ruban fin et masse ajoutée $m \simeq 6 \times 10^{-4}$ kg. La droite noire représente le meilleur ajustement linéaire donnant la vitesse de la ligne de contact : $v \simeq 7.6 \times 10^{-6}$ m.s $^{-1}$.

4.1.3 Protocole dynamique 2 : ruban court sans masse ajoutée

Pour obtenir des configurations où le ruban se recolle sur la surface, il faut que la force de pelage soit inférieure au seuil d'adhésion. Le gel étant très peu adhésif, cette dynamique de recollement s'avère accessible exclusivement avec des longueurs de rubans suffisamment courtes, sans ajout de masse à leur extrémité. En pratique, nous concevons le système dans un état initial avec un ruban pendant long, que nous coupons progressivement pour réduire sa longueur et donc son poids. A partir d'une longueur seuil, le ruban se recolle spontanément. Plus le ruban est court, plus la vitesse de recollement est grande. La figure 4.5 présente deux images entre lesquelles le ruban s'est recollé. Le ruban étant court, il n'y a pas de régime asymptotique où il est aligné avec la gravité. Nous mesurons donc le très faible déplacement par une détection sub-pixelaire de la position de la ligne de contact. Cette détection numérique est permise par le bon contraste de la prise de vue et la finesse de l'arrêt du gel, qui est sans fissure.

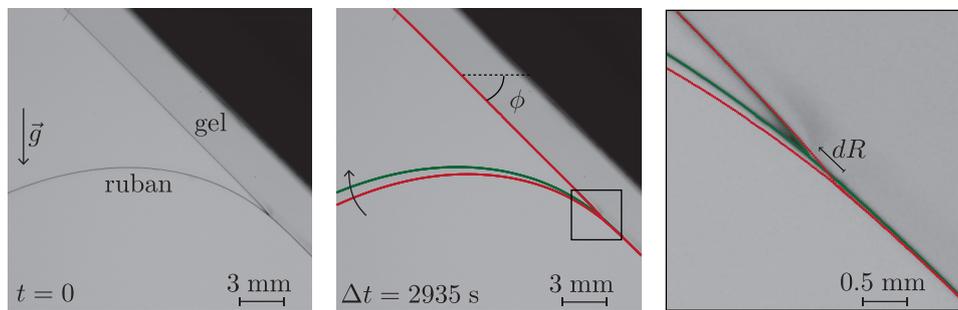


FIGURE 4.5 – Exemple de mesure pour le protocole dynamique sans masse ajoutée où le ruban se recolle. A gauche : image du dispositif vu de profil à un instant initial. Au centre : superpositions de deux images séparées par un intervalle de 2935 s. Les points rouges et verts sont issus de la détection numérique du ruban et de la surface du gel par la méthode de convolution du niveau de gris – voir la partie 2.2.2. A droite : zoom sur la ligne de contact, le ruban s'est recollé d'une longueur dR . La mesure de la vitesse moyenne entre les deux images est de $v \simeq -9.6 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$. Les paramètres de cette expérience sont : épaisseur de gel $h_0 \simeq 0.4 \text{ cm}$, inclinaison globale $\phi \simeq -45.1^\circ$, ruban fin de largeur $b \simeq 1.8 \text{ cm}$ et longueur de ruban pendant $R \simeq 7.15 \text{ cm}$.

4.2 Force de pelage

Le paramètre clef de ces expériences est la force de pelage f par unité de longueur transverse, définie par le travail élémentaire lorsque la ligne de contact se déplace.

Dans le régime de ruban long avec masse ajoutée (protocole 1), le ruban est suffisamment grand pour que la majeure partie du ruban pendant soit alignée avec la gravité. Dans cette approximation, la géométrie du ruban et celle de la déformation du gel sont donc invariantes au cours du pelage. De plus, la masse du ruban est négligeable devant la masse ajoutée. La seule force qui exerce un travail non nul est donc le poids de la masse ajoutée. Dans ce cadre, l'estimation de la force de pelage s'effectue par un simple argument géométrique. Comme l'illustre la figure 4.6 (b), lorsque le ruban se pèle, que la ligne de contact se translate d'une distance dR selon la surface du gel, la longueur du ruban varie de dR . Dans la convention de l'axe vertical ascendant, l'extrémité pendante descend donc de dR directement à cause de l'augmentation de la longueur du ruban, mais monte aussi

de $dR \sin \phi$ à cause de l'inclinaison du gel (dans le schéma, $\phi < 0$ par convention et donc $dR \sin \phi < 0$). Nous obtenons la force linéique de pelage :

$$f = \lambda g(1 - \sin \phi), \quad (4.3)$$

où $\lambda = m/b$ est la masse linéique ajoutée à l'extrémité libre du ruban. b étant la largeur transverse du ruban et m la masse ajoutée à l'extrémité libre du ruban.

La force de pelage dans le cas général – en considérant les rubans courts et leur masse surfacique : cas du protocole 2 – est obtenue par un principe variationnel de l'énergie totale, voir l'annexe A.3 ainsi que les équations (A.66) et (A.68).

4.3 Caractéristiques géométriques de la déformation

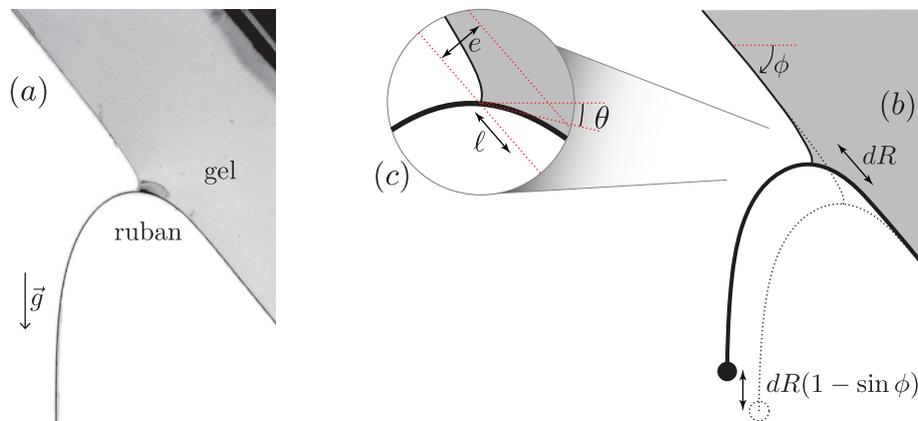


FIGURE 4.6 – (a) Expérience vue de profil. (b) Schéma explicitant le raisonnement pour exprimer la force de pelage f , ici $\phi < 0$ par convention. (c) Zoom mettant en évidence la déformation du gel par la force de pelage transmise par le ruban, avec la déformation normale e et la déformation parallèle ℓ .

Les protocoles présentés permettent d'accéder aux caractéristiques géométriques au niveau de la ligne de contact. Ces informations sont de premières importances pour comprendre le processus dissipatif au cours du pelage et du recollement, lorsque la zone de déformation se déplace le long de la surface du gel [75]. Les caractéristiques géométriques sont mises en évidence dans le zoom de la figure 4.6(c). De manière surprenante, les échelles caractéristiques de déformation dans les directions normale – notée e – et parallèle – notée ℓ – au gel sont non triviales. Les mesures montrent que la déformation normale e n'est pas linéaire en fonction de la force de pelage f , suggérant une relation $e \propto f^{1/2}$. Les mesures finales de la déformation e en fonction de la force de pelage sont présentées à la suite du raisonnement menant à sa compréhension – figure 4.9.

Cette réponse non linéaire de la déformation normale, peut être comprise en deux étapes. Elle est liée à la géométrie particulière de la déformation et s'explique dans le cadre de l'élasticité linéaire.

Le premier point porte sur l'analyse de la déformation du côté du gel en contact avec le ruban. L'échantillon de gel, mou et épais, est caractérisé par son module de cisaillement à fréquence nulle G . Une déformation de la surface, d'amplitude normale e et horizontale ℓ implique une contrainte normale $\sigma \sim Ge/\ell$. Pour le ruban, la contrainte normale est donnée par le module de flexion B et est proportionnelle à la déformation normale e , en loi d'échelles on obtient : $\sigma \sim Be/\ell^4$. L'équilibre des contraintes entre le ruban et le gel ne

sélectionne pas la déformation normale e , mais fait apparaître la longueur caractéristique latérale ℓ , donnée par :

$$\ell = \left(\frac{B}{G}\right)^{1/3}. \quad (4.4)$$

Cette longueur d'élasto-flexion ℓ correspond à la période spatiale des rides de surface qui se forment lorsque l'on comprime un matériau mou recouvert d'une fine peau rigide [18]. Dans l'expérience de pelage, ℓ représente la longueur de décroissance sur laquelle, le ruban s'aligne avec la surface non déformée du gel, comme illustrée de manière qualitative à la figure 4.6 (c).

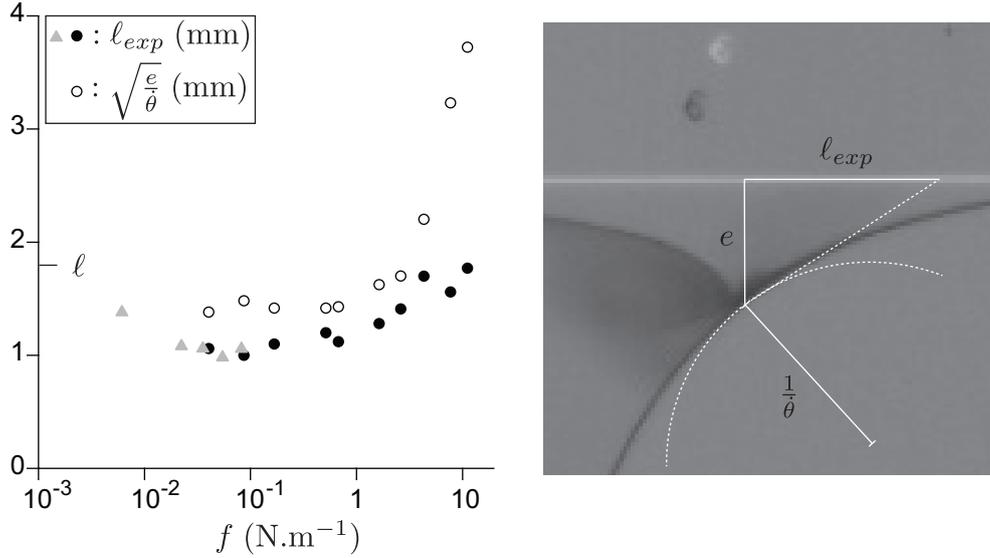


FIGURE 4.7 – A gauche : mesure expérimentale de la largeur du côté du ruban, que l'on évalue de deux manières : soit avec la courbure locale $\dot{\theta}$ (mesurée en différenciant le profil du ruban) et la déformation e , représentée par \circ ; soit avec la longueur de décroissance exponentielle ℓ_{exp} (symboles pleins) comme illustré sur la figure de droite. Dans les configurations : de ruban long avec masse (\bullet) et sans masse (\blacktriangle). Mesures réalisées pour le ruban fin : la valeur de $\ell = (B/G)^{1/3} \simeq 1.8$ mm.

Expérimentalement, la longueur de décroissance de la déformation du gel, du côté du ruban collé, est mesurée pour plusieurs configurations. D'après la prédiction en loi d'échelles précédente (4.4), on s'attend à une longueur constante, de l'ordre du millimètre. On peut définir deux méthodes expérimentales pour estimer cette longueur de décroissance, comme illustré par la figure 4.7 de droite. Ce qu'on appelle ℓ_{exp} est la taille caractéristique de la décroissance exponentielle de la partie du ruban collé, dont le profil est extrait numériquement et ajusté par une exponentielle décroissante. Cette grandeur est représentée en symboles pleins : sur la figure 4.7 de gauche, les \blacktriangle correspondent à la configuration sans masse ajoutée et différentes longueurs de ruban (protocole 2), les \bullet correspondent à la configuration de ruban long avec différentes masses ajoutées (protocole 1). En accord avec la prédiction, cette longueur est indépendante de la force de pelage et est de l'ordre de la longueur d'élasto-flexion (4.4), déterminée par l'équilibre entre l'élasticité du gel et la rigidité en flexion du ruban.

De plus, nous pouvons vérifier expérimentalement que la courbure locale du ruban à la ligne de contact est déterminée en loi d'échelles par la déformation e et la longueur latérale, ℓ , sur laquelle le ruban rejoint le profil non déformé du gel, on obtient :

$$\dot{\theta} \sim \frac{e}{\ell^2}. \quad (4.5)$$

Cette relation est générale si on ne précise pas la longueur latérale. Ici, nous voulons montrer que la longueur de décroissance latérale est indépendante de la déformation et est donnée par la longueur d'élasto-flexion. On mesure donc à partir des expériences la longueur définie par $\sqrt{e/\dot{\theta}}$, les données sont représentées par les symboles \circ à la figure 4.7 de gauche. On remarque que l'ordre de grandeur attendu du millimètre est vérifiée, et que la longueur $\sqrt{e/\dot{\theta}}$ est constante en première approximation – sur la figure, l'axe horizontal de la force est en échelle logarithmique et varie sur trois ordres de grandeurs alors que la longueur latérale sur l'axe vertical est en échelle linéaire et les données varient de moins d'un facteur trois. Un autre point à prendre en compte est la plus grande incertitude pour ces mesures, car elle proviennent de deux mesures indépendantes : e et $\dot{\theta}$.

L'argument d'équilibre mécanique en loi d'échelles et les mesures valident donc les deux points suivants : l'identité entre la longueur de décroissance latérale et la longueur donnée par la courbure et la déformation $\sqrt{e/\dot{\theta}}$. Et l'identité entre la longueur de décroissance latérale et la longueur d'élasto-flexion $\ell = (B/G)^{1/3}$.

Pour aller plus loin dans cette hypothèse – la longueur de décroissance, du côté du ruban collé, ne dépend pas de la force de pelage mais uniquement des modules de flexion du ruban et de cisaillement du gel – l'angle d'inclinaison, noté θ et illustré à la figure 4.6(c), du ruban au niveau de la ligne de contact est représenté en fonction de e/ℓ à la figure 4.8.

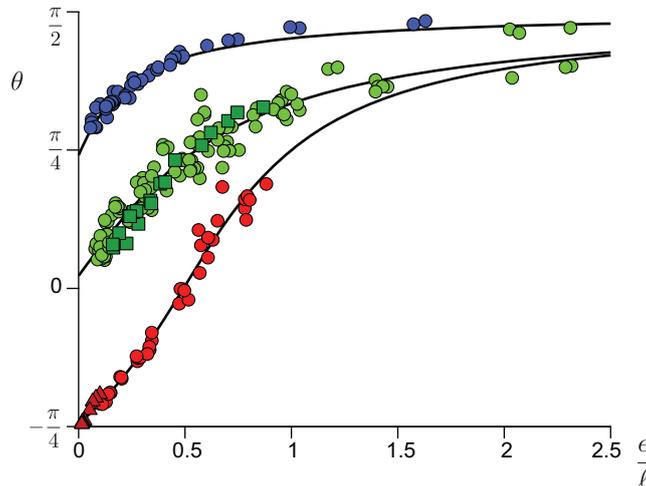


FIGURE 4.8 – Angle θ à la ligne de contact en fonction de la déformation e , normalisée par la longueur d'élasto-flexion ℓ . Les données sont obtenues pour deux rubans différents. Pour le ruban fin (\circ et \triangle) $\ell \simeq 1.8$ mm, pour le ruban épais (\square) $\ell \simeq 4.3$ mm. Les données sont obtenues pour les configurations avec masse (\circ et \square) et sans (\triangle) ainsi que pour différentes inclinaisons globales ϕ . Les lignes noires présentent les meilleurs ajustements de la forme $\tan \theta = \tan \phi + e/(\alpha \ell)$. Pour les points rouges $\phi \simeq -45^\circ$ et $\alpha \simeq 0.51$, pour les points verts $\phi \simeq 0^\circ$ et $\alpha \simeq 0.6$, pour les points bleus $\phi \simeq 45^\circ$ et $\alpha \simeq 0.18$.

Par une description simpliste de la déformation, on considère que la partie collée du ruban forme un triangle de hauteur e et de base ℓ comme la figure 4.7 de droite l'illustre. On prédit alors une relation géométrique reliant l'angle à la déformation : $\tan \theta - \tan \phi = (e/\ell)(1 + \tan \theta \tan \phi)$. Cependant, l'inconvénient de cette approximation est qu'elle ne prédit pas le bon comportement asymptotique des grandes déformations : lorsque $e \rightarrow +\infty$, l'angle $\theta \rightarrow \pi/2$, puisque le ruban s'aligne alors avec la gravité, dès la position de la ligne de contact. Nous proposons donc l'expression suivante :

$$\tan \theta - \tan \phi \simeq \frac{e}{\alpha \ell} \quad (4.6)$$

car elle prédit la divergence de la déformation normale e pour $\theta \rightarrow \pi/2$ et qu'elle est cohérente avec la description triangulaire pour $\phi = 0$. De plus, les données pour les différentes configurations expérimentales sont remarquablement bien prédites par cette relation simple (voir la figure 4.8), où α est un facteur multiplicatif de l'ordre de l'unité (~ 0.6 pour $\phi \simeq 0$), qui varie de manière non monotone avec l'angle d'inclinaison global ϕ . Le recouvrement des points verts (correspondants à $\phi = 0$), pour les deux rubans de rigidités en flexion différentes (cercles et carrés) montre une fois de plus que $\ell = (B/G)^{1/3}$ est bien la longueur caractéristique de la déformation latérale.

Maintenant que la déformation du gel, du côté du ruban collé est comprise, nous allons nous intéresser à la partie pendante du ruban pour expliquer le comportement non linéaire du déplacement normal e en fonction de la force de pelage. Le raisonnement suivant est présenté pour la configuration du protocole avec masse ajoutée - le raisonnement pour l'autre protocole est similaire. La forme du ruban pendant est celle d'un *elastica* classique avec une masse ajoutée à l'extrémité pendante. On décrit la forme du ruban par l'angle local $\theta(S)$, où S est la coordonnée curvilinéaire. Le vecteur tangent unitaire est noté $\vec{t}(S) = (\cos \theta, \sin \theta)$. Avec ces notations, l'équation différentielle de l'*elastica* peut être exprimée sous sa forme intégrale - voir l'équation (A.58) en annexe A.3 pour les détails :

$$\frac{1}{2} B \dot{\theta}(S)^2 + \lambda \vec{g} \cdot [\vec{t}(S) - \vec{t}(R)] = 0. \quad (4.7)$$

où, l'extrémité pendante en $S = R$ est libre de tout couple ($\dot{\theta} = 0$). A la ligne de contact, nous estimons, d'après l'équation (4.5), le terme de flexion en loi d'échelles par $B e^2 / \ell^4$. La force de la masse ajoutée à l'extrémité pendante, dans l'approximation de ruban long est donnée par $\lambda g(1 - \sin \phi)$, où ϕ est l'angle d'inclinaison global du système - voir l'équation (4.3).

Combinée avec l'expression de ℓ (4.4), nous obtenons la loi d'échelles non linéaire pour le déplacement normal e en fonction de la force de pelage f :

$$\frac{e^2 G}{\ell} \sim \lambda g(1 - \sin \phi) = f. \quad (4.8)$$

Cette relation contient tous les paramètres qui sélectionnent l'amplitude de la déformation : l'élasticité du gel G , le module de flexion du ruban B (comprise dans la longueur d'élasto-flexion ℓ), l'inclinaison globale ϕ et la masse, contenues dans la force de pelage f . Expérimentalement cette loi est testée pour deux types de ruban de rigidité en flexion différentes, trois inclinaisons globales différentes, plusieurs masses ajoutées dans la configuration du protocole 1 et pour plusieurs longueurs de ruban pendant dans la

configuration 2. Ainsi que pour différentes épaisseurs de gel, qui s'avèrent n'avoir aucun effet, validant le régime de substrat semi-infini. La figure 4.9 présente la déformation en fonction de la force de pelage pour les différents paramètres énoncés, selon la prédiction en loi d'échelles (4.8). Les données montrent un bon accord sur quatre décades en force.

Les conclusions de cette étude sur la déformation sont les suivantes : l'élasticité linéaire suffit à expliquer les observations ; pour les échantillons utilisés, l'épaisseur du substrat ne compte pas, le gel peut être considéré comme semi-infini ; enfin la rigidité en flexion du ruban contrôle la déformation latérale du gel, du côté du ruban collé.

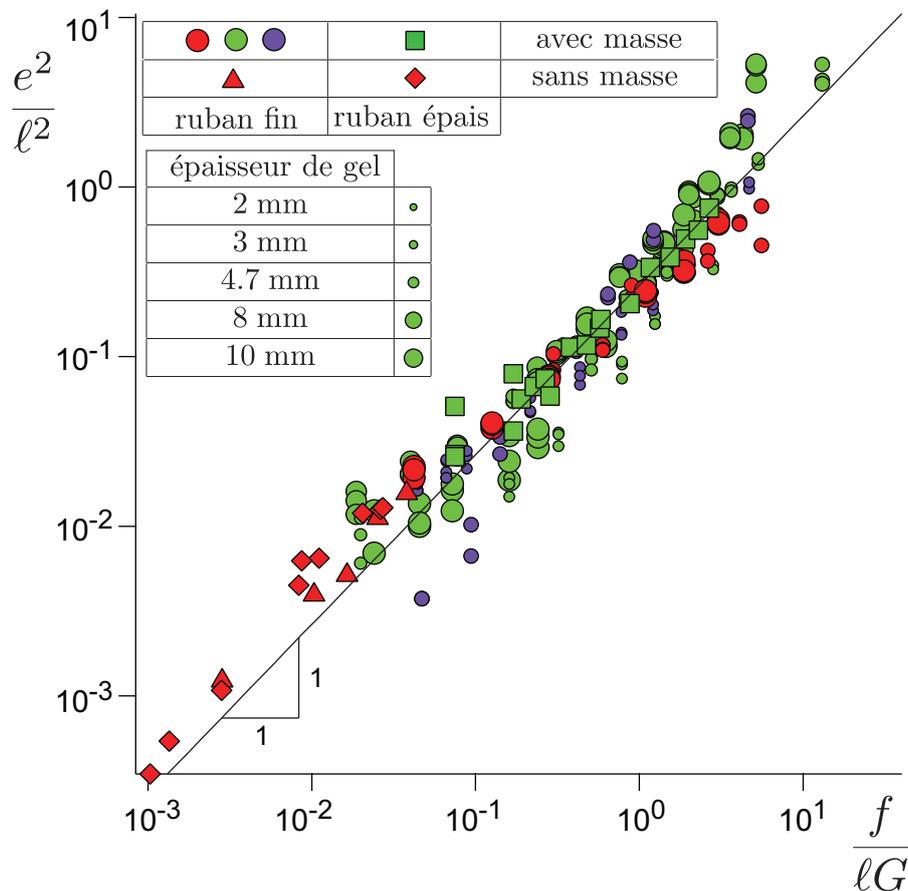


FIGURE 4.9 – Relation entre la déformation normale du gel e , adimensionnée par la longueur d'élasto-flexion ℓ , et la force linéique de pelage f adimensionnée par ℓ et le module élastique du gel G . \circ et \square : configuration avec masse ; \triangle configuration sans masse. Les couleurs, du rouge au bleu, correspondent aux inclinaisons globales du gel ϕ (-45° , 0° , 45°) et les tailles aux épaisseurs de gel. \square : ruban épais. \circ et \triangle : ruban fin. La droite noire est le meilleur ajustement selon la loi d'échelles attendue (4.8), de puissance 1, donnant un préfacteur de l'ordre de l'unité ($\simeq 0.26$).

4.4 Réversibilité de l'adhésion

Dans le protocole dynamique sans masse ajoutée (protocole 2), nous mesurons la vitesse de la ligne de contact en fonction de la longueur du ruban. Pour un ruban long, le ruban se pèle. Pour un ruban plus court qu'une longueur seuil, le ruban se recolle sur le gel. Pour chaque longueur de ruban, nous pouvons déterminer la force de pelage que le ruban pendant exerce sur le reste du système (gel + ruban collé) selon l'expression démontrée en annexe A.3, voir l'équation (A.68).

Les données expérimentales du protocole 2 peuvent donc être représentées comme à la figure 4.10(a) : la force de pelage en fonction de la vitesse de la ligne de contact. La vitesse est ici adimensionnée selon l'expression de la dissipation viscoélastique qui est expliquée dans la suite. L'énergie d'adhésion peut être extraite précisément comme la force correspondant au cas statique, à vitesse strictement nulle. Le système est à l'équilibre, la force de pelage est identique au travail d'adhésion : $f = \Gamma$. Les valeurs mesurées sont $\Gamma = 52 \pm 3 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le ruban métallisé et $\Gamma = 19 \pm 3 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le ruban de Mylar. Ainsi, cette expérience nous permet de mesurer précisément la contribution non dissipative dans le processus d'adhésion.

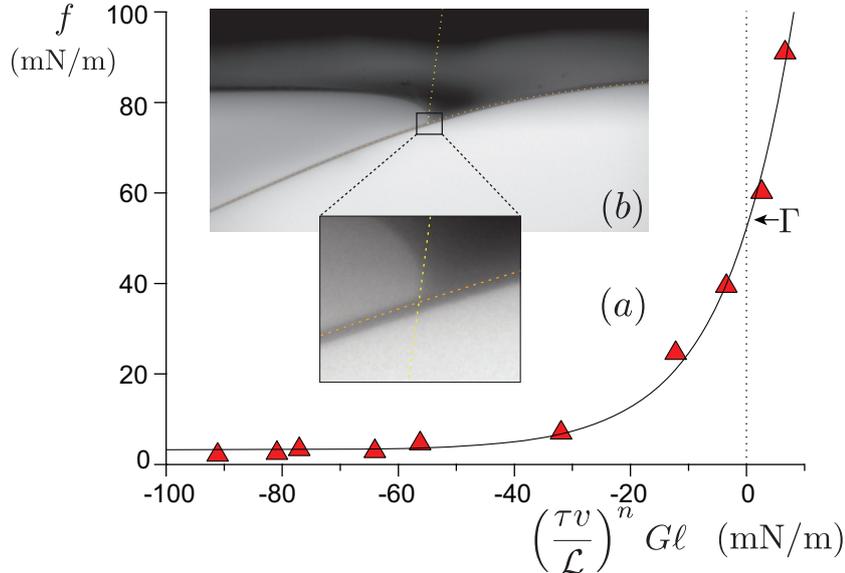


FIGURE 4.10 – (a) Relation entre la force de pelage f et la vitesse v adimensionnée dans la configuration sans masse – la raison de cet adimensionnement est expliquée dans la suite, voir la partie 4.5. Les données correspondent au ruban métallisé. La courbe sert de guide pour la lecture. Par convention, on considère que $(-v)^n = -v^n$. (b) Vue de profil du gel dans la condition d'équilibre statique $f = \Gamma$, révélant l'angle de Young $\theta_Y \simeq 65 \pm 5^\circ$.

Le travail d'adhésion peut être directement relié à la forme du gel du côté sans ruban. La figure 4.10(b) montre que la surface libre du gel est hautement courbée avant le point de contact avec le ruban. Telle une fissure *à la* Griffith ou les problèmes d'adhésion de type JKR [66], la déformation normale adopte une forme en racine carrée $h \propto x^{1/2}$, où x est la distance mesurée à partir de la ligne de contact [66]. Cependant de manière remarquable, nous observons que le gel forme un angle bien défini au contact avec le ruban.

On présente ici, les arguments permettant de comprendre la sélection de l'angle de contact entre le ruban et le gel, illustrée par la figure 4.11(d). Le ruban est de module de Young élevé ($E \simeq 1 \text{ GPa}$) et d'épaisseur fine ($d \simeq 15 \mu\text{m}$). Si la courbure est grande devant l'épaisseur du ruban, les déformations sont principalement en flexion ($B \simeq 6.9 \times 10^{-6} \text{ J}$)

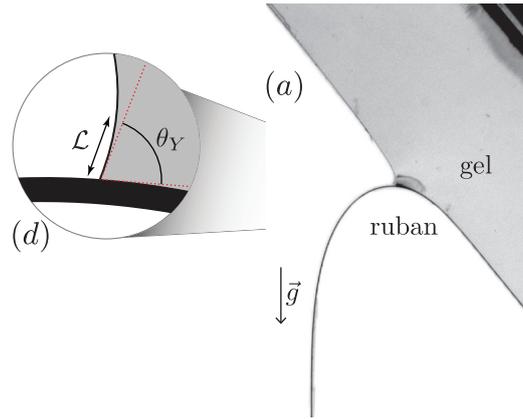


FIGURE 4.11 – (a) Expérience vue de profil. (d) Zoom à l'échelle élasto-capillaire du gel $\mathcal{L} = \gamma/G \sim 30 \mu\text{m}$, la surface du gel présente une singularité en racine carrée régularisée sous cette échelle, où l'angle de contact θ_Y est sélectionné par la loi de Young.

et le ruban est considéré comme inextensible. De plus, le ruban est considéré comme rigide vis-à-vis de la transition de Young-Neumann à l'échelle de la ligne de contact – voir l'introduction 3.1. En effet, la longueur élasto-capillaire *du ruban* est sous l'échelle atomique (de l'ordre $\gamma/E \sim 10^{-11}$ m). Sa surface n'est donc pas déformée. Ces deux arguments valident la description de la déformation du ruban avec un seul champ, l'inclinaison locale $\theta(S)$ qui ne présente pas de discontinuité. A la ligne de contact, en dessous de l'échelle élasto-capillaire *du gel* $\mathcal{L} = \gamma/G \sim 30 \mu\text{m}$, l'élasticité est négligeable devant les énergies de surface. A ces échelles, l'angle de contact est donc sélectionné par un équilibre entre les énergies surfaciques des trois interfaces : gel/air, air/ruban et ruban/gel. Par un raisonnement similaire au cas d'un liquide sur une surface rigide, on obtient la loi de Young pour la sélection de l'angle "de mouillage" entre le gel et le ruban en dessous de la longueur élasto-capillaire du gel $\mathcal{L} = \gamma/G$ [70, 123, 146] :

$$\cos \theta_Y = \frac{\Gamma}{\gamma} - 1 \quad (4.9)$$

où, γ est l'énergie surfacique de l'interface gel/air et $\Gamma = \gamma_{ruban} + \gamma - \gamma_{ruban/gel}$ est l'énergie d'adhésion du ruban avec le gel. En dehors des subtilités de la capillarité des interfaces élastiques [4, 147], cette interprétation de "mouillage" est cohérente avec nos mesures directes de l'angle de contact du gel. Nous mesurons $\theta_Y = 65^\circ \pm 5^\circ$ pour le ruban métallisé et $\theta_Y = 125^\circ \pm 5^\circ$ pour le ruban moins adhésif, de Mylar. En utilisant la valeur précédemment mesurée pour l'énergie surfacique de l'interface gel/air $\gamma \simeq 39 \text{ mN.m}^{-1}$ [69], la loi de Young précédente exprimée avec le travail d'adhésion du gel prédit respectivement pour les deux rubans $\theta_Y \simeq 70^\circ$ et $\theta_Y \simeq 120^\circ$, cohérent avec nos mesures.

4.5 Energies libérées et dissipées

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la caractéristique la plus importante pour l'adhésif : la relation entre la force de pelage et la vitesse de la ligne de contact. L'inertie étant négligeable, cette relation provient d'un simple argument d'équilibre de transfert énergétique. La dissipation viscoélastique du gel déformé est égale au travail d'adhésion et à celui de la force de pelage.

Pour chaque condition expérimentale – un type de ruban et une inclinaison donnée ϕ – les données présentées dans l’insert de la figure 4.12 suivent une loi de puissance entre la force et la vitesse avec un exposant 0.53 ± 0.04 , cohérent avec l’exposant $n \simeq 0.55$, du module de dissipation viscoélastique $G''(\omega)$ du gel – voir les données rhéologiques présentées à la figure 3.2. De plus, d’après les mesures, nous observons que la vitesse est indépendante de l’épaisseur du gel (taille des symboles dans les figures), ce qui indique que la dissipation est localisée dans la déformation au voisinage de la ligne de contact.

Pour interpréter ce comportement, nous devons déterminer la dissipation dans le gel, prédite par sa rhéologie (3.2). Une équation fermée peut être obtenue, en utilisant le fait que pour un système sur-amorti, la dissipation totale est égale à l’énergie injectée au bord par la contrainte élastique – voir la partie 3.2.2 pour la démonstration. On se place dans l’approximation des faibles déformations. La ligne de contact se translate à vitesse constante, il y a donc un couplage entre les variables spatiales et temporelle, le profil du gel s’écrit avec une structure d’onde progressive : $h(x - vt)$. Cette translation relie les fréquences temporelles (ω) aux fréquences spatiales (q).

Le transfert énergétique s’écrit :

$$f - \Gamma = \int \frac{dq}{2\pi} \frac{qG''(qv)}{k(q)} |\hat{h}(q)|^2, \quad (4.10)$$

où $\hat{h}(q)$ est la transformée de Fourier de la déformation du gel et $k(q) \simeq (2|q|)^{-1}$ est la fonction de Green spatiale du gel (dans la limite d’épaisseur infinie). Naturellement, $\omega = qv$ impose la fréquence caractéristique pour la dissipation. La détermination indépendante de la viscoélasticité du gel – voir la partie 3.2.1 – permet d’écrire $G'' \sim (qv\tau)^n G$, où $G \simeq 1.2$ kPa est le module de cisaillement à fréquence nulle du gel et τ un temps caractéristique du gel.

La dernière étape est de prendre en compte la déformation de la surface du gel \hat{h} dans l’équation (4.10). En utilisant le profil d’une fissure selon $h \sim (\ell x)^{1/2}$, pour laquelle $\hat{h} \sim \ell^{1/2}|q|^{-3/2}$, l’intégrale de la dissipation dans l’équation (4.10) diverge à grand q et induit une dissipation infinie aux petites échelles. Cependant, la condition de mouillage aux échelles inférieures à la longueur élasto-capillaire \mathcal{L} fournit une coupure : lorsque la surface du gel rejoint le ruban en formant un angle fini, la dissipation est intégrable et dépend de θ_Y . En utilisant $q \sim \mathcal{L}^{-1}$ comme échelle de régularisation, (4.10) devient :

$$f - \Gamma \simeq \beta \left(\frac{\tau v}{\mathcal{L}} \right)^n G \ell. \quad (4.11)$$

L’équilibre des forces (4.11) peut être analysé comme une définition quantitative du facteur β dépendant de la géométrie locale à la ligne de contact. Ce facteur est extrait de chaque conditions expérimentales – un type de ruban et une inclinaison donnée ϕ . La figure 4.12 confirme que toutes les données dynamiques s’accordent avec la prédiction (4.11), β étant de l’ordre de l’unité. La valeur précise de β – voir le tableau 4.2 – dépend principalement de la géométrie du gel au point de contact : il est ~ 10 plus grand pour $\theta_Y \simeq 65^\circ$ que pour $\theta_Y \simeq 125^\circ$. Ainsi, l’angle de contact détermine le travail d’adhésion du gel ($\Gamma = \gamma(1 + \cos \theta_Y)$). Mais surtout, nous démontrons l’importance de l’angle de contact même pour la dissipation viscoélastique. Pour des conditions de "mouillage" plus grande, c’est-à-dire un coin de gel aiguë – θ_Y petit – nous avons observé expérimentalement que cela implique une dissipation beaucoup plus grande. Grâce au formalisme de dissipation viscoélastique, nous pouvons conclure que c’est la géométrie locale et la différence de conditions de "mouillage" qui implique cette plus grande dissipation entre les deux rubans.

Aussi β comporte une variation non monotone sous-dominante avec l'inclinaison globale ϕ .

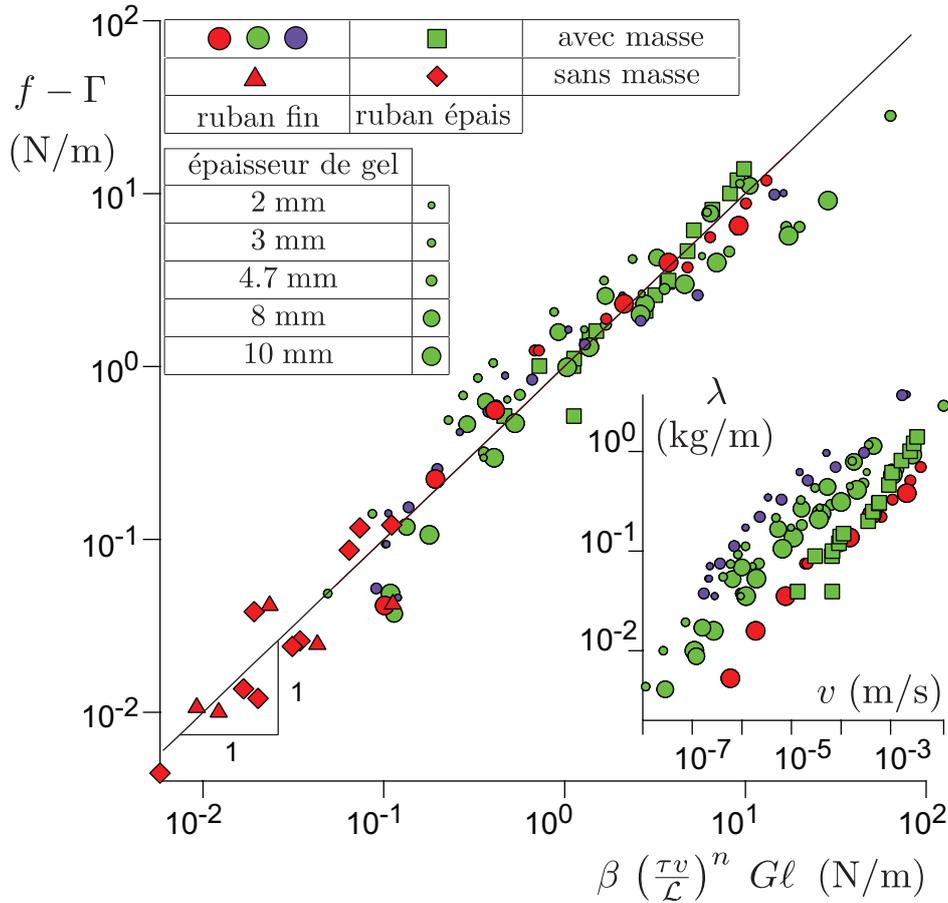


FIGURE 4.12 – Mesures expérimentales entre la force de pelage et la vitesse rééchelonnées selon l'équation (4.11). Les couleurs correspondent à différentes inclinaisons globales ϕ : du rouge au bleu (-45° , 0° , 45°). Les symboles correspondent aux configurations des expériences comme indiqué dans le tableau en insert. La taille des symboles correspond aux épaisseurs des gels. La figure en insert représente les données sans redimensionnement.

β	$\phi \simeq -45^\circ$	$\phi \simeq 0^\circ$	$\phi \simeq 45^\circ$
$\theta_Y \simeq 65^\circ$	1.2 – 1.4	3.3	2.2
$\theta_Y \simeq 125^\circ$	0.07	0.43	

TABLE 4.2 – Valeurs du préfacteur β défini par l'équilibre des forces (4.11) selon les différentes configurations expérimentales : type de ruban et inclinaison ϕ .

En conclusion, nous avons montré que les adhésifs réversibles obéissent à de simples lois d'échelles pour la déformation et la dissipation, dont l'origine provient de la viscoélasticité linéaire et aussi de manière importante de la capillarité du solide. Le cadre théorique proposé ici relie l'adhésion et la dynamique d'une ligne de contact liquide, ouvrant la voie à une théorie plus complète. Le travail effectué rend possible la conception et l'étude d'adhésif en variant leur propriété viscoélastique, leur propriété de surface ainsi que leur architecture aux échelles méso- et macroscopique.

Chapitre 5

Conclusion

[↑ Table des matières](#)

Ce travail de thèse permet de franchir une étape importante dans l'unification des différents processus dynamiques responsables de la dynamique d'une ligne de contact à l'échelle macroscopique.

L'expérience de *dip-coating* développée et réalisée sur six décades en vitesse, à l'avancée et au recul, avec une résolution au micromètre près pour la hauteur du ménisque, permet d'accéder précisément à la dynamique de la ligne de contact à l'échelle macroscopique.

Nous avons utilisé la théorie hydrodynamique dans ce travail de recherche comme un outil pour relier l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. A partir des mesures macroscopiques – de la hauteur du ménisque en fonction de la vitesse – nous déduisons l'information cruciale pour les phénomènes capillaires : l'angle à la ligne de contact, dont les variations avec la vitesse témoignent de processus localisés au voisinage de la ligne de contact. Nous avons montré que ces processus peuvent être une dissipation viscoélastique pour les substrats déformables ou une dynamique thermiquement activée dans le cas d'une surface rigide hétérogène. Cette méthode générale, utilisant des mesures macroscopiques dynamiques fines – relativement simples à réaliser par rapport à l'observation directe au voisinage de la ligne de contact – et la théorie hydrodynamique, peut être appliquée à une multitude de surfaces différentes pour en étudier le comportement dynamique à l'échelle de la ligne de contact et ainsi extraire les propriétés des différentes surfaces et identifier physiquement leurs effets sur la dynamique. L'extraction de l'angle à la ligne de contact et de ses variations en fonction de la vitesse constitue une avancée expérimentale majeure.

Ce travail de thèse permet un premier pas important dans la compréhension de l'effet d'hétérogénéités présentes sur une surface rigide. Ces hétérogénéités déforment la ligne de contact. Nous avons prédit de manière théorique l'évolution temporelle, fondé sur la théorie hydrodynamique des écoulements fluctuants et une vision rhéologique de la ligne de contact. Cette prédiction pose une base solide pour étudier le comportement général d'une ligne de contact. Par une décomposition modale combinée à une réduction énergétique au moyen de la théorie du chemin de réaction, nous avons simplifié la description d'une ligne de contact à seulement deux degrés de liberté : la position moyenne de la ligne de contact et l'amplitude de la déformation. Par cette réduction, les défauts et la déformation de la ligne de contact créent un paysage énergétique dans lequel se déplace les deux degrés de liberté. Grâce à ce modèle, nous avons distingué les notions d'angles de dé-piégeage, d'hystérésis et d'angles expérimentaux d'avancée et de recul. Ces distinctions importantes permettent une caractérisation clarifiée, plus juste, des surfaces et de ses interactions physiques avec une ligne de contact. La dynamique d'une ligne de contact apparaît comme une méthode

complète pour étudier les propriétés d'une surface et la physique des interfaces. Une des conclusions principale est que, même pour des défauts *faibles*, c'est-à-dire en l'absence d'hystérésis, le système comporte des forces seuils de dé-piégeage à température nulle, et que les angles d'avancée et de recul expérimentaux classiquement utilisés ne reflète pas l'existence d'hystérésis mais sont liés aux processus dissipatifs. Pour la première fois, nous pouvons prédire et reproduire de manière quantitative la dynamique de la ligne de contact sur l'ensemble des vitesses par un modèle cohérent prenant en compte tous les ingrédients physiques : la présence de défauts, *faibles* – soit l'absence d'hystérésis – les déformations de la ligne de contact, l'agitation thermique et l'hydrodynamique. Une des questions ouvertes par mon travail de thèse, porte concrètement sur la résolution numérique de l'équation d'évolution complète de tous les modes de déformation de la ligne de contact sur une surface hétérogène et en présence d'agitation thermique. Un des objectifs de cette résolution, en plus d'obtenir une prédiction à partir de cette théorie, serait de justifier et de comprendre plus finement l'approche du chemin de réaction. Cette approche du chemin de réaction doit être développé en parallèle pour prédire l'effet dynamique dans un cas plus général, comprenant celui de défauts *forts*. Cette étude permettait d'analyser les données expérimentales de mouillage dynamique sur des substrats comportants des défauts plus grands que la centaine de nanomètres. Enfin, une des questions importantes porte sur l'interprétation physique de la longueur d'activation extraite des mesures expérimentales. La poursuite de l'étude préliminaire de défauts purement aléatoires permettrait d'analyser des expériences de mouillage dynamique de surfaces hétérogènes contrôlées.

Au cours de ce travail de thèse nous avons montré, par trois expériences dynamiques distinctes de la ligne de contact, l'effet de la déformation d'un substrat viscoélastique et de la dissipation associée localisée au voisinage de la ligne de contact. Cette dissipation bien que localisée au voisinage de la ligne de contact affecte le comportement dynamique macroscopique. La signature viscoélastique du matériau se retrouve directement dans celle de la dynamique de la ligne de contact. Le formalisme développé ouvre la voie à une compréhension plus générale et éventuellement à un nouveau type de rhéomètres d'interfaces, fondé sur la capillarité, permettant de sonder des échelles de longueurs et de temps difficilement accessibles par les rhéomètres conventionnels. Enfin, la réalisation et l'étude de l'expérience d'adhésion permettent une compréhension générale des phénomènes de surface et d'adhésion. Pour les adhésifs faibles, la dissipation est prédite de manière quantitative par la viscoélasticité du substrat. Un des résultats importants de cette étude – permise par le formalisme de dissipation développé – est le suivant : le travail d'adhésion thermodynamique et la géométrie locale à la ligne de contact affectent aussi, et de manière importante, la dissipation. Enfin nous avons démontré que le formalisme théorique que nous avons développé pour une ligne de contact liquide permet d'expliquer l'adhésion. Ce point remarquable permet de comprendre dans une vision globale les phénomènes dynamiques d'interfaces. Cette vision généralisée des phénomènes d'interfaces ouvre la voie vers de nouvelles perspectives d'analyse, de compréhension et de conception de systèmes physiques constitués d'interfaces entre matériaux liquides ou viscoélastiques.

Annexe A

Annexes

A.1 Annexes de la partie 2.5

A.1.1 Comportements asymptotiques à la plaque (partie 2.5.2)

Cette annexe présente les comportements asymptotiques à la ligne contact de l'interface perturbée. On rappelle le système d'équations :

$$h_1'' = (1 + h_0'^2)q^2 h_1 + 3(1 + h_0'^2)^{1/2} \kappa_0 h_0' h_1' + (1 + h_0'^2)^{3/2} \kappa_1 \quad (\text{A.1})$$

$$\kappa_1' = \frac{3\text{Ca}(2h_0 + 3\ell_s)}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)^2} h_1 + \frac{3}{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)} \mathcal{F}_1 \quad (\text{A.2})$$

$$\mathcal{F}_1' = -j\Omega h_1 + \frac{h_0^2(h_0 + 3\ell_s)q^2}{3} \kappa_1. \quad (\text{A.3})$$

Les notations suivantes sont introduites par souci de concision : $t_0 = \tan \theta_0$, $s_0 = \sin \theta_0$, $c_0 = \cos \theta_0 = (1 + t_0^2)^{-1/2}$. On rappelle la définition du quadrivecteur \mathcal{X}

$$\mathcal{X} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_1' \\ \kappa_1 \\ \mathcal{F}_1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

En démarrant la recherche de comportement asymptotique par seulement l'ordre zéro non nul pour h_1 , ($h_1 = 1$), et en résolvant de manière itérative les équations différentielles, on

obtient le premier comportement asymptotique que l'on note \mathcal{X}_h :

$$\mathcal{X}_h = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\text{Ca}}{\ell_s s_0^2 c_0} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \frac{\text{Ca}}{\ell_s s_0^2 c_0} x + \frac{3\text{Ca}^2}{2\ell_s^2 s_0^2 c_0^2} x^2 \ln^2\left(\frac{x}{\ell}\right) - \left(3 + \frac{1}{4s_0^2}\right) \frac{\text{Ca}^2}{\ell_s^2 s_0^2 c_0^2} x^2 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) \\ + \left[\frac{q^2}{2c_0^2} + \left(1 + \frac{1}{4s_0^2}\right) \frac{3\text{Ca}^2}{2\ell_s^2 s_0^2 c_0^2}\right] x^2 + O(x^3 \ln^3 x) \\ - \frac{\text{Ca}}{\ell_s s_0^2 c_0} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \frac{3\text{Ca}^2}{\ell_s^2 s_0^2 c_0^2} x \ln^2\left(\frac{x}{\ell}\right) - \left(3 + \frac{1}{2s_0^2}\right) \frac{\text{Ca}^2}{\ell_s^2 s_0^2 c_0^2} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left(\frac{q^2}{c_0^2} + \frac{\text{Ca}^2}{2\ell_s^2 s_0^4 c_0^2}\right) x + O(x^2 \ln^3 x) \\ - \frac{\text{Ca}}{\ell_s t_0^2} x^{-1} - \frac{\text{Ca}^2 c_0}{2\ell_s^2 s_0^4} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + O(x \ln^2 x) \\ - \frac{q^2 \text{Ca}}{2} x^2 + \left(\frac{q^2 \text{Ca}^2}{6\ell_s s_0^2 c_0} - \frac{\Omega^2}{6\ell_s s_0^2 c_0}\right) x^3 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left(\frac{11\Omega^2}{36\ell_s s_0^2 c_0} - \frac{q^2 \text{Ca} s_0}{9\ell_s c_0^4} - \frac{5q^2 \text{Ca}^2}{9\ell_s s_0^2 c_0}\right) x^3 + O(x^4 \ln^2 x) \\ - j\Omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2\ell_s s_0^2 c_0} x^2 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) - \frac{3}{4\ell_s s_0^2 c_0} x^2 + O(x^3 \ln^2 x) \\ \frac{1}{\ell_s s_0^2 c_0} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) - \frac{1}{\ell_s s_0^2 c_0} x + O(x^2 \ln^2 x) \\ \frac{1}{\ell_s t_0^2} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + O(x \ln x) \\ x - \frac{\text{Ca}}{2\ell_s s_0^2 c_0} x^2 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \frac{3\text{Ca}}{4\ell_s s_0^2 c_0} x^2 + \frac{\text{Ca}^2}{2\ell_s^2 s_0^2 c_0^2} x^3 \ln^2\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left[\frac{q^2}{3} - \left(4 + \frac{1}{4s_0^2}\right) \frac{\text{Ca}^2}{3\ell_s^2 s_0^2 c_0^2}\right] x^3 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) \\ + \left[\left(\frac{3}{2c_0^2} - 1\right) \frac{q^2}{9} + \left(17 + \frac{11}{4s_0^2}\right) \frac{\text{Ca}^2}{18\ell_s^2 s_0^2 c_0^2}\right] x^3 + O(x^4 \ln^3 x) \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

En démarrant la recherche de comportement asymptotique par seulement l'ordre zéro non nul pour h'_1 , ($h'_1 = 1$), et en résolvant de manière itérative les équations différentielles, on obtient le premier comportement asymptotique que l'on note \mathcal{X}_θ :

$$\mathcal{X}_\theta = \begin{pmatrix} x + \left(\frac{1}{t_0^2} - 2\right) \frac{\text{Ca}}{2\ell_s c_0} x^2 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left(2 - \frac{1}{t_0^2}\right) \frac{3\text{Ca}}{4\ell_s c_0} x^2 + O(x^3 \ln^2 x) \\ 1 + \left(\frac{1}{t_0^2} - 2\right) \frac{\text{Ca}}{\ell_s c_0} x \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left(2 - \frac{1}{t_0^2}\right) \frac{\text{Ca}}{\ell_s c_0} x + O(x^2 \ln^2 x) \\ \frac{\text{Ca}}{\ell_s t_0^2} \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + O(x \ln^2 x) \\ \frac{q^2 \text{Ca}}{3} x^3 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) - \frac{q^2 \text{Ca}}{9} x^3 + O(x^4 \ln^2 x) \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$- j\Omega \begin{pmatrix} O(x^3 \ln^2 x) \\ O(x^2 \ln^2 x) \\ O(x \ln x) \\ \frac{1}{2} x^2 + \left(\frac{1}{t_0^2} - 2\right) \frac{\text{Ca}}{6\ell_s c_0} x^3 \ln\left(\frac{x}{\ell}\right) + \left(2 - \frac{1}{t_0^2}\right) \frac{11\text{Ca}}{36\ell_s c_0} x^3 + O(x^4 \ln^2 x) \end{pmatrix}.$$

En démarrant la recherche de comportement asymptotique par seulement l'ordre zéro non nul pour κ_1 , ($\kappa_1 = 1$), et en résolvant de manière itérative les équations différentielles, on

obtient le premier comportement asymptotique que l'on note \mathcal{X}_κ :

$$\mathcal{X}_\kappa = \begin{pmatrix} \frac{1}{2c_0^3}x^2 + O(x^3 \ln^2 x) \\ \frac{1}{c_0^3}x + O(x^2 \ln^2 x) \\ 1 + O(x \ln^2 x) \\ \frac{q^2 \ell_s t_0^2}{3}x^3 + O(x^4 \ln^2 x) \end{pmatrix} - j\Omega \begin{pmatrix} o(x^3 \ln^2 x) \\ o(x^2 \ln^2 x) \\ o(x \ln x) \\ \frac{1}{6c_0^3}x^3 + O(x^4 \ln^2 x) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

L'expression du comportement asymptotique comportant un ordre zéro non nul pour le flux n'est pas nécessaire, ce comportement est non physique. Le flux doit s'annuler à la ligne de contact.

A.1.2 Solutions de MeijerG (partie 2.5.3)

Ici, nous proposons une résolution de l'équation (2.78) en changeant la condition aux limites de glissement de Navier par une longueur de coupure, ainsi le $(x + 3\ell_s/\tan\theta)$ de l'équation (2.78) se remplace par x . Ce qui simplifie l'équation à résoudre. Les conditions aux limites s'applique alors en $x = 3\ell_s/\tan\theta_0$. L'équation (2.78) devient :

$$(x^3 h_1''')' = -j \frac{3\Omega}{\ell_\gamma \sin^3 \theta} h_1, \quad (\text{A.8})$$

qui se réécrit en posant $w = 9\Omega\ell_s/(\ell_\gamma \sin^3 \theta \tan \theta)$ (les longueurs sont ici normalisées par $3\ell_s/\tan\theta$) :

$$x^3 h_1^{(4)}(x) + 3x^2 h_1^{(3)}(x) + jw h_1(x) = 0. \quad (\text{A.9})$$

Cette équation admet deux solutions divergentes à l'infini que l'on exclu. La solution générale convergente à l'infini s'écrit $h_1(x) = c_1 G_1(x) + c_2 G_2(x)$, où les deux solutions de base ont pour développement en $x \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} G_1(x) &\sim -\ln(-jw) - \ln(x) - 4\gamma_{\text{Euler}} + 1 \\ &+ x \left(-\frac{1}{2}jw(\ln(x) + \ln(-jw))^2 - 2j(2\gamma_{\text{Euler}} - 1)w(\ln(x) + \ln(-jw)) \right) \\ &- x \left(\frac{1}{3}j(\pi^2 w + 24\gamma_{\text{Euler}}^2 w - 24\gamma_{\text{Euler}} w + 9w) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$G_2(x) \sim 1 + jx(w \ln(x) + 4\gamma_{\text{Euler}} w - 2w + w \ln(jw)) \quad (\text{A.11})$$

où $\gamma_{\text{Euler}} \simeq 0.577 \cdot$ est la constante d'Euler-Mascheroni. La condition de flux nul à la ligne de contact impose la relation suivante entre les constantes c_1 et c_2 (que nous imposons ici, en $x = 1$, à la longueur de coupure) :

$$h^{(4)}(1) = c_1 G_1^{(4)}(1) + c_2 G_2^{(4)}(1) = 0 \quad (\text{A.12})$$

soit

$$c_2 = c_1 \left(\frac{2j}{w} + 4\gamma_{\text{Euler}} - 2 + \ln(-jw) \right) \quad (\text{A.13})$$

La solution est donc caractérisée à une constante près. La fonction réponse est définie comme le rapport entre la variation en cosinus et la variation en amplitude de déplacement :

$$\mathcal{C} = \frac{\sin^2 \theta_0}{\cos \theta_0} \lim_{x \rightarrow 1} \frac{h_1'(x)}{h_1(x)} \quad (\text{A.14})$$

Le développement aux faibles w donne :

$$\ell_\gamma \mathcal{C} \simeq \frac{3\pi\Omega}{2 \tan \theta} + j \frac{3\Omega}{\tan \theta} \ln \left(1 + \frac{\tan \theta_0 \sin^3 \theta_0 \ell_\gamma}{3 \exp(4\gamma_{\text{Euler}} - \frac{1}{2}) \Omega \ell_s} \right). \quad (\text{A.15})$$

A.2 Annexes de la partie 2.6

A.2.1 $\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \hat{\epsilon}(q)}$ (partie 2.6.1.4)

$$\mathcal{U}_\mu = K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| |\hat{\epsilon}(q)|^2 \quad (\text{A.16})$$

où $K = \gamma \psi^2 \sin^2 \theta_\mu / 2$. Comme $\epsilon(x)$ est réelle, sa transformée de Fourier est à symétrie hermitienne : $\hat{\epsilon}(-q) = \hat{\epsilon}(q)^*$, on obtient donc pour la variation infinitésimale :

$$\begin{aligned} |\hat{\epsilon}(q) + \delta \hat{\epsilon}(q)|^2 &= (\hat{\epsilon}(q) + \delta \hat{\epsilon}(q)) (\hat{\epsilon}(-q) + \delta \hat{\epsilon}(-q)) \\ &\simeq |\hat{\epsilon}(q)|^2 + \hat{\epsilon}(q) \delta \hat{\epsilon}(-q) + \hat{\epsilon}(-q) \delta \hat{\epsilon}(q) \end{aligned}$$

De manière explicite pour la différentiation on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_\mu[\hat{\epsilon}(q)] - \mathcal{U}_\mu[\hat{\epsilon}(q) + \delta \hat{\epsilon}(q)] &= K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| \hat{\epsilon}(q) \delta \hat{\epsilon}(-q) \\ &\quad + K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| \hat{\epsilon}(-q) \delta \hat{\epsilon}(q) \end{aligned}$$

En effectuant le changement de variable $q \rightarrow -q$ pour la première intégrale, on obtient :

$$\mathcal{U}_\mu[\hat{\epsilon}(q)] - \mathcal{U}_\mu[\hat{\epsilon}(q) + \delta \hat{\epsilon}(q)] = 2K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| \hat{\epsilon}(-q) \delta \hat{\epsilon}(q)$$

Et donc :

$$\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \hat{\epsilon}(q)} = \frac{2K |q| \hat{\epsilon}(-q)}{2\pi}. \quad (\text{A.17})$$

A.2.2 $\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \epsilon(y)}$ (partie 2.6.1.4)

En définissant : $\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \epsilon(y)} = f(y)$, la variation infinitésimale de l'énergie libre s'exprime par

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{U}_\mu &= \int dy \delta \epsilon(y) f(y) \\ &= \int dy \int \frac{dq}{2\pi} \widehat{\delta \epsilon}(q) e^{iqy} \int \frac{dq'}{2\pi} \hat{f}(q') e^{iq'y} \\ &= \int \frac{dq}{2\pi} \int \frac{dq'}{2\pi} 2\pi \delta(q + q') \widehat{\delta \epsilon}(q) \hat{f}(q') \\ &= \int dq \widehat{\delta \epsilon}(q) \frac{\hat{f}(-q)}{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

On obtient donc la formule de passage entre l'espace de Fourier et l'espace réel pour la différentielle :

$$\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \hat{\epsilon}(q)} = \frac{\hat{f}(-q)}{2\pi}. \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \epsilon(y)} = \int dq e^{iqy} \frac{\delta \mathcal{U}_\mu}{\delta \hat{\epsilon}(-q)}. \quad (\text{A.20})$$

A.2.3 Normalisation de ϵ : A (partie 2.6.1.5)

La constante de normalisation A de la forme typique de la ligne de contact ϵ est définie à partir de la contrainte :

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dy w(y) \epsilon(y) \quad (\text{A.21})$$

où

$$w(y) = \frac{\exp\left[-\frac{y^2}{2d^2}\right]}{d\sqrt{2\pi}} \quad (\text{A.22})$$

$$\epsilon(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqy} A \frac{\exp[-(qd)^2/2]}{|q|} \quad (\text{A.23})$$

Après l'intégration sur y , on obtient :

$$1 = A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{\exp[-(qd)^2]}{|q|} = 2A \int_0^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{\exp[-(qd)^2]}{q} \quad (\text{A.24})$$

Dans la limite de petits défauts ($d \ll \lambda$), on peut approximer l'intégrale par

$$1 \simeq 2A \int_{\frac{2\pi}{\lambda}}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{\exp[-(qd)^2]}{q} \quad (\text{A.25})$$

On obtient finalement :

$$A \simeq \frac{\pi}{\ln(\lambda/2\pi d)}. \quad (\text{A.26})$$

A.2.4 Simplification de $\epsilon(y)$ (partie 2.6.1.5)

La forme typique de la ligne de contact est :

$$\epsilon(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqy} A \frac{\exp[-(qd)^2/2]}{|q|}. \quad (\text{A.27})$$

En introduisant λ et $d + |y|$ comme grande et petite échelles de coupure, on estime les deux intégrales suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{e^{iqy}}{|q|} \simeq 2 \int_{\frac{2\pi}{\lambda}}^{\frac{2\pi}{d+|y|}} \frac{dq}{2\pi} \frac{1}{q} \simeq \frac{1}{\pi} \ln\left(\frac{\lambda}{d+|y|}\right) \quad (\text{A.28})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqy} \exp[-(qd)^2/2] = \frac{\exp\left[-\frac{y^2}{2d^2}\right]}{d\sqrt{2\pi}} \quad (\text{A.29})$$

Puis, par le théorème de convolution, on obtient :

$$\epsilon(y) = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du \ln \left(\frac{\lambda}{d + |u|} \right) \frac{\exp \left[-\frac{(y-u)^2}{2d^2} \right]}{d\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{A.30})$$

Cette intégrale peut être exprimée par des fonctions hypergéométriques. On peut aussi approximer l'intégrale à l'endroit où la Gaussienne est maximale ($y = u$) sur un intervalle $\sim d$:

$$\epsilon(y) \sim \frac{\ln \left(\frac{\lambda}{2\pi(d+|y|)} \right)}{\ln \left(\frac{\lambda}{2\pi d} \right)}. \quad (\text{A.31})$$

A.2.5 Raideur de la ligne de contact déformée κ (partie 2.6.1.6)

On veut estimer

$$\kappa = \sin^2 \theta_\mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |q| |\hat{\epsilon}(q)|^2 \quad (\text{A.32})$$

où

$$\hat{\epsilon}(q) = A \frac{\exp[-(qd)^2/2]}{|q|}. \quad (\text{A.33})$$

On obtient

$$\kappa = \sin^2 \theta_\mu A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{\exp[-(qd)^2]}{|q|} \quad (\text{A.34})$$

$$= \sin^2 \theta_\mu A \quad (\text{A.35})$$

$$\simeq \frac{\pi \sin^2 \theta_\mu}{\ln(\lambda/2\pi d)}. \quad (\text{A.36})$$

où on a utilisé la définition de la constante de normalisation A , voir l'annexe A.2.3.

A.2.6 Coefficient de friction d_ψ (partie 2.6.1.7)

Le coefficient de friction d_ψ dépend de la partie imaginaire de la fonction réponse de la ligne de contact, divisée par la fréquence angulaire. En identifiant la raideur de l'interface déformée par l'approche énergétique et la réduction de l'énergie, avec la partie réelle de la fonction réponse de la ligne de contact, on trouve :

$$\kappa = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} |\hat{\epsilon}(q)|^2 \text{Re}(C). \quad (\text{A.37})$$

Ainsi, on définit le coefficient de friction sans dimension de la variable ψ par :

$$d_\psi = \frac{1}{2\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} |\hat{\epsilon}(q)|^2 \frac{\text{Im}(C)}{\Omega} \quad (\text{A.38})$$

$$d_\psi = \frac{1}{2\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{3|\hat{\epsilon}(q)|^2}{\tan \theta_\mu} \ln \left(1 + \frac{\cos \theta_\mu \tan \theta_0}{3|q|\ell_s} \right) \quad (\text{A.39})$$

avec

$$\hat{\epsilon}(q) = A \frac{\exp[-(qd)^2/2]}{|q|}$$

avec le changement de variable $u = \frac{3q\ell_s}{\cos\theta_\mu \tan\theta_0}$

$$d_\psi = \frac{A^2}{2\lambda \tan\theta_0 \cos\theta_\mu \tan\theta_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du \exp[-u^2(\tilde{d})^2]}{2\pi |u|^2} \ln\left(1 + \frac{1}{|u|}\right) \quad (\text{A.40})$$

où

$$\tilde{d} = \frac{d \cos\theta_\mu \tan\theta_0}{3\ell_s}$$

Pour l'estimation de l'intégrale, on coupe la divergence en 0 et en considère le log constant :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{du \exp[-u^2(\tilde{d})^2]}{2\pi |u|^2} \ln\left(1 + \frac{1}{|u|}\right) \simeq 2 \int_{u_{min}}^{\infty} \frac{du \exp[-u^2(\tilde{d})^2]}{2\pi |u|^2} \ln\left(1 + \frac{1}{|u_{min}|}\right) \quad (\text{A.41})$$

avec λ la longueur de coupure, soit $u_{min} = 6\pi\ell_s/\lambda \cos\theta_\mu \tan\theta_0$. On obtient après un développement $qd \ll 1$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{du \exp[-u^2(\tilde{d})^2]}{2\pi |u|^2} \ln\left(1 + \frac{1}{|u|}\right) \simeq \frac{\lambda}{6\pi^2\ell_s} \tan\theta_0 \cos\theta_\mu \ln\left(1 + \frac{\lambda \cos\theta_\mu \tan\theta_0}{6\pi\ell_s}\right) \quad (\text{A.42})$$

Finalement

$$d_\psi \simeq \frac{3}{\tan\theta_\mu} \frac{\ln\left(1 + \frac{\lambda \cos\theta_\mu \tan\theta_0}{6\pi\ell_s}\right)}{4 \ln^2(\lambda/2\pi d)}. \quad (\text{A.43})$$

A.2.7 Propriété de symétrie de la solution exacte (partie 2.6.5.4)

La solution exacte est :

$$\bar{\zeta}(\Delta F) = \frac{\pi \left(1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}}\right)}{I_V I_{-V} - (1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}}) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\zeta)} I_V(\zeta) d\zeta} \quad (\text{A.44})$$

où

$$I_V(\zeta) \equiv \int_{-\pi}^{\zeta} e^{2V(\zeta')} d\zeta', \quad I_V \equiv I_V(\pi) \quad (\text{A.45})$$

et le potentiel effectif

$$V(\zeta, \Delta F) = \frac{-\Delta F \zeta + \tilde{U}(\zeta)}{\mathcal{T}}. \quad (\text{A.46})$$

On considère le potentiel "retourné"

$$W(\zeta, \Delta F) = \frac{-\Delta F \zeta + \tilde{U}(\pi - \zeta)}{\mathcal{T}} \quad (\text{A.47})$$

La vitesse moyenne correspondante à ce potentiel est simplement :

$$\bar{\zeta} \Big|_W(\Delta F) = \frac{\pi \left(1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}}\right)}{I_W I_{-W} - (1 - e^{-4\pi\Delta F/\mathcal{T}}) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2W(\zeta)} I_W(\zeta) d\zeta}. \quad (\text{A.48})$$

Le lien entre les potentiels V et W impliquent les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} I_W I_{-W} &= \int_{-\pi}^{\pi} e^{2W(\zeta, \Delta F)} d\zeta \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2W(\zeta, \Delta F)} d\zeta = \int_{-\pi}^{\pi} e^{2V(\zeta, -\Delta F)} dx \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\zeta, -\Delta F)} d\zeta \\ &= I_V I_{-V} \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

et

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{-2W(\zeta, \Delta F)} I_W(\zeta) d\zeta = I_V I_{-V} - \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\zeta, -\Delta F)} d\zeta \int_{\zeta}^{\pi} dx' e^{2V(\zeta', -\Delta F)} \quad (\text{A.50})$$

On obtient ainsi :

$$\overline{\zeta} \Big|_W(\Delta F) = -\overline{\zeta}(-\Delta F) \quad (\text{A.51})$$

Ce qui permet d'estimer la vitesse moyenne de deux manières différentes.

De plus si le potentiel (qui est périodique) est pair : $\tilde{\mathcal{U}}(\pi - \zeta) = \tilde{\mathcal{U}}(\zeta)$, alors $V = W$ et les courbes dynamiques sont symétriques :

$$\overline{\zeta}(\Delta F) = -\overline{\zeta}(-\Delta F). \quad (\text{A.52})$$

A.3 Annexe du chapitre 4

Dans cette partie, on présente la démonstration de l'expression de la force de pelage dans le cas général. L'équation d'*elastica* est démontrée au cours du développement.

On procède en deux étapes. On considère d'abord un ruban dont la ligne de contact est piégée, fixe. On estime, dans ce cas, la force qu'exerce le ruban pendant sur le reste du système (gel + ruban collé) par la variation de l'énergie mécanique lorsque le ruban change *virtuellement* de longueur. Puis on rajoute le terme dû à la translation le long de la surface du gel.

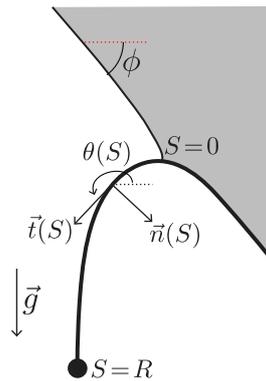


FIGURE A.1 – Définition des notations et paramétrisation du ruban. $\theta(S)$ est l'angle local d'inclinaison du ruban, S est l'abscisse curviligne, croissante de la ligne de contact à l'extrémité libre. Le vecteur tangent s'exprime par $\vec{t}(S) = (\cos \theta(S), \sin \theta(S))$, le vecteur normal par $\vec{n}(S) = (-\sin \theta(S), \cos \theta(S))$. La longueur du ruban pendant est noté R .

L'énergie mécanique (par unité de longueur transverse) du ruban pendant contient : le terme d'énergie de flexion, le terme d'énergie potentielle du ruban et le travail du poids

de la masse ajoutée à l'extrémité pendante.

$$\begin{aligned}
\mathcal{F} &= \int_0^R dS \frac{1}{2} B \dot{\theta}(S)^2 - \int_0^R dS \vec{P} \cdot \vec{t}(S) - \int_0^R dS \rho_S \vec{g} \cdot \int_0^S \vec{t}(S') dS' + \mathcal{M}(\theta(0) - \theta_0) \\
&= \int_0^R dS \frac{1}{2} B \dot{\theta}(S)^2 - \int_0^R dS \vec{P} \cdot \vec{t}(S) - \int_0^R dS \rho_S (R - S) \vec{g} \cdot \vec{t}(S) + \mathcal{M}(\theta(0) - \theta_0).
\end{aligned} \tag{A.53}$$

La contrainte \mathcal{M} impose l'angle du ruban à la ligne de contact ($S=0$) à une valeur θ_0 . Elle provient de l'adhésion, de la viscoélasticité du gel et de la partie collée du ruban.

En calculant la variation d'énergie selon les variations de $\theta(S)$, on obtient, de manière explicite :

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{F} &= \int_0^R [-B \ddot{\theta}(S) - (R - S) \rho_S \vec{g} \cdot \vec{n}(S) - \vec{P} \cdot \vec{n}(S)] \delta \theta(S) dS \\
&+ B \dot{\theta}(R) \delta \theta(R) + (\mathcal{M} - B \dot{\theta}(0)) \delta \theta(0),
\end{aligned} \tag{A.54}$$

qui fournit, comme attendu, l'équation différentielle de l'*elastica* vérifiée par la forme du ruban, ainsi que les deux conditions aux limites :

$$0 = B \ddot{\theta}(S) + \rho_S (R - S) \vec{g} \cdot \vec{n}(S) + \vec{P} \cdot \vec{n}(S) \tag{A.55}$$

$$0 = B \dot{\theta}(0) - \mathcal{M} \tag{A.56}$$

$$0 = \dot{\theta}(R) \tag{A.57}$$

L'intégrale première de l'équation différentielle, en appliquant les conditions aux limites, donne le Hamiltonien du ruban :

$$H = \frac{1}{2} B \dot{\theta}(S)^2 + (\vec{P} + \rho_S (R - S) \vec{g}) \cdot \vec{t}(S) - \rho_S \vec{g} \cdot \int_S^R \vec{t}(S') dS' - \vec{P} \cdot \vec{t}(R) = 0. \tag{A.58}$$

À la ligne de contact, en $S = 0$, le Hamiltonien se traduit par un équilibre entre les énergies de courbure et potentielles :

$$\frac{1}{2} B \dot{\theta}(0)^2 + (\vec{P} + \rho_S R \vec{g}) \cdot \vec{t}(0) - \rho_S \vec{g} \cdot \int_0^R \vec{t}(S') dS' - \vec{P} \cdot \vec{t}(R) = 0. \tag{A.59}$$

Désormais, connaissant la forme d'équilibre du ruban, on peut déterminer la variation d'énergie lorsque la longueur du ruban varie de dR (sans bouger la position de la ligne de contact dans un premier temps). L'inclinaison locale du ruban dépend de la position locale S , mais aussi de la longueur R du ruban. On note l'angle $\theta(S, R)$ de manière explicite quand nécessaire, $\theta(S)$ sinon. La notation $\dot{\theta}$ désigne la dérivée selon l'abscisse curviligne S . La notation $d\theta/dR$ désigne la variation de l'angle à l'abscisse S par rapport à la variation de la longueur du ruban R . L'indice 0 signifie $S = 0$ (à la ligne de contact) : $\theta(S = 0, R)$ est noté θ_0 , $\dot{\theta}(S = 0, R)$ est noté $\dot{\theta}_0$.

De manière détaillée pour les trois termes de l'énergie (A.58), on obtient (en utilisant les conditions aux limites et des intégrations par partie) :

$$\frac{d}{dR} \left(\int_0^R dS \frac{1}{2} B \dot{\theta}(S, R)^2 \right) = \int_0^R dS B \dot{\theta}(S, R) \frac{d\dot{\theta}(S, R)}{dR} \tag{A.60}$$

$$= -B \dot{\theta}_0 \frac{d\theta_0}{dR} - \int_0^R dS B \ddot{\theta}(S) \frac{d\theta(S)}{dR} \tag{A.61}$$

$$\frac{d}{dR} \left(- \int_0^R dS \vec{P} \cdot \vec{t}(S, R) \right) = -P \cdot \vec{t}(R) - \int_0^R dS \vec{P} \cdot \frac{d\vec{t}(S, R)}{dR} \quad (\text{A.62})$$

$$= -P \cdot \vec{t}(R) - \int_0^R dS \vec{P} \cdot \vec{n}(S) \frac{d\theta(S)}{dR} \quad (\text{A.63})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} \left(- \int_0^R dS \rho_S (R-S) \vec{g} \cdot \vec{t}(S, R) \right) &= - \int_0^R dS \rho_S \vec{g} \cdot \vec{t}(S) - \int_0^R dS \rho_S (R-S) \vec{g} \cdot \frac{d\vec{t}(S, R)}{dR} \\ &= - \int_0^R dS \rho_S \vec{g} \cdot \vec{t}(S) - \int_0^R dS \rho_S (R-S) \vec{g} \cdot \vec{n}(S) \frac{d\theta(S)}{dR} \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

Par sommation des trois termes on obtient :

$$- \frac{d\mathcal{F}}{dR} = \vec{P} \cdot \vec{t}(R) + \rho_S \vec{g} \cdot \int_0^R dS' \vec{t}(S') + B \dot{\theta}_0 \frac{d\theta_0}{dR}. \quad (\text{A.65})$$

Finalement, en rajoutant le travail du poids total (masse + ruban pendant) exercé lorsque la ligne de contact se translate selon la surface du gel : $(\vec{P} + \rho_S R \vec{g}) \cdot \vec{e}_\phi$; on obtient l'expression générale de la force de pelage :

$$f = (\vec{P} + \rho_S R \vec{g}) \cdot \vec{e}_\phi + \vec{P} \cdot \vec{t}(R) + \rho_S \vec{g} \cdot \int_0^R dS' \vec{t}(S') + B \dot{\theta}_0 \frac{d\theta_0}{dR} \quad (\text{A.66})$$

où $\vec{e}_\phi = (\cos \phi, \sin \phi)$ est le vecteur directeur de l'inclinaison du gel. Le terme $d\theta_0/dR$ dépend du gel et de la partie collée du ruban. Pour connaître son expression, il faut résoudre le problème mécanique complet de la déformation du gel avec un côté libre de toute contrainte et l'autre côté en contact avec un ruban inextensible. En pratique ce terme est estimé à partir des données expérimentales et s'avère négligeable.

Cette formule générale se simplifie dans le cas du régime de long ruban et en négligeant la masse surfacique du ruban, ($\rho_S \simeq 0$, $\vec{P} = -\lambda g \vec{e}_z$, $\vec{t}_R \simeq -\vec{e}_z$, $d\theta_0/dR \simeq 0$). On retrouve naturellement l'expression donnée par l'argument géométrique à la partie 4.2 :

$$f = \lambda g (1 - \sin \phi). \quad (\text{A.67})$$

Pour la configuration sans masse ajoutée ($\vec{P} = \vec{0}$), grâce à l'expression du Hamiltonien, on obtient une expression ne dépendant que des conditions à la ligne de contact :

$$f = -\rho_S R g \sin \phi - \rho_S R g \sin \theta_0 + \frac{1}{2} B \dot{\theta}_0^2 + B \dot{\theta}_0 \frac{d\theta_0}{dR}. \quad (\text{A.68})$$

Cette expression fournit la force de pelage pour le protocole 2, sans masse ajoutée. Toutes les quantités de droite sont déterminées expérimentalement : R est la longueur du ruban, θ_0 est l'inclinaison que forme le ruban à la ligne de contact, $\dot{\theta}_0$ est la courbure du ruban à la ligne de contact.

Annexe B

Résumés des articles publiés

B.1 Droplets move over viscoelastic substrates by surfing a ridge [69]

S. Karpitschka, S. Das², M. van Gorcum, H. Perrin, B. Andreotti & J.H. Snoeijer. Nature Communications (2015).

Liquid drops on soft solids generate strong deformations below the contact line, resulting from a balance of capillary and elastic forces. The movement of these drops may cause strong, potentially singular dissipation in the soft solid. Here we show that a drop on a soft substrate moves by surfing a ridge : the initially flat solid surface is deformed into a sharp ridge whose orientation angle depends on the contact line velocity. We measure this angle for water on a silicone gel and develop a theory based on the substrate rheology. We quantitatively recover the dynamic contact angle and provide a mechanism for stick–slip motion when a drop is forced strongly : the contact line depins and slides down the wetting ridge, forming a new one after a transient. We anticipate that our theory will have implications in problems such as self-organization of cell tissues or the design of capillarity-based microrheometers.

B.2 Solid Capillarity : When and How does Surface Tension Deform Soft Solids ? [4]

Bruno Andreotti, Oliver Baumchen, François Boulogne, Karen E. Daniels, Eric R. Dufresne, Hugo Perrin, Thomas Salez, Jacco H. Snoeijer, and Robert W. Style. Soft Matter Opinion (2015)

Soft solids differ from stiff solids in an important way : their surface stresses can drive large deformations. Based on a topical workshop held in the Lorentz Center in Leiden, this Opinion highlights some recent advances in the growing field of solid capillarity and poses key questions for its advancement.

B.3 A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers [79]

Romain Lhermerout, Hugo Perrin, Etienne Rolley, Bruno Andreotti & Kristina Davitt. Nature Communications (2016).

How a liquid drop sits or moves depends on the physical and mechanical properties of the underlying substrate. This can be seen in the hysteresis of the contact angle made by a drop on a solid, which is known to originate from surface heterogeneities, and in the slowing of droplet motion on deformable solids. Here, we show how a moving contact line can be used to characterize a molecularly thin polymer layer on a solid. We find that the hysteresis depends on the polymerization index and can be optimized to be vanishingly small ($< 0.07^\circ$). The mechanical properties are quantitatively deduced from the microscopic contact angle, which is proportional to the speed of the contact line and the Rouse relaxation time divided by the layer thickness, in agreement with theory. Our work opens the prospect of measuring the properties of functionalized interfaces in microfluidic and biomedical applications that are otherwise inaccessible.

B.4 Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales [100]

Hugo Perrin, Romain Lhermerout, Kristina Davitt, Etienne Rolley, and Bruno Andreotti. *Physical Review Letters* (2016).

The contact angle of a liquid drop moving on a real solid surface depends on the speed and direction of motion of the three-phase contact line. Many experiments have demonstrated that pinning on surface defects, thermal activation and viscous dissipation impact contact line dynamics, but so far, efforts have failed to disentangle the role of each of these dissipation channels. Here, we propose a unifying multiscale approach that provides a single quantitative framework. We use this approach to successfully account for the dynamics measured in a classic dip-coating experiment performed over an unprecedentedly wide range of velocity. We show that the full contact line dynamics up to the liquid film entrainment threshold can be parametrized by the size, amplitude and density of nanometer-scale defects. This leads us to reinterpret the contact angle hysteresis as a dynamical crossover rather than a depinning transition.

B.5 A one dimensional modal approach for flows controlled by contact line motion [101]

Hugo Perrin, Daniele Belardinelli, Mauro Sbragaglia and Bruno Andreotti. arXiv (2016), en soumission à PRFluid.

The hydrodynamics of a liquid-vapour interface in contact with an heterogeneous surface is largely impacted by the presence of defects at the smaller scales. Such defects introduce morphological disturbances on the contact line and ultimately determine the force exerted on the wedge of liquid in contact with the surface. From the mathematical point of view, defects introduce perturbation modes, whose space-time evolution is governed by the interfacial hydrodynamic equations of the contact line. In this paper we derive the response function of the contact line to such generic perturbations. The contact line response may be used to design simplified 1+1 dimensional models accounting for the complexity of interfacial flows coupled to nanoscale defects, yet offering a more tractable mathematical framework to include thermal fluctuations and explore thermally activated contact line motion through a disordered energy landscape.

Bibliographie

- [1] Arthur W Adamson and Alice Petry Gast. *Physical chemistry of surfaces*. Interscience publishers New York, 1967. *Cité pages 11 et 12*
- [2] Bok Y. Ahn, Eric B. Duoss, Michael J. Motala, Xiaoying Guo, Sang-II Park, Yujie Xiong, Jongseung Yoon, Ralph G. Nuzzo, John A. Rogers, and Jennifer A. Lewis. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. *Science*, 323(5921) : 1590–1593, 2009. doi: [10.1126/science.1168375](https://doi.org/10.1126/science.1168375). *Cité page 73*
- [3] Bruno Andreotti and Jacco H. Snoeijer. Soft wetting and the Shuttleworth effect, at the crossroads between thermodynamics and mechanics. *EPL*, 113(6) :66001, 2016. doi: [10.1209/0295-5075/113/66001](https://doi.org/10.1209/0295-5075/113/66001). *Cité page 116*
- [4] Bruno Andreotti, Olivier Baumchen, François Boulogne, Karen E. Daniels, Eric R. Dufresne, Hugo Perrin, Thomas Salez, Jacco H. Snoeijer, and Robert W. Style. Solid capillarity : When and how does surface tension deform soft solids? *Soft Matter*, 2015. doi: [10.1039/C5SM03140K](https://doi.org/10.1039/C5SM03140K). *Cité pages 10, 141, et 157*
- [5] M.T. Armstrong and P.B. Armstrong. Mechanisms of epibolic tissue spreading analyzed in a model morphogenetic system. roles for cell migration and tissue contractility. *Journal of Cell Science*, 102(2) :373–385, 1992. ISSN 0021-9533. URL <http://jcs.biologists.org/content/102/2/373>. *Cité page 115*
- [6] Kellar Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, and R. J. Full. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 405 :681–685, 2000. doi: [10.1038/35015073](https://doi.org/10.1038/35015073). *Cité page 129*
- [7] Jean-Louis Barrat and Lydéric Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4671–4674, 1999. doi: [10.1103/PhysRevLett.82.4671](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4671). *Cité pages 16 et 45*
- [8] E. Barthel and C. Frétygny. Adhesive contact of elastomers : effective adhesion energy and creep function. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(19) :195302, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=19/a=195302>. *Cité pages 129 et 130*
- [9] R Benzi, A Suter, and A Vulpiani. The mechanism of stochastic resonance. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 14 :L453–L457, 1981. doi: [10.1088/0305-4470/14/11/006](https://doi.org/10.1088/0305-4470/14/11/006). *Cité page 74*
- [10] James C Bird, Rajeev Dhiman, Hyuk-Min Kwon, and Kripa K Varanasi. Reducing the contact time of a bouncing drop. *Nature*, 503(7476) :385–388, 2013. doi: [10.1038/nature12740](https://doi.org/10.1038/nature12740). *Cité page 73*
- [11] T. D. Blake and J. De Coninck. Dynamics of wetting and kramers’ theory. *The European Physical Journal Special Topics*, 197(1) :249–264, 2011. doi: [10.1140/epjst/e2011-01467-2](https://doi.org/10.1140/epjst/e2011-01467-2). *Cité page 22*

- [12] T. D. Blake and J. M. Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30(3), 1969. doi: [10.1016/0021-9797\(69\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90411-1). Cité page 22
- [13] Terence D. Blake. *Wettability*, volume 49, chapter Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics, pages 251–309. Marcel Dekker, Inc., 1993. ISBN 978-0824790462. Cité page 22
- [14] Lyderic Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39 :1073–1095, 2010. doi: [10.1039/B909366B](https://doi.org/10.1039/B909366B). Cité pages 16, 17, 18, et 46
- [15] D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, and S. Manneville. Yield stress materials in soft condensed matter. *Rev. Mod. Phys.*, pages 1–38, 2017. doi: [10.1103/RevModPhys.89.035005](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.035005). Cité page 74
- [16] Daniel Bonn, Jens Eggers, Joseph Indekeu, Jacques Meunier, and Etienne Rolley. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81, 2009. doi: [10.1103/RevModPhys.81.739](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739). Cité pages 16, 22, 73, et 115
- [17] J. Bostwick, M. Shearer, and K. Daniels. Elastocapillary deformations on partially-wetting substrates : rival contact-line models. *Soft Matter*, 10 :7361–7369, 2014. doi: [10.1039/C4SM00891J](https://doi.org/10.1039/C4SM00891J). Cité page 120
- [18] Fabian Brau, Hugues Vandeparre, Abbas Sabbah, Christophe Poulard, Arezki Boudaoud, and Pascal Damman. Multiple-length-scale elastic instability mimics parametric resonance of nonlinear oscillators. *Nature Physics*, 2011. doi: [10.1038/nphys1806](https://doi.org/10.1038/nphys1806). Cité page 136
- [19] Lionel Bureau and Liliane Léger. Sliding Friction at a Rubber/Brush Interface. *Langmuir*, 20(11) :4523–4529, 2004. doi: [10.1021/la036235g](https://doi.org/10.1021/la036235g). PMID : 15969161. Cité page 129
- [20] Hans-Jurgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons, 2006. Cité pages 11 et 12
- [21] A Carre, JC Gastel, and MER Shanahan. Viscoelastic effects in the spreading of liquids. *Nature*, 379(6564) :432–434, FEB 1 1996. ISSN 0028-0836. doi: [10.1038/379432a0](https://doi.org/10.1038/379432a0). Cité page 122
- [22] Alain Carré and Martin E. R. Shanahan. Direct evidence for viscosity-independent spreading on soft solid. *Langmuir*, 1995. doi: [10.1021/la00001a007](https://doi.org/10.1021/la00001a007). Cité page 117
- [23] T.S. Chan, J.H. Snoeijer, and J. Eggers. Theory of the forced wetting transition. *Phys. Fluids*, 24 :072104, 2012. doi: [10.1063/1.4736531](https://doi.org/10.1063/1.4736531). Cité pages 36 et 73
- [24] C. Cottin-Bizonne, C. Barentin, and L. Bocquet. Scaling laws for slippage on superhydrophobic fractal surfaces. *Physics of Fluids*, 24(1) :012001, 2012. doi: [10.1063/1.3674300](https://doi.org/10.1063/1.3674300). Cité page 16
- [25] Costantino Creton and Matteo Ciccotti. Fracture and adhesion of soft materials : a review. *Rep. Prog. Phys.*, 2016. doi: [10.1088/0034-4885/79/4/046601](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/4/046601). Cité page 130
- [26] Antonella Cristiano, Alba Marcellan, Bert J. Keestra, Paul Steeman, and Costantino Creton. Fracture of model polyurethane elastomeric networks. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 49(5) :355–367, 2011. doi: [10.1002/polb.22186](https://doi.org/10.1002/polb.22186). Cité page 130
- [27] Kristina Davitt, Michael S. Pettersen, and Etienne Rolley. Thermally activated wetting dynamics in the presence of surface roughness. *Langmuir*, 29 :6884–6894, 2013. doi: [10.1021/la400649h](https://doi.org/10.1021/la400649h). Cité pages 22, 25, 55, 107, 110, et 112

- [28] J. A. de Feijter. *Thermodynamics of thin liquid films*. Marcel Dekker, New York, 1988. *Cité page 12*
- [29] P.-G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863, 1985. doi: [10.1103/RevModPhys.57.827](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827). *Cité page 16*
- [30] P.-G. de Gennes. Fracture of a weakly crosslinked adhesive. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 307 : 1949, 1988. URL <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k63314703/f825.image>. *Cité page 129*
- [31] P.-G. de Gennes. Weak adhesive junctions. *J. Phys. France*, 50(18) :2551–2562, 1989. doi: [10.1051/jphys:0198900500180255100](https://doi.org/10.1051/jphys:0198900500180255100). *Cité page 129*
- [32] P.-G. de Gennes. Soft adhesives. *Langmuir*, 12 :4497–4500, 1996. doi: [10.1021/la950886y](https://doi.org/10.1021/la950886y). *Cité pages 117 et 129*
- [33] P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, and David Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena : Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Belin, 2002. *Cité pages 11, 12, 13, 15, 19, 22, 25, 116, et 120*
- [34] M. J. de Ruijter, T. D. Blake, and J. De Coninck. Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading. *Langmuir*, 15(22) :7836–7847, 1999. doi: [10.1021/la990171l](https://doi.org/10.1021/la990171l). *Cité page 22*
- [35] Mathieu Delmas, Marc Monthieux, and Thierry Ondarçuhu. Contact angle hysteresis at the nanometer scale. *Phys Rev Lett*, 106(13) :136102, 2011. doi: [10.1103/PhysRevLett.106.136102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.136102). *Cité pages 23 et 94*
- [36] Giles Delon, Marc Fermigier, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Relaxation of a dewetting contact line part 2 : Experiments. *J. Fluid Mech.*, 604 :55–75, 2008. doi: [10.1017/S0022112008000979](https://doi.org/10.1017/S0022112008000979). *Cité pages 25, 36, et 41*
- [37] D. Discher, P. Janmey, and Y. Wang. Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science*, 310 :1139–1143, 2005. doi: [10.1126/science.1116995](https://doi.org/10.1126/science.1116995). *Cité page 115*
- [38] S. Douezan, J. Dumond, and F. Brochart-Wyart. Wetting transitions of cellular aggregates induced by substrate rigidity. *Soft Matter*, 8 :4578–4583, 2012. doi: [0.1039/C2SM07418D](https://doi.org/10.1039/C2SM07418D). *Cité page 115*
- [39] C. Duprat, S. Protiere, A. Y. Beebe, and H. A. Stone. Wetting of flexible fibre arrays. *Nature*, 482 :510, 2012. doi: [10.1038/nature10779](https://doi.org/10.1038/nature10779). *Cité page 73*
- [40] Julien Dupré de Baubigny, Michael Benzaquen, Laure Fabié, Mathieu Delmas, Jean-Pierre Aimé, Marc Legros, and Thierry Ondarçuhu. Shape and Effective Spring Constant of Liquid Interfaces Probed at the Nanometer Scale : Finite Size Effects. *Langmuir*, 31(36) :9790–9798, 2015. doi: [10.1021/acs.langmuir.5b02607](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02607). PMID : 26295187. *Cité pages 56, 93, et 94*
- [41] V. EB Dussan and Stephen H. Davis. On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.*, 1974. doi: [10.1017/S0022112074001261](https://doi.org/10.1017/S0022112074001261). *Cité page 16*
- [42] Damien Duvivier, Terence D. Blake, and Joël De Coninck. Toward a Predictive Theory of Wetting Dynamics. *Langmuir*, 29(32) :10132–10140, 2013. doi: [10.1021/la4017917](https://doi.org/10.1021/la4017917). PMID : 23844877. *Cité page 22*

- [43] Jens Eggers. Toward a description of contact line motion at higher capillary numbers. *Phys. Fluids*, 2004. doi: [10.1063/1.1776071](https://doi.org/10.1063/1.1776071). Cité page 73
- [44] Jens Eggers. Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Phys Rev Lett*, 93(9), 2004. doi: [10.1103/PhysRevLett.93.094502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.094502). Cité pages 25 et 73
- [45] Jens Eggers. Existence of receding and advancing contact lines. *Physics of Fluids*, 17, 2005. doi: [10.1063/1.2009007](https://doi.org/10.1063/1.2009007). Cité page 25
- [46] Jens Eggers. Contact line motion for partially wetting fluids. *Phys. Rev. E*, 72, 2005. doi: [10.1103/PhysRevE.72.061605](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061605). Cité pages 16 et 73
- [47] Jens Eggers and Howard A. Stone. Characteristic lengths at moving contact lines for a perfectly wetting fluid : the influence of speed on the dynamic contact angle. *J. Fluid Mech.*, 505 :309–321, 2004. ISSN 1469-7645. doi: [10.1017/S0022112004008663](https://doi.org/10.1017/S0022112004008663). Cité page 16
- [48] Raphaël Elie and P.-G. de Gennes. Dynamics of wetting with nonideal surfaces. the single defect problem. *The Journal of Chemical Physics*, 90(12), 1989. doi: [10.1063/1.456191](https://doi.org/10.1063/1.456191). Cité page 55
- [49] Hongyou Fan, Yunfeng Lu, Aaron Stump, Scott T Reed, Tom Baer, Randy Schunk, Victor Perez-Luna, Gabriel P López, and C Jeffrey Brinker. Rapid prototyping of patterned functional nanostructures. *Nature*, 405(6782) :56, 2000. doi: [10.1038/35011026](https://doi.org/10.1038/35011026). Cité page 73
- [50] Patrick Galliker, Julian Schneider, Hadi Eghlidi, Stefan Kress, Vahid Sandoghdar, and Dimos Poulikakos. Direct printing of nanostructures by electrostatic autofocussing of ink nanodroplets. *Nature Communications*, 3 :890, 2012. doi: [10.1038/ncomms1891](https://doi.org/10.1038/ncomms1891). Cité page 73
- [51] L Gammaitoni, P Hanggi, P Jung, and F Marchesoni. Stochastic resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 70(1) :223–287, 1998. doi: [10.1103/RevModPhys.70.223](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.223). Cité page 74
- [52] A. N. Gent. Adhesion and strength of viscoelastic solids. is there a relationship between adhesion and bulk properties? *Langmuir*, 12(19) :4492–4496, 1996. doi: [10.1021/la950887q](https://doi.org/10.1021/la950887q). Cité page 130
- [53] B. Géraud, Jørgensen L., C. Ybert, H. Delanoë-Ayari, and C. Barentin. Structural and cooperative length scales in polymer gels. *The European Physical Journal E*, 2017. doi: [10.1140/epje/i2017-11490-y](https://doi.org/10.1140/epje/i2017-11490-y). Cité page 118
- [54] S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic, San Diego, 2000. URL https://booksite.elsevier.com/samplechapters/9780123736376/Sample_Chapters/01~Front_Matter.pdf. Cité page 71
- [55] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2012. Cité pages 15, 16, et 26
- [56] G. Haiat, M.C. Phan Huy, and E. Barthel. The adhesive contact of viscoelastic spheres. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(1) :69 – 99, 2003. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096\(02\)00059-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-5096(02)00059-5). Cité page 129
- [57] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkover. Reaction-rate theory : fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, 62 :251, 1990. doi: [10.1103/RevModPhys.62.251](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.62.251). Cité pages 22 et 97

- [58] R. A. Hayes and J. Ralston. Forced liquid movement on low energy surfaces. *J. Colloid Int. Sc.*, 159 :429–438, 1993. doi: [10.1006/jcis.1993.1343](https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1343). Cité pages 23 et 25
- [59] P. Hebraud and F. Lequeux. Yielding and rearrangements in disordered emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :293, 1997. doi: [10.1103/PhysRevLett.78.4657](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4657). Cité page 74
- [60] Chun Huh and Laurence E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.*, 35(1) :85 – 101, 1971. ISSN 0021-9797. doi: [10.1016/0021-9797\(71\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90188-3). Cité pages 15 et 16
- [61] Chung-Yuen Hui, Da-Ben Xu, and Edward J. Kramer. A fracture model for a weak interface in a viscoelastic material (small scale yielding analysis). *Journal of Applied Physics*, 72(8) :3294–3304, 1992. doi: [10.1063/1.351451](https://doi.org/10.1063/1.351451). Cité page 129
- [62] D. Jacqmin. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface. *J. Fluid Mech.*, 402 :57–88, 2000. doi: [10.1017/S0022112099006874](https://doi.org/10.1017/S0022112099006874). Cité page 12
- [63] Elizabeth R. Jerison, Ye Xu, Larry A. Wilen, and Eric R. Dufresne. Deformation of an Elastic Substrate by a Three-Phase Contact Line. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :186103, 2011. doi: [10.1103/PhysRevLett.106.186103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.186103). Cité pages 115 et 120
- [64] J. F. Joanny and P.-G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81, 1984. doi: [10.1063/1.447337](https://doi.org/10.1063/1.447337). Cité pages 51, 69, 79, 87, et 108
- [65] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1985. Cité page 119
- [66] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 324(1558) :301–313, 1971. doi: [10.1098/rspa.1971.0141](https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141). Cité page 140
- [67] Tadashi Kajiya, Adrian Daerr, Tetsuharu Narita, Laurent Royon, François Lequeux, and Laurent Limat. Advancing liquid contact line on visco-elastic gel substrates : stick-slip vs. continuous motions. *Soft Matter*, 9 :454–461, 2013. doi: [10.1039/C2SM26714D](https://doi.org/10.1039/C2SM26714D). Cité pages 117 et 122
- [68] Tadashi Kajiya, Philippe Brunet, Laurent Royon, Adrian Daerr, Mathieu Receveur, and Laurent Limat. A liquid contact line receding on a soft gel surface : dip-coating geometry investigation. *Soft Matter*, 10 :8888–8895, 2014. doi: [10.1039/C4SM01609B](https://doi.org/10.1039/C4SM01609B). Cité page 122
- [69] Stefan Karpitschka, S Das, M. van Gorcum, Hugo Perrin, Bruno Andreotti, and Jacco H. Snoeijer. Droplets move over viscoelastic substrates by surfing a ridge. *Nat Commun*, 6 :7891, 2015. doi: [10.1038/ncomms8891](https://doi.org/10.1038/ncomms8891). Cité pages 10, 115, 119, 120, 122, 123, 125, 141, et 157
- [70] Stefan Karpitschka, Leen van Wijngaarden, and Jacco H. Snoeijer. Surface tension regularizes the crack singularity of adhesion. *Soft Matter*, 12 :4463–4471, 2016. doi: [10.1039/C5SM03079J](https://doi.org/10.1039/C5SM03079J). Cité page 141
- [71] K. Kendall. Peel adhesion of solid films-the surface and bulk effects. *Journal of Adhesion*, 1973. doi: [10.1080/00218467308075019](https://doi.org/10.1080/00218467308075019). Cité page 130
- [72] H. A. Kramers. La diffusion de la lumière par les atomes. *Atti. Congr. Int. Ficici*, 1927. URL https://www.lorentz.leidenuniv.nl/IL-publications/sources/Kramers_27.pdf. Cité pages 72 et 118

- [73] H. A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7 :284, 1940. doi: [10.1016/S0031-8914\(40\)90098-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(40)90098-2). Cité pages 22 et 97
- [74] R. de L. Kronig. On the theory of dispersion of x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, 12(6) :547–557, Jun 1926. doi: [10.1364/JOSA.12.000547](https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547). Cité pages 72 et 118
- [75] Olga Kruglova, Fabian Brau, Didier Villers, and Pascal Damman. How geometry controls the tearing of adhesive thin films on curved surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 2011. doi: [10.1103/PhysRevLett.107.164303](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.164303). Cité page 135
- [76] Hyuk-min Kwon, James C Bird, and Kripa K Varanasi. Increasing leidenfrost point using micro-nano hierarchical surface structures. *Applied Physics Letters*, 103(20) :201601, 2013. doi: [10.1063/1.4828673](https://doi.org/10.1063/1.4828673). Cité page 73
- [77] E. Lauga, M. Brenner, and H. A. Stone. *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer, 2007. Cité page 16
- [78] G. Lester. Contact angles of liquids at deformable solid surfaces. *J. Colloid Sci.*, 16 : 315–326, 1961. doi: [10.1016/0095-8522\(61\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(61)90032-0). Cité page 120
- [79] Romain Lhermerout, Hugo Perrin, Etienne Rolley, Bruno Andreotti, and Kristina Davitt. A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers. *Nat Commun*, 7 : 12545, 2016. doi: [10.1038/ncomms12545](https://doi.org/10.1038/ncomms12545). Cité pages 10, 115, 124, et 157
- [80] Laurent Limat. Straight contact lines on a soft, incompressible solid. *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, 35(12) :1–13, 2012. ISSN 1292-895X. doi: [10.1140/epje/i2012-12134-6](https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12134-6). Cité pages 115 et 120
- [81] Yahua Liu, Lisa Moevius, Xinpeng Xu, Tiezheng Qian, Julia M Yeomans, and Zuankai Wang. Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces. *Nature Physics*, 10(7) :515, 2014. doi: [10.1038/nphys2980](https://doi.org/10.1038/nphys2980). Cité page 73
- [82] D. Long, A. Ajdari, and L. Leibler. How do grafted polymer layers alter the dynamics of wetting? *Langmuir*, 12 :1675–1680, 1996. doi: [10.1021/la950701n](https://doi.org/10.1021/la950701n). Cité page 120
- [83] D Long, A Ajdari, and L Leibler. Static and dynamic wetting properties of thin rubber films. *Langmuir*, 12(21) :5221–5230, 1996. doi: [10.1021/la9604700](https://doi.org/10.1021/la9604700). Cité pages 115, 117, 118, et 119
- [84] L. A. Lubbers, J. H. Weijs, L. Botto, S. Das, Bruno Andreotti, and Jacco H. Snoeijer. Drops on soft solids : free energy and double transition of contact angles. *J. Fluid Mech. Rapids*, 747, 2014. doi: [10.1017/jfm.2014.152](https://doi.org/10.1017/jfm.2014.152). Cité page 120
- [85] Ibrahim B. Malham and Lionel Bureau. Density effects on collapse, compression, and adhesion of thermoresponsive polymer brushes. *Langmuir*, 26(7) :4762–4768, 2010. doi: [10.1021/la9035387](https://doi.org/10.1021/la9035387). Cité page 129
- [86] M. L. Manning, R. A. Foty, M. S. Steinberg, and E. M. Schoetz. Coaction of intercellular adhesion and cortical tension specifies tissue surface tension. *Proc. Natl Acad. Sci. Usa*, 107 :12517–12522, 2010. doi: [10.1073/pnas.1003743107](https://doi.org/10.1073/pnas.1003743107). Cité page 115
- [87] V. Mansard, A. Colin, P. Chauduri, and L. Bocquet. A kinetic elasto-plastic model exhibiting viscosity bifurcation in soft glassy materials. *Soft Matter*, 7 :5524, 2011. doi: [10.1039/C1SM05229B](https://doi.org/10.1039/C1SM05229B). Cité page 74

- [88] Antonin Marchand. *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires*. PhD thesis, Université Paris 7 Denis Diderot, 2011. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00656423/>. Cité pages 25, 29, et 116
- [89] Antonin Marchand, Siddhartha Das, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Capillary Pressure and Contact Line Force on a Soft Solid. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :094301, 2012. doi: [10.1103/PhysRevLett.108.094301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.094301). Cité page 120
- [90] K. Martens, L. Bocquet, and J.-L. Barrat. Spontaneous formation of permanent shear bands in a mesoscopic model of flowing disordered matter. *Soft Matter*, 8 :4197, 2012. doi: [10.1039/C2SM07090A](https://doi.org/10.1039/C2SM07090A). Cité page 74
- [91] D. Martina, C. Creton, P. Damman, M. Jeusette, and A. Lindner. Adhesion of soft viscoelastic adhesives on periodic rough surfaces. *Soft Matter*, 8 :5350–5357, 2012. doi: [10.1039/C2SM07059F](https://doi.org/10.1039/C2SM07059F). Cité page 129
- [92] Serge Mora, Ty Phou, Jean-Marc Fromental, Len M Pismen, and Yves Pomeau. Capillarity driven instability of a soft solid. *Phys Rev Lett*, 105(21) :214301, Nov 2010. doi: [10.1103/PhysRevLett.105.214301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.214301). Cité page 120
- [93] M Serdar Onses, Chiho Song, Lance Williamson, Erick Sutanto, Placid M Ferreira, Andrew G Alleyne, Paul F Nealey, Heejoon Ahn, and John A Rogers. Hierarchical patterns of three-dimensional block-copolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly. *Nature Nanotechnology*, 8(9) :667–675, 2013. doi: [10.1038/nnano.2013.160](https://doi.org/10.1038/nnano.2013.160). Cité page 73
- [94] Alexander Oron, Stephen H. Davis, and S. George Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 1997. doi: [10.1103/RevModPhys.69.931](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.931). Cité pages 60 et 73
- [95] Costas Panayiotou. Interfacial tension and interfacial profiles of fluids and their mixtures. *Langmuir*, 18(23) :8841–8853, 2002. doi: [10.1021/la0204139](https://doi.org/10.1021/la0204139). Cité page 12
- [96] Jang-Ung Park, Matt Hardy, Seong Jun Kang, Kira Barton, Kurt Adair, Deep Kishore Mukhopadhyay, Chang Young Lee, Michael S Strano, Andrew G Alleyne, John G Georgiadis, Placid M Ferreira, and John A Rogers. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature Materials*, 6(10) :782, 2007. doi: [10.1038/nmat1974](https://doi.org/10.1038/nmat1974). Cité page 73
- [97] S.J. Park, B.M. Weon, J.S. Lee, J. Lee, J. Kim, and J.H. Je. Visualization of asymmetric wetting ridges on soft solids with x-ray microscopy. *Nature Communications*, 5 :4369, 2014. doi: [10.1038/ncomms5369](https://doi.org/10.1038/ncomms5369). Cité pages 116 et 122
- [98] Adam T Paxson and Kripa K Varanasi. Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces. *Nature Communications*, 4 :1492, 2013. doi: [10.1038/ncomms2482](https://doi.org/10.1038/ncomms2482). Cité page 73
- [99] R. Pericet-Camara, A. Best, H. J. Butt, and E. Bonaccorso. Effect of capillary pressure and surface tension on the deformation of elastic surfaces by sessile liquid microdrops : an experimental investigation. *Langmuir*, 24 :10565–10568, 2008. doi: [10.1021/la801862m](https://doi.org/10.1021/la801862m). Cité pages 115 et 120
- [100] Hugo Perrin, Romain Lhermerout, Kristina Davitt, Etienne Rolley, and Bruno Andreotti. Defects at the nanoscale impact contact line motion at all scales. *Phys Rev Lett*, 2016. doi: [10.1103/PhysRevLett.116.184502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.184502). Cité pages 10, 22, 74, 75, 104, et 158

- [101] Hugo Perrin, D. Belardinelli, M. Sbragaglia, and B. Andreotti. A one dimensional modal approach for flows controlled by contact line motion. *ArXiv e-prints*, 2017. URL <https://arxiv.org/abs/1708.01757>. Cité pages 10, 22, 57, 59, 82, et 158
- [102] B N J Persson and E. A. Brener. Crack propagation in viscoelastic solids. *Phys. Rev. E*, 2005. doi: [10.1103/PhysRevE.71.036123](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036123). Cité page 129
- [103] I Peters, Jacco H. Snoeijer, A Daerr, and L Limat. Coexistence of two singularities in dewetting flows : Regularizing the corner tip. *Phys. Rev. Lett.*, 103(11) :114501, 2009. ISSN 0031-9007. doi: [10.1103/PhysRevLett.103.114501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.114501). Cité page 16
- [104] Jordan G. Petrov and Peter G. Petrov. Forced advancement and retraction of polar liquids on a low energy surface. *Colloids Surf.*, 64(2) :143 – 149, 1992. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80093-H](http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(92)80093-H). Cité page 22
- [105] Jordan G. Petrov, John Ralston, Matthew Schneemilch, and Robert A. Hayes. Dynamics of partial wetting and dewetting in well-defined systems. *J. Phys. Chem B*, 2003. doi: [10.1021/jp026723h](https://doi.org/10.1021/jp026723h). Cité page 55
- [106] P. Petrov and J. Petrov. A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir*, 8(7) :1762–1767, 1992. doi: [10.1021/la00043a013](https://doi.org/10.1021/la00043a013). Cité page 22
- [107] G. Picard, A. Ajdari, L. Bocquet, and F. Lequeux. Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids. *Phys. rev. E*, 66 :051501, 2002. doi: [10.1103/PhysRevE.66.051501](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.051501). Cité page 74
- [108] A. Prevost, Etienne Rolley, and Claudine Guthmann. Thermally activated motion of the contact line of a liquid he meniscus on a cesium substrate. *Phys. Rev. E*, 83(2), 1999. doi: [10.1103/PhysRevLett.83.348](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.348). Cité pages 22, 25, et 74
- [109] Alexis Prevost. *Dynamique de la ligne de contact d'un ménisque d'hélium-4 liquide sur un substrat désordonné de césium*. PhD thesis, Université Paris-Sud, décembre 1999. Cité pages 22 et 25
- [110] Alexis Prevost, Mathieu Poujade, Etienne Rolley, and Claude Guthmann. Wetting of ^4He on rough cesium substrates. *Physica B*, 280(1-4) :80 – 84, 2000. ISSN 0921-4526. doi: [10.1016/S0921-4526\(99\)01459-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01459-3). Cité page 22
- [111] T. Qian, X.-P. Wang, and P. Sheng. Power-law slip profile of the moving contact line in two-phase immiscible flows. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :094501, 2004. doi: [10.1103/PhysRevLett.93.094501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.094501). Cité page 12
- [112] Melanie Ramiasa, John Ralston, Renate Fetzner, and Rossen Sedev. Nanoroughness Impact on Liquid–Liquid Displacement. *J. Phys. Chem. C*, 116(20) :10934–10943, 2012. doi: [10.1021/jp2120274](https://doi.org/10.1021/jp2120274). Cité page 55
- [113] Melanie Ramiasa, John Ralston, Renate Fetzner, Rossen Sedev, Doris M. Fopp-Spori, Christoph Morhard, Claudia Pacholski, and Joachim P. Spatz. Contact line motion on nanorough surfaces : A thermally activated process. *Journal of the American Chemical Society*, 135(19) :7159–7171, 2013. doi: [dx.doi.org/10.1021/ja3104846](https://doi.org/10.1021/ja3104846). Cité page 22
- [114] Santanu Ray, Rossen Sedev, Craig Priest, and John Ralston. Influence of the work of adhesion on the dynamic wetting of chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 24 (22) :13007–13012, 2008. doi: [10.1021/la802264d](https://doi.org/10.1021/la802264d). Cité page 55

- [115] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat. Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line : Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :024503, 2005. doi: [10.1103/PhysRevLett.94.024503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.024503).
Cité page 16
- [116] Hannes Risken. *The Fokker-Planck Equation - Methods of Solution and Applications*. Springer, 1984. ISBN 978-3-642-96809-9. doi: [10.1007/978-3-642-96807-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-96807-5). Cité page 90
- [117] Etienne Rolley and Claudine Guthmann. Dynamics and hysteresis of the contact line between liquid hydrogen and cesium substrates. *Phys Rev Lett*, 98(16) :166105, 2007. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.166105](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.166105).
Cité pages 22 et 25
- [118] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover publications, 1982. Cité page 12
- [119] A. Rusanov. Theory of wetting of elastically deformed bodies.1. deformation with a finite contact-angle. *Colloid J. Ussr*, 37 :614–622, 1975. Cité page 120
- [120] A. Rusanov. On the thermodynamics of deformable solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 63 :330–345, 1978. doi: [10.1016/0021-9797\(78\)90142-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90142-X). Cité page 120
- [121] J. Sabari. Fibronectin matrix assembly suppresses dispersal of glioblastoma cells. *PLoS One*, 6, 2011. doi: [10.1371/journal.pone.0024810](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0024810). Cité page 115
- [122] Samuel Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Westview press, 1994. Cité pages 11, 12, et 59
- [123] Thomas Salez, Michael Benzaquen, and Elie Raphael. From adhesion to wetting of a soft particle. *Soft Matter*, 9 :10699–10704, 2013. doi: [10.1039/C3SM51780B](https://doi.org/10.1039/C3SM51780B). Cité page 141
- [124] F. Saulnier, Thierry Ondarçuhu, A. Aradian, and Elie Raphaël. Adhesion between a viscoelastic material and a solid surface. *Macromolecules*, 2004. doi: [10.1021/ma021759t](https://doi.org/10.1021/ma021759t).
Cité page 129
- [125] R. A. Schapery. A theory of crack initiation and growth in viscoelastic media. *International Journal of Fracture*, 11(1) :141–159, Feb 1975. ISSN 1573-2673. doi: [10.1007/BF00034721](https://doi.org/10.1007/BF00034721).
URL <https://doi.org/10.1007/BF00034721>. Cité page 129
- [126] Rossen Sedev. The molecular-kinetic approach to wetting dynamics : Achievements and limitations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015. doi: [dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.09.008). Cité page 22
- [127] Seiwert, J., Maleki, M., Clanet, C., and Quéré, D. Drainage on a rough surface. *EPL*, 94 (1) :16002, 2011. doi: [10.1209/0295-5075/94/16002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/94/16002). Cité page 25
- [128] M. Shanahan. The influence of solid micro-deformation on contact-angle equilibrium. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 20 :945–950, 1987. doi: [10.1088/0022-3727/20/7/018](https://doi.org/10.1088/0022-3727/20/7/018).
Cité pages 115 et 120
- [129] M. Shanahan and A. Carre. Viscoelastic dissipation in wetting and adhesion phenomena. *Langmuir*, 11 :1396–1402, 1995. doi: [10.1021/la00004a055](https://doi.org/10.1021/la00004a055). Cité pages 117 et 122
- [130] R Shuttleworth. The surface tension of solids. *Proc. Phys. Soc. A*, 63(5) :444, 1950. URL <http://stacks.iop.org/0370-1298/63/i=5/a=302>. Cité pages 12, 115, et 120

- [131] H Sirringhaus, T Kawase, RH Friend, T Shimoda, M Inbasekaran, W Wu, and EP Woo. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290(5499) : 2123–2126, 2000. doi: [10.1126/science.290.5499.2123](https://doi.org/10.1126/science.290.5499.2123). Cité page 73
- [132] Jacco H. Snoeijer. Free surface flows with large slopes : beyond lubrication theory. *Phys. Fluids*, 18 :021701, 2006. doi: [10.1063/1.2171190](https://doi.org/10.1063/1.2171190). Cité page 40
- [133] Jacco H. Snoeijer and Bruno Andreotti. Moving contact lines : Scales, regimes, and dynamical transitions. *Annu Rev. Fluid Mech.*, 2013. doi: [10.1146/annurev-fluid-011212-140734](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734). Cité pages 16, 17, 22, 36, et 73
- [134] Jacco H. Snoeijer, Giles Delon, Marc Fermigier, and Bruno Andreotti. Avoided critical behavior in dynamically forced wetting. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :174504, 2006. doi: [10.1103/PhysRevLett.96.174504](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.174504). Cité page 25
- [135] Jacco H. Snoeijer, Bruno Andreotti, Giles Delon, and Marc Fermigier. Relaxation of a dewetting contact line part 1 : A full-scale hydrodynamic calculation. *J. Fluid Mech.*, 579 : 63, 2007. doi: [10.1017/S0022112007005216](https://doi.org/10.1017/S0022112007005216). Cité pages 25, 36, 63, 64, 66, et 73
- [136] M. Sokuler, G. K. Auernhammer, M. Roth, C. Liu, E. Bonaccorso, and H.-J. Butt. The softer the better : fast condensation on soft surfaces. *Langmuir*, 26 :1544, 2010. doi: [10.1021/la903996j](https://doi.org/10.1021/la903996j). Cité page 115
- [137] P. Sollich. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Phys. Rev. E*, 58 :738, 1998. doi: [10.1103/PhysRevE.58.738](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.738). Cité page 74
- [138] P. Sollich and M. E. Cates. Thermodynamic interpretation of soft glassy rheology models. *Phys. Rev. E*, 85 :031127, 2012. doi: [10.1103/PhysRevE.85.031127](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.031127). Cité page 74
- [139] P. Sollich, F. Lequeux, P. Hebraud, and M. E. Cates. Rheology of soft glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :2020, 1997. doi: [10.1103/PhysRevLett.78.2020](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2020). Cité page 74
- [140] Malcolm S. Steinberg. Reconstruction of tissues by dissociated cells. *Science*, 141(3579) : 401–408, 1963. ISSN 0036-8075. doi: [10.1126/science.141.3579.401](https://doi.org/10.1126/science.141.3579.401). Cité page 115
- [141] Martien A Cohen Stuart, Wilhelm TS Huck, Jan Genzer, Marcus Müller, Christopher Ober, Manfred Stamm, Gleb B Sukhorukov, Igal Szleifer, Vladimir V Tsukruk, Marek Urban, Françoise Winnik, Stefan Zauscher, Igor Luzinov, and Sergiy Minko. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature materials*, 9(2) :101, 2010. doi: [10.1038/nmat2614](https://doi.org/10.1038/nmat2614). Cité page 73
- [142] R. W. Style. Traction force microscopy in physics and biology. *Soft Matter*, 10 :4047–4055, 2014. doi: [10.1039/C4SM00264D](https://doi.org/10.1039/C4SM00264D). Cité page 117
- [143] Robert W. Style and Eric R. Dufresne. Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids. *Soft Matter*, 8 :7177–7184, 2012. doi: [10.1039/C2SM25540E](https://doi.org/10.1039/C2SM25540E). Cité pages 116 et 120
- [144] Robert W. Style, Rostislav Boltyskiy, Yonglu Che, J. S. Wettlaufer, Larry A. Wilen, and Eric R. Dufresne. Universal deformation of soft substrates near a contact line and the direct measurement of solid surface stresses. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :066103, 2013. doi: [10.1103/PhysRevLett.110.066103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.066103). Cité pages 120, 121, et 122

- [145] Robert W. Style, Yonglu Che, Su Ji Park, Byung Mook Weon, Jung Ho Je, Callen Hyland, Guy K. German, Michael P. Power, Larry A. Wilen, John S. Wettlaufer, and Eric R. Dufresne. Patterning droplets with durotaxis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110(31) : 12541–12544, 2013. doi: [10.1073/pnas.1307122110](https://doi.org/10.1073/pnas.1307122110). Cité pages 115 et 117
- [146] Robert W. Style, Callen Hyland, Rostislav Boltyanskiy, John S. Wettlaufer, and Eric R. Dufresne. Surface tension and contact with soft elastic solids. *Nature Comm.*, 4, 2013. doi: [10.1038/ncomms3728](https://doi.org/10.1038/ncomms3728). Cité page 141
- [147] Robert W. Style, Anand Jagota, Chung-Yuen Hui, and Eric R. Dufresne. Elastocapillarity : Surface tension and the mechanics of soft solids. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 8(1) :99–118, 2017. doi: [10.1146/annurev-conmatphys-031016-025326](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031016-025326). Cité page 141
- [148] John S. Toll. Causality and the dispersion relation : Logical foundations. *Phys. Rev.*, 104 : 1760–1770, 1956. doi: [10.1103/PhysRev.104.1760](https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.1760). Cité pages 59, 72, et 118
- [149] J.-P. Trinkhaus and P. Groves. Differentiation in cultures of mixed aggregates of dissociated tissue cells. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1955. URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC528186/>. Cité page 115
- [150] Thijs HJ Van Osch, Jolke Perelaer, Antonius WM de Laat, and Ulrich S Schubert. Ink-jet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Advanced Materials*, 20(2) :343–345, 2008. doi: [10.1002/adma.200701876](https://doi.org/10.1002/adma.200701876). Cité page 73
- [151] Hristina Vasilchina, Iren Tzonova, and Jordan G. Petrov. Transitions from static wetting to steady dewetting and deposition of liquid-film on partially wettable polymer surface. *Colloids Surf., A*, 250(1–3) :317 – 324, 2004. ISSN 0927-7757. doi: [10.1016/j.colsurfa.2004.03.037](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.037). Cité page 25
- [152] Maria-Jesus Vega, David Seveno, Ghislain Lemaure, Maria-Helena Adão, and Joël De Coninck. Dynamics of the rise around a fiber : Experimental evidence of the existence of several time scales. *Langmuir*, 21(21) :9584–9590, 2005. doi: [10.1021/la051341z](https://doi.org/10.1021/la051341z). Cité page 55
- [153] Richard Villey, Costantino Creton, Pierre-Philippe Cortet, Marie-Julie Dalbe, Thomas Jet, Baudouin Saintyves, Stéphane Santucci, Loïc Vanel, David J Yarusso, and Matteo Ciccotti. Rate-dependent elastic hysteresis during the peeling of pressure sensitive adhesives. *Soft Matter*, 11(17) :3480–91, 2015. doi: [10.1039/c5sm00260e](https://doi.org/10.1039/c5sm00260e). Cité page 129
- [154] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting [english translation]. *Fluid Dynamics*, 11 : 714–721, 1976. doi: [10.1007/BF01012963](https://doi.org/10.1007/BF01012963). Cité pages 62 et 68
- [155] Michel Voué, Romain Rioboo, Helena Adão, Joséphine Conti, A. I. Bondar, Dimitri A. Ivanov, Terence D. Blake, and Joël De Coninck. Contact-Line Friction of Liquid Drops on Self-Assembled Monolayers : Chain-Length Effects. *Langmuir*, 23(9) :4695–4699, 2007. doi: [10.1021/la062884r](https://doi.org/10.1021/la062884r). PMID : 17388611. Cité page 55
- [156] Joost H. Weijs, Bruno Andreotti, and Jacco H. Snoeijer. Elasto-capillarity at the nanoscale : on the coupling between elasticity and surface energy in soft solids. *Soft Matter*, 9 : 8494–8503, 2013. doi: [10.1039/C3SM50861G](https://doi.org/10.1039/C3SM50861G). Cité pages 115 et 120
- [157] H. Winter and F. Chambon. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *J. Rheol.*, 30 :367–382, 1986. doi: [10.1122/1.549853](https://doi.org/10.1122/1.549853). Cité pages 72, 117, et 118

-
- [158] Y. Xu. Imaging in-plane and normal stresses near an interface crack using traction force microscopy. *Proc. Natl Acad. Sci. Usa*, 107 :14964–, 2010. doi: [10.1073/pnas.1005537107](https://doi.org/10.1073/pnas.1005537107).
Cité page 119
- [159] P. Yue and J. J. Feng. Can diffuse-interface models quantitatively describe moving contact lines? *Eur. Phys. J. Special Topics*, 197, 2011. doi: [10.1140/epjst/e2011-01434-y](https://doi.org/10.1140/epjst/e2011-01434-y).
Cité page 12
- [160] J. Ziegler, Jacco H. Snoeijer, and Jens Eggers. Film transitions of receding contact lines. *EPJ Special Topics*, 166(1) :177–180, 2009. ISSN 1951-6401. doi: [10.1140/epjst/e2009-00902-3](https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-00902-3).
Cité page 36
- [161] Robert Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, 2001.
Cité pages 59, 84, et 85